

**António Paulo da Silva Teixeira**

**SÍNTESE DE COMPOSTOS DERIVADOS DE FERRO(II)  
COM POTENCIAIS PROPRIEDADES EM ÓPTICA NÃO  
LINEAR**

**ÉVORA**

**2004**

**UNIVERSIDADE DE ÉVORA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**SÍNTESE DE COMPOSTOS DERIVADOS DE FERRO(II)  
COM POTENCIAIS PROPRIEDADES EM ÓPTICA NÃO  
LINEAR**

**António Paulo da Silva Teixeira**



149 357

*Dissertação apresentada à Universidade de Évora para a obtenção do grau de  
Doutor em Química*

**Orientadora: Professora Doutora Maria Paula Alves Robalo**

**ÉVORA**  
**2004**



***À memória do meu Pai***

***À minha Mãe***

***À Fátima e à Carolina***

## ***Agradecimentos***

Este trabalho foi realizado sob a orientação da Professora Doutora M. Paula A. Robalo, no laboratório do grupo II do Centro de Química Estrutural do Complexo I. Durante a realização deste trabalho, foram inúmeras as pessoas que contribuíram para a sua realização e a todas quero expressar a minha gratidão.

Quero agradecer em primeiro lugar à minha orientadora, Professora Doutora M. Paula A. Robalo, pela oportunidade de desenvolver este trabalho de investigação, pelos ensinamentos, sugestões, disponibilidade, entusiasmo e apoio. E também pela liberdade. Também me sinto grato pela sua amizade que tornou fácil e agradável tão longo caminho.

À Professora Doutora M. Helena Garcia quero expressar um agradecimento especial pela oportunidade que me deu de integrar o seu grupo de investigação, pelo seu incentivo e pela sua permanente boa disposição e entusiasmo.

Ao Professor Doutor A. Romão Dias quero agradecer a possibilidade de ter realizado este trabalho integrado no Grupo II, e as facilidades e o apoio concedidos na realização do mesmo.

Devo, ainda, um enorme agradecimento à Professora Doutora M. Fátima Minas da Piedade pelas várias estruturas de raios X obtidas e pelas tentativas sem conta de obter muitas mais. Também devo agradecer-lhe a paciência com que foi atendendo as minhas solicitações e o seu trabalho no fornecimento das figuras, dados, empacotamentos, etc., numa demonstração de disponibilidade e ajuda excepcionais. Agradeço também a leitura e crítica do texto sobre as estruturas de raios X.

À Professora Doutora M. Teresa Duarte também agradeço a resolução de estruturas de raios X e o empenho colocado na sua obtenção, e o entusiasmo com que sempre recebeu as inúmeras amostras de compostos e, também, a leitura e crítica do texto sobre as estruturas de raios X.

Muitos outros professores e investigadores do CQE contribuíram para este trabalho a quem agradeço a sua preciosa ajuda. Agradeço em particular à Professora Doutora M. Matilde Marques pela sua ajuda no RMN, pelas discussões sobre várias reacções orgânicas bem como pelo material e reagentes utilizados. Agradeço ainda ao Professor Doutor José Ascenso todo o apoio prestado na obtenção e interpretação de alguns espectros.

Ao Humberto Ferreira, à Sandra Rodrigues, à Nadja Bokach e à Maria João Ferreira, o meu muito obrigado por toda a ajuda na obtenção e tratamento de espectros de RMN.

Agradeço também ao Professor Doutor Etienne Goovaerts, ao Doutor Wim Wenseleers e ao Dr. Jochen Campo a determinação dos valores de  $\beta$  por Dispersão de Hiper-Rayleigh, na Universidade de Antuérpia (Bélgica).

Ao Paulo Mendes e ao João Rodrigues agradeço a cedência de dados de UV e de bibliografia.

Agradeço ainda aos serviços de Espectrometria de Massa do CQE a obtenção de espectros de massa e ao Laboratório de Análises do IST as análises elementares dos compostos. O agradecimento é extensível aos funcionários do Complexo I, em especial aos Sr. Carlos Nuno (entretanto falecido) e ao Sr. José Luís. Ao Sr. Bento agradeço a sua disponibilidade para conseguir sempre todo o material e reagentes necessários, bem como o interesse pelo trabalho. Agradeço ainda às funcionárias do secretariado do CQE toda a ajuda prestada.

Agradeço também aos colegas do Departamento de Química da Universidade de Évora todo o apoio e incentivo demonstrados ao longo destes anos. Agradeço-lhes ainda pela sobrecarga de aulas que as dispensas de serviço docente lhes acarretaram e também a compreensão e o esforço que a minha investigação em Lisboa necessitou.

Ao Henrique Chaveiro, que acompanhou de perto estes anos, de investigação e de aulas, um agradecimento especial, pela sua ajuda, pelo seu permanente apoio e incentivo. Estou grato também pela sua amizade que me honra e que retribuo.

E aos colegas de laboratório, em especial ao André e ao Gonçalo, companheiros de viagem e (des)venturas, com quem convivi, ri e discuti, a Química e a vida, o meu muito, muito obrigado. Este agradecimento é extensivo à Luísa e à Sophie que connosco partilharam o laboratório e cuja companhia o tornou mais agradável. À Sophie agradeço ainda a discussão e partilha de informação, ideias e entusiasmo.

À família e amigos, cujo apoio foi essencial para este trabalho, o meu mais profundo agradecimento.

À Fátima e à Carolina que viveram este trabalho comigo... pela minha ausência, o meu eterno agradecimento: por tudo... E pelo Amor e pela Vida.

***António Paulo da Silva Teixeira***

## **Resumo**

A Óptica Não Linear (NLO) é uma área da óptica que estuda as interações de campos electromagnéticos intensos da luz com a matéria para obter uma radiação emitida com novas características. A sua importância tecnológica tem impulsionado a investigação nesta área conduzindo ao design e síntese de novos materiais.

Nesta tese apresenta-se a síntese e caracterização de compostos organometálicos derivados de ferro(II), coordenados  $\eta^5$  a um anel de ciclopentadienilo ou de indenilo; a síntese e caracterização, bem como a determinação das propriedades de óptica não linear, de compostos octaédricos de ferro(II), e também a síntese e caracterização de novos ligandos orgânicos utilizados para coordenar ao átomo de ferro(II).

No Capítulo 1 faz-se uma breve introdução ao fenómeno de não linearidade óptica, aos principais efeitos e técnicas da determinação das propriedades de óptica não linear, bem como aos requisitos electrónicos e estruturais que as moléculas e os materiais devem apresentar para poderem apresentar interesse tecnológico. Faz-se ainda uma breve apresentação dos principais grupos de compostos já estudados nesta área de investigação.

No Capítulo 2 apresenta-se a síntese e caracterização de novos ligandos orgânicos, com um maior sistema  $\pi$  e com um segundo grupo nitro, com o objectivo de aumentar a capacidade aceitadora de electrões dos ligandos orgânicos. O aumento do sistema  $\pi$  foi efectuado através da introdução de diferentes espaçadores: dupla ou tripla ligações ou grupo hidrazona. A determinação dos valores de  $\beta$  de alguns dos nitrilos obtidos foi também levada a cabo.

No Capítulo 3 descreve-se a síntese e caracterização de novos compostos organometálicos derivados de ferro(II) com o ligando ciclopentadienilo coordenado  $\eta^5$  e com nitrilos coordenados. Os compostos sintetizados utilizaram diferentes coligandos (CO, trifenilfosfito, trifenilfosfina e trimetilfosfina) com vista a modificar as capacidades electrónicas do centro metálico. Face aos ligandos utilizados, e inversamente aos compostos anteriormente estudados nesta família de compostos, obteve-se um centro metálico electronicamente pobre, com carácter aceitador. Para seis dos compostos sintetizados, foram obtidas as estruturas moleculares e cristalinas por difracção de raios X, as quais se mostraram concordantes com os dados espectroscópicos observados.

No Capítulo 4 são apresentadas a síntese e caracterização de novos compostos derivados de ferro(II) com o ligando indenilo. Os dados espectroscópicos observados para estes compostos, bem como as estruturas de raios X obtidas para dois deles, mostram

que o anel indenilo apresenta uma coordenação  $\eta^5$ . A utilização de diferentes coligandos (CO ou trifenilfosfito, para além de diferentes nitrilos) permitiu ainda alterar a riqueza electrónica do centro metálico, tal como havia sido observado nos derivados com o anel ciclopentadienilo.

No Capítulo 5 descreve-se a síntese e caracterização de novos compostos octaédricos de ferro(II), com dois ligandos DPPE, um ligando hidreto e com um ligando nitrilo. Estes compostos mostraram possuir um centro metálico electronicamente muito rico. A determinação dos valores da primeira hiperpolarizabilidade, por HRS, mostrou que estes compostos possuem bons valores de  $\beta$ , em especial com os novos ligandos sintetizados e apresentados no Capítulo 2. Foi determinada a estrutura molecular e cristalina do composto com o ligando 4-nitrobenzonitrilo por difracção de raios X.

Neste capítulo é ainda apresentada a síntese e caracterização do derivado bisnitrilo com o ligando 4-(*N,N*-dimetilamino)benzonitrilo, obtido por substituição do acetonitrilo no correspondente composto.

O Capítulo 6 descreve os pormenores experimentais da síntese e a caracterização espectroscópica dos compostos apresentados nos capítulos anteriores, bem como as condições gerais em que foram obtidos.

## ***Abstract***

Non Linear Optics (NLO) is a research area of Optics concerning the interactions between strong electromagnetic fields of light and matter in order to obtain new changed fields. Its technologic importance prompted the investigation in this area, leading to the design and synthesis of new materials.

This thesis presents the synthesis and characterization of organometallic compounds derived from iron(II) with a  $\eta^5$  coordination to cyclopentadienyl or indenyl rings; the synthesis, characterization and microscopic NLO properties of iron(II) octahedral compounds is also presented as well as the synthesis and characterization of new organic ligands used to coordinate to the iron(II) atom.

Chapter 1 gives an introduction to the NLO phenomena, main effects and techniques used in the determination of the NLO properties and also describes the electronic and structural requirements to molecules and materials in order to have technological importance. It is also briefly presented the main types of compounds previously studied in this area of investigation.

Chapter 2 presents the synthesis and characterization of the organic ligands, with more extended  $\pi$ -system and a second nitro group in order to increase the electro-attractive capacity of the organic ligand. The increasing of  $\pi$  system was also done by incorporation of a double or a triple bond or a hidrazone group. The  $\beta$  determination of some of these ligands it was also done.

Chapter 3 describes the synthesis and characterization of new organometallic compounds derived from iron(II) with the  $\eta^5$ -cyclopentadienyl ligand and a coordinated nitrile. The synthesized compounds used different coligands (CO, triphenylphosphite, triphenylphosphine and trimethylphosphine) in order to fine-tune the electronic capabilities at the metallic center. According to the used ligand, and inversely to the previously compounds synthesized within this family of complexes, it was achieved an electronically poor metallic center, with an acceptor character. To six of the synthesized compounds, it were achieved the molecular and crystalline structure by X-ray diffraction determination, which are in agreement with the observed spectroscopic data.

Chapter 4 presents the synthesis and characterization of new organometallic compounds derived from iron(II) with the indenyl ligand. The spectroscopic data and the molecular and crystalline X-ray structure of two of them show that the indenyl group presents a  $\eta^5$  coordination. Different coligands (CO and triphenylphosphite, and the usually

different nitriles) allowed the fine-tuning of the electronic richness of the metallic moiety, as it was observed to the cyclopentadienyl derivatives.

Chapter 5 describes the synthesis and characterization of new octahedral compounds derived from iron(II), with two DPPE, a hydride and a nitrile ligands. These compounds show an electronic richness metallic moiety. The first hyperpolarizability, done by Hyper-Rayleigh Scattering technique, showed good  $\beta$  values, especially to the compounds with the organic nitriles synthesized and described in Chapter 2.

In this chapter is also presented the synthesis and characterization of the bisnitrile compound with the 4-(*N,N*-dimethylamino)benzonitrile, which was achieved by substitution of the acetonitrile at the correspondent compound.

Chapter 6 describes the experimental details of the synthesis and characterization of the compounds discussed in the previous chapters as well as the general conditions of their achievement.

## *Abreviaturas*

|                                       |                                                                                                                             |
|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\alpha$                              | Polarizabilidade linear                                                                                                     |
| $\beta$                               | Primeira hiperpolarizabilidade (ou Hiperpolarizabilidade molecular quadrática ou Polarizabilidade de segunda ordem)         |
| $\gamma$                              | Segunda hiperpolarizabilidade (ou Hiperpolarizabilidade molecular cúbica ou Polarizabilidade de terceira ordem)             |
| $\delta$                              | Desvio químico (em ppm)                                                                                                     |
| $\lambda$                             | Comprimento de onda                                                                                                         |
| $\chi^{(1)}$                          | Susceptibilidade óptica linear                                                                                              |
| $\chi^{(2)}$                          | Susceptibilidade óptica não linear de segunda ordem                                                                         |
| $\chi^{(3)}$                          | Susceptibilidade óptica não linear de terceira ordem                                                                        |
| $\nu$                                 | Número de onda (no espectro de Infravermelho)                                                                               |
| Bu                                    | Butil                                                                                                                       |
| CA                                    | Corrente alterna                                                                                                            |
| ca.                                   | Calculada(o)                                                                                                                |
| cgs                                   | Sistema gaussiano de unidades                                                                                               |
| Cp                                    | Ciclopentadienil(o) ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )                                                             |
| <sup>13</sup> C RMN                   | Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13                                                               |
| <sup>13</sup> C-{ <sup>1</sup> H} RMN | Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 com desacoplamento de próton                                  |
| d                                     | Dupleto (relativo aos espectros de RMN)                                                                                     |
| DC                                    | Corrente contínua                                                                                                           |
| dd                                    | Duplo dupleto (relativo aos espectros de RMN)                                                                               |
| dec.                                  | decomposição                                                                                                                |
| DEPT                                  | Intensificação da Distorção por Transferência de Polarização ( <i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i> ) |
| (+)-DIOP                              | (+)-(2,3)-O-Isopropilideno-2,3-di-hidróxi-1,4-bis(difenilfosfino)butano                                                     |
| dm                                    | Duplo multiplete (relativo aos espectros de RMN)                                                                            |
| DMF                                   | Dimetilformamida                                                                                                            |
| DMPE                                  | 1,2-Bis(dimetilfosfino)etano                                                                                                |
| DMSO                                  | Dimetilsulfóxido                                                                                                            |
| DPPE                                  | 1,2-bis(difenilfosfino)etano                                                                                                |
| EFISH ou                              | Geração de Segundas Harmônicas por Campo Eléctrico Induzido ( <i>Electric</i>                                               |
| EFISHG                                | <i>Field Induced Second Harmonic Generation</i> )                                                                           |
| EM                                    | Espectrometria de Massa                                                                                                     |
| eq.                                   | Equivalente(s)                                                                                                              |
| Et                                    | Etil                                                                                                                        |



|                                       |                                                                                                    |
|---------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Éter                                  | Éter Etílico                                                                                       |
| exc.                                  | Excesso                                                                                            |
| f                                     | Fraca (relativa à intensidade da banda nos espectros de IV)                                        |
| F                                     | Forte (relativa à intensidade da banda nos espectros de IV)                                        |
| h                                     | Hora(s)                                                                                            |
| h                                     | septuplete (relativo ao espectro de RMN)                                                           |
| <sup>1</sup> H RMN                    | Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton                                          |
| HETCOR                                | Correlação de Desvios Químicos Heteronucleares ( <i>Heteronuclear Chemical Shift Correlation</i> ) |
| HOMO                                  | Orbital Molecular Ocupada de Maior Energia ( <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> )           |
| HRS                                   | Dispersão de Hiper-Rayleigh ( <i>Hyper-Rayleigh Scattering</i> )                                   |
| hν                                    | Luz                                                                                                |
| Hz                                    | Hertz                                                                                              |
| IE                                    | Impacto Electrónico (em Espectrometria de Massa)                                                   |
| Ind                                   | Indenilo ou indenil ( $\eta^5$ -C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> )                                    |
| IV                                    | Espectroscopia de Infravermelho                                                                    |
| J                                     | Constante de acoplamento (em Hertz)                                                                |
| I                                     | Alargado ou largo (relativo aos espectros de RMN)                                                  |
| lit.                                  | Literatura                                                                                         |
| LUMO                                  | Orbital Molecular não Ocupada de Menor Energia ( <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> )      |
| m                                     | Multiplete (relativo aos espectros de RMN)                                                         |
| M                                     | Média (relativa à intensidade da banda nos espectros de IV)                                        |
| M <sup>+</sup>                        | Ião molecular (em Espectrometria de Massa)                                                         |
| máx                                   | Máximo(a)                                                                                          |
| Me                                    | Metil                                                                                              |
| mf                                    | Muito fraca (relativa à intensidade da banda nos espectros de IV)                                  |
| mF                                    | Muito forte (relativa à intensidade da banda nos espectros de IV)                                  |
| min                                   | Minuto(s)                                                                                          |
| m/z                                   | Relação massa/carga                                                                                |
| NLO                                   | Óptica Não Linear                                                                                  |
| p.f.                                  | Ponto de fusão                                                                                     |
| Ph                                    | Fenil, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                                               |
| <sup>31</sup> P-{ <sup>1</sup> H} RMN | Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de fósforo-31 com desacoplamento de próton         |
| PMe <sub>3</sub>                      | Trimetilfosfina (P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )                                                |
| P(OPh) <sub>3</sub>                   | Trifenilfosfito (P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> )                                 |
| PPh <sub>3</sub>                      | Trifenilfosfina (P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> )                                  |
| ppm                                   | Partes por milhão                                                                                  |

|                     |                                                                             |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| <sup>31</sup> P RMN | Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo-31               |
| (R)-PROPHOS         | (R)-(+)-Bis-(1,2-difenilfosfino)propano                                     |
| qt                  | Quintuplete (relativo aos espectros de RMN)                                 |
| Ref.                | Referência(s)                                                               |
| s                   | Singuleto (relativo aos espectros de RMN)                                   |
| sh                  | Ombro (nos espectros de UV-vis ou de IV)                                    |
| SHG                 | Geração de Segundas Harmônicas ( <i>Second Harmonic Generation</i> )        |
| SI                  | Sistema internacional de unidades                                           |
| <i>t</i>            | <i>terc</i>                                                                 |
| t.a.                | Temperatura ambiente                                                        |
| TCML                | Banda de transferência de carga metal-ligando (nos espectros de UV-Vis)     |
| TCLM                | Banda de transferência de carga ligando-metal (nos espectros de UV-Vis)     |
| THF                 | Tetra-hidrofurano (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)                         |
| THG                 | Geração de Terceiras Harmônicas ( <i>Third Harmonic Generation</i> )        |
| TLC                 | Cromatografia em Camada Fina analítica ( <i>Thin-Layer Chromatography</i> ) |
| UV-Vis              | Espectrofotometria de Ultravioleta-Visível                                  |
| vs                  | <i>versus</i>                                                               |



## ***Índice Geral***

|                                                                                              |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Agradecimentos</b>                                                                        | <b>i</b>   |
| <b>Resumo</b>                                                                                | <b>iii</b> |
| <b>Abstract</b>                                                                              | <b>v</b>   |
| <b>Abreviaturas</b>                                                                          | <b>vii</b> |
| <b>Índice Geral</b>                                                                          | <b>xi</b>  |
| <b>Índice de Esquemas</b>                                                                    | <b>xix</b> |
| <b>Índice de Figuras</b>                                                                     | <b>xxi</b> |
| <b>Índice de Tabelas</b>                                                                     | <b>xxv</b> |
| <br>                                                                                         |            |
| <b>CAPÍTULO 1</b>                                                                            |            |
| <b>INTRODUÇÃO</b>                                                                            | <b>1</b>   |
| <b>1.1 - Introdução</b>                                                                      | <b>3</b>   |
| <b>1.2 - O fenómeno da óptica não linear (NLO)</b>                                           | <b>5</b>   |
| 1.2.1 - Relação entre hiperpolarizabilidades microscópicas e susceptibilidades macroscópicas | 8          |
| 1.2.2 - Sistemas de unidades dos parâmetros de NLO                                           | 8          |
| <b>1.3 - Efeitos ópticos não lineares e técnicas utilizadas na sua determinação</b>          | <b>11</b>  |
| 1.3.1 - Efeitos ópticos não lineares                                                         | 11         |
| 1.3.2 - Técnicas usadas na determinação dos efeitos ópticos não lineares de segunda ordem    | 12         |
| 1.3.2.1 - Técnica de Kurtz e Perry para amostras de pó                                       | 14         |
| 1.3.2.2 - Técnica de Maker-fringe                                                            | 16         |
| 1.3.2.3 - Solvatocromismo                                                                    | 16         |
| 1.3.2.4 - Geração de Segundas Harmónicas por Campo Eléctrico Induzido (EFISH/EFISHG)         | 17         |
| 1.3.2.5 - Dispersão de Hiper-Rayleigh (HRS)                                                  | 18         |

|                                                                          |           |
|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1.4 - Materiais para aplicação em óptica não linear</b>               | <b>22</b> |
| 1.4.1 - Requisitos tecnológicos dos materiais                            | 22        |
| 1.4.2 - Optimização da resposta óptica não linear                        | 23        |
| 1.4.2.1 - Optimização da resposta óptica não linear a nível molecular    | 24        |
| 1.4.2.2 - Optimização da resposta óptica não linear a nível macroscópico | 26        |
| <b>1.5 - Compostos com propriedades de óptica não linear</b>             | <b>27</b> |
| 1.5.1 - Compostos inorgânicos                                            | 27        |
| 1.5.2 - Compostos orgânicos                                              | 28        |
| 1.5.3 - Compostos poliméricos                                            | 29        |
| 1.5.4 - Compostos organometálicos e de coordenação                       | 30        |
| <b>1.6 - Bibliografia</b>                                                | <b>34</b> |

## **CAPÍTULO 2**

|                                                                                                                                                                                  |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>SÍNTESE DE NOVOS LIGANDOS ORGÂNICOS</b>                                                                                                                                       | <b>41</b> |
| <b>2.1 - Introdução</b>                                                                                                                                                          | <b>43</b> |
| <b>2.2 - Síntese dos ligandos orgânicos</b>                                                                                                                                      | <b>44</b> |
| 2.2.1 - Síntese do (E)-4-[2-(4-nitrofenil)etenil]benzonitrilo (5)                                                                                                                | 44        |
| 2.2.2 - Síntese do (E)-4-[2-(2,4-dinitrofenil)etenil]benzonitrilo (9)                                                                                                            | 47        |
| 2.2.2.1 - Por reacção de Wittig                                                                                                                                                  | 47        |
| 2.2.2.2 - Por reacção de Knoevenagel e desidratação dos produtos hidroxilados                                                                                                    | 49        |
| 2.2.3 - Síntese do 4-[2-(2,4-dinitrofenil)etenil]benzonitrilo (24)                                                                                                               | 62        |
| 2.2.3.1 - Síntese do 4-[2-(2,4-dinitrofenil)etenil]benzonitrilo (24) por acoplamento cruzado entre o 4-etinilbenzonitrilo (26) e o 1-bromo-2,4-dinitrobenzeno (27)               | 64        |
| 2.2.3.2 - Tentativa de síntese do 4-[2-(2,4-dinitrofenil)etenil]benzonitrilo (24) por acoplamento cruzado entre o 1-etinil-2,4-dinitrobenzeno (30) e o 4-bromo-benzonitrilo (31) | 69        |
| 2.2.4 - Síntese do 4-(2,4-dinitrofenil-hidrazonometil)benzonitrilo (33)                                                                                                          | 74        |
| <b>2.3 - Resumo e Conclusões</b>                                                                                                                                                 | <b>75</b> |
| <b>2.4 - Bibliografia</b>                                                                                                                                                        | <b>78</b> |

## CAPÍTULO 3

|                                                                                                                                                                                           |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>COMPOSTOS DE <math>\eta^5</math>-MONOCICLOPENTADIENILO DE FERRO(II)</b>                                                                                                                | <b>81</b>  |
| <b>3.1 - Introdução</b>                                                                                                                                                                   | <b>83</b>  |
| <b>3.2 - Síntese dos compostos <math>\eta^5</math>-monociclopentadienilo de ferro(II)</b>                                                                                                 | <b>85</b>  |
| 3.2.1 - Síntese dos reagentes $[\text{FeCp}(\text{L})(\text{L}')]\text{I}$                                                                                                                | 85         |
| 3.2.2 - Síntese dos compostos $[\text{FeCp}(\text{L})(\text{L}')(4\text{-NCR})]^+$                                                                                                        | 87         |
| <b>3.3 - Caracterização dos compostos derivados do <math>\eta^5</math>-monociclopentadienilo de ferro(II)</b>                                                                             | <b>89</b>  |
| 3.3.1 - Por Espectroscopia de Infravermelho                                                                                                                                               | 89         |
| 3.3.2 - Por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Protão ( $^1\text{H}$ RMN)                                                                                                 | 97         |
| 3.3.3 - Por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 ( $^{13}\text{C}$ RMN)                                                                                          | 103        |
| 3.3.4 - Por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo-31 ( $^{31}\text{P}$ RMN)                                                                                          | 110        |
| 3.3.5 - Por Espectrofotometria de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)                                                                                                                           | 113        |
| <b>3.4 - Determinação da estrutura molecular e cristalina por Difração de Raios X de compostos de <math>\eta^5</math>-monociclopentadienilo de ferro(II)</b>                              | <b>116</b> |
| 3.4.1 - Estrutura molecular e cristalina do composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$ (43)                                    | 117        |
| 3.4.2 - Estrutura molecular e cristalina do composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$ (49)    | 122        |
| 3.4.3 - Estrutura molecular e cristalina do composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$ (46)               | 126        |
| 3.4.4 - Estrutura molecular e cristalina do composto $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$ (52)                        | 130        |
| 3.4.5 - Estrutura molecular e cristalina do composto $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$ (53)            | 133        |
| 3.4.6 - Estrutura molecular e cristalina do composto $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{PF}_6]$ (55) | 136        |
| <b>3.5 - Resumo e Conclusões</b>                                                                                                                                                          | <b>140</b> |
| <b>3.6 - Bibliografia</b>                                                                                                                                                                 | <b>145</b> |

## CAPÍTULO 4

|                                                                                                                                                                                          |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>COMPOSTOS DE <math>\eta^5</math>-INDENILO DE FERRO(II)</b>                                                                                                                            | <b>151</b> |
| <b>4.1 - Introdução</b>                                                                                                                                                                  | <b>153</b> |
| <b>4.2 - Síntese dos compostos <math>\eta^5</math>-indenilo de ferro(II)</b>                                                                                                             | <b>155</b> |
| 4.2.1 - Síntese dos reagentes $[\text{FeInd}(\text{L})(\text{L}')]\text{I}$                                                                                                              | 155        |
| 4.2.2 - Síntese dos compostos $[\text{FeInd}(\text{CO})(\text{L})(4\text{-NCR})][\text{BF}_4]$                                                                                           | 157        |
| <b>4.3 - Caracterização dos compostos derivados de <math>\eta^5</math>-indenilo de ferro(II)</b>                                                                                         | <b>158</b> |
| 4.3.1 - Por Espectroscopia de Infravermelho                                                                                                                                              | 158        |
| 4.3.2 - Por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Protão ( $^1\text{H}$ RMN)                                                                                                | 163        |
| 4.3.3 - Por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 ( $^{13}\text{C}$ RMN)                                                                                         | 167        |
| 4.3.4 - Por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo-31 ( $^{31}\text{P}$ RMN)                                                                                         | 173        |
| 4.3.5 - Por Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)                                                                                                                              | 174        |
| <b>4.4 - Determinação da estrutura molecular e cristalina por Difraccção de Raios X de compostos de <math>\eta^5</math>-indenilo de ferro(II)</b>                                        | <b>176</b> |
| 4.4.1 - Estrutura molecular e cristalina do composto $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$ (70)             | 178        |
| 4.4.2 - Estrutura molecular e cristalina do composto $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$ (71) | 184        |
| <b>4.5 - Resumo e Conclusões</b>                                                                                                                                                         | <b>188</b> |
| <b>4.6 - Bibliografia</b>                                                                                                                                                                | <b>192</b> |

## CAPÍTULO 5

|                                                                                                                                      |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>COMPLEXOS OCTAÉDRICOS DO TIPO <math>[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(\text{L})(\text{L}')]\text{I}^+</math></b>                          | <b>197</b> |
| <b>5.1 - Introdução</b>                                                                                                              | <b>199</b> |
| <b>5.2 - Síntese dos compostos octaédricos do tipo <math>[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(\text{L})(\text{L}')]\text{I}^+</math></b>        | <b>200</b> |
| <b>5.3 - Caracterização dos compostos octaédricos do tipo <math>[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(\text{L})(\text{L}')]\text{I}^+</math></b> | <b>204</b> |
| 5.3.1 - Por Espectroscopia de Infravermelho                                                                                          | 204        |
| 5.3.2 - Por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Protão ( $^1\text{H}$ RMN)                                            | 210        |

|                                                                                                                                                                                                      |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.3.3 - Por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 ( $^{13}\text{C}$ RMN)                                                                                                     | 217        |
| 5.3.4 - Por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo-31 ( $^{31}\text{P}$ RMN)                                                                                                     | 222        |
| 5.3.5 - Por Espectrofotometria de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)                                                                                                                                      | 224        |
| <b>5.4 - Determinação da estrutura molecular e cristalina por Difraccção de Raios X do composto <math>[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)] [\text{PF}_6]</math> (76)</b> | <b>229</b> |
| <b>5.5 - Estudo das propriedades ópticas não lineares (NLO)</b>                                                                                                                                      | <b>234</b> |
| <b>5.6 - Resumo e Conclusões</b>                                                                                                                                                                     | <b>237</b> |
| <b>5.7 - Bibliografia</b>                                                                                                                                                                            | <b>242</b> |
| <br><b>CAPÍTULO 6</b>                                                                                                                                                                                |            |
| <br><b>PARTE EXPERIMENTAL</b>                                                                                                                                                                        | <b>247</b> |
| <br><b>6.1 - Aspectos Gerais</b>                                                                                                                                                                     | <b>249</b> |
| 6.1.1 - Considerações gerais                                                                                                                                                                         | 249        |
| 6.1.2 - Caracterização espectroscópica                                                                                                                                                               | 249        |
| 6.1.2.1 - Espectroscopia de Infravermelho                                                                                                                                                            | 249        |
| 6.1.2.2 - Espectrofotometria de Ultravioleta-Visível                                                                                                                                                 | 250        |
| 6.1.2.3 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear                                                                                                                                            | 250        |
| 6.1.3 - Espectrometria de Massa                                                                                                                                                                      | 251        |
| 6.1.4 - Análise Elementar                                                                                                                                                                            | 251        |
| 6.1.5 - Pontos de fusão                                                                                                                                                                              | 251        |
| 6.1.6 - Cromatografia                                                                                                                                                                                | 252        |
| <br><b>6.2 - Síntese de novos ligandos orgânicos</b>                                                                                                                                                 | <b>253</b> |
| 6.2.1 - Síntese do ( <i>E</i> )-4-[2-(4-nitrofenil)etenil]benzonitrilo (5)                                                                                                                           | 253        |
| 6.2.1.1 - Por reacção de Wittig                                                                                                                                                                      | 253        |
| 6.2.1.2 - Por Catálise de Transferência de Fase                                                                                                                                                      | 254        |
| 6.2.2 - Síntese do ( <i>E</i> )-4-[2-(2,4-dinitrofenil)etenil]benzonitrilo (9)                                                                                                                       | 255        |
| 6.2.2.1 - Por reacção de Knoevenagel                                                                                                                                                                 | 255        |
| 6.2.2.2 - Por reacção de Wittig                                                                                                                                                                      | 258        |



|                                                                                                                                                                            |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.2.2.3 - Por desidratação do composto 12 em meio básico                                                                                                                   | 260        |
| 6.2.2.4 - Por desidratação do composto 12 em meio ácido                                                                                                                    | 261        |
| 6.2.3 - Síntese do 4-[2-(2,4-dinitrofenil)etnil]benzonitrilo (24) por reacção de acoplamento cruzado de Sonogashira                                                        | 262        |
| 6.2.3.1 - Por acoplamento cruzado do 4-etnilbenzonitrilo (26) com o 1-bromo-2,4-dinitrobenzeno (27)                                                                        | 262        |
| 6.2.3.2 - Tentativa de síntese do 4-[2-(2,4-dinitrofenil)etnil]benzonitrilo (24) por acoplamento cruzado do 1-etnil-2,4-dinitrobenzeno (30) com o 4-bromobenzonitrilo (31) | 264        |
| 6.2.4 - Síntese de 4-(2,4-dinitrofenil-hidrazonometil)benzonitrilo (33)                                                                                                    | 265        |
| <b>6.3 - Síntese de compostos de <math>\eta^5</math>-monociclopentadienilo de ferro(II)</b>                                                                                | <b>267</b> |
| 6.3.1 - Síntese de compostos derivados de $[\text{FeCp}(\text{CO})_2(4\text{-NCR})][\text{BF}_4]$                                                                          | 267        |
| 6.3.1.1 - Síntese do composto $[\text{FeCp}(\text{CO})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)][\text{BF}_4]$ (42)                                                          | 267        |
| 6.3.1.2 - Síntese do composto $\{[\text{FeCp}(\text{CO})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)][\text{BF}_4]\}$ (43)                                          | 268        |
| 6.3.1.3 - Síntese do composto $[\text{FeCp}(\text{CO})_2((E)\text{-4-NCCH=CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)][\text{BF}_4]$ (44)                                                 | 268        |
| 6.3.1.4 - Síntese do composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})_2[(E)\text{-4-NCCH=CHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{BF}_4]\}$ (45)                                   | 269        |
| 6.3.2 - Síntese de compostos derivados de $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCR})\} [\text{BF}_4]$                                      | 270        |
| 6.3.2.1 - Síntese do composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)][\text{BF}_4]\}$ (46)                      | 270        |
| 6.3.2.2 - Síntese do composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{BF}_4]\}$ (47)           | 270        |
| 6.3.3 - Síntese de compostos derivados de $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCR})\} [\text{BF}_4]$                                       | 271        |
| 6.3.3.1 - Síntese do composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)][\text{BF}_4]\}$ (48)                       | 271        |
| 6.3.3.2 - Síntese do composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{BF}_4]\}$ (49)            | 272        |
| 6.3.3.3 - Síntese do composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]((E)\text{-4-NCCH=CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)][\text{BF}_4]\}$ (50)              | 273        |
| 6.3.3.4 - Síntese do composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]((E)\text{-4-NCCH=CHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)[\text{BF}_4]\}$ (51)   | 273        |
| 6.3.4 - Síntese de compostos derivados de $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2(4\text{-NCR})\} [\text{BF}_4]$                                               | 274        |
| 6.3.4.1 - Síntese do composto $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)][\text{BF}_4]\}$ (52)                               | 274        |
| 6.3.4.2 - Síntese do composto $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{BF}_4]\}$ (53)                    | 275        |
| 6.3.4.3 - Síntese do composto $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2[(E)\text{-4-NCCH=CHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{BF}_4]\}$ (54)           | 276        |
| 6.3.5 - Síntese do composto $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)][\text{PF}_6]\}$ (55)          | 277        |

|                                                                                                                                                                            |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.3.5.1 - Síntese do composto $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]\text{I}\}$ (40)                                                   | 277        |
| 6.3.5.2 - Síntese do composto $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{PF}_6]$ (55)         | 277        |
| <b>6.4 - Síntese de compostos de <math>\eta^5</math>-indenilo de ferro(II)</b>                                                                                             | <b>279</b> |
| 6.4.1 - Síntese de compostos derivados de $[\text{FeInd}(\text{CO})_2(4\text{-NCR})](\text{BF}_4)$                                                                         | 279        |
| 6.4.1.1 - Síntese do composto $[\text{FeInd}(\text{CO})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)](\text{BF}_4)$ (68)                                                         | 279        |
| 6.4.1.2 - Síntese do composto $\{\text{FeInd}(\text{CO})_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}(\text{BF}_4)$ (69)                                           | 280        |
| 6.4.2 - Síntese de compostos derivados de $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCR})\}(\text{BF}_4)$                                      | 280        |
| 6.4.2.1 - Síntese do composto $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}(\text{BF}_4)$ (70)                      | 280        |
| 6.4.2.2 - Síntese do composto $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}(\text{BF}_4)$ (71)          | 281        |
| 6.4.2.3 - Síntese do composto $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]\}[(E)\text{-4-NCCH=CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2](\text{BF}_4)$ (72)             | 282        |
| 6.4.2.4 - Síntese do composto $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]\}[(E)\text{-4-NCCH=CHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2](\text{BF}_4)$ (73) | 283        |
| <b>6.5 - Síntese de complexos octaédricos do tipo <math>[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(\text{L})(\text{L}')][\text{PF}_6]_i</math></b>                                          | <b>285</b> |
| 6.5.1 - Síntese do composto $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)](\text{PF}_6)$ (76)                                                           | 285        |
| 6.5.2 - Síntese do composto $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2((E)\text{-4-NCCH=CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)](\text{PF}_6)$ (77)                                                  | 286        |
| 6.5.3 - Síntese do composto $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2((E)\text{-4-NCC}_6\text{H}_4\text{CH=CH-4-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)](\text{PF}_6)$ (78)                           | 287        |
| 6.5.4 - Síntese do composto $\{\text{FeH}(\text{DPPE})_2[2,4\text{-NCC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]\}(\text{PF}_6)$ (79)                                                   | 288        |
| 6.5.5 - Síntese do composto $\{\text{FeH}(\text{DPPE})_2[(E)\text{-4-NCC}_6\text{H}_4\text{CH=CH-2,4-C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]\}(\text{PF}_6)$ (80)                   | 289        |
| 6.5.6 - Síntese do composto $\{\text{FeH}(\text{DPPE})_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{CH=NNH-2,4-C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]\}(\text{PF}_6)$ (82)                      | 290        |
| 6.5.7 - Síntese do composto $[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(\text{NCCH}_3)_2](\text{PF}_6)_2$ (83)                                                                              | 291        |
| 6.5.8 - Síntese do composto $[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2](\text{PF}_6)_2$ (85)                                                        | 291        |
| 6.5.8.1 - Tentativa de síntese                                                                                                                                             | 291        |
| 6.5.8.2 - Síntese a partir de $[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(\text{NCCH}_3)_2](\text{PF}_6)_2$ (83)                                                                            | 292        |
| 6.5.9 - Síntese do composto $\{\text{Fe}(\text{DPPE})_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}(\text{PF}_6)_2$ (84)                                            | 292        |
| <b>6.6 - Bibliografia</b>                                                                                                                                                  | <b>293</b> |



## ***Índice de Esquemas***

|                                                                                                                                                                                                      |         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| <b>Esquema 2.1</b> - Síntese do ( <i>E</i> )-4-[2-(4-nitrofenil)etenil]benzonitrilo ( <b>5</b> ).                                                                                                    | 44      |
| <b>Esquema 2.2</b> - Síntese do composto <b>9</b> por reacção de Wittig usando KO <sup>t</sup> Bu como base.                                                                                         | 48      |
| <b>Esquema 2.3</b> - Síntese do composto <b>9</b> por reacção de Wittig na presença de piperidina.                                                                                                   | 48      |
| <b>Esquema 2.4</b> - Esquema geral da reacção de Knoevenagel.                                                                                                                                        | 50      |
| <b>Esquema 2.5</b> - Síntese do composto <b>12</b> por reacção de Knoevenagel.                                                                                                                       | 50      |
| <b>Esquema 2.6</b> - Tentativas de desidratação do composto <b>12</b> em meio básico.                                                                                                                | 52      |
| <b>Esquema 2.7</b> - Tentativas de síntese do composto <b>9</b> por desidratação do composto <b>12</b> em meio ácido.                                                                                | 53      |
| <b>Esquema 2.8</b> - Síntese do composto <b>9</b> por reacção de Knoevenagel a partir do ácido 2,4-dinitrofenilacético ( <b>13</b> ).                                                                | 54      |
| <b>Esquema 2.9</b> - Mecanismo de síntese de etinilarenos proposto por Sonogashira.                                                                                                                  | 63      |
| <b>Esquema 2.10</b> - Estratégia de síntese do composto <b>24</b> .                                                                                                                                  | 63      |
| <b>Esquema 2.11</b> - Síntese do composto <b>24</b> .                                                                                                                                                | 64      |
| <b>Esquema 2.12</b> - Síntese do 1-etinil-2,4-dinitrobenzeno <b>30</b> .                                                                                                                             | 69      |
| <b>Esquema 2.13</b> - Tentativa de síntese do composto <b>24</b> por acoplamento cruzado de Sonogashira partindo do 1-etinil-2,4-dinitrobenzeno ( <b>30</b> ) e do 4-bromozenonitrilo ( <b>31</b> ). | 73      |
| <b>Esquema 2.14</b> - Síntese do composto <b>33</b> .                                                                                                                                                | 74      |
| <br><b>Esquema 3.1</b> - Síntese dos reagentes [FeCp(L)(L')I].                                                                                                                                       | <br>85  |
| <b>Esquema 3.2</b> - Esquema geral das sínteses dos produtos derivados do $\eta^5$ -monociclopentadienilo de ferro(II).                                                                              | 87      |
| <br><b>Esquema 4.1</b> - Síntese dos materiais de partida dos compostos de indenilo de ferro(II).                                                                                                    | <br>156 |
| <b>Esquema 4.2</b> - Esquema geral das sínteses dos compostos derivados do indenilo de ferro(II).                                                                                                    | 157     |
| <br><b>Esquema 5.1</b> - Síntese do [FeHCl(DPPE) <sub>2</sub> ] ( <b>75</b> ).                                                                                                                       | <br>201 |
| <b>Esquema 5.2</b> - Síntese dos compostos de fórmula geral [FeH(DPPE) <sub>2</sub> (4-NCR)][PF <sub>6</sub> ] ( <b>76-82</b> ) e respectivos nitrilos coordenados.                                  | 201     |
| <b>Esquema 5.3</b> - Síntese dos compostos de fórmula geral [Fe(DPPE) <sub>2</sub> (NCR) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .                                                             | 203     |



## **Índice de Figuras**

|                                                                                                                                                                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 1.1</b> - Figuras de derivados do ferroceno com bons valores de SHG.                                                                                                                                                                               | 30  |
| <b>Figura 2.1</b> - Esquema geral dos ligandos sintetizados.                                                                                                                                                                                                 | 43  |
| <b>Figura 2.2</b> - Numeração dos átomos do composto ( <i>E</i> )-4-[2-(4-nitrofenil)etenil]benzonitrilo ( <b>5</b> ).                                                                                                                                       | 45  |
| <b>Figura 2.3</b> - Espectro de HETCOR do composto ( <i>E</i> )-4-[2-(4-nitrofenil)etenil]benzonitrilo ( <b>5</b> ).                                                                                                                                         | 46  |
| <b>Figura 2.4</b> - Sistema ABX no espectro de <sup>1</sup> H RMN do composto <b>12</b> em diclorometano<br>(apenas está representada a zona do espectro onde se observa o sistema ABX).                                                                     | 51  |
| <b>Figura 2.5</b> - Espectro de RMN do composto <b>9</b> obtido por uma experiência de HETCOR.                                                                                                                                                               | 56  |
| <b>Figura 2.6</b> - Estrutura de Raios X do composto <b>9</b> (apenas a molécula A está representada).                                                                                                                                                       | 57  |
| <b>Figura 2.7</b> - Empacotamento cristalino do composto <b>9</b> , mostrando algumas interacções intermoleculares.                                                                                                                                          | 61  |
| <b>Figura 2.8</b> - Estrutura de raios X do composto <b>24</b> .                                                                                                                                                                                             | 65  |
| <b>Figura 2.9</b> - Empacotamento cristalino do composto <b>24</b> mostrando algumas interacções intermoleculares $\pi$ - $\pi$ existentes no composto.                                                                                                      | 68  |
| <b>Figura 2.10</b> - Empacotamento cristalino do composto <b>24</b> .                                                                                                                                                                                        | 68  |
| <b>Figura 2.11</b> - Estrutura molecular do composto <b>30</b> .                                                                                                                                                                                             | 71  |
| <b>Figura 2.12</b> - Empacotamento cristalino do composto <b>30</b> .                                                                                                                                                                                        | 72  |
| <b>Figura 2.13</b> - Empacotamento cristalino do composto <b>30</b> .                                                                                                                                                                                        | 73  |
| <b>Figura 3.1</b> - Ângulo cónico dos ligandos trimetilfosfina, trifenilfosfina e trifenilfosfito.                                                                                                                                                           | 86  |
| <b>Figura 3.2</b> - Conformações em estrela e eclipsadas dos compostos de fórmula geral<br>$[\text{FeCp}(\text{CO})_2((E)\text{-NCCH=CHC}_6\text{H}_5\text{R})]^+$ .                                                                                         | 92  |
| <b>Figura 3.3</b> - Modos de coordenação do grupo nitrilo a um centro metálico.                                                                                                                                                                              | 93  |
| <b>Figura 3.4</b> - Conformação da estrutura de um fragmento $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{L})\}$ mostrando a zona de exclusão (figura adaptada da referência).                                                          | 100 |
| <b>Figura 3.5</b> - Relação entre $\Delta\delta^{31}\text{P}$ e o parâmetro electrónico $\chi$ para os compostos<br>$[\text{FeCp}(\text{L})(\text{L}')(4\text{-NCC}_6\text{H}_5\text{NO}_2)]^+$ .                                                            | 112 |
| <b>Figura 3.6</b> - Estrutura molecular do catião do composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$ ( <b>43</b> ) (os átomos de hidrogénio foram omitidos para uma melhor visualização da estrutura). | 117 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 3.7</b> - Célula unitária do composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$ ( <b>43</b> ).                                                                                                                                                                  | 121 |
| <b>Figura 3.8</b> - Empacotamento cristalino do composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$ ( <b>43</b> ).                                                                                                                                                         | 122 |
| <b>Figura 3.9</b> - Estrutura molecular do catião $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}^+$ ( <b>49</b> ) (apenas o enantiómero <i>R</i> está representado e os átomos de hidrogénio foram omitidos para se visualizar a estrutura mais claramente). | 123 |
| <b>Figura 3.10</b> - Projecções da estrutura do catião $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}^+$ ( <b>49</b> ) ao nível do anel aromático do benzonitrilo (apenas o enantiómero <i>R</i> está representado).                                         | 124 |
| <b>Figura 3.11</b> - Célula unitária da estrutura cristalina do composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$ ( <b>49</b> ), com os dois enantiómeros presentes, observando-se interacções intermoleculares.                         | 125 |
| <b>Figura 3.12</b> - Empacotamento cristalino do composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$ ( <b>49</b> ), observando-se a tracejado as interacções intermoleculares.                                                             | 126 |
| <b>Figura 3.13</b> - Estrutura molecular do catião $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}^+$ ( <b>46</b> ) (apenas o enantiómero <i>S</i> está representado e os átomos de hidrogénio foram omitidos para uma melhor visualização da estrutura).                | 127 |
| <b>Figura 3.14</b> - Empacotamento cristalino do composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$ ( <b>46</b> ) e interacções intermoleculares observadas.                                                                                         | 129 |
| <b>Figura 3.15</b> - Empacotamento cristalino do composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](\text{NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$ ( <b>46</b> ) com as interacções intermoleculares representadas a tracejado.                                                                       | 129 |
| <b>Figura 3.16</b> - Estrutura molecular do catião do composto $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$ ( <b>52</b> ) (os átomos de hidrogénio foram omitidos para uma melhor visualização da estrutura).                                                    | 130 |
| <b>Figura 3.17</b> - Projecção do catião do composto $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$ ( <b>52</b> ) ao nível do plano do anel aromático do benzonitrilo.                                                                                             | 132 |
| <b>Figura 3.18</b> - Empacotamento cristalino do composto $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$ ( <b>52</b> ), observando-se interacções intermoleculares.                                                                                                | 132 |
| <b>Figura 3.19</b> - Estrutura molecular do catião do composto $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$ ( <b>53</b> ) (os átomos de hidrogénio foram omitidos para uma melhor visualização da estrutura).                                        | 133 |
| <b>Figura 3.20</b> - Estrutura pseudo-quinonóide do anel aromático do benzonitrilo no composto <b>53</b> .                                                                                                                                                                                                                   | 135 |

- Figura 3.21** - Interações intermoleculares estabelecidas pelos átomos dos cátions e aniões na estrutura cristalina do composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$  (53). 136
- Figura 3.22** - Estrutura molecular do catião do composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{PF}_6]$  (55) (apenas o enantiómero *S* está representado e os átomos de hidrogénio foram omitidos para permitir uma melhor visualização da estrutura). 137
- Figura 3.23** - Projecções do catião do composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{PF}_6]$  (55) ao nível do plano do anel aromático do nitrilo (apenas o enantiómero *S* está representado e os átomos de hidrogénio foram omitidos para se visualizar melhor a estrutura). 137
- Figura 3.24** - Empacotamento cristalino do composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{PF}_6]$  (55) e interações intermoleculares. 139
- Figura 4.1** - Ligando indenilo, numeração dos seus átomos e denominação dos seus anéis como A e B. 153
- Figura 4.2** - Conformações em estrela e eclipsadas do anel do indenilo relativamente aos outros substituintes. 161
- Figura 4.3** - Plano imaginário que divide o anel de indenilo. 164
- Figura 4.4** - Estrutura molecular do catião do composto  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (70) (apenas o enantiómero *R* está representado e os átomos de hidrogénio foram omitidos para melhor visualização da estrutura). 178
- Figura 4.5** - Parâmetros mais comuns utilizados na determinação da deformação e hapticidade do grupo indenilo:  $\Delta$  - parâmetro de escorregamento (*slip parameter*), *Hinge Angle* (HA) e *Fold Angle* (FA). 180
- Figura 4.6** - Projecção do anel do indenilo sobre o átomo de ferro(II) no catião do composto  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (70) (apenas o enantiómero *R* está representado e os átomos de hidrogénio foram omitidos para uma melhor visualização da estrutura). 182
- Figura 4.7** - Empacotamento cristalino do composto  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (70) e com as principais interações intermoleculares. 182
- Figura 4.8** - Empacotamento cristalino do catião do composto  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (70) e várias interações intermoleculares (o anião foi omitido). 183
- Figura 4.9** - Estrutura molecular do catião do composto  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)\}[\text{BF}_4]$  (71) e o respectivo esquema de numeração. 184



|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 4.10</b> - Projecção do anel do indenilo relativamente ao átomo de ferro(II) no catião do composto $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{BF}_4]\}$ ( <b>71</b> ) (apenas o enantiómero <i>S</i> está representado e os átomos de hidrogénio foram omitidos para melhor visualização da estrutura).                                                          | 187 |
| <b>Figura 4.11</b> - Empacotamento cristalino do composto $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{BF}_4]\}$ ( <b>71</b> ).                                                                                                                                                                                                                                              | 187 |
| <b>Figura 5.1</b> - Estrutura da 1,2-bis(difenilfosfino)etano (DPPE) ( <b>74</b> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 200 |
| <b>Figura 5.2</b> - Modos de coordenação do grupo nitrilo ao metal.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 205 |
| <b>Figura 5.3</b> - Relação entre a diferença das frequências de vibração da ligação $\text{N}\equiv\text{C}$ e o número de ligações entre este grupo e o(s) grupo(s) nitro.                                                                                                                                                                                                                                                                         | 209 |
| <b>Figura 5.4</b> - Correlação linear entre os desvios químicos do protão de Fe-H e os desvios nas frequências ( $\Delta\nu$ ) da banda de vibração da ligação $\text{N}\equiv\text{C}$ .                                                                                                                                                                                                                                                            | 213 |
| <b>Figura 5.5</b> - Formas de ressonância do composto <b>79</b> .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 216 |
| <b>Figura 5.6</b> - Relação entre o desvio químico de $^{31}\text{P}$ RMN dos átomos de fósforo da DPPE e o desvio químico de $^1\text{H}$ RMN do protão FeH e $\Delta\nu$ da ligação $\text{N}\equiv\text{C}$ .                                                                                                                                                                                                                                     | 223 |
| <b>Figura 5.7</b> - Espectros de UV dos compostos de fórmula geral $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCR})][\text{PF}_6]$ cujos nitrilos possuem um grupo nitro: (—) - $4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , (—) - ( <i>E</i> )- $4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , (—) - ( <i>E</i> )- $4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}-4'\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ .                          | 227 |
| <b>Figura 5.8</b> - Espectros de UV-Vis dos compostos de fórmula geral $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCR})][\text{PF}_6]$ cujos nitrilos possuem dois grupos nitro: (—) - $2,4\text{-NCC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ , (—) - ( <i>E</i> )- $4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}-2',4'\text{-C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ , (—) - $4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-2',4'\text{-C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ . | 227 |
| <b>Figura 5.9</b> - Espectro de UV-Vis do composto $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)][\text{PF}_6]$ ( <b>76</b> ) em diferentes solventes: (—) - clorofórmio, (—) - acetona e (—) - DMSO.                                                                                                                                                                                                                             | 228 |
| <b>Figura 5.10</b> - Espectro de UV-Vis do composto $\{\text{Fe}(\text{DPPE})_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{PF}_6]_2\}$ ( <b>84</b> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 229 |
| <b>Figura 5.11</b> - Estrutura molecular do catião $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]^+$ (os átomos de hidrogénio, com excepção do hidreto, foram omitidos para permitir uma melhor visualização da estrutura).                                                                                                                                                                                                       | 231 |
| <b>Figura 5.12</b> - Projecções do composto <b>76</b> relativamente aos planos do anel aromático.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 232 |
| <b>Figura 5.13</b> - Célula unitária da estrutura cristalina do composto $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)][\text{PF}_6]$ ( <b>76</b> ) e algumas interacções intermoleculares (alguns dos átomos de hidrogénio não estão representados para uma melhor visualização da estrutura).                                                                                                                                   | 233 |

## ***Índice de Tabelas***

|                                                                                                                                                                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabela 1.1</b> - Unidades e factores de conversão em NLO entre os sistemas cgs e SI.                                                                                                                     | 10  |
| <b>Tabela 1.2</b> - Factores de conversão de uma unidade atómica (1 u.a.) e as unidades dos sistemas cgs e SI.                                                                                              | 11  |
| <b>Tabela 1.3</b> - Relação entre polarizabilidades e susceptibilidades de ordem $n$ e os efeitos ópticos e as aplicações de alguns destes efeitos ópticos.                                                 | 13  |
| <b>Tabela 2.1</b> - Condições e rendimentos das reacções de síntese do composto <b>9</b> por reacção de Knoevenagel a partir do ácido 2,4-dinitrofenilacético ( <b>13</b> ).                                | 54  |
| <b>Tabela 2.2</b> - Dados cristalográficos e de refinamento da estrutura do composto <b>9</b> (os dados referem-se à unidade assimétrica constituída por seis moléculas de composto).                       | 58  |
| <b>Tabela 2.3</b> - Alguns comprimentos de ligação (Å) para as diferentes moléculas da unidade assimétrica do composto <b>9</b> .                                                                           | 59  |
| <b>Tabela 2.4</b> - Alguns ângulos de ligação e de torsão (em °) para as diferentes moléculas da unidade assimétrica do composto <b>9</b> .                                                                 | 60  |
| <b>Tabela 2.5</b> - Dados cristalográficos e de refinamento da estrutura do composto <b>24</b> .                                                                                                            | 66  |
| <b>Tabela 2.6</b> - Comprimentos de ligação (Å), ângulos de ligação (°) e ângulos de torsão (°) para o composto <b>24</b> .                                                                                 | 67  |
| <b>Tabela 2.7</b> - Dados cristalográficos e de refinamento da estrutura do composto <b>30</b> .                                                                                                            | 70  |
| <b>Tabela 2.8</b> - Comprimentos de ligação (Å), ângulos de ligação (°) e ângulos de torsão (°) para o composto <b>30</b> .                                                                                 | 71  |
| <b>Tabela 3.1</b> - Compostos de $\eta^5$ -monociclopentadienilo de ferro(II) sintetizados.                                                                                                                 | 88  |
| <b>Tabela 3.2</b> - Números de onda das bandas de elongação dos grupos carbonilo nos compostos de fórmula geral $[\text{FeCp}(\text{CO})(\text{L})(4\text{-NCR})][\text{BF}_4]$ e nos compostos de partida. | 91  |
| <b>Tabela 3.3</b> - Frequência das bandas de vibração de elongação da ligação $\text{N}\equiv\text{C}$ para os compostos $[\text{FeCp}(\text{L})(\text{L}')(4\text{-NCR})]^+$ sintetizados.                 | 95  |
| <b>Tabela 3.4</b> - Desvio químico dos prótons do anel ciclopentadienilo nos compostos $[\text{FeCp}(\text{L})(\text{L}')(4\text{-NCR})]^+$ .                                                               | 98  |
| <b>Tabela 3.5</b> - Desvios químicos dos prótons dos nitrilos não coordenados.                                                                                                                              | 101 |
| <b>Tabela 3.6</b> - Desvios químicos dos prótons dos nitrilos coordenados nos compostos $[\text{FeCp}(\text{L})(\text{L}')(4\text{-NCR})]^+$ .                                                              | 102 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabela 3.7</b> - Desvios químicos dos átomos de carbono-13 dos ligandos ciclopentadienilo e carbonilo.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 104 |
| <b>Tabela 3.8</b> - Desvios químicos dos átomos de carbono dos nitrilos nos compostos $[\text{FeCp}(\text{L})(\text{L}')(4\text{-NCR})]^+$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 108 |
| <b>Tabela 3.9</b> - Desvios químicos dos átomos de carbono dos nitrilos livres.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 109 |
| <b>Tabela 3.10</b> - Desvios químicos dos átomos de fósforo-31 nos compostos $[\text{FeCp}(\text{L})(\text{L}')(4\text{-NCR})]^+$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 111 |
| <b>Tabela 3.11</b> - Comprimento de onda e coeficientes de absorção molar das bandas dos compostos derivados de $\eta^5$ -monociclopentadienilo de ferro(II) em $\text{CHCl}_3$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 114 |
| <b>Tabela 3.12</b> - Dados de UV-Vis para os nitrilos livres em $\text{CHCl}_3$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 114 |
| <b>Tabela 3.13</b> - Dados cristalográficos e de refinamento da estrutura dos compostos derivados do monociclopentadienilo de ferro(II) $\{\text{FeCp}(\text{CO})_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{BF}_4]\}$ ( <b>43</b> ), $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2][\text{BF}_4]\}$ ( <b>46</b> ), $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{BF}_4]\}$ ( <b>49</b> ), $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2][\text{BF}_4]\}$ ( <b>52</b> ), $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{BF}_4]\}$ ( <b>53</b> ) e $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2][\text{PF}_6]\}$ ( <b>55</b> ). | 118 |
| <b>Tabela 3.14</b> - Comprimentos de ligação (Å), ângulos de ligação ( $^\circ$ ) e ângulos de torção ( $^\circ$ ) para o composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{BF}_4]\}$ ( <b>43</b> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 120 |
| <b>Tabela 3.15</b> - Comprimentos de ligação (Å), ângulos de ligação ( $^\circ$ ) e ângulos de torção ( $^\circ$ ) do composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{BF}_4]\}$ ( <b>49</b> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 124 |
| <b>Tabela 3.16</b> - Comprimentos de ligação (Å), ângulos de ligação ( $^\circ$ ) e ângulos de torção ( $^\circ$ ) do composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2][\text{BF}_4]\}$ ( <b>46</b> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 127 |
| <b>Tabela 3.17</b> - Comprimentos de ligação (Å), ângulos de ligação ( $^\circ$ ) e ângulos de torção ( $^\circ$ ) do composto $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2][\text{BF}_4]\}$ ( <b>52</b> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 131 |
| <b>Tabela 3.18</b> - Comprimentos de ligação (Å), ângulos de ligação ( $^\circ$ ) e ângulos de torção ( $^\circ$ ) do composto $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{BF}_4]\}$ ( <b>53</b> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 134 |
| <b>Tabela 3.19</b> - Comprimentos de ligação (Å), ângulos de ligação ( $^\circ$ ) e ângulos de torção ( $^\circ$ ) do composto $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2][\text{PF}_6]\}$ ( <b>55</b> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 138 |
| <b>Tabela 4.1</b> - Compostos $\eta^5$ -indenilo de ferro(II) sintetizados.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 158 |
| <b>Tabela 4.2</b> - Frequência das bandas de elongação dos grupos carbonilo nos compostos de fórmula geral $[\text{FeInd}(\text{CO})(\text{L})(4\text{-NCR})][\text{BF}_4]$ e do respectivo composto de partida.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 160 |
| <b>Tabela 4.3</b> - Frequência das bandas de vibração de elongação da ligação $\text{N}\equiv\text{C}$ para os compostos $[\text{FeInd}(\text{L})(\text{L}')(4\text{-NCR})]^+$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 162 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabela 4.4</b> - Desvios químicos dos prótons do anel do indenilo nos compostos de fórmula geral $[\text{FeInd}(\text{CO})(\text{L}')(\text{4-NCR})][\text{BF}_4]$ .                                                                                                                                                                                                  | 164 |
| <b>Tabela 4.5</b> - Desvios químicos dos prótons dos nitrilos livres e coordenados nos derivados do indenilo de ferro(II).                                                                                                                                                                                                                                               | 167 |
| <b>Tabela 4.6</b> - Desvios químicos dos átomos de carbono do anel do indenilo e do ligando CO dos compostos $[\text{FeInd}(\text{CO})(\text{L}')(\text{4-NCR})][\text{BF}_4]$ .                                                                                                                                                                                         | 169 |
| <b>Tabela 4.7</b> - Desvios químicos dos átomos de carbono dos nitrilos coordenados nos compostos $[\text{FeInd}(\text{CO})(\text{L}')(\text{4-NCR})][\text{BF}_4]$ .                                                                                                                                                                                                    | 172 |
| <b>Tabela 4.8</b> - Desvios químicos dos átomos de fósforo dos derivados $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](\text{4-NCR})\}[\text{BF}_4]$ .                                                                                                                                                                                                   | 174 |
| <b>Tabela 4.9</b> - Comprimentos de onda e coeficientes de absorção molar das bandas referentes aos compostos derivados de indenilo de ferro(II), em clorofórmio.                                                                                                                                                                                                        | 175 |
| <b>Tabela 4.10</b> - Dados cristalográficos e de refinamento da estrutura dos compostos $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](\text{4-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$ ( <b>70</b> ) e $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3][\text{4-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$ ( <b>71</b> ). | 177 |
| <b>Tabela 4.11</b> - Comprimentos de ligação (Å), ângulos de ligação (°) e ângulos de torsão (°) do composto $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](\text{4-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$ ( <b>70</b> ).                                                                                                                           | 179 |
| <b>Tabela 4.12</b> - Comprimentos de ligação (Å), ângulos de ligação (°) e ângulos de torsão (°) do composto $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3][\text{4-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$ ( <b>71</b> ).                                                                                                               | 185 |
| <b>Tabela 5.1</b> - Frequência de vibração de elongação dos grupos nitrilo nos compostos derivados de $[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(\text{L})(\text{L}')]$ .                                                                                                                                                                                                                | 207 |
| <b>Tabela 5.2</b> - Desvio químico do ligando hidreto coordenado ao átomo de ferro(II) e diferença da banda de vibração da ligação NC, no IV.                                                                                                                                                                                                                            | 212 |
| <b>Tabela 5.3</b> - Desvio químico dos prótons dos nitrilos coordenados nos compostos $[\text{FeH}_i(\text{DPPE})_2(\text{4-NCR})_{ii}][\text{PF}_6]_{ii}$ ( $i+ii=2$ ).                                                                                                                                                                                                 | 214 |
| <b>Tabela 5.4</b> - Desvio químico dos prótons dos nitrilos livres (em diclorometano- $d_2$ ).                                                                                                                                                                                                                                                                           | 215 |
| <b>Tabela 5.5</b> - Desvios químicos dos átomos de carbono dos nitrilos nos compostos $[\text{FeH}_i(\text{DPPE})_2(\text{4-NCR})_{ii}][\text{PF}_6]_{ii}$ ( $i+ii=2$ ).                                                                                                                                                                                                 | 220 |
| <b>Tabela 5.6</b> - Desvios químicos dos átomos de carbono nos nitrilos livres.                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 221 |
| <b>Tabela 5.7</b> - Desvios químicos dos átomos de fósforo dos derivados $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(\text{4-NCR})][\text{PF}_6]$ e $[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(\text{4-NCR})_2][\text{PF}_6]_2$ .                                                                                                                                                                        | 222 |
| <b>Tabela 5.8</b> - Dados de UV-Vis para os compostos de fórmula geral $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(\text{NCR})](\text{PF}_6)$ e do composto $\{\text{Fe}(\text{DPPE})_2[\text{4-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{PF}_6]_2$ ( <b>84</b> ), em clorofórmio.                                                                                                | 225 |

|                                                                                                                                                                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabela 5.9</b> - Dados de UV-Vis para os nitrilos livres, em clorofórmio.                                                                                                                                             | 225 |
| <b>Tabela 5.10</b> - Dados de UV-Vis do composto <b>76</b> em diferentes solventes.                                                                                                                                      | 228 |
| <b>Tabela 5.11</b> - Dados cristalográficos e de refinamento da estrutura do composto $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)][\text{PF}_6]$ ( <b>76</b> ).                                     | 230 |
| <b>Tabela 5.12</b> - Comprimentos de ligação (Å), ângulos de ligação (°) e ângulos de torção (°) do composto $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)][\text{PF}_6]$ ( <b>76</b> )               | 232 |
| <b>Tabela 5.13</b> - Valores experimentais de $\beta$ , medidos por HRS, dos compostos $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCR})][\text{PF}_6]$ e dos nitrilos livres (em clorofórmio e $\lambda_{\text{exp}}=1064$ nm). | 235 |
| <b>Tabela 6.1</b> - Reagentes e condições das reacções de Knoevenagel realizadas para a síntese do composto <b>9</b> .                                                                                                   | 257 |

# *Capítulo 1*

---

## *Introdução*



## 1.1 - Introdução

Quando em 1875, J. Kerr publicou as suas observações relativas à variação provocada no índice de refração do  $\text{CS}_2$  por um campo eléctrico quadrático (hoje denominado efeito Kerr), dava origem a um novo campo da óptica: a óptica não linear (NLO).<sup>1,2</sup> Estes resultados foram seguidos de observações similares, em 1883, produzidas por um campo magnético linear no quartzo, o qual foi denominado efeito linear electro-óptico e posteriormente conhecido por efeito de Pockels.<sup>1,2</sup>

No entanto, a observação dos fenómenos ópticos não lineares esteve limitada até à descoberta do laser por Schawlow e Townes, em 1958,<sup>3</sup> e da construção do primeiro aparelho, por Maiman em 1960,<sup>4</sup> usando um cristal de rubi. A luz emitida pelo laser tem uma elevada energia, colimação e coerência e pode ser altamente monocromatizada.<sup>5</sup>

No ano seguinte, P. A. Franken *et al.*,<sup>6</sup> observou a geração de segundas harmónicas (SHG) num cristal de quartzo, que duplicou a frequência da radiação incidente, e durante a década de 60 assistiu-se ao desenvolvimento exponencial desta área, devido especialmente aos trabalhos de N. Bloembergen (prémio Nobel em 1981) e colaboradores,<sup>7,8,9,10</sup> que exploraram toda a gama de respostas de NLO em diversos materiais, e de J. A. Giordmaine<sup>11,12,13,14</sup> e A. D. Buckingham<sup>15,16,17,18</sup> que estudaram o fenómeno de NLO em átomos e moléculas. Ainda na década de 60, Kurtz e Perry<sup>19</sup> introduziram um método de determinação quantitativa da SHG em amostras de pó, permitindo o estudo generalizado deste efeito.

Muitos dos esforços iniciais dedicados ao desenvolvimento de materiais para NLO foram investidos em materiais inorgânicos, a maior parte cristalinos.<sup>2,5</sup> A SHG foi observada pela primeira vez em quartzo cristalino e já estão disponíveis vários materiais cristalinos inorgânicos (nomeadamente, cristais de  $\text{LiNbO}_3$  e  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP)) para conversão de frequências nas regiões do UV próximo, visível e infravermelho,<sup>20,21,22,23</sup> e ref. <sup>neles citadas</sup> regiões onde são transparentes. O efeito electro-óptico destes sistemas é devido ao movimento nuclear e, por isso, mostram uma resposta relativamente lenta, que torna a SHG e a Geração de Terceiras Harmónicas (THG) relativamente fracas nestes materiais. Como alternativa, estudaram-se materiais semicondutores,<sup>22</sup> e ref. <sup>al citada</sup> cujos efeitos de NLO foram relacionados com excitações em ressonância e aumento da população dos transportadores de carga, cujos períodos de vida e difusão são os factores que limitam a velocidade dos processos de NLO.

No caso dos materiais orgânicos (cristais, polímeros ou sistemas hospedeiro-hóspede), observou-se que os efeitos de NLO resultam da elevada polarizabilidade electrónica do seu sistema  $\pi$ , com grupos electrodoadores e electroaceitadores ligados



aos anéis aromáticos,<sup>5,21</sup> pelo que estes fenómenos são muito mais rápidos que nos materiais inorgânicos. Embora apresentem habitualmente a desvantagem da menor transparência óptica, as moléculas orgânicas com sistemas conjugados têm uma eficiência em óptica não linear superior às dos materiais inorgânicos não só por possuírem uma resposta muito mais rápida em processos de excitação óptica não-ressonante, mas também pela diversidade estrutural e flexibilidade arquitectónica, e pelo baixo custo, baixo índice de refração e fácil inclusão em sistemas poliméricos.<sup>2,21,22,23</sup>

Os compostos organometálicos podem também apresentar respostas fortes e rápidas, bem como uma grande flexibilidade ao nível do seu design. A variação do metal, do seu estado de oxidação, a alteração dos ligandos coordenados e a geometria dos compostos podem constituir opções para um ajuste contínuo das propriedades electrónicas e estruturais dos compostos organometálicos.<sup>5,21</sup>

A importância da substituição dos dispositivos electrónicos por dispositivos fotónicos decorre das inúmeras vantagens destes últimos sobre os primeiros, nomeadamente a eficiência, com menores interferências e menor perda de sinal, largura de banda, aumento de velocidade de transmissão de sinal e elevada densidade de informação. Como desvantagens refira-se as maiores exigências energéticas e a limitação do tamanho dos dispositivos, relacionada com o comprimento de onda da radiação.<sup>21,23</sup>

As vantagens referidas, aliadas às sempre crescentes necessidades tecnológicas, quer no processamento, transmissão ou armazenamento de informação, quer em quantidade, velocidade, interferência e largura de banda, aumentaram o interesse e o consequente investimento na óptica não linear, conduzindo à pesquisa e desenvolvimento de materiais com propriedades ópticas não lineares, nomeadamente comutadores e amplificadores ópticos, guias de onda, geradores de frequências, moduladores electro-ópticos, etc. Novos materiais têm surgido com aplicação em electro-óptica, guias de onda, materiais para infravermelho, lasers de emissão vertical, cristais foto-refractivos, etc.<sup>24</sup>

Para além das propriedades de NLO, os materiais a serem usados em aplicações tecnológicas no campo da NLO devem possuir importantes propriedades tecnológicas, nomeadamente estabilidade térmica, química e fotoquímica.<sup>20</sup>

Até agora, nenhum tipo de compostos ou materiais revelou propriedades ideais. A importância tecnológica dos materiais opticamente não lineares continua a impulsionar o design e a síntese de novos materiais, constituindo um enorme e abrangente desafio para a investigação. Esta continua a ser efectuada numa enorme variedade de materiais, constituídos por compostos inorgânicos ou orgânicos, geralmente cristalinos, por polímeros, cristais líquidos, semicondutores e compostos de coordenação e

organometálicos, e por um enorme e variado número de profissionais, desde químicos, físicos, cristalógrafos, engenheiros electrotécnicos e engenheiros de materiais, etc.<sup>25</sup>

## 1.2 - O fenómeno da óptica não linear (NLO)

A Óptica Não Linear (NLO) é a área da óptica que estuda as interacções dos campos electromagnéticos intensos da luz (como os que ocorrem em feixes de laser) com a matéria, para produzir novos campos alterados em fase, frequência, amplitude ou outra característica da propagação dos campos incidentes.<sup>2,22</sup>

Quando um feixe de luz incide sobre um material vai provocar uma distorção espontânea na distribuição electrónica dos seus átomos e moléculas, originando uma polarização induzida. Num sistema linear, a totalidade da oscilação da carga é proporcional à magnitude instantânea do campo eléctrico e a carga oscila com a mesma frequência que a da luz incidente. Apenas os electrões são eficientemente polarizados na medida em que são partículas de massa pequena. A polarização macroscópica dos materiais, ou momento dipolar por unidade de volume, pode ser definida em função do campo eléctrico aplicado e da susceptibilidade óptica do meio ( $\chi$ ). As cargas oscilantes emitem luz à mesma frequência, ou a energia é transferida por processos não radiantes, que resultam no aquecimento do material, ou outros processos de transferência de energia.<sup>2</sup>

Quando a intensidade do campo eléctrico aplicado é pequena, o deslocamento da carga da posição de equilíbrio – polarização ( $P$ ) – ao longo de um eixo arbitrário  $i$  é proporcional ao campo eléctrico aplicado ( $E$ ) e é dado pela equação<sup>2,22,26</sup>

$$\text{Polarização linear:} \quad P_i = P_0 + \chi_{ij}^{(1)} E_j \quad (\text{Equação 1.1})^{(1)}$$

em que o tensor susceptibilidade óptica ( $\chi^{(1)}$ ) é designado por susceptibilidade linear de primeira ordem e  $ij$  são as coordenadas macroscópicas do material. Como as variáveis polarização  $P$  e campo eléctrico  $E$  dependem da frequência da radiação, a polarização vem dada por

(1) - As equações apresentadas são as utilizadas no sistema de unidades cgs ou Gaussiano.

$$P_i(\omega) = P_0 + \sum_j \chi_{ij}^{(1)}(\omega) E_j(\omega) \quad (\text{Equação 1.2})$$

Quando este campo eléctrico está associado a uma onda electromagnética de frequência  $\omega$ , a polarizabilidade linear está na origem do índice de refração do material.<sup>27,28</sup>

A própria polarização induzida no meio gera um campo eléctrico interno que modifica o campo eléctrico aplicado e a subsequente polarização, originando a polarização não linear. Quando submetido a radiação suficientemente intensa (por exemplo, radiação de um *laser*), a polarização deixa de ser proporcional ao campo aplicado, isto é, deixa de ser uma função linear do campo eléctrico aplicado, e as equações anteriores devem ser generalizadas de acordo com a **Equação 1.3**.<sup>2,7,8,10,22,26</sup>

$$\text{Polarização não linear: } P = P_0 + \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (\text{Equação 1.3})$$

em que  $P_0$  – momento dipolar estático,  $\chi^{(1)}$  – susceptibilidade linear,  $\chi^{(n)}$  – susceptibilidade não lineares de segunda ordem ( $n=2$ ) e de terceira ordem ( $n=3$ ), e  $i, j, k, l$  são as coordenadas macroscópicas do material.

Como as variáveis são dependentes da frequência, esta equação pode ser apresentada como na equação seguinte (**Equação 1.4**)

$$\begin{aligned} P_i(-\omega) = & P_0 + \sum_j \chi_{ij}^{(1)}(-\omega; \omega) E_j(\omega) + \sum_{j \leq k} \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \\ & + \sum_{j \leq k \leq l} \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3) + \dots \end{aligned} \quad (\text{Equação 1.4})$$

Por convenção, à frequência da radiação emitida pelo meio atribui-se um sinal negativo, enquanto as frequências da radiação absorvida são positivas. Para cada termo da susceptibilidade, as somas das diferentes frequências deve ser zero pelo que, para as susceptibilidades  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$ , ter-se-á  $\omega = \omega_1 + \omega_2$  e  $\omega = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ , respectivamente. Mas, devido às diferentes combinações possíveis dos campos aplicados, as frequências de entrada podem ter um sinal positivo ou negativo, originando diferentes efeitos ópticos não lineares.

A nível microscópico ou molecular, a polarizabilidade traduz a maior ou menor facilidade de distorção da nuvem electrónica de um átomo ou molécula sob a acção de um campo eléctrico. A acção deste campo vai sobrepor-se às forças das ligações moleculares, provocando uma alteração da posição de equilíbrio dos electrões, polarizando as moléculas que, por sua vez, actuam como dipolos oscilantes propagando a radiação electromagnética, a qual pode ser detectada fora do meio.<sup>29</sup> Num meio não linear, a polarização induzida é uma função não linear do campo aplicado. A polarização das moléculas ocorre mais facilmente na direcção de um substituinte electrodeiciente (aceitador, A) a partir de um substituinte electronicamente rico (doador, D).<sup>26,29</sup>

Considerando que os materiais são geralmente não condutores e não magnéticos, a polarização microscópica induzida ao longo de um eixo  $i$  pode ser traduzida pelo momento dipolar eléctrico,<sup>22</sup>  $\mu_i$ , dado pela equação<sup>30</sup>

$$\mu_i = \mu_i^0 + \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \gamma_{ijkl}E_jE_kE_l + \dots \quad (\text{Equação 1.5})$$

em que  $\mu_i^0$  é o momento dipolar permanente,  $\alpha_{ij}$  é a polarizabilidade linear,  $\beta_{ijk}$  é a primeira hiperpolarizabilidade (também designada por hiperpolarizabilidade quadrática ou polarizabilidade de segunda ordem) e  $\gamma_{ijkl}$  é a segunda hiperpolarizabilidade (também designada por hiperpolarizabilidade cúbica ou polarizabilidade de terceira ordem) e  $i, j, k$  e  $l$  são as coordenadas do sistema molecular.

Considerações de simetria mostram que a primeira hiperpolarizabilidade  $\beta$  e a susceptibilidade óptica não linear de segunda ordem  $\chi^{(2)}$  apresentam valores nulos para os respectivos tensores em meios centrossimétricos. A nível molecular, em moléculas que não apresentem um centro de simetria, observa-se um valor de  $\beta \neq 0$ . No entanto, um material constituído por estas moléculas, pode apresentar valores de  $\chi^{(2)} = 0$  se as moléculas se apresentarem orientadas de forma a tornar nulo o momento dipolar total, isto é, para que se observe susceptibilidade óptica não linear de segunda ordem num material tem que ocorrer também a orientação das moléculas que o constituem de uma forma não centrossimétrica. Assim, o design de moléculas com elevados valores de primeira hiperpolarizabilidade  $\beta$  é o primeiro passo mas o controlo do arranjo molecular no material assume igual importância.<sup>2,22,29</sup>

No caso dos termos de ordem ímpar ( $\alpha_{ij}$  e  $\chi^{(1)}$ ,  $\gamma_{ijkl}$  e  $\chi^{(3)}$ , ...) os tensores nunca se anulam e todas as moléculas e materiais apresentam respostas ópticas diferentes de zero.<sup>2,22,29</sup> Efeitos ópticos de ordens superiores são difíceis de observar.<sup>2</sup>

### 1.2.1 - Relação entre hiperpolarizabilidades microscópicas e susceptibilidades macroscópicas

Para materiais em que as moléculas mantêm a sua estrutura e propriedades após condensação (materiais moleculares), é mais útil descrever as susceptibilidades macroscópicas utilizando as hiperpolarizabilidades das moléculas individuais.<sup>22</sup>

Os componentes do tensor  $\chi^{(n)}$  estão relacionados com a polarizabilidade molecular  $\alpha_{IJ}$  e com as hiperpolarizabilidades  $\beta_{IJK}$  e  $\gamma_{IJKL}$  pelas seguintes equações<sup>2,26</sup>

$$\chi_{ij}^{(1)} = NF_i(\omega) \sum_{IJ} \left( \sum_{s=1}^n \cos \theta_{ii}^{(s)} \cos \theta_{jj}^{(s)} \right) \alpha_{IJ} \quad (\text{Equação 1.6})$$

$$\chi_{ijk}^{(2)} = NF_i(\omega_3) F_j(\omega_1) F_k(\omega_2) \sum_{IJK} \left( \sum_{s=1}^n \cos \theta_{ii}^{(s)} \cos \theta_{jj}^{(s)} \cos \theta_{kk}^{(s)} \right) \beta_{IJK} \quad (\text{Equação 1.7})$$

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = NF_i(\omega_4) F_j(\omega_1) F_k(\omega_2) F_l(\omega_3) \sum_{IJKL} \left( \sum_{s=1}^n \cos \theta_{ii}^{(s)} \cos \theta_{jj}^{(s)} \cos \theta_{kk}^{(s)} \cos \theta_{ll}^{(s)} \right) \gamma_{IJKL} \quad (\text{Equação 1.8})$$

onde  $N$  é o número de moléculas por unidade de volume,  $F(\omega_n)$  é o factor de correcção do campo local ( $F$ ) à frequência  $\omega_n$ , a qual determina o valor do campo eléctrico no local da molécula (em letras minúsculas as coordenadas do laboratório e em maiúsculas as das moléculas).

### 1.2.2 - Sistemas de unidades dos parâmetros de NLO

Os dois sistemas de unidades mais comuns utilizados na descrição das propriedades de NLO são o Sistema Internacional (SI) e o Sistema Gaussiano ou cgs.<sup>21,22</sup> A maior fonte de confusão advém do facto de não só as unidades variarem entre estes dois sistemas mas também as dimensões das propriedades. Assim, é importante a conversão das unidades entre os dois sistemas mas deve-se ter em atenção a utilização das dimensões apropriadas.<sup>21,22</sup>

As equações usadas anteriormente baseiam-se no sistema cgs. No sistema SI, a **Equação 1.3** vem escrita com a inclusão do factor  $\varepsilon_0$  (constante de permissividade no vazio) (**Equação 1.9**)

$$P = \varepsilon_0(\chi_{ij}^{(1)}E_j + \chi_{ijk}^{(2)}E_jE_k + \chi_{ijkl}^{(3)}E_jE_kE_l + \dots). \quad (\text{Equação 1.9})$$

No caso da polarização macroscópica  $P$  e do campo eléctrico  $E$ , ambos possuem dimensões semelhantes e as unidades são  $\text{statV.cm}^{-1}$  ou  $(\text{erg.cm}^{-3})^{1/2}$  (**Tabela 1.1**). No caso das susceptibilidades ópticas, as unidades mais utilizadas no sistema Gaussiano são, para  $\chi^{(j)}$ ,  $(\text{cm}^j/\text{statV}^j)$ , usando-se geralmente a abreviatura “esu” (unidades electrostáticas). No SI, as unidades são  $(\text{m}^j/\text{V}^j)$ . Os factores de conversão estão indicados na **Tabela 1.1**.

No caso das polarizabilidades moleculares, o sistema SI usa a mesma equação que o sistema cgs (**Equação 1.5**) ou inclui também o factor  $\varepsilon_0$  e é escrita como na **Equação 1.10**

$$\mu_i = \varepsilon_0(\alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \gamma_{ijkl}E_jE_kE_l + \dots) \quad (\text{Equação 1.10})$$

Nos estudos teóricos, encontra-se ainda um sistema de unidades que utiliza a unidade atómica (u.a.). Na **Tabela 1.2** estão indicados os factores de conversão para os sistemas cgs e SI.<sup>21,22,28</sup>

**Tabela 1.1 - Unidades e factores de conversão em NLO entre os sistemas cgs e SI<sup>21,22,28</sup>**

| Parâmetro                                                            | Símbolo      | Sistema de unidades                                                      |                                                                    | Factor de Conversão                                                                                                                         |
|----------------------------------------------------------------------|--------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                      |              | cgs                                                                      | SI                                                                 |                                                                                                                                             |
| Campo eléctrico                                                      | $E$          | $\text{statV.cm}^{-1} = (\text{erg.cm}^{-3})^{1/2}$                      | $\text{V.m}^{-1}$                                                  | $E_{\text{SI}} = 3 \times 10^4 E_{\text{cgs}}$                                                                                              |
| Polarização                                                          | $P$          | $\text{statV.cm}^{-1} = (\text{erg.cm}^{-3})^{1/2}$                      | $\text{C.m}^{-2}$                                                  | $P_{\text{SI}} = (1/3) \times 10^{-11} P_{\text{cgs}}$                                                                                      |
| Susceptibilidade linear                                              | $\chi^{(1)}$ | adimensional                                                             | adimensional                                                       | $\chi_{\text{SI}}^{(1)} = 4\pi\chi_{\text{cgs}}^{(1)}$ b)                                                                                   |
| Susceptibilidade de segunda ordem                                    | $\chi^{(2)}$ | $\text{statV}^{-1}.\text{cm} = (\text{erg.cm}^{-3})^{-1/2} = \text{esu}$ | $\text{V}^{-1}.\text{m}$                                           | $\chi_{\text{SI}}^{(2)} = (4\pi/3) \times 10^{-4} \chi_{\text{cgs}}^{(2)}$ b)                                                               |
| Susceptibilidade de terceira ordem                                   | $\chi^{(3)}$ | $\text{statV}^{-2}.\text{cm}^2 = (\text{erg.cm}^{-3})^{-1} = \text{esu}$ | $\text{V}^{-2}.\text{m}^2$                                         | $\chi_{\text{SI}}^{(3)} = (4\pi/9) \times 10^{-8} \chi_{\text{cgs}}^{(3)}$ b)                                                               |
| <b>Na Equação 1.5 Na Equação 1.10 Na Equação 1.5 Na Equação 1.10</b> |              |                                                                          |                                                                    |                                                                                                                                             |
| Momento dipolar                                                      | $\mu$        | $\text{statC.cm} = \text{statV.cm}^2 = \text{esu}^a)$                    | $\text{C.m}$                                                       | $\mu_{\text{SI}} = 1/3 \times 10^{-11} \mu_{\text{cgs}}$                                                                                    |
| Polarizabilidade linear                                              | $\alpha$     | $\text{cm}^3$                                                            | $\text{C.m}^2.\text{V}^{-1} = \text{C}^2.\text{m}^2.\text{J}^{-1}$ | $\alpha_{\text{SI}} = (1/9) \times 10^{-15} \alpha_{\text{cgs}}$ e) $\alpha_{\text{SI}} = 4\pi \times 10^{-6} \alpha_{\text{cgs}}$ d)       |
| Primeira hiperpolarizabilidade                                       | $\beta$      | $\text{statV}^{-1}.\text{cm}^4 = \text{esu}$                             | $\text{m}^4.\text{V}^{-1}$                                         | $\beta_{\text{SI}} = (1/27) \times 10^{-19} \beta_{\text{cgs}}$ e) $\beta_{\text{SI}} = (4\pi/3) \times 10^{-10} \beta_{\text{cgs}}$ d)     |
| Segunda hiperpolarizabilidade                                        | $\gamma$     | $\text{statV}^{-2}.\text{cm}^5 = \text{esu}$                             | $\text{m}^5.\text{V}^{-2}$                                         | $\gamma_{\text{SI}} = (1/81) \times 10^{-23} \gamma_{\text{cgs}}$ e) $\gamma_{\text{SI}} = (4\pi/9) \times 10^{-14} \gamma_{\text{cgs}}$ d) |

a) O momento dipolar é normalmente indicado pela unidade Debye, D;  $1 \text{ D} = 10^{-18} \text{ esu} = 10^{-18} \text{ statC.cm}$ .

b) Fórmula geral:  $\chi_{\text{SI}}^{(2)} = (4\pi/3^{1/2}) \times 10^{-4(l-1)} \chi_{\text{cgs}}^{(l)}$

c) Fórmula geral: Polarizabilidade de ordem  $J_{\text{SI}} = (1/3^{J+1}) \times 10^{-(4J+11)} J_{\text{cgs}}$  (Equação 1.5).

d) Fórmula geral: Polarizabilidade de ordem  $J_{\text{SI}} = (4\pi/3^{J+1}) \times 10^{-(4J+2)} J_{\text{cgs}}$  (Equação 1.10)

**Tabela 1.2** - Factores de conversão de uma unidade atómica (1 u.a.) e as unidades dos sistemas cgs e SI.<sup>22</sup>

| Parâmetro                      | Símbolo  | Factor de Conversão de 1 u.a. |                                                                           |
|--------------------------------|----------|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
|                                |          | cgs                           | SI <sup>a)</sup>                                                          |
| Campo eléctrico                | $E$      | $1,71514 \times 10^7$ esu     | $5,14192 \times 10^{11}$ V.m <sup>-1</sup>                                |
| Momento dipolar                | $\mu$    | 2,54174 D                     | $8,47831 \times 10^{-30}$ C.m                                             |
|                                |          | $2,54174 \times 10^{-18}$ esu |                                                                           |
| Polarizabilidade linear        | $\alpha$ | $1,48176 \times 10^{-25}$ esu | $1,64867 \times 10^{-41}$ C <sup>2</sup> .m <sup>2</sup> .J <sup>-1</sup> |
| Primeira hiperpolarizabilidade | $\beta$  | $8,63993 \times 10^{-33}$ esu | $3,20662 \times 10^{-52}$ C <sup>3</sup> .m <sup>3</sup> .J <sup>-2</sup> |
| Segunda hiperpolarizabilidade  | $\gamma$ | $5,03717 \times 10^{-40}$ esu | $6,23597 \times 10^{-65}$ C <sup>4</sup> .m <sup>4</sup> .J <sup>-3</sup> |

a) Na Equação 1.5.

### 1.3 - Efeitos ópticos não lineares e técnicas utilizadas na sua determinação

#### 1.3.1 - Efeitos ópticos não lineares

Os efeitos ópticos podem classificar-se em efeitos ópticos não lineares de segunda ordem e de terceira ordem e efeitos ópticos lineares de primeira ordem.<sup>23</sup> Um meio para exibir susceptibilidade não linear de segunda ordem deve ser não-centrossimétrico, isto é, não deve possuir centrossimetria.<sup>2,22</sup> Todos os meios e moléculas exibem resposta de terceira ordem, isto é, todas as formas de matéria exibem o fenómeno de óptica não linear.

Os fenómenos ópticos podem ainda ser agrupados em três classes: geração de harmónicas, efeitos electro-ópticos e mistura paramétrica de frequências.<sup>28</sup>

Na geração de harmónicas, o efeito observado é o de uma frequência que é múltipla ( $2\omega$ ,  $3\omega$ , ...) da frequência da radiação incidente ( $\omega$ ).<sup>22,28</sup> Nos efeitos electro-ópticos, observa-se uma alteração das propriedades ópticas do meio, nomeadamente alterações no índice de refração (e/ou coeficiente de absorção) quando é aplicado um campo eléctrico oscilante de frequência  $\omega$  e um campo eléctrico estático de corrente contínua (DC) ou de corrente alterna (AC) de baixa frequência.<sup>22,28</sup> Na mistura paramétrica



de frequências, a radiação observada resulta da soma ou diferença das frequências dos feixes de radiação incidente; neste contexto, a geração de harmónicas é um caso particular deste efeito em que ocorre a soma de frequências idênticas.

Na área da química, muita da investigação na área da óptica não linear tem sido devotada ao estabelecimento de relações estrutura-propriedade, tentando melhorar a estrutura molecular com vista a um aumento da resposta de NLO no material, uma vez que os fenómenos ópticos não lineares têm inúmeras potencialidades ao nível de aplicações tecnológicas, numa época em que os fótons estão a substituir os electrões.<sup>23</sup> A variedade de fenómenos permite uma diversidade de aplicações.

Os efeitos ópticos com maior interesse e aplicação estão associados às susceptibilidades ópticas não lineares de segunda ( $\chi^{(2)}$ ) e de terceira ordens ( $\chi^{(3)}$ ), dependendo da frequência da radiação incidente, da mistura de frequências, da conjugação de fases e da proximidade das ressonâncias electrónicas ou vibracionais das moléculas. Os efeitos ópticos exigem uma resposta rápida do material à oscilação rápida do campo eléctrico incidente pelo que resultam essencialmente da polarização da nuvem electrónica, isto é, são dependentes dos valores de  $\beta$  e  $\gamma$ .

Na **Tabela 1.3** são apresentados alguns efeitos ópticos e sua aplicação e a relação com as polarizabilidades ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) e susceptibilidades de ordem  $n$  ( $\chi^{(n)}$ ).<sup>23,27,28,29,31</sup>

### **1.3.2 - Técnicas usadas na determinação dos efeitos ópticos não lineares de segunda ordem**

Os compostos sintetizados neste trabalho apresentam uma estrutura adequada para potenciais aplicações em óptica não linear relacionadas com a duplicação de frequências. Estes compostos foram sujeitos (ou irão ser) à determinação de efeitos não lineares de segunda ordem, pela utilização das técnicas de Kurtz e Perry para amostras de pó e/ou de Dispersão de Hiper-Rayleigh. Assim, a descrição das técnicas, efeitos, materiais e requisitos será feita apenas para os principais efeitos ópticos não lineares de segunda ordem.

A determinação das propriedades ópticas não lineares dos materiais tem sido efectuada por uma enorme variedade de técnicas experimentais. Neste capítulo são descritas sucintamente apenas as mais utilizadas.

**Tabela 1.3** - Relação entre polarizabilidades e susceptibilidades de ordem  $n$  e os efeitos ópticos e as aplicações de alguns destes efeitos ópticos.<sup>23,27,28,29,31</sup>

| Polariza-<br>bilidade de<br>$n$ ordem | Susceptibilidade <sup>a)</sup>                          | Efeito                                                                                            | Aplicações                                                                                                       |
|---------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\alpha$                              | $re\chi^{(1)}(\omega;\omega)$                           | Reflexão, Refracção                                                                               | Filtros de interferência, guias de onda, fibras ópticas, foto-refractividade bi-refringente                      |
|                                       | $im\chi^{(1)}(\omega;\omega)$                           | Absorção, Fluorescência                                                                           | Filtros de cor                                                                                                   |
|                                       | $\chi^{(2)}(0;\omega,\omega)$                           | Rectificação óptica                                                                               | Pulsos eléctricos ultra-curtos                                                                                   |
| $\beta$                               | $\chi^{(2)}(-\omega;\omega,0)$                          | Efeito electro-óptico ou efeito de Pockels                                                        | Modulação ou comutação electro-óptica, determinação de $\chi^{(2)}$ , foto-refractividade electro-óptica         |
|                                       | $\chi^{(2)}(-2\omega;\omega,\omega)$                    | Duplicação de frequências                                                                         | Geração de segundas harmónicas                                                                                   |
|                                       | $\chi^{(2)}(\omega_a \pm \omega_b; \omega_a, \omega_b)$ | Mistura paramétrica de frequências                                                                | Amplificadores paramétricos, conversores de frequência, misturadores ópticos, espectroscopia (conversores de IV) |
|                                       | $\chi^{(3)}(0;0,0,0)$                                   | Saturação dieléctrica                                                                             | Alinhamento de dipolos (' <i>poling</i> ') <sup>2</sup>                                                          |
| $\gamma$                              | $\chi^{(3)}(-\omega;\omega,0,0)$                        | Efeito electro-óptico quadrático, efeito de Kerr de corrente contínua                             | Ecrãs de cristais líquidos, moduladores electro-ópticos, determinação de $\beta$ e/ou $\gamma$                   |
|                                       | $\chi^{(3)}(-\omega_0; \omega_a, \omega_b, -\omega_b)$  | Efeito electro-óptico de corrente alterna, Efeito de Kerr de corrente alterna, Dispersão de Raman | Portas ópticas de alta velocidade, conjugação de fase, processamento de imagem                                   |
|                                       | $im\chi^{(3)}(-\omega;\omega,\omega,-\omega)$           | Absorção de dois fotões                                                                           | Limitação óptica                                                                                                 |
|                                       | $im\chi^{(3)}(-\omega;\omega,\omega,-\omega)$           | Fluorescência de dois fotões                                                                      | -                                                                                                                |
|                                       | $\chi^{(3)}(-3\omega;\omega,\omega,\omega)$             | Triplicação de frequências                                                                        | Geração de terceiras harmónicas, conversores de UV longínquo                                                     |
|                                       | $\chi^{(3)}(-\omega;\omega,\omega,-\omega)$             | Mistura degenerada de quatro ondas, auto-focagem                                                  | Bistabilidade óptica, holografia em tempo real, transístores ópticos                                             |
|                                       | $re\chi^{(3)}(-\omega;\omega,-\omega,\omega)$           | Auto-focagem                                                                                      | Protecção de sensores ópticos                                                                                    |
|                                       | $\chi^{(3)}(-2\omega;\omega,\omega,0)$                  | Geração de segundas harmónicas por campo eléctrico induzido (EFISHG)                              | Determinação de $\beta$ e/ou $\gamma$                                                                            |
|                                       |                                                         |                                                                                                   |                                                                                                                  |

a)  $re$  – parte real;  $im$  – parte imaginária; entre parêntesis, as vírgulas indicam as frequências que se somam ou subtraem e antes do ponto e vírgula é indicado o resultado (Exemplo:  $(3\omega; \omega, \omega, \omega)$  significa  $(\omega + \omega + \omega \rightarrow 3\omega)$ ).

### 1.3.2.1 - Técnica de Kurtz e Perry para amostras de pó<sup>19</sup>

Nesta técnica, descrita por S. K. Kurtz e T. T. Perry em 1968,<sup>19</sup> uma amostra de sólido micro-cristalino ("pó"), geralmente com dimensões entre 50-150  $\mu\text{m}$ , é irradiada com um feixe de luz incidente do laser à frequência fundamental  $\omega$ , de diâmetro  $D$ . A radiação da segunda harmónica emergente ( $2\omega$ ) é colectada, filtrada, detectada e o resultado é definido pela área do sinal, medida num osciloscópio, sendo o seu valor comparado com o do sinal do padrão, geralmente ureia, quartzo ou di-hidrogenofosfato de amónio, obtendo-se a razão  $I_{2\omega}(\text{amostra})/I_{2\omega}(\text{padrão})$ , que nos permite determinar a susceptibilidade óptica não linear de segunda ordem ( $\chi^{(2)}$ ) do material sólido, conhecido o seu índice de refração.

Para aumentar a eficiência do sinal pode adicionar-se, ao sólido em pó, um fluido para conjugação de fases, reduzindo a dispersão do sinal e concentrando-o principalmente na direcção perpendicular à amostra.<sup>21,31</sup> Também, é necessário verificar a geometria da célula e o ângulo de incidência da radiação incidente de modo a que o percurso óptico seja superior ao comprimento médio das partículas ( $\bar{r} \ll l \ll D$  e  $l$  é o comprimento médio de coerência).

A intensidade do feixe de luz emitido, nesta técnica, está dependente de muitos factores pelo que os resultados assumem apenas um significado semi-quantitativo. A observação de um valor de SHG é uma boa indicação de um elevado valor de  $\beta$ , mas um valor nulo não elimina a possibilidade da molécula possuir uma primeira hiperpolarizabilidade ( $\beta$ ) elevada.

Um dos factores de que depende a magnitude da resposta é o tamanho das partículas do sólido utilizado, pelo que deve ter-se este factor em atenção na preparação das amostras. Os materiais podem ser classificados como conjugados em fase ou como não conjugados em fase.

No caso dos materiais sem conjugação de fase, a segunda harmónica aumenta linearmente com o aumento das partículas pequenas até um valor que corresponde ao comprimento de coerência médio (o comprimento de coerência para o processo de segunda harmónica está relacionado com o comprimento de onda fundamental e os índices de refração do material na frequência da radiação incidente ( $\omega$ ) e da segunda harmónica ( $2\omega$ ))<sup>21</sup>, seguido de um decréscimo inversamente proporcional ao tamanho das partículas, tendendo para zero para partículas maiores, o que pode ser entendido como resultando da diminuição do número de cristais no trajecto da radiação com o aumento do seu tamanho.

No caso dos materiais com conjugação de fase, há uma direcção de propagação ao longo da qual a intensidade da segunda harmónica cresce sem um limite, embora os resultados experimentais mostrem que para partículas grandes este valor tende para um valor constante.

Para além do tamanho das partículas, o empacotamento cristalino diferente (como por exemplo, por ter cristalizado a partir de solventes diferentes) pode provocar grandes diferenças nos coeficientes não lineares em materiais não centrossimétricos (uma vez que nos materiais centrossimétricos os componentes do tensor da hiperpolarizabilidade na célula unitária do cristal é igual a zero). A hiperpolarizabilidade da célula unitária é transformada na susceptibilidade macroscópica de segunda ordem cuja eficiência depende do comprimento de coerência e este depende do cristal.<sup>21</sup>

Também são factores a ter em consideração na intensidade da segunda harmónica o coeficiente de reflexão na interface ar-cristal (a qual pode ser diminuída pela introdução do líquido de conjugação de fases), a absorção e a dispersão da luz incidente e da segunda harmónica.<sup>21</sup>

Uma vez que os compostos que cristalizam num grupo espacial centrossimétrico não podem exibir a segunda harmónica e esta técnica tem a desvantagem de exigir materiais não centrossimétricos para exibir a geração de segundas harmónicas, a sua utilização em compostos organometálicos é reduzida, uma vez que a maioria destes cristaliza em grupos espaciais centrossimétricos.<sup>21</sup> No entanto, a possibilidade de analisar rapidamente um grande número de amostras e não necessitar de amostras com cristais únicos grandes, torna-a um método muito utilizado para caracterizar compostos organometálicos. Os materiais com melhores valores são posteriormente analisados por outras técnicas mais precisas.

Em 1992, M. Kiguchi e colaboradores<sup>32</sup> descreveram um método (Geração de Segundas Harmónicas por Onda Evanescente, SHGEW), que posteriormente desenvolveram,<sup>33,34</sup> em que a intensidade da segunda harmónica, em amostras de pó, deixa de depender da necessidade das partículas possuírem um tamanho médio inferior ao do comprimento de coerência, tornando os valores obtidos independentes do tamanho das partículas. Este método é aplicável em materiais com não conjugação de fase e em materiais que absorvam ao comprimento de onda da segunda harmónica, em cristais únicos, filmes e em líquidos e ainda em materiais cujo índice de refacção seja difícil de medir.<sup>35,36</sup>

### 1.3.2.2 - Técnica de Maker-fringe<sup>37</sup>

Esta técnica foi descrita por P. D. Maker *et al.*<sup>37</sup> e com ela pode obter-se informação detalhada dos componentes da susceptibilidade de segunda ordem  $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$  a partir da determinação da segunda harmónica de amostras bem definidas como cristais únicos e filmes obtidos a partir de procedimentos de deposição assimétrica de Langmuir-Blodgett ou filmes poliméricos com alinhamento dos cromóforos de NLO por campo eléctrico. Estes cristais ou estes filmes são rodados à volta de um eixo perpendicular ao eixo do feixe do laser originando máximos e mínimos da segunda harmónica ou franjas escuras e claras, de onde deriva o nome desta técnica. A comparação com os valores de um material conhecido, como o quartzo, permite a determinação da susceptibilidade de segunda ordem se o comprimento de coerência for conhecido ou medido, sem ser necessário um conhecimento rigoroso dos valores absolutos da intensidade da onda fundamental e da harmónica gerada pelo material.<sup>21</sup>

A maior desvantagem desta técnica é que necessita de cristais únicos grandes (da ordem de mm<sup>3</sup>) pelo que tem sido pouco utilizado na determinação de materiais organometálicos.<sup>21</sup>

### 1.3.2.3 - Solvatocromismo<sup>38,39</sup>

Quando moléculas polares são dissolvidas num solvente polar provocam a orientação e polarização das moléculas do solvente (se dipolar), que por sua vez exercem um campo eléctrico nas moléculas do soluto ( reacção de campo), polarizando-as. Esta polarização mútua provoca o aumento do momento dipolar do soluto, diminuindo a energia do estado mais polar. Geralmente, ocorre um aumento da diferença do momento dipolar ( $\mu_e > \mu_g$ ) em solventes polares.<sup>21,22</sup>

A determinação da primeira hiperpolarizabilidade  $\beta$  é baseada no modelo microscópico de dois níveis (TLM)<sup>40</sup> da primeira hiperpolarizabilidade em que a expressão de  $\beta$  para a perturbação quântica da soma de estados infinitesimais é reduzida a dois estados: estado fundamental e estado excitado. No modelo de dois níveis, a primeira hiperpolarizabilidade depende apenas das frequências dos campos ópticos, da frequência  $\omega_{eg}$  (a energia de transição do estado fundamental para o estado excitado, obtida do comprimento de onda da banda electrónica do espectro) e da intensidade do oscilador  $f$  da transição entre o estado fundamental e o estado excitado e do momento dipolar entre

os dois estados  $\Delta\mu$ . Para determinar a diferença do momento dipolar entre estes dois estados, mede-se o desvio solvatocrómico do comprimento de onda do máximo da banda do soluto em vários solventes, de diferentes polaridades (e dos quais se conhece ou podem ser medidos as constantes dieléctricas e índice de refração). Neste modelo, a primeira hiperpolarizabilidade  $\beta$  depende da transferência de carga entre os grupos doador e aceitador<sup>40</sup> e a primeira hiperpolarizabilidade  $\beta$  ao longo do eixo da transferência de carga ( $\beta_{CT}$ ) pode determinar-se através da **Equação 1.11**

$$\beta_{CT} = \frac{3e^2}{2\hbar m} \times \frac{\omega_{eg} f_{osc} \Delta\mu}{(\omega_{eg}^2 - \omega^2) \times (\omega_{eg}^2 - 4\omega^2)} \quad \text{(Equação 1.11)}$$

As desvantagens deste método prendem-se com o seu carácter indirecto sendo necessário que a banda de transferência de carga seja devida a uma única transição electrónica na molécula, reduzindo a sua aplicabilidade aos compostos orgânicos uma vez que os compostos organometálicos raramente apresentam espectros de UV-Vis com bandas que obedeçam a esta condição. Também, este método baseia-se no modelo de dois níveis que encontra aplicabilidade apenas em moléculas dipolares e mesmo nestas é necessário fazer aproximações pelo que os valores obtidos não são exactos. Contudo, os valores que esta técnica apresenta mostram tendências qualitativas gerais para os valores de  $\beta$ .

A possibilidade de se observarem ou de se poderem prever tendências nos valores de  $\beta$  com a alteração da estrutura dos compostos, é a grande vantagem deste método, que pode assim ajudar na determinação da estratégia a seguir na síntese de compostos com vista a melhorar as suas propriedades ópticas não lineares.<sup>40</sup>

#### **1.3.2.4 - Geração de Segundas Harmónicas por Campo Eléctrico Induzido (EFISH/EFISHG)**

A técnica de Geração de Segundas Harmónicas por Campo Eléctrico Induzido, com a sigla EFISH ou EFISHG, introduzida por Levine e Bethea,<sup>41,42</sup> consiste na aplicação de um pulso eléctrico de alta voltagem de corrente contínua, que alinha as moléculas, o qual é sincronizado com um feixe laser. O feixe eléctrico é produzido por dois eléctrodos paralelos que colocados numa célula apropriada permitem a alteração da orientação

média das moléculas, que provoca a diminuição da simetria do meio, permitindo observar a susceptibilidade de segunda ordem num meio anteriormente isotrópico.

Para que ocorra esta alteração é necessário que as moléculas constituintes das soluções ou do líquido puro, a que é aplicada esta técnica,<sup>43</sup> sejam dipolares mas neutras, uma vez que espécies iónicas impossibilitam o uso de pulsos eléctricos fortes.<sup>21,28,29,31</sup>

O sinal é obtido à medida que a célula se vai deslocando perpendicularmente ao feixe de luz incidente, criando franjas (*fringes*) de Maker que são função da posição da célula, as quais são comparadas com o sinal obtido para um material cujo valor de  $\chi^{(2)}$  seja conhecido, como o quartzo, ou relativo ao sinal  $\chi^{(3)}$  do solvente.<sup>22,29</sup>

Este sinal é formalmente um processo não linear de terceira ordem, obtido em soluções de diferentes concentrações, e descrito pela susceptibilidade  $\chi^{(3)}(-2\omega;\omega,\omega,0)$ , para a qual contribui a soma das orientações médias da segunda hiperpolarizabilidade  $\gamma(-2\omega;\omega,\omega,0)$  do meio e a soma vectorial dos componentes da hiperpolarizabilidade de segunda ordem, cujo valor depende do produto  $\mu.\beta_{\text{vec}}$ .<sup>21,22,28,31</sup> As hiperpolarizabilidades efectivamente medidas pela técnica de EFISHG são o produto  $\mu.\beta_{\text{EFISHG}}$ , cuja primeira hiperpolarizabilidade  $\beta$ , em moléculas com grupos fortemente doadores e atractores em posições opostas, é em grande parte devida à hiperpolarizabilidade  $\beta_{\text{CT}}$ .

A determinação do produto  $\mu.\beta_{\text{EFISHG}}$  é feita em soluções de concentrações diferentes num solvente bem conhecido. Este estudo, com várias concentrações, visa eliminar a ambiguidade que resulta do produto  $\mu.\beta_{\text{EFISHG}}$  poder ter sinal igual no caso do soluto e do solvente e do sinal da segunda harmónica ser proporcional ao quadrado da susceptibilidade determinada por EFISHG.<sup>21</sup> Nesta determinação, na interpretação dos resultados também é preciso ter em atenção a constante dieléctrica, o momento dipolar permanente e a segunda hiperpolarizabilidade do solvente obtida separadamente ou ignorada.<sup>21</sup>

### 1.3.2.5 - Dispersão de Hiper-Rayleigh (HRS)<sup>44,45</sup>

A duplicação de frequências é apenas possível num meio macroscópico não centrossimétrico, pelo que a determinação da primeira hiperpolarizabilidade esteve limitada à técnica de EFISHG, na qual se utiliza um campo eléctrico para quebrar a simetria macroscópica e orientar as moléculas.

Mas um líquido é um sistema desordenado e, por isso, é microscopicamente assimétrico e pode apresentar dispersão incoerente de luz gerada pela segunda

harmónica. Em 1965, R. W. Terhune e colaboradores<sup>46</sup> utilizaram esta luz dispersa para determinar a primeira hiperpolarizabilidade  $\beta$  do  $\text{CCl}_4$ . Esta técnica continuou a ser usada no estudo de pequenas moléculas, geralmente solventes orgânicos, no estado líquido e no estado gasoso.<sup>22</sup>

A técnica de Dispersão de Hiper-Rayleigh (HRS) consiste na detecção da luz dispersa incoerente gerada pela segunda harmónica a partir de soluções isotrópicas de diferentes concentrações, de modo a obter-se o valor da primeira hiperpolarizabilidade.

Em 1991, K. Clays e A. Persoons,<sup>44,45</sup> a partir desta técnica, desenvolveram um método baseado neste fenómeno. Este método tem sido largamente utilizado e constantemente aperfeiçoado por muitos autores.<sup>22,28,23 e ref. aí citadas</sup>

As determinações são efectuadas numa solução de concentração conhecida de um solvente apropriado. Esta solução é similar à utilizada na determinação das propriedades lineares, do seu coeficiente de extinção numa vulgar determinação do espectro de UV-Vis ou do índice de refração. A flutuação rotacional (e não translacional)<sup>23</sup> destrói a isotropia da solução e provoca uma flutuação da orientação localizada e temporal que causa um sinal de dispersão de hiper-Rayleigh detectável.

Nas soluções diluídas, a interacção entre as moléculas do soluto é negligenciável e a intensidade da dispersão de hiper-Rayleigh é o somatório das contribuições individuais. Para uma molécula individual sujeita a uma radiação incidente com a frequência  $\omega$ , o momento dipolar induzido de segunda ordem, segundo a direcção Z, será dado pela **Equação 1.12**

$$\mu_J^{(2\omega)} = \beta_{JZZ}(-2\omega; \omega, \omega) E_Z^2 \quad (\text{Equação 1.12})$$

e a intensidade total da luz dispersa da segunda harmónica ( $I_{2\omega}$ ) é dada pela **Equação 1.13**<sup>22</sup>

$$\langle I_J^{(2\omega)} \rangle = GN \langle |\beta_{JZZ}|^2 \rangle (I_Z^{(\omega)})^2 \quad (\text{Equação 1.13})$$

em que a intensidade da segunda harmónica é proporcional a um factor G, que inclui a constante  $g$  (que depende da geometria da dispersão utilizada no método e que no sistema cgs é dada pela fórmula  $g = nc/8\pi$ ) e as correcções devidas a factores de instrumentação, e  $N$  é a soma das intensidades individuais.

Para um sistema de dois componentes, soluto e solvente, a susceptibilidade de segunda ordem  $\chi^{(2)}$  vem dada pela **Equação 1.14**<sup>44</sup>



$$(\chi^{(2)})^2 = N_{\text{solvente}} \beta_{\text{solvente}}^2 + N_{\text{solute}} \beta_{\text{solute}}^2 \quad (\text{Equação 1.14})$$

A luz dispersa de um sistema assim pode apresentar uma segunda harmónica que depende da primeira hiperpolarizabilidade das moléculas do soluto, cuja concentração é proporcional a  $\beta^2$ , e que varia com o quadrado da intensidade da luz incidente.

Através da técnica de HRS pode obter-se informação sobre as magnitudes relativas de outros componentes dos tensores de  $\beta$  uma vez que as diferentes combinações do tensor contribuem de modo diferente para os diferentes componentes da polarização da luz dispersa.<sup>22</sup>

A determinação da intensidade da segunda harmónica dispersa dá a medida de  $\beta$ . Mas a constante de proporcionalidade  $N\langle\beta_{\text{IJJ}}^2\rangle$  (em que “< >” significa a média dos valores) e a intensidade observada  $I^{(2\omega)}$  dependem de vários factores tais como a eficiência de detecção do sinal, a correcção de campo local, e para o feixe de laser, devido à dependência da intensidade quadrática, da sua qualidade, da largura do pulso e do comprimento de coerência. Assim, as medições por HRS exigem a calibração com um composto cujo valor de  $\beta$  seja conhecido. Este padrão pode ser uma solução de outro composto (método de referência externo) ou ser o próprio solvente (método de referência interno).<sup>44,45,47,48</sup>

O método de referência externo é utilizado quando se desconhece a primeira hiperpolarizabilidade do solvente a utilizar na solução com sistemas de equipamentos menos sensíveis.<sup>22</sup> A alteração de solvente provoca também a alteração dos índices de refração do solvente pelo que tem que se considerar factores de correcção de campo local bem como proceder à focagem do feixe laser e considerar a diferente geometria da radiação colectada. Também, os efeitos térmicos do laser podem ser diferentes e a disposição dos elementos ópticos poderá ser diferente devido, por exemplo, à refração da luz dispersa.

No caso do método do padrão interno, o próprio solvente é usado como padrão. Neste caso, o solvente puro é submetido a determinações de HRS e os valores obtidos são comparados com os da solução do composto a analisar. Desde que se trabalhe a baixas concentrações, o índice de refração do meio não se altera significativamente e as reflexões e refrações nas paredes da célula permanecem inalteradas. Também não é necessário proceder a alterações do poder e geometria do feixe incidente do laser e a geometria e a eficiência da luz dispersa colectada são iguais. O solvente mais utilizado em

determinações por HRS é o clorofórmio cujo valor de  $\beta$  é de  $0,49 \times 10^{-30}$  esu, e foi obtido pela técnica de EFISHG.<sup>49</sup>

A técnica de HRS apresenta diversas vantagens relativamente à técnica de EFISHG.<sup>21,22,23</sup> A técnica de HRS não exige a aplicação de um campo eléctrico de alta voltagem para alinhar as moléculas em solução pelo que pode utilizar-se na determinação dos valores da primeira hiperpolarizabilidade de moléculas não polares e pode ser utilizada com compostos não neutros, nomeadamente os compostos organometálicos (os quais podem apresentar sistemas com diferentes estados de oxidação, evitando-se reacções electroquímicas indesejáveis). Também, os solventes podem ter constantes dieléctricas elevadas e até serem iónicos.<sup>23</sup> Nesta técnica, todos os componentes do tensor de  $\beta$  contribuem para a intensidade do sinal e é possível determinar vários componentes de  $\beta$  com a técnica de HRS.

Uma outra vantagem decorre da determinação directa do valor de  $\beta$  pelo que não é necessário conhecer o valor do momento dipolar  $\mu$  nem a segunda hiperpolarizabilidade  $\gamma$ , como na técnica de EFISHG.

Entre as desvantagens, é de referir a necessidade de sistemas muito sensíveis de detecção e radiação incidente muito intensa, devido à baixa intensidade da segunda harmónica gerada. Por outro lado, como o valor de  $\beta$  depende do quadrado da intensidade da luz incidente, um aumento do valor de  $\beta$  pode ser conseguido usando uma fonte mais potente do laser, mas é maior o risco de decomposição fotoquímica.

O princípio em que se baseia a dispersão de hiper-Rayleigh, até agora elaborada apenas para a dispersão de segunda ordem, é igualmente aplicável à dispersão de terceira ordem. Como todas as moléculas mostram hiperpolarizabilidades de ordem ímpar, as moléculas do solvente apresentam valores de segunda hiperpolarizabilidade mas muito baixas. Só em líquidos puros, em que o número de moléculas é muito elevado, é que pode ser tentada a determinação da dispersão de hiper-Rayleigh de terceira ordem.<sup>23</sup>

Contudo a segunda hiperpolarizabilidade pode ser estimada indirectamente a partir de um modelo solvente-dependente da primeira hiperpolarizabilidade de moléculas dipolares.<sup>23</sup>

## **1.4 - Materiais para aplicação em óptica não linear**

O fim último da enorme investigação na área da óptica não linear, impulsionada pelo desenvolvimento tecnológico actual, é a obtenção de novos materiais. Estes materiais não resultam, geralmente, da simples transposição do “*tubo de ensaio*” para o dispositivo do equipamento, isto é, entre a síntese da molécula (ou melhor, das muitas moléculas diferentes) e a sua utilização num dispositivo óptico não linear há um longo caminho a percorrer. Neste capítulo serão apresentados alguns dos problemas deste caminho ou caminhos alternativos. Também, face aos conhecimentos actuais, serão apresentadas estratégias a seguir para melhorar as propriedades de óptica não linear.

### **1.4.1 - Requisitos tecnológicos dos materiais**

Os materiais a serem usados em aplicações de óptica não linear necessitam de ter diversas propriedades mecânicas e térmicas, para além das propriedades ópticas.

Entre as propriedades ópticas que os materiais precisam de apresentar incluem-se susceptibilidades ópticas não lineares elevadas (iguais ou superiores a  $10^{-7}$  esu), pequenos tempos de resposta durante a interacção com a luz, transparência óptica e pequena perda do sinal por absorção ou difusão, elevada eficiência, boa homogeneidade óptica e pequena ou nula alteração do índice de refração.<sup>50,51,52</sup>

Para terem aplicação tecnológica precisam de resistir a elevados gradientes de temperatura, quer no processo de montagem, quer durante a sua vida operacional, sem ocorrer degradação óptica ou alteração das suas propriedades ópticas ou a sua degradação química. Também não pode ocorrer degradação óptica devido às elevadas intensidades ópticas dos processos não lineares, pelo que devem suportar densidades de potência iguais ou superiores a  $10 \text{ MW/cm}^2$ .

Os materiais devem ser, também, facilmente processados tanto ao nível da forma como do dimensionamento. A utilização destes materiais em filmes, cristais únicos, cristais líquidos, etc., pode condicionar a sua disponibilidade. Por exemplo, os cristais orgânicos têm geralmente tamanho insuficiente para a sua utilização em guias de onda.<sup>53</sup> Além das dimensões adequadas, os cristais devem apresentar-se sem defeitos e permitir o seu corte e polimento de acordo com o dispositivo em que vai ser utilizado.

Os materiais poliméricos são muito utilizados na fabricação de guias de onda apresentando, face aos cristais orgânicos, uma melhor qualidade óptica e mais fácil processamento tecnológico.<sup>50,51</sup> Os cristais orgânicos podem ser usados em interruptores

ópticos (Efeito de Pockels) e na duplicação e redução de frequências, aplicações que exigem largas aberturas de laser.<sup>54</sup>

Compostos com elevados valores das suas susceptibilidades ópticas não lineares cuja utilização não é possível directamente, bem como novos compostos que vão surgindo, têm sido sujeitos a estudos e processos de orientação molecular e cristalina em especial em filmes, sujeitos a tratamentos físicos e/ou químicos, de modo a aumentar as suas propriedades ópticas não lineares.<sup>55</sup> Também, têm sido estudadas outras combinações de compostos, nomeadamente por adição de compostos orgânicos<sup>56</sup> e organometálicos<sup>57</sup> a filmes poliméricos já conhecidos. Também têm sido desenvolvidos estudos no sentido de utilizar outros materiais como compósitos (sol-gel<sup>58,59,60</sup> ou outros compósitos - ver, por exemplo, as referências<sup>61,62,63</sup>), elastómeros líquido-cristalinos,<sup>64,65</sup> e organocomplexos.<sup>66,67</sup> Têm sido estudadas, também, novas técnicas de preparação de filmes cristalinos de moléculas orgânicas em diferentes substratos e por diferentes técnicas de deposição<sup>68,69,70,71</sup> para além da técnica de Langmuir-Blodgett<sup>72</sup> e branqueamento fotoquímico (*photobleaching*).

#### **1.4.2 - Optimização da resposta óptica não linear**

Um dos requisitos tecnológicos essenciais é o valor da susceptibilidade óptica que os materiais devem apresentar. Assim, e conjugando não só as informações recebidas a partir do processamento dos materiais, com vista à sua aplicação tecnológica, com os resultados obtidos na determinação das propriedades ópticas não lineares macroscópicas e moleculares, a investigação começa pelo design e obtenção de compostos com valores de hiperpolarizabilidades elevadas. As propriedades do material são devidas a uma combinação de parâmetros microscópicos e macroscópicos, independentes.

Os materiais para óptica não linear devem possuir três requisitos básicos:<sup>2</sup> i) polarizabilidade, isto é, os electrões devem ser facilmente perturbados do seu estado de equilíbrio; ii) distribuição assimétrica de carga, facilitada pela incorporação de moléculas com um sistema doador- $\pi$ -aceitador; iii) a disposição molecular do material (cristalino ou não) deve ser não centrossimétrico, em que ocorra um alinhamento das moléculas que origine uma maximização das propriedades não lineares das moléculas. Os dois primeiros requisitos podem ser satisfeitos a nível molecular, enquanto que o último apenas pode ser atingido a nível macroscópico.

### 1.4.2.1 - Optimização da resposta óptica não linear a nível molecular

A nível microscópico ou molecular, apenas se observam valores de  $\beta$  diferentes de zero em compostos que não apresentem centrossimetria.

O modelo teórico aceite como protótipo do sistema molecular é o de sistemas  $\pi$  conjugados, altamente polarizáveis, de modo a obter uma distribuição electrónica assimétrica devida à transferência de carga intramolecular entre um grupo doador e um grupo aceitador de electrões (estrutura *push-pull*). O sistema mais simples e mais estudado é o da 4-nitroanilina.<sup>40,73,74</sup>

Para estes sistemas, a primeira hiperpolarizabilidade  $\beta$  pode ser dada pela soma das contribuições dos efeitos indutivos ( $\beta_I$ ), isto é, da sua capacidade de doar ou receber densidade electrónica e de  $\beta_{CT}$  que corresponde à transferência de carga entre os grupos doador e aceitador (**Equação 1.15**)<sup>40</sup>

$$\beta = \beta_I + \beta_{CT} \quad (\text{Equação 1.15})$$

Nos sistemas  $\pi$  conjugados similares aos da 4-nitroanilina, a contribuição do efeito indutivo para o valor de  $\beta$  é muito menor que o que resulta da ressonância, a qual origina estados com momentos dipolares elevados.

Nestes sistemas (sistemas *push-pull*), pelo modelo de dois níveis,<sup>40</sup> o termo  $\beta_{CT}$  pode ser expresso pela **Equação 1.11**, aqui novamente apresentada

$$\beta_{CT} = \frac{3e^2}{2\hbar m} \times \frac{\omega_{eg} f_{osc} \Delta\mu}{(\omega_{eg}^2 - \omega^2) \times (\omega_{eg}^2 - 4\omega^2)} \quad (\text{Equação 1.11})$$

em que  $e$  e  $m$  são a carga e a massa do electrão, respectivamente,  $\omega_{eg}$  é a frequência de transição entre o estado fundamental e o estado excitado,  $\omega$  é a frequência do campo eléctrico que interacciona com a molécula,  $f_{osc}$  é a força do oscilador associada à transição e  $\Delta\mu$  é a variação do momento dipolar entre os estados fundamental e excitado. Esta equação permite-nos verificar que a primeira hiperpolarizabilidade  $\beta$  depende da frequência da radiação incidente e que o aumento do momento dipolar entre o estado fundamental e o estado excitado, por modificação dos substituintes e do tipo de conjugação, deve corresponder a um aumento no valor de  $\beta$ .<sup>75</sup> Também, quando as

frequências  $\omega_{eg}$  e  $\omega$  são próximas devem observar-se valores de  $\beta$  superiores e que os maiores valores se devem observar para frequências baixas, em bandas de transferência de carga intramolecular, com elevados coeficientes de absorção molar e de diferença  $\Delta\mu$ .

A posição dos substituintes também é importante, tendo-se verificado que as posições *orto* e *para* aumentam o valor de  $\beta$ , com  $\beta_{orto} < \beta_{para}$ , e que os substituintes em posição *meta* apresentam valores mais pequenos.<sup>29,73,76</sup> Os valores mais baixos para a posição *meta* são devidos à falta de ressonância entre as duas posições do anel, com menor transferência de carga intramolecular, devendo o valor de  $\beta_{CT}$  ser muito menor que nos derivados que apresentam estruturas de ressonância.

A alteração dos substituintes doadores e aceitadores também influencia o valor de  $\beta$ . Este deverá ser tanto maior quanto maior a capacidade doadora e a capacidade aceitadora dos substituintes.<sup>77</sup> Também, o aumento do sistema  $\pi$ , com introdução de mais anéis aromáticos de cinco (sobretudo heterocíclicos e em especial tiofenos)<sup>78,79,80</sup> ou seis átomos, separados por duplas ou triplas ligações ou por outros espaçadores como grupos azo ou hidrazona, etc., pode aumentar o valor da primeira hiperpolarizabilidade.<sup>77,81</sup> A utilização de triplas ligações parece actuar como uma barreira à deslocalização dos electrões  $\pi$ , diminuindo o valor de  $\beta$ ,<sup>74</sup> mas pode favorecer a cristalização não centrossimétrica.<sup>82,83</sup>

A eficiência de conjugação é maior quanto maior for o sistema aromático. No entanto, também é necessário que o sistema seja planar para ser eficiente. Por isso, ao fim de 3-4 anéis, a conjugação é menor devida, provavelmente, à torção da cadeia aromática.<sup>84</sup> O aumento do sistema conjugado pode levar à redução do intervalo de transparência (para SHG, o limite inferior de transparência é de 400 nm e para aplicações electro-ópticas é de 800 nm).<sup>75,85</sup>

Para além do sistema  $\pi$  conjugado, a restante parte da molécula deve ser o mais pequena possível, uma vez que um volume espacial desta parte da molécula promove a redução do valor de  $\beta$ . No entanto, a parte da molécula que não contribui para o valor de  $\beta$  pode ter um papel muito importante, quer nas propriedades mecânicas, químicas, etc., podendo ser essencial para a molécula ser não centrossimétrica, ter estabilidade química, rigidez, etc.<sup>85</sup>



### 1.4.2.2 - Optimização da resposta óptica não linear a nível macroscópico

Para além de um valor de  $\beta$  ou  $\gamma$  elevados, a orientação molecular na estrutura macroscópica deve possibilitar a maximização da propriedade microscópica. No caso dos materiais para a SHG é ainda muito importante a conjugação de fase, na qual os índices de refração relativos às ondas devem ser iguais. No caso dos materiais para aplicações em fenómenos ópticos não lineares de terceira ordem não é exigida assimetria na disposição molecular, mas continua a ser muito importante o alinhamento das moléculas de modo a obter valores de  $\chi^{(3)}$  elevados.

Para se conseguir atingir uma disposição molecular no material não centrossimétrica, em que ocorra um alinhamento que permita uma maximização das propriedades não lineares das moléculas, têm-se utilizado e desenvolvido várias técnicas, tanto em engenharia de cristais como no alinhamento de moléculas em sistemas poliméricos e na fabricação de filmes.

Por forma a induzir a cristalização não centrossimétrica e um adequado alinhamento das moléculas e dos seus dipolos, têm-se usado as seguintes técnicas:

i) introdução de quiralidade na molécula ou no contra-íão, através de um átomo ou de um grupo quiral;<sup>86,87,88,89,90,91,92,93</sup>

ii) introdução de diferentes contra-íões em moléculas iónicas, uma vez que as interacções coulômbicas se sobrepõem às interacções dipolares, podendo alterar o arranjo dipolo-dipolo que estrutura as moléculas num arranjo centrossimétrico e alterar os valores das propriedades ópticas não lineares;<sup>31,94,95,96,97,98</sup>

iii) formação de ligações intermoleculares, em especial a formação de pontes de hidrogénio, que controlam o empacotamento molecular mais facilmente que os dipolos das moléculas (estes são mais fracos);<sup>87,93,94,99,100,101,102,103</sup>

iv) formação de ligações intramoleculares, a servir de pontes entre cromóforos (por exemplo, colocação de grupos  $\text{CH}_2$  entre dois cromóforos – estes são a parte das moléculas com propriedades ópticas não lineares);<sup>104,105,106,107</sup>

v) introdução de substituintes volumosos que promovam impedimento estereoquímico;<sup>108,109</sup>

vi) inclusão dos compostos em cavidades de outros materiais como ciclodextrinas, zeólitos, etc. e em polímeros vítreos, uma vez que estes complexos hóspede-hospedeiro inibem o alinhamento das moléculas pela sua interacção dipolo-dipolo;<sup>110,111,112,113,114,115</sup>

vii) co-cristalização, em que a molécula é cristalizada simultaneamente com outra(s) molécula ou ião, com vista a cristalizar mais facilmente ou formar um padrão de cristalização diferente de modo que a alteração promova a formação de um sistema não centrossimétrico ou tenha um melhor alinhamento molecular;<sup>116</sup>

viii) modificação da morfologia dos cristais por aplicação de técnicas específicas de crescimento de cristais, nomeadamente por controlo da dissolução, em diferentes solventes, e crescimento de cristais por acção de um pequeno campo eléctrico;<sup>117,118,119,120</sup>

ix) preparação de filmes com orientação assimétrica dos dipolos através de filmes de Langmuir-Blodgett, em camada, ou por arrefecimento da mistura polimérica com a orientação molecular a ser definida por aplicação de um campo eléctrico estático.<sup>121,122,123,124,125,126</sup> Entre estes sistemas, os polímeros podem incorporar a molécula com propriedades ópticas não lineares por dissolução (sistema hóspede/hospedeiro) ou esta molécula estar quimicamente ligada à cadeia polimérica de vários modos.<sup>2,127</sup>

## **1.5 - Compostos com propriedades de óptica não linear**

Ao longo desta introdução, fez-se já referência à existência de diversos materiais utilizados em óptica não linear, tanto materiais moleculares (cujas unidades são moléculas, como por exemplo, cristais orgânicos, organometálicos e polímeros) ou materiais covalentes ou iónicos (por exemplo, semicondutores ou cristais inorgânicos, respectivamente).

A investigação relativa às propriedades ópticas não lineares de segunda ordem engloba diversas classes de materiais que, por simplicidade, se podem dividir em compostos inorgânicos, orgânicos, poliméricos e organometálicos e de coordenação. Em seguida, faz-se uma breve apresentação destes compostos.

### **1.5.1 - Compostos inorgânicos**

Os compostos inorgânicos começaram a ser estudados em virtude de, em 1961, P. A. Franken *et al.*<sup>6</sup> terem observado a geração de segundas harmónicas num cristal de quartzo.

Desde então, diversos compostos inorgânicos, quer cristais iónicos, semicondutores e compostos vítreos, foram já estudados e são o grupo de compostos



mais utilizado comercialmente, especialmente em *lasers*. Entre as suas vantagens, de referir a sua forma cristalina de elevada qualidade óptica, bem como um intervalo de transparência maior e uma maior resistência fotoquímica e mecânica. No entanto apresentam valores de hiperpolarizabilidades mais pequenos e tempos de resposta maiores que os dos compostos orgânicos.

Entre estes compostos, de destacar os compostos InAs, GaSb e InSb que mostraram susceptibilidades ópticas de segunda ordem, medidas pela técnica de SHG a  $\lambda=1064$  nm, com valores de  $1520 \times 10^{-9}$ ,  $1750 \times 10^{-9}$  e  $2490 \times 10^{-9}$  esu, respectivamente.<sup>28 e ref. citada</sup> Também, diversos sais de titânio, nomeadamente  $\text{PbTiO}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2(\text{TiOPO}_4)_2$ , mostraram possuir eficiência na SHG, pela técnica de Kurtz e Perry, a  $\lambda=1064$  nm com valores de 2400 (valores relativos ao quartzo; Ureia=400 x quartzo).<sup>19,128</sup>

### 1.5.2 - Compostos orgânicos

Após os primeiros estudos em compostos inorgânicos, desde meados da década de 70 que os compostos orgânicos têm merecido especial atenção, com grandes desenvolvimentos ao nível da compreensão da relação estrutura-propriedades ópticas e com um enorme esforço no design e síntese de novos compostos.

A variedade de estruturas diferentes já estudadas é tão diversa que hoje pode dizer-se que todos os tipos de moléculas orgânicas já foram estudados para uma potencial aplicação em óptica não linear. Compostos com anéis fenilo ou arilo, anéis heteroaromáticos, principalmente com átomos de enxofre – em especial, tiofeno ou seus derivados - ou com azoto - pirrol e piridina ou seus derivados -, ligados por espaçadores constituídos por duplas ou triplas ligações, grupos azo ou hidrazona, ou cadeias poliénicas, têm originado uma miríade de compostos. Estes compostos têm grupos doadores (nomeadamente e de acordo com a ordem decrescente da sua capacidade doadora: grupos amina e alquilaminas substituídas, tioéteres, éteres, grupos fenóxi, bromo e álcoois) e grupos aceitadores (por ordem decrescente de capacidade aceitadora: diciano, nitro, ciano,  $\text{COCF}_3$ , aldeídos e  $\text{SO}_2\text{CH}_3$ ),<sup>22</sup> numa ordenação similar à dos valores das constantes  $\sigma_p$  de Hammett. Os maiores valores das propriedades ópticas não lineares têm sido obtidos quando estão presentes simultaneamente um grupo aceitador e um grupo doador em posição que permita que ocorram estruturas de ressonância que os inclua.

No entanto, esta miríade de compostos não tem tido uma aplicação prática proporcional. Esta menor aplicação tem sido devida à maior dificuldade em transpor as

propriedades moleculares destes compostos para os materiais. Embora tenham valores de hiperpolarizabilidade e de resistência ao dano óptico superiores, um tempo de resposta elevado (isto é, muito curto, inferior a  $10^{-12}$  s), relativamente aos compostos inorgânicos, a dificuldade em promover uma maximização da resposta pela orientação molecular no material tem permitido apenas a sua utilização em forma de filmes ultra-finos, fibras ópticas ou de cristais líquidos, mas com reduzida aplicação em fenómenos ópticos que exijam maiores dimensões, nomeadamente sob a forma de cristais.

A formação de compostos híbridos, geralmente orgânicos-inorgânicos, ou por incorporação em polímeros, quer por inclusão em matrizes poliméricas quer por formação de ligações de vários tipos com a cadeia polimérica, pode permitir uma melhor orientação molecular e uma consequente maior aplicação das inúmeras moléculas orgânicas já estudadas.

### **1.5.3 - Compostos poliméricos**

Os sistemas poliméricos começaram a ter um papel importante no estudo de materiais para aplicação em óptica não linear na década de 80. A sua facilidade de síntese e processamento, aliada a valores elevados de hiperpolarizabilidades não lineares e de tempo de resposta rápido, conduziram a um desenvolvimento destes materiais.

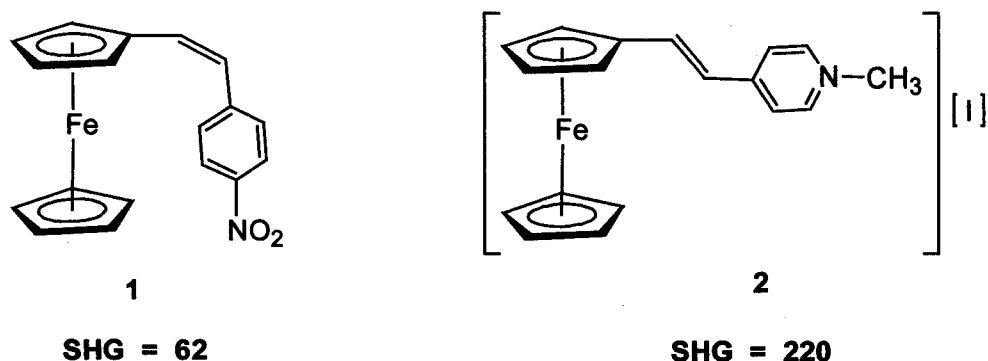
Para além das potencialidades inerentes à sua constituição química que lhes pode permitir a sua utilização isoladamente, os polímeros podem incorporar outras moléculas, mesmo organometálicas,<sup>129</sup> em sistemas hóspede-hospedeiro, ou funcionalização com determinadas moléculas com propriedades de óptica não linear, quer como cadeias laterais ou secundárias quer como cadeia principal, tendo sido possível assim a síntese de vários materiais poliméricos.<sup>2,130,131</sup>

Se o processamento destes materiais é fácil, a orientação molecular nos mesmos tem mostrado mais problemas tendo sido necessário desenvolver técnicas que os ultrapassem, nomeadamente na preparação de filmes pela técnica de Langmuir-Blodgett ou em técnicas com aplicação de um campo eléctrico estático.

No entanto, estes materiais continuam a ter algumas limitações, nomeadamente, a estabilidade fotoquímica e térmica e a transparência aos comprimentos de onda de trabalho.

### 1.5.4 - Compostos organometálicos e de coordenação

A década de 80 também assistiu ao aparecimento de estudos de avaliação das propriedades ópticas não lineares dos compostos organometálicos e de coordenação com a análise das propriedades de SHG de mais de 60 compostos derivados de carbonilo de metais do grupo 6.<sup>132</sup> Apesar dos valores obtidos terem sido relativamente baixos, estava aberta uma nova área de investigação com vista à obtenção de compostos com propriedades ópticas não lineares. E um ano depois, M. L. H. Green *et al.*<sup>133</sup> publicou os primeiros compostos desenhados de acordo com os parâmetros que se pensavam que um composto com actividade na SHG devia ter; um desses compostos, o (Z)-1-ferrocenil-2-(4-nitrofenil)etileno (**1**) mostrou possuir uma eficiência na geração de segundas harmónicas 62 vezes superior à do padrão ureia (valor obtido pela técnica de Kurtz e Perry para amostras de pó, a  $\lambda=1907$  nm). E em 1989, S. R. Marder e colaboradores<sup>96</sup> apresentaram outro composto derivado do ferroceno, o iodeto de (E)-1-ferrocenil-2-(1-metil-4-piridinil)etileno (**2**), cujo valor de SHG era 220 superior ao da ureia (valor obtido pela técnica de Kurtz e Perry para amostras de pó, a  $\lambda=1907$  nm).



**Figura 1.1** - Figuras de derivados do ferroceno com bons valores de SHG.<sup>96,133</sup>

Os compostos organometálicos e de coordenação mostraram possuir propriedades interessantes, quer ao nível das hiperpolarizabilidades e das susceptibilidades ópticas não lineares quer ao nível da rapidez da resposta.

Estes compostos mostraram ainda que, tal como os compostos orgânicos e os polímeros, possuem uma versatilidade enorme ao nível do design e da síntese. Nestes compostos, além da variedade que os ligandos orgânicos podem ter, pode proceder-se à sua coordenação a diferentes metais e com diferentes estados de oxidação, com diferentes coligandos e eventualmente com diferentes geometrias. Estas alterações

aumentam as possibilidades de modelar a riqueza electrónica do centro metálico, tornando-o bom aceitador ou bom doador, sendo possível influenciar gradualmente esta riqueza electrónica. Também, a introdução de um ligando quirais confere essa propriedade ao composto, a qual é essencial para a cristalização do composto em grupos espaciais não centrossimétricos.

Nestes compostos, pode aumentar-se a extensão do sistema  $\pi$  fazendo participar as orbitais  $d$  do átomo metálico. Esta participação pode originar a formação de bandas de transferência de carga do metal para o ligando (TCML) ou do ligando para o metal (TCLM), as quais estão geralmente associadas a valores de hiperpolarizabilidades elevados. Para estes valores também contribuem as grandes diferenças de momento dipolar entre os estados fundamental e excitado devido a estas transferências de carga.

Estes compostos podem ainda fazer parte ou ser incluídos em estruturas poliméricas. Também, a necessária não centrossimetria para os fenómenos ópticos não lineares de 2ª ordem pode ser obtida, em centros metálicos com carga, com a introdução de aniões quirais.

No entanto, muitos compostos organometálicos e de coordenação apresentam-se corados pelo que têm uma menor zona de transparência. Também, há dificuldade em obter cristais com dimensões adequadas à sua utilização como materiais. Além disso, muitos metais, dependendo dos ligandos que têm presentes, formam compostos que apresentam uma menor estabilidade química.

Entre os compostos organometálicos ou de coordenação mais estudados contam-se os derivados metalocénicos, principalmente  $\eta^5$ -bisciclopentadienilo de ferro(II) e ruténio(II). Outros grupos de compostos também muito estudados têm sido os derivados  $\eta^5$ -monociclopentadienilo de ferro ou  $\eta^5$ -mono(pentametil)ciclopentadienilo de ferro e ruténio ou  $\eta^5$ -monoindenilo de ruténio. Entre os  $\eta$ -arenocarbonilos destacam-se os derivados de Cr, W e Mo. Também, têm sido estudados compostos bimetálicos, homo- ou heterometálicos, dos grupos de compostos anteriores. Além destes, outros compostos que têm sido sintetizados com potenciais propriedades ópticas não lineares incluem compostos octaédricos ou ainda com outras geometrias como, por exemplo, quadrangular plana. Compostos octopolares também têm sido estudados, tal como derivados poliénicos de Pt, Pd e Ni, bem como ditioleños de Ni e Au e ftalocianinas.

Nos compostos cujo sistema  $\pi$  se encontra ligado ao metal, o maior número de compostos utiliza os grupo nitrilo e acetileno, como centros de coordenação ao metal. Quando o sistema  $\pi$  (cromóforo) se encontra localizado num ligando, para além das

ligações carbono-carbono, existem muitos outros grupos, nomeadamente, grupos azo, e também alguns derivados sililados.

Este enorme número de compostos organometálicos e de coordenação cujas propriedades ópticas não lineares foram já testadas, encontram-se descritos em várias teses ou em artigos de revisão que têm sido publicados.<sup>21,22,27,28,31,134,135,136</sup>

A síntese dos compostos (Z)-1-ferrocenil-2-(4-nitrofenil)etileno (**1**)<sup>133</sup> em 1987, e do iodeto de (E)-1-ferrocenil-2-(1-metil-4-piridinil)etileno (**2**),<sup>96</sup> em 1989, ambos com valores de SHG bastantes superiores ao da ureia, impulsionou a investigação nos derivados de ferro, especialmente derivados de  $\eta^5$ -bisciclopentadienilo de ferro(II). Nestes compostos, o sistema  $\pi$  responsável pelo efeito óptico encontrava-se ligado ao anel de ciclopentadienilo.

Posteriormente, M. H. Garcia e colaboradores, introduziram uma nova família de compostos derivados do  $\eta^5$ -monociclopentadienilo de ferro(II), onde a coordenação do sistema  $\pi$  é efectuada directamente ao metal, tendo utilizado o grupo nitrilo para o efeito e observado um valor de SHG de 38 vezes o valor da ureia para o composto {FeCp[(+)-(DIOP)][(4-NCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>)]}[PF<sub>6</sub>]<sup>27</sup> e elevados valores de  $\beta$  para derivados {FeCp(DPPE)[4-NC(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>S)<sub>n</sub>NO<sub>2</sub>]}[PF<sub>6</sub>] com n=1, 2 e 3.<sup>28</sup>

Geralmente, o design das moléculas compreendia sempre um centro metálico electronicamente enriquecido pela coordenação de diferentes mono- ou difosfinas coordenadas e um anel de ciclopentadienilo, os quais doariam densidade electrónica ao metal.

O presente trabalho surge na continuação dos estudos desenvolvidos para os derivados de  $\eta^5$ -monociclopentadienilo de ferro(II) com diferentes fosfinas e com nitrilos como cromóforos, mas com o objectivo de modificar as características electrónicas do centro metálico de ferro(II), por coordenação de ligandos com características aceitadoras ou com fracas capacidades doadoras. Com o mesmo objectivo, também se substituiu o ligando ciclopentadienilo por um ligando indenilo, e após coordenação de ligandos nitrilo, com grupos doadores e aceitadores, os dados espectroscópicos foram analisados para obter quaisquer correlações da estrutura do composto com as potenciais propriedades ópticas não lineares.

Também, sendo o sistema  $\pi$  uma peça fundamental no design de compostos para óptica não linear, desenvolveram-se novos ligandos orgânicos, com um maior sistema  $\pi$ ,

por introdução de mais um anel na estrutura dos nitrilos, separados por espaçadores como duplas, triplas ligações e grupo hidrazona, e/ou com maior capacidade electroattractora, pela presença de dois grupos nitro

Estes novos compostos foram estudados em sistemas com elevada riqueza electrónica, em compostos octaédricos de ferro(II), em que a presença de duas fosfinas tornou o centro metálico muito rico.

## 1.6 - Bibliografia

- 1 - D. M. Burland, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 1-2.
- 2 - S. K. Yesodha, C. K. S. Pillai e N. Tsutsumi, *Prog. Polym. Sci.*, 2004, **29**, 45-74.
- 3 - A. L. Schawlow e C. H. Townes, *Phys. Rev.*, 1958, **112**, 1940-1949.
- 4 - T. H. Maiman, *Nature (London)*, 1960, **187**, 493-494.
- 5 - H. S. Nalwa, *Appl. Organomet. Chem.*, 1991, **5**, 349-377.
- 6 - P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters e G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.*, 1961, **7**, 118-119.
- 7 - J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing e P. S. Pershan, *Phys. Rev.*, 1962, **127**, 1918-1939.
- 8 - N. Bloembergen e P. S. Pershan, *Phys. Rev.*, 1962, **128**, 606-622.
- 9 - J. Ducuing e N. Bloembergen, *Phys. Rev. Lett.*, 1963, **10**, 474-476.
- 10 - N. Bloembergen, R. K. Chang, S. S. Jha e C. H. Lee, *Phys. Rev.*, 1968, **174**, 813-822.
- 11 - J. A. Giordmaine, *Phys. Rev. Lett.*, 1962, **8**, 19-20.
- 12 - J. A. Giordmaine, *Science*, 1964, **210**, 38-49.
- 13 - J. A. Giordmaine e R. C. Miller, *Phys. Rev. Lett.*, 1965, **14**, 973-976.
- 14 - J. A. Giordmaine, *Phys. Rev.*, 1965, **138**, A1599-A1606.
- 15 - A. D. Buckingham, L. L. Boyle, R. L. Disch e D. A. Dunmur, *J. Chem. Phys.*, 1966, **45**, 1318-1323.
- 16 - A. D. Buckingham, *Adv. Chem. Phys.*, 1967, **12**, 107-110.
- 17 - A. D. Buckingham e D. A. Dunmur, *Trans. Faraday Soc.*, 1968, **64**, 1776-1780.
- 18 - A. D. Buckingham e B. J. Orr, *Trans. Faraday Soc.*, 1969, **65**, 673-677.
- 19 - S. K. Kurtz e T. T. Perry, *J. Appl. Phys.*, 1968, **39**, 3798-3813.
- 20 - J. Zyss e D. S. Chemla, "Quadratic Nonlinear Optics and Optimization of the Second-Order Nonlinear Optical Response of Molecular Crystals", in "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals", D. S. Chemla e J. Zyss (Editores), Volume 1, Capítulo II-1, Academic Press, Orlando, 1987, pp. 23-191.
- 21 - I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey e M. Samoc, *Adv. Organomet. Chem.*, 1998, **42**, 291-362.
- 22 - E. Goovaerts, W. E. Wenseleers, M. H. Garcia e G. H. Cross, in "Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices", H. S. Nalwa (Editor), Volume 9 - "Nonlinear Optical Materials", Capítulo 3, Academic Press, San Diego, 2001, pp. 127-191.
- 23 - K. Clays e A. Persoons, in "Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices", H. S. Nalwa (Editor), Volume 9 - "Nonlinear Optical Materials", Capítulo 5, Academic Press, San Diego, 2001, pp. 229-266.
- 24 - "European White Book on Fundamental Research in Materials Science", Max-Planck-Institut für Mettalforschung, Stuttgart, 2002.
- 25 - D. J. Williams, "Materials for Nonlinear Optical - Chemical Perspectives", S. R. Marder, J. E. Sohn e G. D. Stucky (Editores), ACS Symposium Series 455, American Chemical Society, Washington, 1991, pp 31-67.

- 26 - D. R. Kanis, M. A. Ratner e T. J. Marks, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 195-242.
- 27 - M. P. A. Robalo, "Síntese de compostos organometálicos com propriedades opticamente não lineares", Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 1992.
- 28 - P. J. G. Mendes, "Síntese de compostos organometálicos com potenciais aplicações em óptica não linear", Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 2001.
- 29 - D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1984, **23**, 690-703.
- 30 - D. Pugh e J. O. Morley, "Molecular Hyperpolarizabilities of Organic Materials", in "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals", D. S. Chemla e J. Zyss (Editores), Volume 1, Academic Press, Orlando, 1987, pp. 193-225.
- 31 - J. M. C. Rodrigues, "Síntese de novos materiais organometálicos com propriedades de não linearidade óptica", Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 1999.
- 32 - M. Kiguchi, M. Kato, M. Okunaka e Y. Taniguchi, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**, 1933-1935.
- 33 - M. Kiguchi, M. Kato, N. Numegawa e Y. Taniguchi, *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**, 4332-4339.
- 34 - J. Kawamata, K. Inoue, T. Inabe, M. Kiguchi, M. Kato e Y. Taniguchi, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **249**, 29-34.
- 35 - M. Kiguchi, M. Kato e Y. Taniguchi, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**, 2165-2167. Errata ao artigo: *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**, 1455.
- 36 - M. Kiguchi, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1995, **12**, 871-875.
- 37 - P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff e C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.*, 1962, **8**, 21-22.
- 38 - C. Bossherd, G. Knöpfle, P. Prêtre e P. Günther, *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**, 1594-1605.
- 39 - M. S. Paley, J. M. Harris, H. Looser, J. C. Baumert, G. C. Bjorklund, D. Jundt e R. J. Twieg, *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 3774-3778.
- 40 - J. L. Oudar e D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**, 2664-2668.
- 41 - B. F. Levine e C. G. Bethea, *Appl. Phys. Lett.*, 1974, **24**, 445-447.
- 42 - B. F. Levine e C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**, 2666-2682.
- 43 - K. D. Singer e A. F. Garito, *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**, 3572-3580.
- 44 - K. Clays e A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**, 2980-2983.
- 45 - K. Clays e A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.*, 1992, **63**, 3285-3289.
- 46 - R. W. Terhune, P. D. Maker e C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.*, 1965, **14**, 681-684.
- 47 - S. F. Stadler, G. Bourhill e C. Brauchle, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 6927-6934.
- 48 - S. H. Kang, Y. M. Jeon, K. Kim, S. Houbrechts, E. Hendrecks e A. Persoons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 635-636.
- 49 - F. Kajzar, I. Ledoux e J. Zyss, *Phys. Rev. A*, 1987, **36**, 2210-2219.
- 50 - G. T. Boyd, *J. Opt. Soc. Am. B.*, 1989, **6**, 685-692.
- 51 - R. Lytel e G. I. Stegeman, in "Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers", NATO ASI Series-Series E: Applied Sciences, Volume 162, J. Messier, F. Kajzar, P. Prasad e D. Ulrich (Editores), Kluwer Academic Publishers, Holanda, 1989, pp. 379-381.



- 52 - H.-T. Man, in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Capítulo 3, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2001.
- 53 - P. J. Halfpenny, E. E. A. Shepherd, J. N. Sherwood e G. S. Simpson, *Proc. SPIE – The Int. Soc. Opt. Eng.*, 1993, **2025**, 171-181.
- 54 - G. I. Stegman e R. H. Stolen, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1989, **6**, 562-563.
- 55 - N. A. J. M. van Aerle, M. Barmentlo e R. W. J. Hollering, *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**, 3111-3120.
- 56 - A. K.-Y. Jen, Y.-J. Liu, Y. Cai, V. P. Rao e L. R. Dalton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 2711-2712.
- 57 - M. E. Wright, E. G. Toplikar, H. S. Lackritz e J. T. Kerney, *Macromolecules*, 1994, **27**, 3016-3022.
- 58 - C. J. Wung, K.-S. Lee, P. N. Prasad, J.-C. Kim, J.-I. Jin e H.K. Shim, *Polymer*, 1992, **33**, 4145-4151.
- 59 - C. J. Wung, Y. Pang, P. N. Prasad e F. E. Karasz, *Polymer*, 1991, **32**, 605-608.
- 60 - T. Hashimoto, T. Yoko e S. Sakka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1994, **67**, 653-660.
- 61 - L. R. Dalton, A. W. Harper, B. Wu, R. Ghosn, J. Laquindanum, Z. Liang, A. Hubbel e C. Xu, *Adv. Mater.*, 1995, **7**, 519-541.
- 62 - C. Y.-C. Lee, J. Swiatkiewicz, P. N. Prasad, R. Metha e S. J. Bai, *Polymer*, 1991, **32**, 1195-1199.
- 63 - C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput e J.-P. Boilot, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 1969-1994.
- 64 - C. Fouquey, J.-M. Lehn e J. Malthête, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1424-1426.
- 65 - I. Benné, K. Semmler e H. Finkelmann, *Macromolecules*, 1995, **28**, 1854-1858.
- 66 - R. Perret, M. R. Prest, C. Bosshard, C. Medrano e P. E. H. Arend, *Mater. Res. Bull.*, 1986, **21**, 1397-1399.
- 67 - U. B. Ramabadran, A. L. McPherson e D. E. Zelmon, *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**, 1150-1154.
- 68 - R. A. Norwood, in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Capítulo 4, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2001.
- 69 - H. Sasabe, T. Wada, M. Hosoda, H. Ohkawa, M. Hara, A. Yamada e A. F. Garito, *Proc. SPIE – The Int. Soc. Opt. Eng.*, 1990, **1337**, 62-72.
- 70 - S. Fang, H. Hoshi, K. Kohama e Y. Maruyama, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 4104-4110.
- 71 - F. F. So e S. R. Forrest, *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**, 2649-2652.
- 72 - J. R. Peterson, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1990, **23**, 379-395.
- 73 - B. F. Levine, *Chem. Phys. Lett.*, 1976, **37**, 516-520.
- 74 - P. N. Prasad e B. A. Reinhardt, *Chem. Mater.*, 1990, **2**, 660-669.
- 75 - A. Ulman, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 2385-2390.
- 76 - T. P. Carsey, G. L. Findley e S. P. McGlynn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 4511-4517.
- 77 - A. Dulcic e C. Sauteret, *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**, 3453-3457.
- 78 - V. P. Rao, A. K.-Y. Jen, K. Y. Wong e K. J. Drost, *Tetrahedron Lett.*, 1993, **34**, 1747-1750.
- 79 - A. K.-Y. Jen, V. P. Rao, K. Y. Wong e K. J. Drost, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 90-92.

- 80 - V. P. Rao, A. K.-Y. Jen, K. Y. Wong e K. J. Drost, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 1118-1120.
- 81 - J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.*, 1977, **67**, 446-457.
- 82 - T. Kurihara, H. Tabei e T. Kaino, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 959-960.
- 83 - G. R. Desiraju e T. S. R. Krishna, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 192-194.
- 84 - G. Berkovic, Y. T. Shen e M. Shadt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1987, **150B**, 607-616.
- 85 - J. Zyss e G. Tsoucaris, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1986, **137**, 303-328.
- 86 - J. L. Oudar e R. Hierle, *J. Appl. Phys.*, 1977, **48**, 2699-2704.
- 87 - J. Zyss, J. F. Nicoud e M. Coquillay, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 4160-4167.
- 88 - L. S. Pu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 429-431.
- 89 - M. Barzoukas, D. Josse, P. Fremaux, J. Zyss, J. F. Nicoud e J. O. Morley, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1987, **4**, 977-986.
- 90 - J. L. Oudar e J. Zyss, *Phys. Rev. A*, 1982, **26**, 2016-2027.
- 91 - E. Kelderman, W. Verboom, J. F. J. Engbersen, S. Harkema, G. J. T. Heesink, E. Lehmusvaara, N. F. van Hulst e D. N. Reinhoudt, *Chem. Mater.*, 1992, **4**, 626-631.
- 92 - M. S. Wong e J. F. Nicoud, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 249-250.
- 93 - J. Qin, D. Liu, C. Dai, C. Chen, B. Wu, C. Yang e C. Zhao, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **188**, 23-34.
- 94 - C. I. C. Jacob, "Influência do Contração no Empacotamento de Complexos Organometálicos com Propriedades de Não Linearidade Óptica", Relatório de Estágio de Licenciatura em Química, Universidade de Évora, Évora, 2003.
- 95 - C. B. Aakeröy, P. B. Hitchcock, B. D. Moyle e K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1856-1859.
- 96 - S. R. Marder, J. W. Perry, B. G. Tiemann e W. P. Schaefer, *Organometallics*, 1991, **10**, 1896-1901.
- 97 - J. A. Bandy, H. E. Bunting, M. H. Garcia, M. L. H. Green, S. R. Marder, M. E. Thompson, D. Bloor, P. V. Kolinsky, R. J. Jones e J. W. Perry, "Organic Materials for Nonlinear Optics", R. A. Hann e D. Bloor (Editores), Applied Solid State Chemistry Group of The Dalton Division, Royal Society of Chemistry, Londres, 1989, pp. 225-231.
- 98 - S. R. Marder, J. W. Perry e W. P. Schaefer, *Science*, 1989, **245**, 626-628.
- 99 - J. Zyss e G. Berthier, *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, 3635-3653.
- 100 - T. Tsunekawa, T. Gotoh e M. Iwamoto, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **166**, 353-357.
- 101 - V. A. Russell, M. C. Etter e M. D. Ward, *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 1206-1217.
- 102 - J. Fullar, R. T. Carlin, L. J. Simpson e T. E. Furtak, *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 909-919.
- 103 - R. Kadirvelraj, A. M. Umarji, W. T. Robinson, S. Bhattacharya e T. N. G. Row, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 2313-2323.
- 104 - H. Yamamoto, S. Katogi, T. Watanabe, H. Sato, S. Miyata e T. Hosomi, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**, 935-937.
- 105 - S. Inoue, D. W. Robinson, D. O. Cowan e M. Kimura, *Synth. Met.*, 1989, **28**, D231-D236.

- 106 - M. Kitazawa, R. Higuchi, M. Takahashi, T. Wada e H. Sasabe, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 14784-1792.
- 107 - T. Uchida, K. Kozawa, Y. Kimura e Y. Goto, *Synth. Met.*, 1995, **71**, 1705-1706.
- 108 - S. R. Marder, J. W. Perry, B. G. Tiemann, R. E. Marsh e W. P. Schaefer, *Chem. Mater.*, 1990, **2**, 685-690.
- 109 - X. T. Tao, D. R. Yuan, N. Zhang, M. H. Jiang e Z. S. Shao, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**, 1415-1417.
- 110 - D. F. Eaton, A. G. Anderson, W. Tam e Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 1886-1888.
- 111 - Y. Wang e D. F. Eaton, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **120**, 441-444.
- 112 - A. G. Anderson, J. C. Calabrese, W. Tam e J. D. Williams, *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **134**, 392-396.
- 113 - G. Reck, F. Marlow, J. Kornatowski, W. Hill e J. Caro, *J. Chem. Phys.*, 1996, **100**, 1698-1704.
- 114 - C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, M. Nieuwenhuyzen e M. Zhou, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 1385-1389.
- 115 - K. D. Singer, J. E. Sohn e S. J. Lalama, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **49**, 248-250.
- 116 - R. Matsushima, K. Hiramatsu e K. Shimamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1994, **67**, 1479-1482.
- 117 - L. Addadi, Z. Berkovitch, I. Weissbuch-Yellin, J. van Mil, L. J. W. Schimon, M. Lavah e L. Leiserowitz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1985, **24**, 466-485.
- 118 - J. Hulliger, *Mat. Res. Bull.*, 1991, **26**, 1385-1392.
- 119 - J. Hulliger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 143-162.
- 120 - S. Boomadevi, H. P. Mittal e R. Dhansekaran, *J. Crystal Growth*, 2004, **261**, 55-62.
- 121 - C. R. Brown, *Nature*, 1995, **375**, 385-388.
- 122 - Y. Liu, Y. Xu, D. Zhu, T. Wada, H. Sasabe, X. Zhao e X. Xie, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 6957-6960.
- 123 - H. L. Breton, J.-F. Létard, R. Lapouyade, A. L. Calvez, R. M. Rassoul, E. Freysz, A. Ducasse, C. Belin e J.-P. Morand, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **242**, 604-616.
- 124 - F. J. Rodríguez, C. Sánchez, B. Villacampa, R. Alcalá, R. Cases, M. Millaruelo e L. Oriol, *Polymer*, 2004, **45**, 2341-2348.
- 125 - S. Maaref, Z. Roz, S.-S. Sun, K. Seo, K. Winston e C. E. Bonner, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **92**, 317-322.
- 126 - R. K. Singh, J. O. Stoffer, T. D. Flaim, D. B. Hall e J. M. Torkelson, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **92**, 770-781.
- 127 - S. R. Marder e J. W. Perry, *Science*, 1994, **263**, 1706-1707.
- 128 - M. M. Eddy, T. E. Gier, N. L. Keder, G. D. Stucky, D. E. Cox, J. D. Bierlein e G. Jones, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 1856-1858.
- 129 - A. S. Abd-El-Aziz e E. K. Todd, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **246**, 3-52.
- 130 - T. J. Marks e M. A. Ratner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 155-173.
- 131 - Y. Shi, P. M. Ranon, W. H. Steier, C. Xu, B. Wu e L. R. Dalton, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**, 2168-2170.

- 132** - C. C. Frazier, M. A. Harvey, M. P. Cockerman, H. M. Hand, E. A. Chauchard e C. H. Lee, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 5703-5706.
- 133** - M. L. H. Green, S. R. Marder, M. E. Thompson, J. A. Bandy, D. Bloor, P. V. Kolinsky e R. J. Jones, *Nature*, 1987, **330**, 360-362.
- 134** - N. J. Long, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 21-38.
- 135** - J. Heck, S. Dabek, T. Meyer-Friedrichsen e H. Wong, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **190-192**, 1217-1254.
- 136** - S. R. Marder, in "Inorganic Materials", D. W. Bruce e D. O'Hare (Editores), 2ª Edição, Capítulo 3, John Wiley & Sons, Chicester, 1997, pp. 121-169.



## *Capítulo 2*

---

# *Síntese de novos ligandos orgânicos*

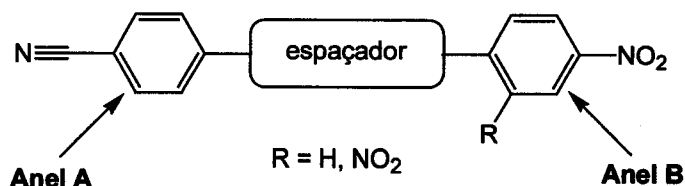


## 2.1 - Introdução

A coordenação de ligandos a centros metálicos de ferro(II) com maior capacidade doadora (ver Capítulo 5), levou-nos a sintetizar novos ligandos orgânicos em que se aumentou a extensão do sistema  $\pi$  e/ou se alterou a capacidade aceitadora do ligando.

O aumento da extensão do sistema  $\pi$  foi feita com a ligação de um anel arilo (Anel B) ao anel de um benzonitrilo (Anel A) através da introdução de diferentes grupos espaçadores (**Figura 2.1**). Entre os grupos espaçadores utilizados encontram-se duplas e triplas ligações e o grupo hidrazona.

O aumento da capacidade aceitadora fez-se pela introdução de um segundo grupo nitro, aceitador forte, na posição *orto* do anel B, de modo a exercer a sua influência sobre a outra extremidade do ligando não só por um efeito indutivo mas, principalmente, por ressonância.



**Figura 2.1** - Esquema geral dos ligandos sintetizados.

Existem diversas estratégias possíveis de se utilizar para a obtenção destas ligações (ver, por exemplo, as referências<sup>1,2,3,4,5,6,7</sup>). No entanto, privilegiaram-se aquelas cuja facilidade de execução e/ou separação dos produtos, bem como o seu rendimento, permitiam obter os produtos mais facilmente.

Nos casos da síntese de compostos com duplas ligações como espaçadores foram também tidas em conta as reacções cuja estereosseletividade poderia ser controlada em função dos produtos pretendidos, uma vez que se pretendia que a dupla ligação tivesse isomeria *E* e não *Z*. Estas razões conduziram à síntese destes compostos por formação de uma nova ligação carbono-carbono (C=C) ou carbono-azoto (C=N) e não por transformação de grupos funcionais já existentes na cadeia hidrocarbonada.



## 2.2 - Síntese dos ligandos orgânicos

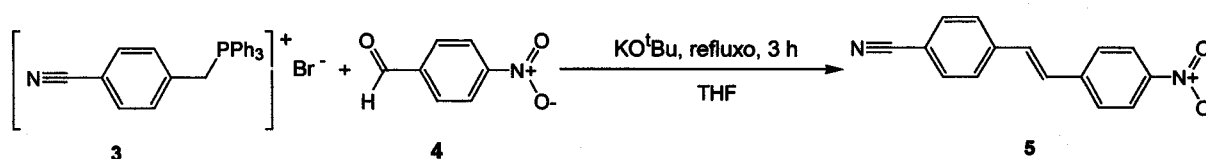
### 2.2.1 - Síntese do (*E*)-4-[2-(4-nitrofenil)etenil]benzonitrilo (5)

Uma das reacções mais comuns para a obtenção de novas ligações duplas carbono-carbono é sem dúvida a reacção de Wittig.<sup>8,9</sup> Apesar de não ser uma reacção estereoespecífica, os seus inúmeros exemplos em síntese orgânica e diversos estudos nessa área (ver, por exemplo, as referências<sup>10,11,12,13,14,15,16,17</sup> entre muitas outras) permitiram entender o seu mecanismo e cinética e desse modo prever e controlar a estereosseletividade da dupla ligação formada.

Assim, e face à disponibilidade dos compostos envolvidos, a reacção de Wittig foi a primeira escolha para a obtenção do composto (*E*)-4-[2-(4-nitrofenil)etenil]benzonitrilo (5).

Para isso, preparou-se com elevado rendimento (95%) o sal brometo de 4-cianobenziltrifenilfosfónio (3) a partir do 4-(bromometil)benzonitrilo por adição de trifenilfosfina em tolueno ao refluxo.

Ao brometo de 4-cianobenziltrifenilfosfónio (3) em THF ao refluxo, foi adicionada a base *tert*-butóxido de potássio (KO<sup>t</sup>Bu), e após formação do respectivo ileto, adicionou-se o 4-nitrobenzaldeído (4) (**Esquema 2.1**).



**Esquema 2.1** - Síntese do (*E*)-4-[2-(4-nitrofenil)etenil]benzonitrilo (5).

Por extracção da mistura reaccional com diclorometano, obteve-se um sólido amarelo que por análise de <sup>1</sup>H RMN mostrou conter os isómeros *E* e *Z* numa proporção de 87:13, respectivamente. Por concentração da solução deste sólido em diclorometano, precipitou selectivamente um dos isómeros, o qual veio a identificar-se como sendo o isómero *E*. A precipitação deste isómero foi repetida diversas vezes a partir das soluções remanescentes permitindo obter 1,59 g (rendimento: 62%) do isómero puro.

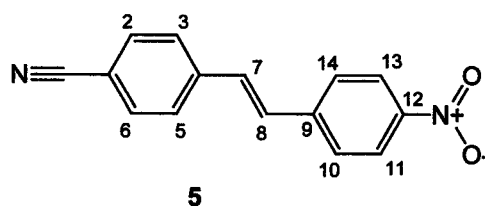
Quando a reacção foi efectuada sem aquecimento, a proporção dos isómeros *E/Z* diminuiu, formando-se quantidades iguais dos dois isómeros.

O espectro de massa do composto (*E*)-4-[2-(4-nitrofenil)etenil]benzonitrilo (5) apresenta o pico molecular a *m/z* 250, de acordo com a fórmula C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> deste

composto. O espectro de massa apresenta ainda sinais de fragmentos característicos da perda do grupo nitro, como por exemplo os fragmentos  $m/z$  220 ( $M-\text{NO}$ )<sup>+</sup>, 203 ( $M-\text{NO}_2\text{H}$ )<sup>+</sup> e 192 ( $M-\text{CNO}_2$ )<sup>+</sup>. O pico base apresenta o valor de  $m/z$  165, atribuível aos fragmentos ( $M-(\text{NC}+\text{NO}_2\text{H})$ )<sup>+</sup> e ( $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_3$ )<sup>+</sup>.

No espectro de Infravermelho, observam-se as bandas de elongação a  $2218\text{ cm}^{-1}$ , do grupo  $\text{N}\equiv\text{C}$ , e as bandas de elongação assimétrica a  $1506\text{ cm}^{-1}$  e elongação simétrica a  $1338\text{ cm}^{-1}$  (sendo a banda mais intensa do espectro) do grupo nitro.

O composto obtido **5** foi analisado por  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  RMN, tendo-se efectuado a atribuição dos sinais dos protões e dos carbonos. A estrutura e a numeração dos átomos do composto estão indicados na **Figura 2.2**.<sup>(1)</sup>



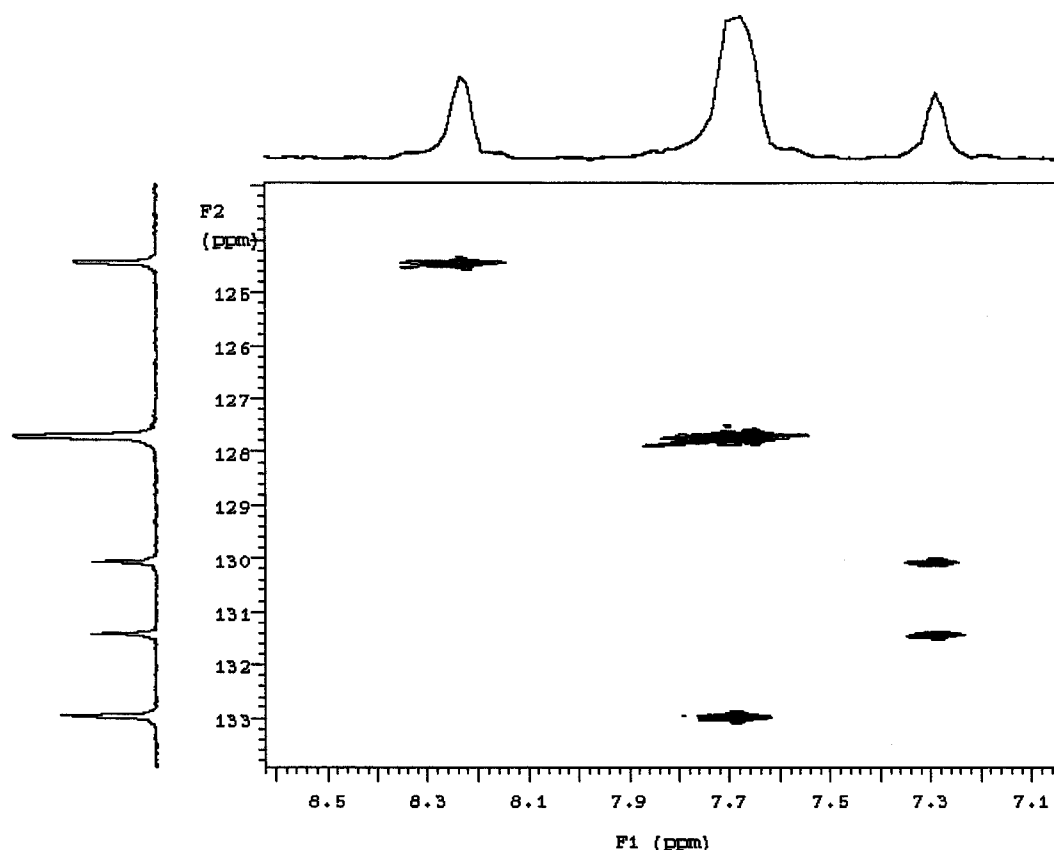
**Figura 2.2** - Numeração dos átomos do composto (*E*)-4-[2-(4-nitrofenil)etenil]benzonitrilo (**5**).

No espectro de  $^1\text{H}$  RMN, em diclorometano- $d_2$ , os sinais de todos os protões do isómero isolado encontram-se na zona dos protões aromáticos, de acordo com uma estrutura em que a dupla ligação formada está em ressonância com os dois anéis aromáticos. De notar a equivalência magnética dos protões H7 e H8 (da dupla ligação) originando um singuleto a 7,30 ppm devido às características semelhantes dos grupos atractores nitrilo ( $\text{NC}$ ) e nitro ( $\text{NO}_2$ ). Os sinais dos protões H3, H5 e H10, H14, em posição *meta* relativa aos grupos aceitadores nitrilo e nitro, apresentam-se sob a forma de dupletos com desvios químicos para campo mais alto (7,66 e 7,71 ppm respectivamente) enquanto que o desvio químico dos protões *orto* são observados a 7,70 e 8,24 ppm para os protões H2, H6 e H11, H13, respectivamente.

O espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN apresenta todos os sinais dos átomos de carbono na região 100-150 ppm. De referir que neste espectro os carbonos C7 e C8 já não apresentam o mesmo desvio químico, com C8 a apresentar-se ligeiramente mais desblindado.

A atribuição foi confirmada através por obtenção de um espectro bidimensional de HETCOR (**Figura 2.3**).

(1) - Os átomos de carbono e de hidrogénio são indicados com o mesmo número, o mesmo acontecendo nos capítulos seguintes. Também, o átomo de carbono 7 é o átomo que se encontra ligado ao anel A.



**Figura 2.3** - Espectro de HETCOR do composto (*E*)-4-[2-(4-nitrofenil)etenil]benzonitrilo (5).

Este composto foi sintetizado simultaneamente por C. I. F. Gandum<sup>18</sup> e T. S. V. Guerra<sup>19</sup> em metanol, usando como base metóxido de sódio, com um rendimento de 76%.

P. E. Hanna e colaboradores<sup>20</sup> sintetizaram este composto mas usando uma modificação à reacção de Wittig, utilizando 4-nitrobenzilfosfonato de dietilo (reacção de Wadsworth-Emmons)<sup>1,2,21,22</sup> em substituição do sal de fosfónio, obtendo bons rendimentos e elevada estereosselectividade.

Este composto foi também anteriormente sintetizado por S. B. Lokhande e D. W. Rangnekar,<sup>23</sup> por catálise de transferência de fase, partindo do 4-metilbenzonitrilo e 4-nitrobenzaldeído (4) usando o cloreto de benziltriethylamónio como catalisador de transferência de fase. No entanto, estes autores não referem qual o isómero obtido nem apresentam qualquer dado espectroscópico do composto.

Por isso, tentou-se obter o composto com uma reacção similar a esta usando-se uma mistura água/éter etílico e NaOH como base. Não se utilizou qualquer catalisador específico de transferência de fase uma vez que o brometo de trifenilfosfónio de partida pode desempenhar esta função nestas condições. Nesta reacção obteve-se apenas o

isómero *E* mas apenas com 18% de rendimento, inferior ao valor de 76% apresentado pelos referidos autores. No entanto, o tempo de reacção ou a concentração da base escolhida podem ter sido os factores determinantes do baixo rendimento.

### 2.2.2 - Síntese do (E)-4-[2-(2,4-dinitrofenil)etenil]benzonitrilo (9)

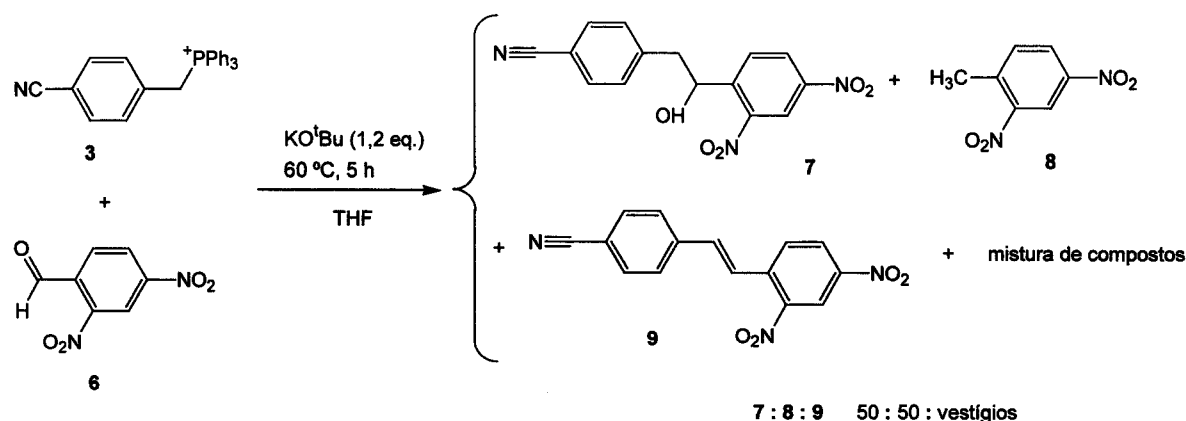
#### 2.2.2.1 - Por reacção de Wittig

O composto **9** difere estruturalmente do composto anterior **5** por possuir mais um grupo nitro no seu anel aromático B, encontrando-se os dois anéis aromáticos ligados por um espaçador igual. Por isso, para sintetizar o composto **9** utilizou-se uma estratégia semelhante com formação de uma dupla ligação com isomeria *E* por síntese de uma nova ligação (dupla) carbono-carbono.

Tal como anteriormente afirmado, a reacção de Wittig é uma das mais comuns e versáteis para formar esta nova dupla ligação pelo que foi também utilizada nesta síntese, tendo-se adicionado 2,4-dinitrobenzaldeído (**6**) a uma suspensão de brometo de 4-cianobenziltrifenilfosfónio (**3**), em THF e na presença de base (*tert*-butóxido de potássio ou piperidina) (**Esquema 2.2** e **Esquema 2.3**).

Quando se utiliza como base o *tert*-butóxido de potássio obtém-se uma pequena quantidade de sólido que por análise por <sup>1</sup>H RMN mostra a presença do composto pretendido **9** (ver caracterização adiante) apenas em quantidade vestigial, e de 2,4-dinitrotolueno (**8**) e de 4-[2-(2,4-dinitrofenil)-2-hidróxi-etil]benzonitrilo (**7**), ambos em quantidades similares, para além de sinais de outros compostos não identificados.

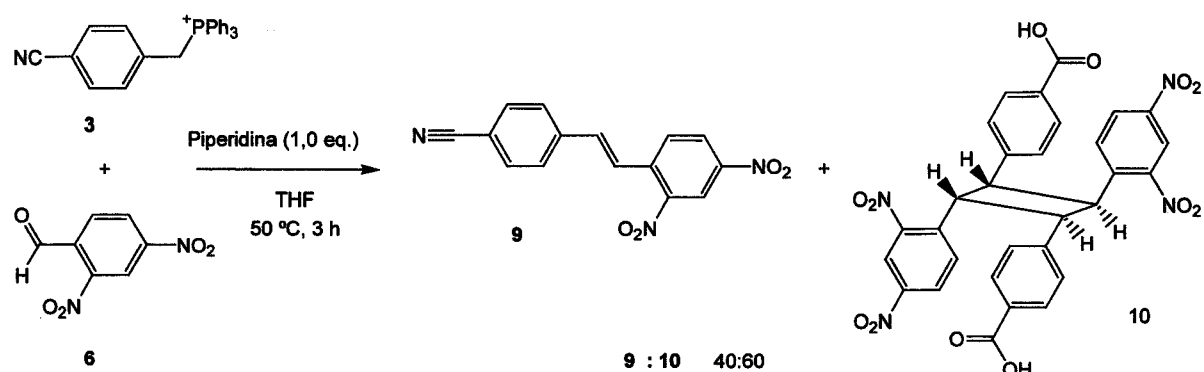
O espectro de <sup>1</sup>H RMN do composto **7**, em clorofórmio deuterado, apresenta um duplo duplete a 3,26 ppm, com integração para um protão, com constantes de acoplamento de -13,5 Hz para o acoplamento geminal e de 8,7 Hz para o acoplamento vicinal e cuja atribuição é possível fazer a um protão ligado ao carbono C7 (protão H7a); apresenta outro duplo duplete, com atribuição ao outro protão ligado a C7 (protão H7b), a 3,43 ppm e cujas constantes de acoplamento geminal e vicinal apresentam os valores -13,5 e 3,6 Hz, respectivamente. O protão H8 é observado sob a forma de multiplete, a 4,97-5,02 ppm, desblindado pela vizinhança do grupo OH. A 3,01 ppm observa-se um duplete largo, que desaparece pela adição de água deuterada, o qual pode ser atribuído ao protão do grupo OH ligado em C8. Os protões H3,H5 e H2,H6 observam-se a 7,36 e 7,51 ppm, respectivamente. Os protões do anel aromático B apresentam-se a 7,56 (H14), 8,31 (H13) e 8,75 (H11).



**Esquema 2.2** - Síntese do composto **9** por reacção de Wittig usando  $\text{KO}^t\text{Bu}$  como base.

A presença de 2,4-dinitrotolueno (**8**), observada no espectro de  $^1\text{H}$  RMN da mistura, foi confirmada pela obtenção da estrutura de raios X deste composto, a partir de cristais obtidos por evaporação do solvente de uma solução de diclorometano.

Como apenas se observou a presença do composto **9** pretendido em quantidade muito pequena, efectuou-se esta reacção usando piperidina como base (**Esquema 2.3**). Nesta reacção, obteve-se um sólido amarelo, em maior quantidade que na reacção anterior, cuja análise por  $^1\text{H}$  RMN permite identificar o composto **9** (isolado e caracterizado após a sua síntese por reacção de Knoevenagel, mais adiante) e outro composto, **10**, na proporção de 40:60. Não foi possível separar estes compostos por recristalização ou pelas técnicas cromatográficas habituais.



**Esquema 2.3** - Síntese do composto **9** por reacção de Wittig na presença de piperidina.

O espectro de  $^1\text{H}$  RMN, em acetona deuterada, da mistura dos compostos **9** e **10** apresenta para este composto um número idêntico de sinais e uma multiplicidade igual aos sinais do espectro de  $^1\text{H}$  RMN do composto **9** com os sinais relativos aos prótons do

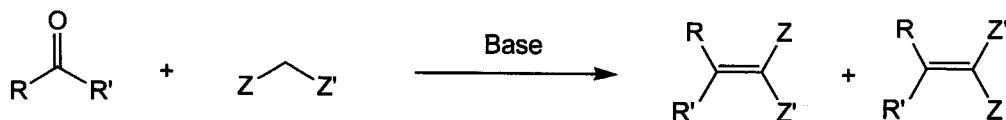
anel aromático B parcialmente sobrepostos. No espectro de  $^1\text{H}$  RMN podem atribuir-se ao composto **10** dois dupletos a 7,99 e 8,32 ppm com constantes de acoplamento de  $\approx 9,0$  Hz, com integração para um próton cada, e sinais a 8,34, 8,59 e 8,83 ppm, com integração de um próton, parcialmente sobrepostos com os sinais dos prótons do anel aromático B do composto **9**. Podem ainda atribuir-se ao composto **10** dois dupletos a 7,73 e 7,90 ppm, com integração para um próton, com constantes de acoplamento de  $\approx 16,2$  Hz, valor muito superior ao esperado para o acoplamento de prótons *cis*, isómero que também seria esperado na reacção de Wittig.

Durante a recristalização da mistura, obtiveram-se cristais que foram analisados por difracção de raios X tendo sido possível determinar a estrutura molecular do composto **10**. A sua estrutura corresponde à de duas moléculas do composto **9** pretendido que, nas condições reaccionais, tenham sofrido dimerização, acompanhada de hidrólise da função nitrilo a ácido carboxílico.

Não tendo sido possível obter por esta via o composto **9**, tentou-se efectuar a sua síntese ainda por reacção de Wittig mas com inversão, relativamente às reacções anteriores, dos anéis A e B a que se encontravam ligados os grupos aldeído e o sal de fosfónio. Assim, tentou preparar-se *in situ* o sal cloreto de 2,4-dinitrobenziltrifenilfosfónio por adição de trifenilfosfina ao  $\alpha$ -cloro-2,4-dinitrotolueno, em THF, e em seguida adicionou-se a base trietilamina e o 4-formilbenzonitrilo (**11**). No entanto, apesar do aumento progressivo da cor laranja da solução, não foi possível isolar qualquer composto.

#### 2.2.2.2 - Por reacção de Knoevenagel e desidratação dos produtos hidroxilados

Como por reacção de Wittig não foi possível isolar o composto **9**, tentou-se sintetizar este composto por reacção de Knoevenagel. Nesta reacção, um aldeído ou uma cetona (geralmente sem hidrogénios  $\alpha$ ) é condensado com um carbanião estabilizado, geralmente por dois grupos aceitadores, seguido geralmente de desidratação; este carbanião é formado pela adição de uma base forte a um composto do tipo  $\text{Z-CH}_2\text{-Z'}$  em que Z e Z' são geralmente grupos aceitadores (Z pode em determinados casos ser H, nomeadamente quando se utiliza bases muito fortes) (**Esquema 2.4**).

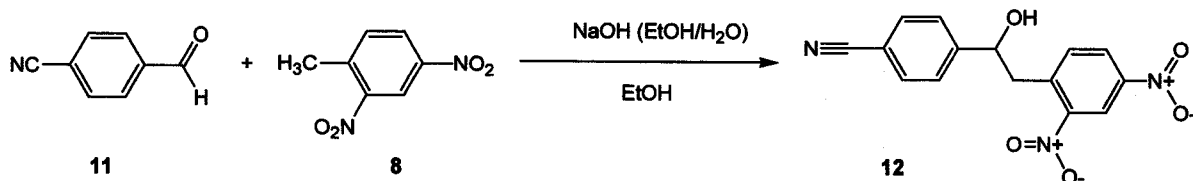


**R e R':** H ou grupos sem  $\alpha$ -H

**Z e Z':** grupos electroattractores (Ex:  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{COR}$ ,  $\text{CN}$ , etc.); (Z pode ser H)

**Esquema 2.4** - Esquema geral da reacção de Knoevenagel.

A adição de uma base forte, NaOH, a uma solução etanólica contendo 2,4-dinitrotolueno (**8**) e 4-formilbenzonitrilo (**11**) permitiu obter um sólido claro (acinzentado) que após análise espectroscópica revelou ser o composto 4-[2-(2,4-dinitrofenil)-1-hidroxietil]benzonitrilo (**12**) (**Esquema 2.5**).



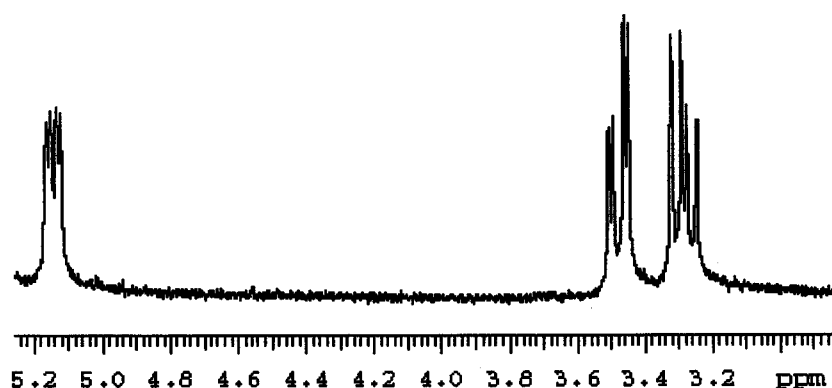
**Esquema 2.5** - Síntese do composto **12** por reacção de Knoevenagel.

O espectro de massa do composto **12** apresenta o pico com maior relação  $m/z$  a 314, correspondente ao ião  $[\text{MH}]^+$  e um pico a  $m/z$  296 ( $\text{MH}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ), característicos dos espectros de massa dos compostos com grupos hidroxilo. Os picos a  $m/z$  182 e 132 podem ser atribuídos aos fragmentos resultantes da quebra da ligação C7-C8, respectivamente com as fórmulas  $(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{H})^+$  e  $(\text{NCC}_6\text{H}_4\text{CHOH})^+$ . Observam-se ainda outros fragmentos característicos da presença dos grupos nitro e hidroxilo, que podem ter origem nos fragmentos anteriores, nomeadamente os fragmentos com  $m/z$  167 ( $182 - (\text{CH}_2 + \text{H})^+$ ), 165 ( $182 - \text{OH}^+$ ) (pico base) e 135 ( $182 - \text{NO}_2^+$ ), ou os fragmentos  $m/z$  130 ( $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$ ) e 102 ( $\text{NCC}_6\text{H}_4^+$ ).

Os diferentes grupos funcionais presentes na molécula são observados no espectro de IV. A banda de elongação da ligação OH observa-se a  $3448\text{ cm}^{-1}$ , com intensidade média e alargada (base da banda entre  $\approx 3600$  e  $\approx 3200\text{ cm}^{-1}$ ) e a  $1055\text{ cm}^{-1}$  observa-se uma banda forte atribuível à vibração de elongação da ligação C-O. A vibração de elongação do grupo NC é observada a  $2234\text{ cm}^{-1}$  e as bandas do grupo nitro observam-se a  $1533$  e  $1530\text{ cm}^{-1}$  (elongação assimétrica) e a  $1345\text{ cm}^{-1}$  (elongação simétrica), a qual é a banda mais intensa do espectro.

O espectro de  $^1\text{H}$  RMN, em  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , do composto **12** também é concordante com a estrutura proposta. A 2,32 ppm observa-se um singuleto com integração para um próton, sinal que desaparece após a adição de  $\text{D}_2\text{O}$ , atribuível ao próton do grupo OH. O sinal deste próton apresenta-se sob a forma de duplete a 5,00 ppm no espectro efectuado em acetona deuterada.

Os prótons em C8 (carbono ligado ao anel B) são diastereotópicos e magneticamente não equivalentes, apresentando no espectro de  $^1\text{H}$  RMN, juntamente com o próton H7, um sistema ABX (**Figura 2.4**). Estes prótons apresentam desvios químicos a 3,29 e 3,48 ppm para os prótons H8a e H8b e a 5,14 ppm para o próton H7 com uma multiplicidade de duplo duplete e uma integração de um próton por sinal.



**Figura 2.4** - Sistema ABX no espectro de  $^1\text{H}$  RMN do composto **12** em diclorometano (apenas está representada a zona do espectro onde se observa o sistema ABX).

Os prótons H3,H5 e H2,H6 do anel aromático A (ligado ao grupo nitrilo) são observados no espectro como dupletos a 7,52 e 7,68 ppm, respectivamente, com integração para dois prótons cada sinal, em virtude do efeito electroatractor do grupo NC que desblinda mais os prótons que se encontram em posição *orto*. Os prótons do anel B (com os dois grupos nitro) aparecem mais desblindados a 7,56 (H14), 8,35 (H13) e 8,79 ppm (H11), todos com integração para um próton e multiplicidade de duplete, duplo duplete e duplete, respectivamente.

Os sinais observados no espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN confirmam os dados anteriores relativamente à estrutura do composto **12** e às atribuições efectuadas. Neste espectro observa-se um sinal a 42,64 ppm, atribuível por  $^{13}\text{C}$  RMN DEPT ao átomo de carbono metilénico C8, e outro sinal a 73,40 ppm correspondente ao carbono metínico C7.

Com a utilização de maior quantidade de base (2,6 eq.), observou-se uma evolução (visual) da reacção similar à da reacção anterior até se adicionar cerca de metade da



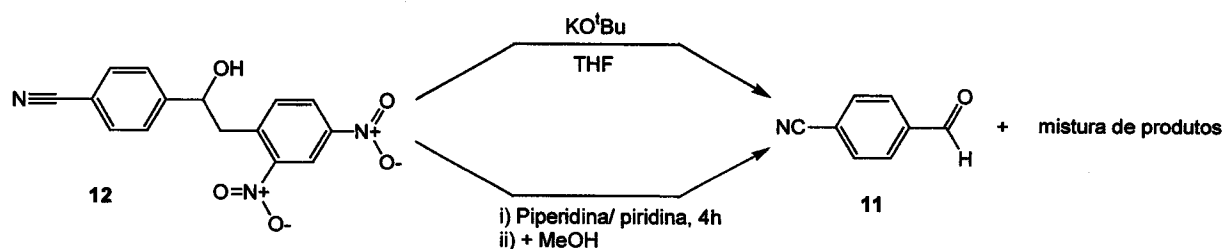
solução de base, após a qual, o sólido precipitado começou a desaparecer até não se observar senão uma solução homogênea muito corada. Após tratamento da mistura obteve-se um sólido que por análise de  $^1\text{H}$  RMN mostra ser uma mistura complexa de produtos podendo, no entanto, ser identificados os sinais correspondentes aos do reagente 4-formilbenzonitrilo (**11**).

A substituição da base NaOH por *tert*-butóxido de potássio não permitiu a obtenção do produto **9** pretendido e apesar de se ter usado apenas 1,3 eq. de base, quantidade similar à da reacção que permitiu obter o composto **12**, a solução adquire uma coloração muito intensa não se conseguindo isolar ou identificar qualquer composto presente.

S. Kinastowski, S. Wnuk e colaborador<sup>24,25</sup> verificaram que os derivados hidroxilados, resultantes da condensação do éster malonato dietílico e do 2,4-di- ou 2,4,6-trinitrobenzaldeído, eram muito resistentes à desidratação, mesmo com agentes de desidratação fortes como o pentóxido de fósforo ou o ácido sulfúrico concentrado. Para obterem a olefina correspondente, necessitaram de utilizar outro método, o método de Lehnert<sup>26</sup>, com  $\text{TiCl}_4$  em piridina e THF.

No caso do composto **12**, tentou obter-se o composto **9** a partir da desidratação da função álcool em meio básico e em meio ácido.

Assim, ao composto **12** adicionou-se 1,2 eq. de *tert*-butóxido de potássio, em THF, à temperatura ambiente (**Esquema 2.6**) tendo-se obtido uma pequena quantidade de sólido que, por análise de  $^1\text{H}$  RMN, mostrou ser uma mistura complexa de produtos, entre os quais se identificou o 4-formilbenzonitrilo (**11**), o que sugere haver reversibilidade na reacção de formação do intermediário hidroxilado, tal como anteriormente observado por M. Tanaka e colaboradores.<sup>27</sup>

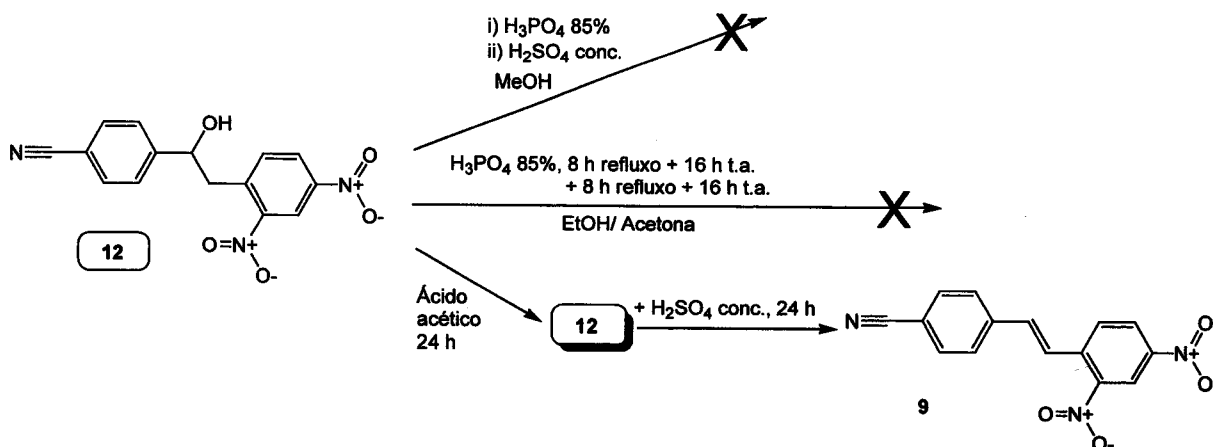


**Esquema 2.6** - Tentativas de desidratação do composto **12** em meio básico.

A utilização da mistura de bases piperidina/piridina como agentes de desidratação (que também funcionou como solvente), seguida da adição de metanol (para aumentar a

solubilidade do composto) originou uma mistura de compostos que, por análise por  $^1\text{H}$  RMN, mostrou a presença do 4-formilbenzonitrilo (**11**), como na reacção anterior.

A tentativa de desidratação da função álcool do composto **12** em meio ácido foi efectuada com a adição de ácido fosfórico concentrado à solução metanólica do composto (**Esquema 2.7**). Como não se verificou por TLC qualquer alteração, adicionou-se ácido sulfúrico concentrado à solução. Mas após 1 h de reacção, não se observou a formação de qualquer produto da reacção.

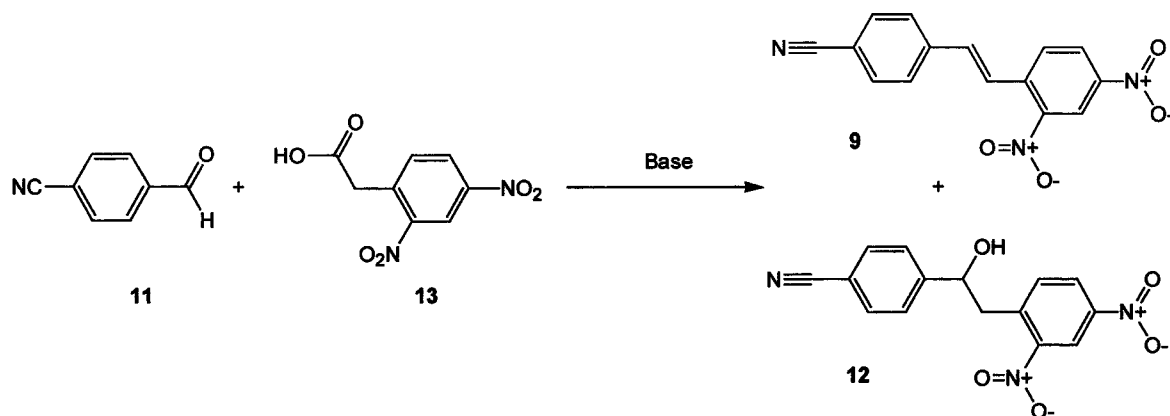


**Esquema 2.7** - Tentativas de síntese do composto **9** por desidratação do composto **12** em meio ácido.

Repetiu-se a tentativa de desidratação usando ácido fosfórico concentrado e uma mistura etanol/acetona como solvente (**Esquema 2.7**) não tendo ocorrido desidratação.

Por último, tentou-se efectuar a desidratação com ácido acético, seguida da adição de ácido sulfúrico concentrado, ficando a mistura reaccional em agitação durante 24 h. Após tratamento da mistura reaccional, obteve-se uma quantidade muito pequena do composto **9** (ver caracterização adiante).

Face às dificuldades anteriores em sintetizar e isolar o composto **9**, procedeu-se à sua síntese através da reacção de Knoevenagel usando como reagentes o ácido 2,4-dinitrofenilacético (**13**) e o 4-formilbenzonitrilo (**11**) na presença de diferentes bases (**Esquema 2.8**). Para além do composto **9** pretendido obteve-se também o composto **12**.



**Esquema 2.8** - Síntese do composto **9** por reacção de Knoevenagel a partir do ácido 2,4-dinitrofenilacético (**13**).

Na **Tabela 2.1** são apresentados as diferentes condições em foram efectuadas as sínteses deste composto **9** e os resultados e rendimentos dos produtos isolados.

**Tabela 2.1** - Condições e rendimentos das reacções de síntese do composto **9** por reacção de Knoevenagel a partir do ácido 2,4-dinitrofenilacético (**13**).

| Base                                 | Solvente | Condições               | Rendimento / %      |    |
|--------------------------------------|----------|-------------------------|---------------------|----|
|                                      |          |                         | 9                   | 12 |
| Piperidina (0,2 eq.)                 | MeOH     | 44 h t.a. + 2 h refluxo | 22                  | 31 |
| Piperidina (0,5 eq.)                 | MeOH     | 50 °C, 18 h + 26 h t.a. | 18                  | 3  |
| Piperidina (0,4 eq.)                 | EtOH     | 58 °C, 18 h             | 30                  | 15 |
| Piperidina (1,0 eq.)/Piridina (exc.) | Piridina | t.a., 3 h <sup>a)</sup> | 45:55 <sup>b)</sup> |    |
| NaOH (2,0 eq.)                       | EtOH     | 70 °C, 1 h              | 26:74 <sup>b)</sup> |    |

a) Nota-se a evolução de gás durante cerca de 10 min. b) Quantidade muito pequena de compostos.

Em quaisquer das condições utilizadas, os rendimentos foram moderados ou fracos e obteve-se sempre uma mistura dos dois compostos **9** e **12**. O uso de maiores quantidades de piperidina em álcoois aumenta a proporção **9**:**12**. O aumento da concentração e/ou da força das bases levou à formação de quantidades muito pequenas de compostos com o composto **12** em maior quantidade. A base utilizada e a sua concentração e a polaridade do solvente<sup>28,29</sup> e não apenas a capacidade electroattractora dos substituintes no aldeído e no composto metilénico de partida,<sup>25</sup> parecem desempenhar aqui um importante papel na formação e proporção dos compostos obtidos. Assim, a acidez do protão da função ácido carboxílico pode conduzir à formação do anião

carboxilato derivado do ácido 2,4-dinitrofenilacético (**13**) o qual pode descarboxilar formando um intermediário muito estável.

A separação dos compostos **9** e **12** foi efectuada facilmente por cromatografia em coluna, com eluição do composto **9** com diclorometano e seguida da eluição do composto **12** com acetona.

No espectro de massa do composto **9**, observa-se o pico molecular a  $m/z$  295 concordante com a fórmula  $C_{15}H_9N_3O_4$  deste composto. Observam-se também os picos relativos a fragmentos característicos da perda de grupos nitro, como os fragmentos  $m/z$  249 ( $M-NO_2$ )<sup>+</sup>, 220 ( $M-NO_2COH$ )<sup>+</sup>, 203 ( $M-N_2O_4$ )<sup>+</sup>, 175 ( $M-C_2N_2O_4H_4$ )<sup>+</sup>, 164 ( $C_7H_4N_2O_3$ )<sup>+</sup> e ( $M-C_3H_3N_2O_4$ )<sup>+</sup>, o qual é o pico base, e 130 ( $C_3H_2N_2O_4$ )<sup>+</sup> e 129 ( $130-H$ )<sup>+</sup>. Outros fragmentos atribuíveis à parte da molécula com o anel A apresentam  $m/z$  116 ( $C_8H_6N$ )<sup>+</sup>, 102 ( $NCC_6H_4$ )<sup>+</sup> e ( $C_8H_6$ )<sup>+</sup> e 90 ( $NCC_5H_4$ )<sup>+</sup>.

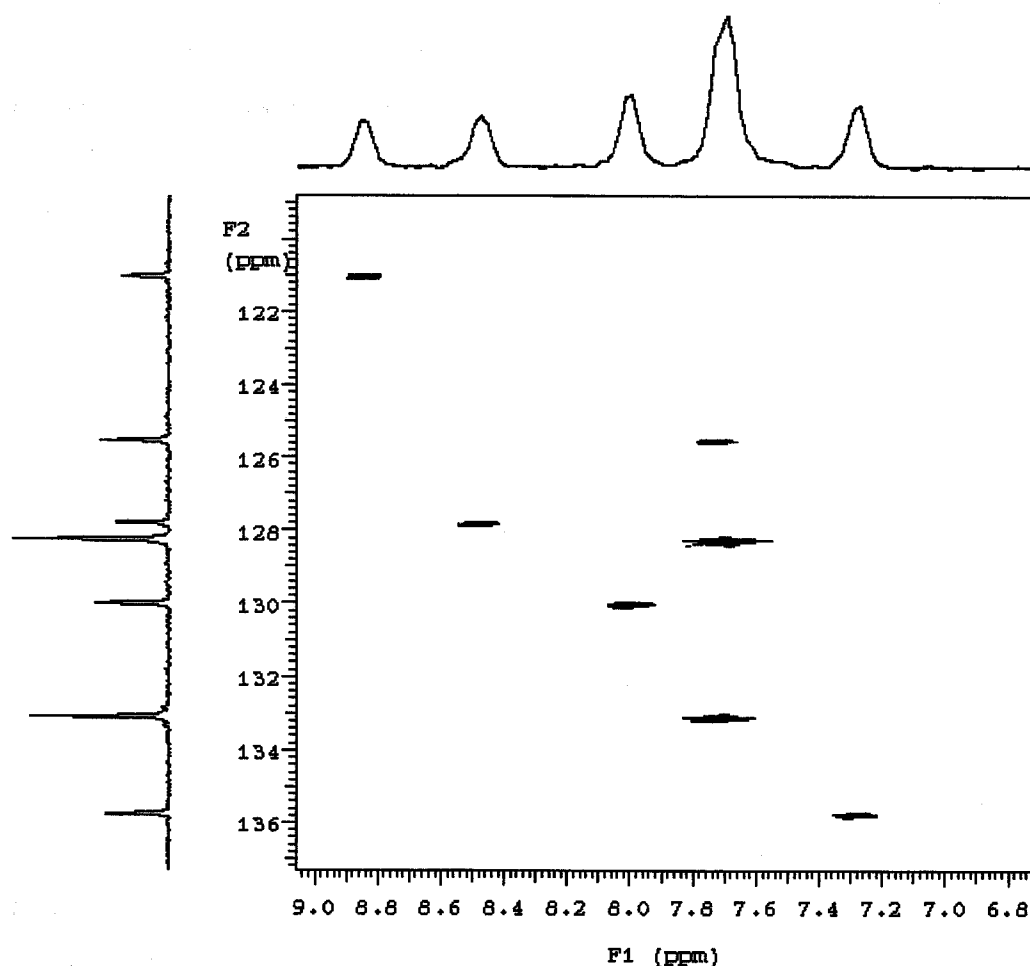
No espectro de IV do composto **9**, para além das bandas de vibração de elongação das ligações CH a  $> 3000\text{ cm}^{-1}$  (3097, 3072 e  $3049\text{ cm}^{-1}$ ), todas elas de fraca intensidade, observa-se a banda de vibração de elongação do grupo nitrilo a  $2222\text{ cm}^{-1}$ , com intensidade média, e as bandas da vibração de elongação do grupo nitro, fortes, a 1532 e  $1521\text{ cm}^{-1}$  (elongação assimétrica) e a  $1343\text{ cm}^{-1}$  (elongação simétrica).

No espectro de  $^1H$  RMN do composto **9** observam-se os sinais dos prótons da dupla ligação entre os anéis A e B, H7 e H8, que apresentam um desvio químico de 7,28 e 7,72 ppm, respectivamente, com uma constante de acoplamento aproximada de  $\approx 16,2$  Hz, concordante com o acoplamento de prótons vicinais em posição *trans*. Os carbonos C7 e C8 apresentam desvios químicos por ordem inversa, com C8 a apresentar um desvio químico a 125,58 ppm, inferior ao desvio químico de C7 a 135,80 ppm. Estes valores podem ser justificados pela presença do grupo nitro em C10 que exerce um efeito anisotrópico desblindando o protão H8, especialmente próximo (ver estrutura de raios X adiante), e blindando o carbono ao qual o protão está ligado (C8). Este efeito, inexistente no composto (*E*)-4-[2-(4-nitrofenil)etenil]benzonitrilo (**5**) (descrito anteriormente), provoca o deslocamento para campo mais baixo do protão H8 e um desvio para campo mais alto no caso do carbono C8, relativamente aos sinais observados no composto **5**. Os prótons H7 apresentam desvio químico similares nos dois compostos mas o carbono C7 do composto **5** apresenta um desvio intermédio relativamente aos desvios químicos dos carbonos C7 e C8 do composto **9**.

O desvio químico dos prótons H3,H5 observa-se a campo mais alto (7,69 ppm) que o dos prótons H2,H6 (7,73 ppm) tal como o desvio químico dos respectivos carbonos (128,28 e 133,13 ppm para os carbonos C3,C5 e C2,C6 respectivamente). No caso dos

protões e dos carbonos do anel B, e devido ao efeito anisotrópico dos seus grupos nitro, os protões apresentam desvios químicos para campo mais baixo, com valores de 8,32 (H14), 8,57 (H13) e 8,82 ppm (H11), inversamente ao desvio químico dos carbonos que se observam a 121,04 (C11), 127,82 (C13) e 130,03 ppm (C14). Os sinais a campo mais baixo no espectro pertencem aos carbonos quaternários C4 e C9 (138,36 e 140,33 ppm) e aos carbonos quaternários aos quais estão ligados os grupos nitro (C10 e C12) a 147,34 e 148,10 ppm. Os restantes sinais no espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN aparecem com desvios químicos similares aos dos ligandos nitrilo com grupos electroattractores em posição *para* do anel A, a 113,07 (C1) e 118,83 ppm (NC).

A atribuição dos desvios químicos foi confirmada pela realização de um espectro de HETCOR (Figura 2.5).



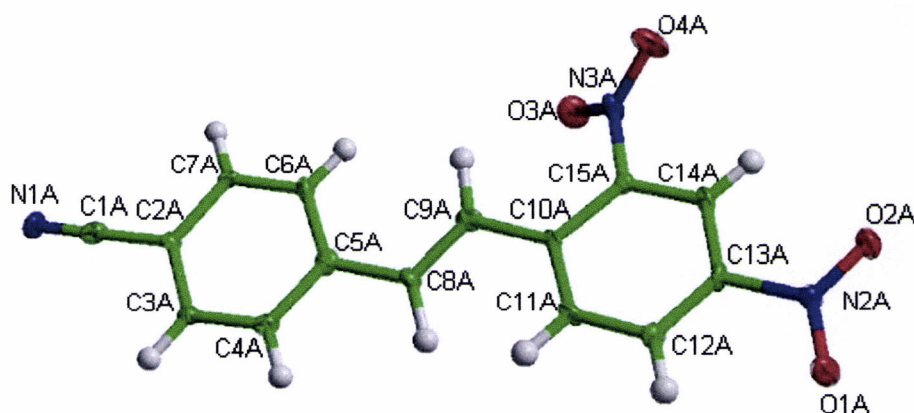
**Figura 2.5** - Espectro de RMN do composto **9** obtido por uma experiência de HETCOR.

A evaporação lenta de uma solução de diclorometano contendo o composto **9** permitiu a obtenção de cristais com qualidade para poderem ser estudados por difracção de raios X. A determinação da estrutura foi realizada pela Professora Doutora M. Teresa

Duarte, no EPSRC National Crystallography Service da Universidade de Southampton num difractómetro Nonius FR591 com ânodo rotativo de molibdénio, equipado com um detector de área (CCD), acoplado a um sistema de arrefecimento série 700 da OxfordCryosystems que permitiu efectuar a recolha de dados a baixas temperaturas (120 K).

Na resolução da estrutura foi usado o programa SIR97<sup>30</sup> e no seu refinamento o programa SHELXL<sup>31</sup>, ambos integrados no conjunto de programas WINGX<sup>32</sup> (o mesmo acontecendo para as outras moléculas cuja estrutura de raios X irão ser apresentadas). As figuras de empacotamento cristalino apresentadas foram obtidas com o programa Mercury 1.1.2.<sup>33</sup>

A estrutura de raios X do composto **9** está representada na **Figura 2.6** e os dados cristalográficos e de refinamento da estrutura encontram-se na **Tabela 2.2**. O composto cristalizou no sistema cristalino monoclinico e grupo espacial  $P2_1/c$  com seis moléculas do composto por unidade assimétrica (pelo que na **Tabela 2.2** se observam valores elevados, nomeadamente para o peso molecular e fórmula empírica). Um conjunto seleccionado de dados de comprimentos de ligação e ângulos de ligação e de torsão estão indicados nas **Tabela 2.3** e **Tabela 2.4**, respectivamente.



**Figura 2.6** - Estrutura de Raios X do composto **9** (apenas a molécula A está representada).<sup>34</sup>

Todas as seis moléculas, designadas com as letras de A a F, apresentam conformações diferentes com valores dos parâmetros estruturais similares. Assim, nas diferentes moléculas da unidade assimétrica a ligação N(1)-C(1)<sup>(2)</sup> apresenta um comprimento de ligação que varia entre 1,135(6) e 1,153(6) Å. Também, os ângulos de

(2) - Durante a discussão das estruturas de raios X é conveniente apresentar a numeração representada na própria estrutura de raios X e não aquela que deriva da discussão dos dados espectroscópicos do composto e da nomenclatura e/ou do sistema usado durante o resto da discussão. Para diferenciar estas diferentes numerações, no caso da numeração dos átomos da estrutura dos raios X, os números são apresentados entre parêntesis.

ligação entre N(1)-C(1)-C(2) mostram que estes átomos apresentam desvios muito pequenos à linearidade.

**Tabela 2.2** - Dados cristalográficos e de refinamento da estrutura do composto **9** (os dados referem-se à unidade assimétrica constituída por seis moléculas de composto).

| (E)-4-[2-(2,4-Dinitrofenil)etenil]benzonitrilo ( <b>9</b> )                  |                                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Fórmula Empírica                                                             | C <sub>90</sub> H <sub>54</sub> N <sub>18</sub> O <sub>24</sub> |
| Peso molecular                                                               | 1771,51                                                         |
| Temperatura /K                                                               | 120(2)                                                          |
| Comprimento de onda /Å                                                       | 0,71069                                                         |
| Sistema cristalino                                                           | Monoclínico                                                     |
| Grupo espacial                                                               | P2 <sub>1</sub> /c                                              |
| Dimensões da célula unitária<br>(a, b e c /Å; α, β e γ/°)                    | a=22,907(5),<br>b=13,955(5), β=110,200(5);<br>c=26,844(5)       |
| Volume /Å <sup>3</sup>                                                       | 8053(4)                                                         |
| Z                                                                            | 4                                                               |
| Densidade /mg.m <sup>-3</sup>                                                | 1,461                                                           |
| Coeficiente de absorção /mm <sup>-1</sup>                                    | 0,109                                                           |
| F(000)                                                                       | 3648                                                            |
| Gama de θ na aquisição de dados /°                                           | 2,92 a 25,03                                                    |
| Índices limite                                                               | -27<=h<=27, -16<=k<=14, -31<=l<=31                              |
| Reflexões lidas / únicas                                                     | 58181 / 13996 [R(int)=0,1625]                                   |
| % de reflexões recolhidas até θ=25,03                                        | 98,4                                                            |
| Método de refinamento                                                        | Método dos mínimos quadrados em F <sup>-2</sup>                 |
| Dados / restrições / parâmetros                                              | 13996 / 0 / 1238                                                |
| S em F <sup>2</sup>                                                          | 0,849                                                           |
| Valores de R finais [I>2σ(I)]                                                | R <sub>1</sub> =0,0691, wR <sub>2</sub> =0,1126                 |
| Valores de R (todos os dados)                                                | R <sub>1</sub> =0,2387, wR <sub>2</sub> =0,1459                 |
| Picos de maior e menor densidade<br>electrónica residual / e.Å <sup>-3</sup> | 0,373 e -0,239                                                  |

A ligação dupla utilizada como espaçador entre os dois anéis (carbonos C(8) e C(9)) apresenta um comprimento de ligação com uma diferença muito pequena entre as diversas moléculas (1,330-1,339 Å). A ligação destes átomos aos respectivos átomos de hidrogénio é próxima mas a ligação C(9)-H(9) apresenta-se maior, com excepção da molécula A.



Esta alteração do comprimento da ligação pode ser devida ao estabelecimento de pontes de hidrogénio entre H(9) e um dos átomos de oxigénio do grupo nitro na posição *orto* (O(3) ou O(4)). Em todas as moléculas pode observar-se um arranjo espacial em que o átomo H(9) e o grupo nitro se encontram do mesmo lado e com um pequeno desvio à planaridade permitindo-lhes formar interações intramoleculares entre o H(9) e os (O(3) ou O(4)) com comprimentos que variam entre 2,178 e 2,352 Å.

Esta interação, com formação de um *anel* de seis membros, promove um desvio à planaridade do grupo nitro em C(15) relativamente ao anel aromático B, com um ângulo de torção com um desvio à planaridade de cerca de 40 °.

**Tabela 2.3** - Alguns comprimentos de ligação (Å) para as diferentes moléculas da unidade assimétrica do composto **9**.

| Comprimento da<br>ligação /Å | Molécula |          |          |          |          |          |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                              | A        | B        | C        | D        | E        | F        |
| N(1)-C(1)                    | 1,153(6) | 1,149(5) | 1,135(6) | 1,140(6) | 1,154(6) | 1,151(6) |
| C(1)-C(2)                    | 1,443(7) | 1,440(7) | 1,469(7) | 1,472(6) | 1,428(6) | 1,448(7) |
| C(5)-C(8)                    | 1,491(7) | 1,466(7) | 1,482(7) | 1,460(7) | 1,479(6) | 1,487(6) |
| C(8)-C(9)                    | 1,339(6) | 1,333(7) | 1,330(7) | 1,330(7) | 1,333(7) | 1,334(7) |
| C(9)-C(10)                   | 1,451(7) | 1,467(7) | 1,480(7) | 1,477(7) | 1,476(6) | 1,467(6) |
| C(13)-N(2)                   | 1,483(6) | 1,461(6) | 1,467(6) | 1,470(6) | 1,462(6) | 1,466(6) |
| N(2)-O(1)                    | 1,236(4) | 1,222(4) | 1,236(5) | 1,208(5) | 1,236(5) | 1,231(4) |
| (N2)-O(2)                    | 1,205(4) | 1,232(5) | 1,230(4) | 1,231(5) | 1,220(5) | 1,218(5) |
| C(15)-N(3)                   | 1,483(6) | 1,482(6) | 1,477(6) | 1,456(6) | 1,479(6) | 1,476(6) |
| N(3)-O(3)                    | 1,215(4) | 1,217(4) | 1,222(4) | 1,229(4) | 1,226(4) | 1,223(4) |
| N(3)-O(4)                    | 1,236(5) | 1,230(4) | 1,208(4) | 1,219(4) | 1,243(5) | 1,235(4) |
| C(8)-H(8)                    | 1,04(4)  | 0,90(4)  | 0,96(4)  | 0,92(3)  | 0,97(4)  | 0,96(4)  |
| C(9)-H(9)                    | 1,00(5)  | 1,00(4)  | 1,05(4)  | 0,99(4)  | 1,09(3)  | 1,05(4)  |
| O(4)-H(9)                    | -        | 2,309    | -        | 2,352    | -        | -        |
| O(3)-H(9)                    | 2,346    | -        | 2,401    | -        | 2,209    | 2,178    |

No caso do grupo nitro em C(13), este já se apresenta praticamente coplanar com o anel aromático nas moléculas A, D e E, e com maior desvio à planaridade nas restantes moléculas com ângulos de torção entre 7,7 ° (molécula B), 9,3 ° (molécula F) e 14,6 ° (molécula C), o menos coplanar com o anel aromático.



**Tabela 2.4** - Alguns ângulos de ligação e de torsão (em °) para as diferentes moléculas da unidade assimétrica do composto **9**.

| <b>Ângulos de ligação / °</b> | <b>Molécula</b> |          |          |          |          |          |
|-------------------------------|-----------------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                               | <b>A</b>        | <b>B</b> | <b>C</b> | <b>D</b> | <b>E</b> | <b>F</b> |
| N(1)-C(1)-C(2)                | 177,6(6)        | 177,3(5) | 176,5(6) | 179,6(6) | 179,0(6) | 179,3(5) |
| C(5)-C(8)-C(9)                | 124,2(5)        | 125,3(6) | 126,3(6) | 128,5(6) | 124,6(5) | 124,8(6) |
| C(8)-C(9)-C(10)               | 120,5(5)        | 122,6(6) | 122,9(6) | 125,3(6) | 121,5(5) | 121,3(6) |
| C(10)-C(15)-N(3)              | 119,9(4)        | 120,5(4) | 120,9(4) | 121,3(4) | 121,3(4) | 121,1(4) |
| C(14)-C(15)-N(3)              | 116,7(4)        | 116,9(4) | 114,3(4) | 115,6(4) | 114,9(4) | 114,6(4) |
| C(14)-C(13)-N(2)              | 117,5(4)        | 118,7(5) | 119,7(4) | 119,8(4) | 120,8(5) | 119,4(4) |
| C(12)-C(13)-N(2)              | 119,1(5)        | 119,3(5) | 118,3(5) | 118,6(5) | 118,4(5) | 120,1(5) |
| C(15)-N(3)-O(3)               | 118,6(4)        | 118,8(4) | 118,3(4) | 118,8(4) | 118,7(4) | 118,5(4) |
| C(15)-N(3)-O(4)               | 115,8(4)        | 116,5(4) | 118,1(4) | 117,8(4) | 117,4(4) | 117,5(4) |
| (O4)-N(3)-O(3)                | 125,5(4)        | 124,6(4) | 123,6(4) | 123,4(4) | 123,9(4) | 124,0(4) |
| O(1)-N(2)-O(2)                | 123,4(4)        | 123,1(4) | 124,3(4) | 124,5(4) | 124,2(4) | 124,8(4) |
| C(13)-N(2)-O(1)               | 117,1(4)        | 117,9(4) | 117,0(5) | 118,5(4) | 117,1(5) | 117,1(4) |
| C(13)-N(2)-O(2)               | 119,5(4)        | 118,9(5) | 118,8(4) | 117,0(5) | 118,8(4) | 118,1(4) |
| C(15)-C(10)-C(9)              | 121,5(5)        | 121,9(5) | 124,0(5) | 123,0(5) | 122,4(5) | 122,6(5) |
| C(11)-C(10)-C(9)              | 124,6(5)        | 123,0(5) | 120,3(5) | 120,4(5) | 123,1(5) | 123,4(5) |
| C(13)-C(14)-C(15)             | 117,5(4)        | 118,5(5) | 117,3(4) | 117,9(5) | 118,4(5) | 117,9(4) |

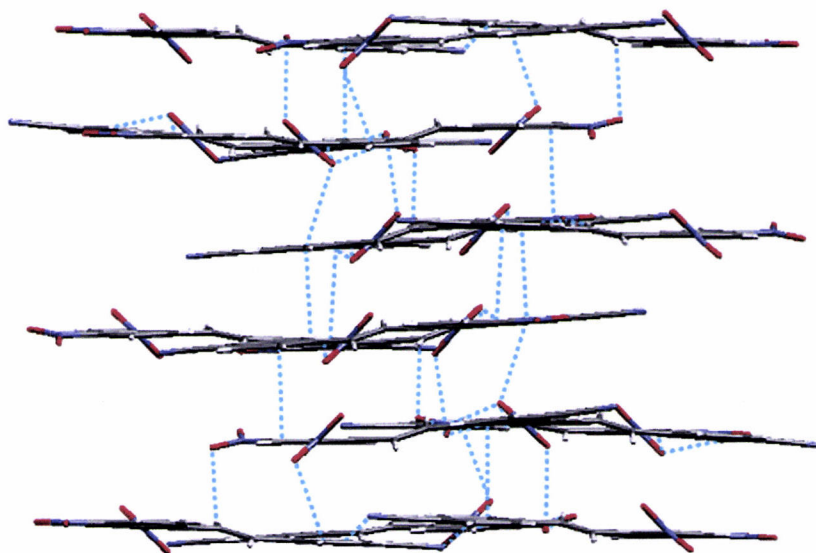
| <b>Ângulos de torsão / °</b> | <b>A</b>  | <b>B</b>  | <b>C</b>  | <b>D</b>  | <b>E</b>  | <b>F</b>  |
|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| N(1)-C(1)-C(2)-C(3)          | -118(14)  | -51(12)   | 30(9)     | -47(100)  | 108(38)   | -136(47)  |
| C(5)-C(8)-C(9)-C(10)         | 178,8(4)  | -178,1(5) | 175,7(5)  | -179,9(5) | -179,2(4) | 177,5(4)  |
| C(9)-C(10)-C(15)-N(3)        | -3,2(7)   | -2,2(7)   | 3,9(7)    | -3,1(8)   | 2,5(7)    | 2,3(7)    |
| C(10)-C(15)-N(3)-O(3)        | -42,9(6)  | -43,9(6)  | 40,6(6)   | -43,0(6)  | 42,4(6)   | 42,8(6)   |
| C(10)-C(15)-N(3)-O(4)        | 140,0(4)  | 140,3(4)  | -140,8(5) | 136,9(5)  | -139,9(5) | -138,0(4) |
| C(10)-C(15)-C(14)-C(13)      | 1,1(7)    | 3,8(7)    | -0,3(7)   | 1,3(7)    | -1,5(7)   | 176,4(4)  |
| C(14)-C(13)-N(2)-O(1)        | -176,6(4) | -173,2(4) | -14,6(6)  | 178,6(4)  | -3,2(7)   | 169,5(4)  |
| C(14)-C(13)-N(2)-O(2)        | 3,2(7)    | 7,7(7)    | 163,4(4)  | -1,0(7)   | 176,6(4)  | -9,3(6)   |
| C(4)-C(5)-C(8)-C(9)          | -167,5(5) | -174,9(5) | 165,2(5)  | -172,2(5) | 165,8(5)  | 170,9(5)  |
| C(8)-C(9)-C(10)-C(15)        | 163,8(5)  | 172,7(5)  | -162,9(5) | 170,5(5)  | -162,7(5) | -169,5(5) |

Ainda relativamente ao espaçador, os carbonos C(5)-C(8)-C(9)-C(10) apresentam um ângulo de torsão próximo da planaridade, tal como o ângulo dos átomos C(9)-C(10)-C(15)-N(3). No entanto, quando medimos o ângulo de torsão de C(4)-C(5)-C(8)-C(9) e C(8)-C(9)-C(10)-C(15), estes apresentam desvios à planaridade (0 ° ou 180 °) que variam

entre 5,1-14,8 ° e 7,3-17,1 °, respectivamente, mas na mesma molécula estes desvios são sempre em sentido opostos, promovendo a formação de uma estrutura em que os dois anéis aromáticos são praticamente planares.

Este composto apresenta um empacotamento cristalino complexo, com seis moléculas na unidade assimétrica e quatro unidades assimétricas por célula unitária (isto é, a unidade que se repete ao longo da estrutura cristalina).

Para além das interações intramoleculares entre o H(9) e um dos átomos de oxigénio do grupo nitro em C(15), a estrutura cristalina apresenta uma enorme variedade de interações, englobando, nomeadamente, os átomos de oxigénio dos grupos nitro e o átomo de azoto do nitrilo e diversos átomos de hidrogénio (ver **Figura 2.7**).



**Figura 2.7** - Empacotamento cristalino do composto **9**, mostrando algumas interações intermoleculares.<sup>33</sup>



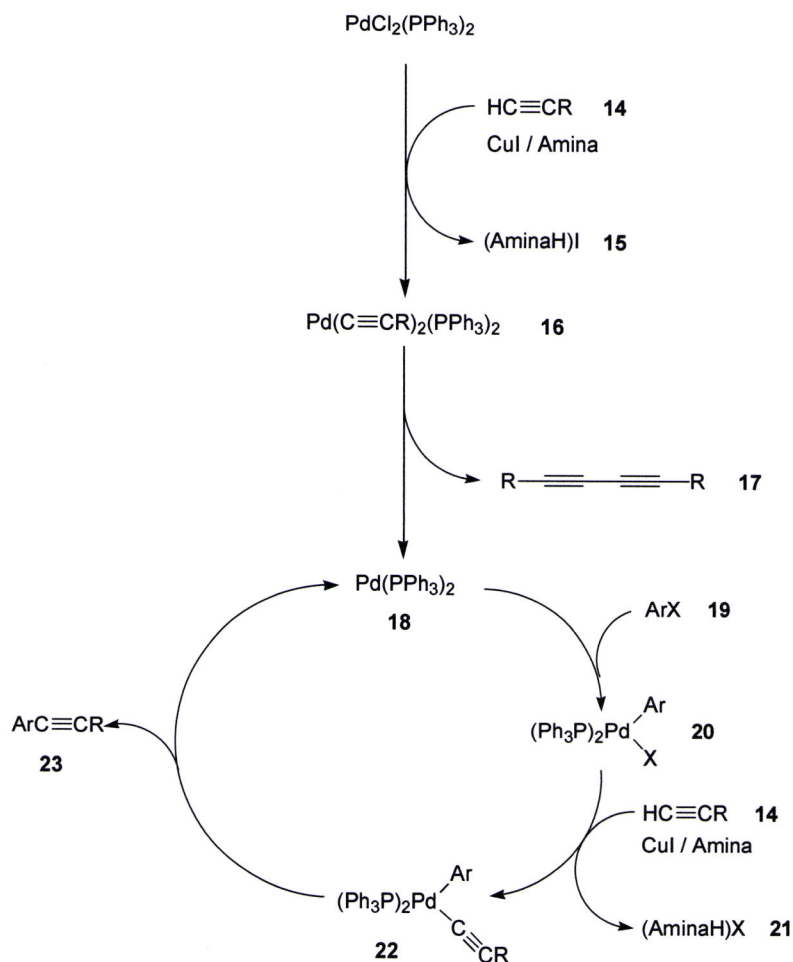
### 2.2.3 - Síntese do 4-[2-(2,4-dinitrofenil)etnil]benzonitrilo (**24**)

A introdução da tripla ligação entre os dois anéis aromáticos fez-se também através da formação de novas ligações carbono-carbono. Estão descritos na literatura vários métodos para acoplar um átomo de carbono *sp* a outro átomo de carbono envolvendo diversos metais, nomeadamente Pd, Ni, Zn, Sn, etc. (ver, por exemplo, as referências<sup>35,1,2,36</sup> e referências aí citadas) geralmente por acoplamento do acetileno a um halo-alceno ou halo-areno, sendo o Pd, quer Pd(0) quer Pd(II), o metal mais utilizado, geralmente sob a forma de diclorobis(trifenilfosfina)paládio(II),<sup>37,38,39</sup> acetato de bis(trifenilfosfina)paládio(II)<sup>40,41</sup> e tetraquis(trifenilfosfina)paládio(0).<sup>42,43</sup>

Para a síntese do composto 4-[2-(2,4-dinitrofenil)etnil]benzonitrilo (**24**) o método escolhido foi o acoplamento cruzado de Sonogashira,<sup>37,38</sup> com as alterações introduzidas por S. Thorand e N. Krause.<sup>39</sup> Neste método o protão acetilénico pode ser facilmente substituído por arenos, alcenos, etc., a partir dos respectivos precursores halogenados, usando-se PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como catalisador e iodeto de cobre(I) como co-catalisador, na presença de uma amina a qual pode servir como solvente,<sup>37,38</sup> ou apenas como base.<sup>39</sup>

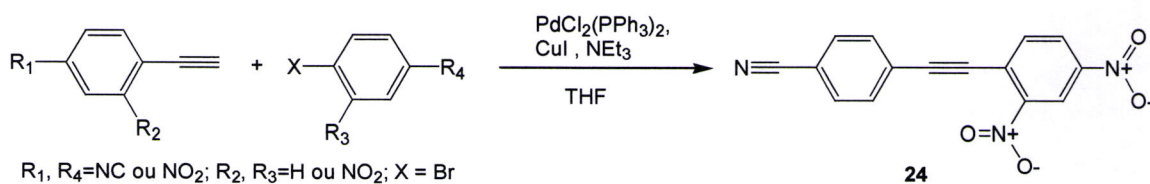
O mecanismo desta reacção foi inicialmente proposto por Sonogashira *et al.*<sup>37</sup> e posteriormente suportado por trabalhos de diversos autores.<sup>44,45,46</sup> No mecanismo desta reacção (**Esquema 2.9**)<sup>37</sup> ocorre inicialmente a formação de um composto bis(trifenilfosfina)dialquinilpaládio(II) (**16**), o qual origina a espécie catalítica bis(trifenilfosfina)paládio(0) (**18**), através de uma eliminação redutiva do dialcino (**17**). A subsequente adição oxidativa do haleto de arilo (**19**) ou vinilo com a formação do haleto de aril- (**20**) ou vinilpaládio(II), seguida do ataque de um ião acetileto, conduz à formação do intermediário instável aril-( $\sigma$ -etnil)bis(trifenilfosfina)paládio(II) (**22**) que forma o alcino pretendido (**23**) e regenera, o catalisador bis(trifenilfosfina)paládio(0) (**18**) por eliminação redutiva.

No entanto, C. Amatore, A. Jutand e colaboradores<sup>47,48,49,50</sup> propõem um mecanismo alternativo para as reacções de acoplamento cruzado (*cross-coupling*) em que a espécie catalítica efectiva não é espécie neutra Pd<sup>0</sup>L<sub>2</sub> mas sim uma espécie aniónica Pd<sup>0</sup>L<sub>2</sub>X<sup>-</sup> resultante da redução do PdX<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, a qual sofreria a adição oxidativa do haleto de arilo/vinilo (**19**) originando uma espécie pentacoordenada. Esta trocava um átomo de X com uma molécula de solvente e seria este que seria substituído pelo nucleófilo que, encontrando-se *cis* relativamente ao arilo/vinilo, promoveria a redução eliminativa do composto pretendido, regenerando a espécie catalítica Pd<sup>0</sup>L<sub>2</sub>X<sup>-</sup>.



**Esquema 2.9** - Mecanismo de síntese de etinilarenos proposto por Sonogashira.<sup>37</sup>

Para a síntese do composto 4-[2-(2,4-dinitrofenil)etnil]benzonitrilo (**24**) a estratégia escolhida consistiu em acoplar um haleto de arilo e um derivado do feniletino, com os seus anéis aromáticos substituídos por um grupo nitrilo (em posição *para*) ou dois grupo nitrilo (em posições *orto* e *para*) (**Esquema 2.10**). O haleto escolhido foi o brometo face à sua maior reactividade relativamente aos derivados cloreto e à maior disponibilidade/mais baixo preço dos derivados bromados relativamente aos derivados iodados. Esta estratégia implicou a preparação dos derivados feniletino uma vez que não existiam comercialmente, ao contrário dos derivados bromados utilizados.

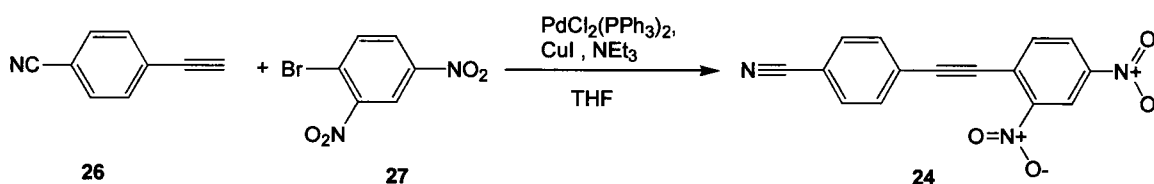


**Esquema 2.10** - Estratégia de síntese do composto **24**.

### 2.2.3.1 – Síntese do 4-[2-(2,4-dinitrofenil)etnil]benzonitrilo (**24**) por acoplamento cruzado entre o 4-etnilbenzonitrilo (**26**) e o 1-bromo-2,4-dinitrobenzeno (**27**)

Começou por se sintetizar o composto 4-(2-trimetilsililetil)benzonitrilo (**25**) pelo acoplamento cruzado do trimetilsililacetileno (**28**) com o 4-bromobenzonitrilo (**31**) com 92% de rendimento. O composto obtido, após purificação por coluna de sílica gel, foi identificado por  $^1\text{H}$  RMN, em acetona deuterada.<sup>51</sup>

Este composto foi dessililado por acção do  $\text{NH}_4\text{F}$  numa solução metanólica obtendo-se o 4-etnilbenzonitrilo (**26**) com 78% de rendimento. A síntese do 4-etnilbenzonitrilo (**26**) encontrava-se já descrita na literatura,<sup>51,52</sup> mas usando-se solventes e condições diferentes. O 4-etnilbenzonitrilo (**26**) foi submetido a acoplamento cruzado de Sonogashira com o 1-bromo-2,4-dinitrobenzeno (**27**) obtendo-se o composto pretendido **24** com 69% de rendimento (**Esquema 2.11**).



**Esquema 2.11** - Síntese do composto **24**.

O espectro de massa do composto **24** apresenta o pico molecular a  $m/z$  293, de pequena intensidade, concordante com a fórmula  $\text{C}_{15}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$  do composto **24**. Este espectro apresenta ainda sinais atribuíveis a fragmentos característicos da presença de grupos nitro no composto, como  $(\text{M}-\text{CNO})^+$  ( $m/z$  252),  $(\text{M}-2\text{NO}_2+\text{H})^+$  ( $m/z$  199), bem como o pico base com  $m/z$  102 correspondente aos fragmentos  $\text{NCC}_6\text{H}_4^+$  e  $(\text{CCC}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4-(\text{NO}_2+\text{CNO}))^+$ .

No espectro de IV podem observar-se as bandas da vibração de elongação das ligações  $(=\text{C}-\text{H})$  a  $3096$  e  $3054\text{ cm}^{-1}$  e  $\text{C}=\text{C}$  aromáticas a  $1608$  e  $1596\text{ cm}^{-1}$ . Também se observam as bandas da vibração de elongação dos grupos nitrilo a  $2222\text{ cm}^{-1}$  e alcino a  $2167\text{ cm}^{-1}$  (muito fraca) e as bandas da vibração de elongação dos grupos nitro a  $1538$  e  $1523\text{ cm}^{-1}$  (elongação assimétrica) e a  $1344\text{ cm}^{-1}$  (elongação simétrica).

No espectro de  $^1\text{H}$  RMN, o desvio químico dos protões H11, H13 e H14 apresentam-se a 8,96, 8,49 e 7,97 ppm, respectivamente. Os protões do anel ligado ao grupo nitrilo (protões H2 a H6) apresentam-se como um singuleto a 7,74 ppm com integração para os correspondentes quatro protões.

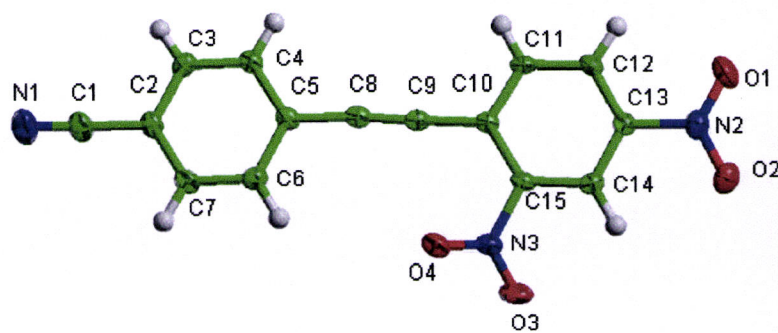


No espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN observam-se vários sinais atribuíveis aos diversos átomos de carbono do composto. Os carbonos C7 e C8 apresentam-se a 100,37 e 87,27 ppm, respectivamente. Os outros carbonos quaternários C4 e C9 apresentam desvios químicos para campo mais alto, a 124,06 e 126,38 ppm, devido ao efeito anisotrópico dos electrões da ligação tripla C7-C8.

Os carbonos do anel B apresentam padrões similares aos compostos anteriores com dois grupos nitro, com o carbono C11 a observar-se a campo mais alto. Por sua vez, a campo mais baixo, são observados os carbonos ligados aos grupos nitro com desvios químicos diferentes a 147,36 e 149,94 ppm.

A evaporação lenta de diclorometano- $\text{d}_2$  de uma solução do composto **24**, contida num tubo de RMN, permitiu a obtenção de cristais únicos com qualidade para se determinar a sua estrutura por difracção de raios X. A sua estrutura molecular e cristalina foi efectuada pela Professora Doutora M. Teresa Duarte, no EPSRC National Crystallography Service da na Universidade de Southampton num difractómetro Nonius FR591 com ânodo rotativo de molibdénio, equipado com um detector de área (CCD) e acoplado a um sistema de arrefecimento série 700 da OxfordCryosystems, tendo-se efectuado a recolha de dados à temperatura de 20 °C.

A estrutura de raios X do composto **24** está representada na **Figura 2.8** e os dados cristalográficos e de refinamento da estrutura encontram-se na **Tabela 2.5**. Na **Tabela 2.6** apresenta-se um conjunto seleccionado de dados de comprimentos de ligação e ângulos de ligação e de torsão deste composto.



**Figura 2.8** - Estrutura de raios X do composto **24**.<sup>34</sup>

O composto **24** apresenta comprimentos de ligação similares ao do composto anterior, **9**, ao nível dos átomos ou grupos de átomos que são comuns. A ligação N(1)-C(1) neste composto apresenta-se no intervalo de valores das moléculas do composto anterior e as ligações dos grupos nitro são também semelhantes nos dois compostos,

encontrando-se no intervalo dos valores apresentados pelas diferentes moléculas do composto **9**.

**Tabela 2.5** - Dados cristalográficos e de refinamento da estrutura do composto **24**.

| 4-[2-(2,4-Dinitrofenil)etnil]benzonitrilo ( <b>24</b> )                   |                                                 |                     |
|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------|
| Fórmula Empírica                                                          | $C_{15}H_7N_3O_4$                               |                     |
| Peso molecular                                                            | 293,24                                          |                     |
| Temperatura /K                                                            | 293(2)                                          |                     |
| Comprimento de onda /Å                                                    | 0,71069                                         |                     |
| Sistema cristalino                                                        | Monoclínico                                     |                     |
| Grupo espacial                                                            | $P2_1/n$                                        |                     |
| Dimensões da célula unitária                                              | a=7,835(5)                                      |                     |
| (a, b e c /Å; $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ /°)                           | b=11,365(5)                                     | $\beta$ =104,153(5) |
|                                                                           | c=15,404(5)                                     |                     |
| Volume /Å <sup>3</sup>                                                    | 1330,0(11)                                      |                     |
| Z                                                                         | 4                                               |                     |
| Densidade /mg.m <sup>-3</sup>                                             | 1,464                                           |                     |
| Coeficiente de absorção /mm <sup>-1</sup>                                 | 0,110                                           |                     |
| F(000)                                                                    | 600                                             |                     |
| Gama de $\theta$ na aquisição de dados /°                                 | 3,23 a 27,58                                    |                     |
| Índices limite                                                            | -9<= $h$ <=10, -14<= $k$ <=14, -18<= $l$ <=20   |                     |
| Reflexões lidas / únicas                                                  | 8773 / 2920 [R(int)=0,0976]                     |                     |
| % de reflexões recolhidas até $\theta$ =27,58                             | 95,2                                            |                     |
| Método de refinamento                                                     | Método dos mínimos quadrados em $F^2$           |                     |
| Dados / restrições / parâmetros                                           | 2920 / 0/ 228                                   |                     |
| S em $F^2$                                                                | 0,903                                           |                     |
| Valores de R finais [ $I > 2\sigma(I)$ ]                                  | R <sub>1</sub> =0,0558, wR <sub>2</sub> =0,1017 |                     |
| Valores de R (todos os dados)                                             | R <sub>1</sub> =0,1490, wR <sub>2</sub> =0,1205 |                     |
| Picos de maior e menor densidade electrónica residual / e.Å <sup>-3</sup> | 0,189 e -0,207                                  |                     |

A ligação tripla apresenta um comprimento de 1,204 Å e também pequenos desvios à linearidade nos ângulos de ligação que envolvem os dois átomos da tripla ligação (174,6(2) e 178,1(2) °), os quais alteram a planaridade entre C(4)-C(8)-C(9)-C(10), com um ângulo de torção de -164(5) °.

Os grupos nitro exibem comprimentos e ângulos de ligação semelhantes entre os dois grupos mas ângulos de torção diferentes. Assim, e tal como tinha sido observado no composto **9**, enquanto o grupo nitro na posição *para* do anel B se apresenta planar relativamente ao anel aromático, o grupo nitro em posição *orto* (em C(15)), tem também um ângulo de torção (embora menor que em **9**) de  $-32,4(3)^\circ$ .

**Tabela 2.6** - Comprimentos de ligação (Å), ângulos de ligação ( $^\circ$ ) e ângulos de torção ( $^\circ$ ) para o composto **24**.

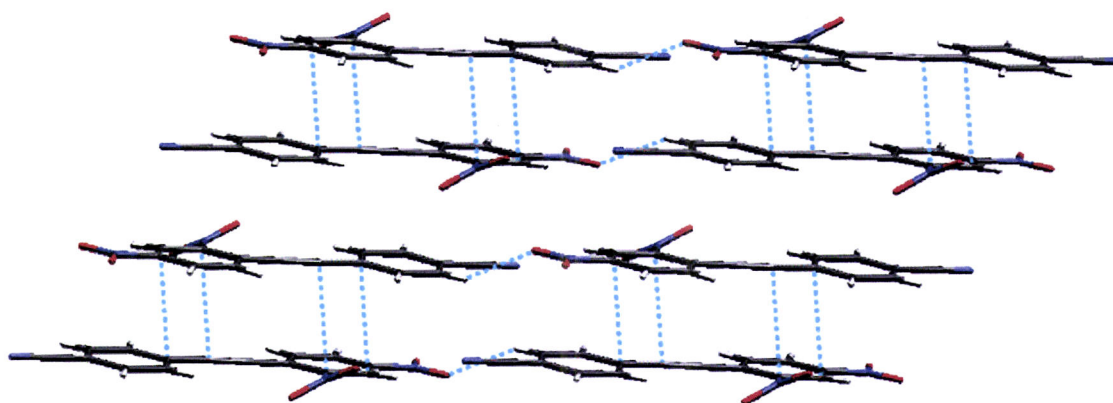
| Comprimento da ligação / Å   |            | Ângulos de ligação / $^\circ$ |            |
|------------------------------|------------|-------------------------------|------------|
| N(1)-C(1)                    | 1,146(3)   | N(1)-C(1)-C(2)                | 178,6(3)   |
| C(1)-C(2)                    | 1,448(3)   | C(9)-C(8)-C(5)                | 174,6(2)   |
| C(8)-C(5)                    | 1,428(3)   | C(8)-C(9)-C(10)               | 178,1(2)   |
| C(8)-C(9)                    | 1,204(3)   | C(15)-C(10)-C(9)              | 122,90(19) |
| C(10)-C(9)                   | 1,421(3)   | C(11)-C(10)-C(9)              | 119,93(19) |
| N(2)-C(13)                   | 1,467(3)   | C(10)-C(15)-N(3)              | 120,69(19) |
| N(2)-O(1)                    | 1,228(2)   | C(14)-C(15)-N(3)              | 116,28(19) |
| O(2)-N(2)                    | 1,230(2)   | O(3)-N(3)-C(15)               | 117,0(2)   |
| N(3)-C(15)                   | 1,472(3)   | O(4)-N(3)-C(15)               | 118,10(19) |
| O(3)-N(3)                    | 1,220(2)   | O(4)-N(3)-O(3)                | 124,9(2)   |
| O(4)-N(3)                    | 1,216(2)   | O(2)-N(2)-C(13)               | 118,3(2)   |
| Ângulos de torção / $^\circ$ |            | O(1)-N(2)-O(2)                | 123,8(2)   |
| C(3)-C(2)-C(1)-N(1)          | 5(10)      | O(1)-N(2)-C(13)               | 117,9(2)   |
| C(9)-C(8)-C(5)-C(4)          | 170(2)     |                               |            |
| C(5)-C(8)-C(9)-C(10)         | -164(5)    |                               |            |
| C(15)-C(10)-C(9)-C(8)        | 177(100)   |                               |            |
| N(3)-C(15)-C(10)-C(9)        | -0,3(3)    |                               |            |
| O(4)-N(3)-C(15)-C(10)        | -32,4(3)   |                               |            |
| O(3)-N(3)-C(15)-C(10)        | 149,08(19) |                               |            |
| O(1)-N(2)-C(13)-C(12)        | 0,5(3)     |                               |            |
| O(1)-N(2)-C(13)-C(14)        | 179,9(2)   |                               |            |
| O(2)-N(2)-C(13)-C(14)        | 0,0(3)     |                               |            |

O composto apresenta um empacotamento cristalino no sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/n$ .

O empacotamento cristalino do composto **24**, representado na **Figura 2.9**, mostra que as moléculas se encontram dispostas paralelamente, com um alinhamento cabeça-

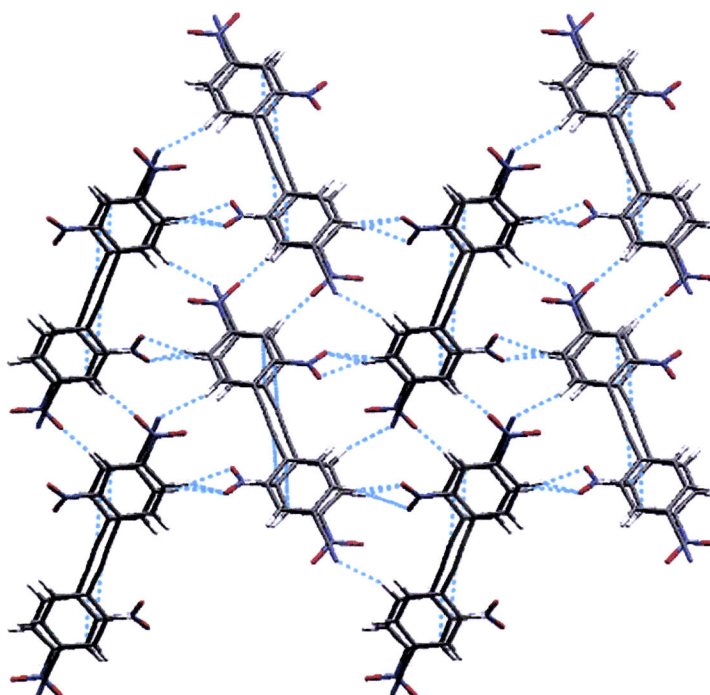


cauda. Esta figura mostra ainda várias interações intermoleculares que ocorrem na estrutura cristalina, principalmente as que ocorrem perpendicularmente relativamente ao plano dos anéis aromáticos.



**Figura 2.9** - Empacotamento cristalino do composto **24** mostrando algumas interações intermoleculares  $\pi$ - $\pi$  existentes no composto.<sup>33</sup>

Na **Figura 2.10** é apresentada outra perspectiva do empacotamento cristalino observando-se principalmente as interações intermoleculares que ocorrem no plano dos anéis aromáticos. Nesta figura pode ainda observar-se que existem cadeias de moléculas segundo duas direcções diferentes, com um ângulo de  $\approx 60^\circ$ .



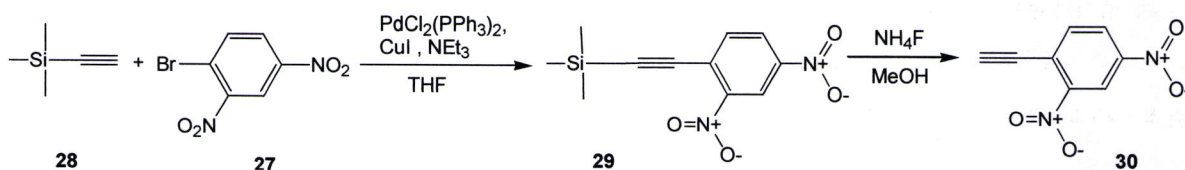
**Figura 2.10** - Empacotamento cristalino do composto **24**.<sup>33</sup>

Estas interações intermoleculares ocorrem sobretudo entre os átomos de oxigénio dos dois grupos nitro e do átomo azoto do nitrilo e os átomos de hidrogénio. As moléculas apresentam também interações  $\pi$ - $\pi$  (3,377 e 3,386 Å) entre os átomos C(4) e C(8) de cada uma das moléculas com C(14) e C(15) da outra molécula e vice-versa.

### 2.2.3.2 - Tentativa de síntese do 4-[2-(2,4-dinitrofenil)etnil]benzonitrilo (**24**) por acoplamento cruzado entre o 1-etnil-2,4-dinitrobenzeno (**30**) e o 4-bromobenzonitrilo (**31**)

Também se tentou sintetizar o composto **24** a partir do acoplamento cruzado do 1-etnil-2,4-dinitrobenzeno (**30**) com o 4-bromobenzonitrilo (**31**).

Para isso, começou por se sintetizar o composto 1-(2-trimetilsililetnil)-2,4-dinitrobenzeno (**29**) a partir do 1-bromo-2,4-dinitrobenzeno (**27**) por acoplamento cruzado de Sonogashira com o trimetilsililacetileno (**28**), com 75% de rendimento (**Esquema 2.12**).



**Esquema 2.12** - Síntese do 1-etnil-2,4-dinitrobenzeno **30**.

O produto obtido foi analisado por  $^1\text{H}$  RMN, em acetona deuterada, permitindo identificar o sinal dos grupos metilo ligados ao átomo de silício com um desvio químico de 0,28 ppm e os sinais dos restantes protões com desvios químicos 8,03 (H3), 8,55 (H5) e 8,86 ppm (H6).

Este composto foi dessililado com  $\text{NH}_4\text{F}$ , em metanol, com 89% de rendimento. O 1-etnil-2,4-dinitrobenzeno (**30**) obtido foi identificado por  $^1\text{H}$  RMN em acetona deuterada identificando-se os sinais dos protões do composto a 4,62 ( $\text{HC}\equiv\text{C}$ ), 8,10 (H6), 8,59 (H5) e 8,88 ppm (H3).

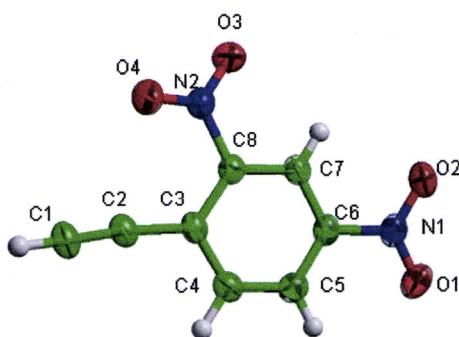
Por evaporação lenta de uma solução metanólica obtiveram-se cristais alongados que permitiram a determinação da estrutura do composto **30** por difracção de raios X, pela Professora Doutora M. Fátima Minas da Piedade, no Centro de Química Estrutural do Instituto Superior Técnico, num difractómetro FR591 TURBOCAD4 com ânodo rotativo de cobre da Enraf-Nonius, à temperatura ambiente.

Este composto cristalizou num sistema cristalino monoclinico com o grupo espacial  $P2_1/c$ . Na **Tabela 2.7** são apresentados os dados cristalográficos e de refinamento da estrutura do composto **30**.

**Tabela 2.7** - Dados cristalográficos e de refinamento da estrutura do composto **30**.

| 1-Etinil-2,4-dinitrobenzeno ( <b>30</b> )                                 |                                                               |                    |
|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------|
| Fórmula Empírica                                                          | $C_8H_4N_2O_4$                                                |                    |
| Peso molecular                                                            | 192,13                                                        |                    |
| Temperatura /K                                                            | 293(2)                                                        |                    |
| Comprimento de onda /Å                                                    | 1,54180                                                       |                    |
| Sistema cristalino                                                        | Monoclinico                                                   |                    |
| Grupo espacial                                                            | $P2_1/c$                                                      |                    |
| Dimensões da célula unitária                                              | $a=7,318(5)$                                                  | $\alpha=90,016(5)$ |
| (a, b e c /Å; $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma/^\circ$ )                      | $b=7,294(5)$                                                  | $\beta=101,230(5)$ |
|                                                                           | $c=15,544(5)$                                                 | $\chi=89.990(5)$   |
| Volume /Å <sup>3</sup>                                                    | 813,8(8)                                                      |                    |
| Z                                                                         | 4                                                             |                    |
| Densidade /mg.m <sup>-3</sup>                                             | 1,568                                                         |                    |
| Coeficiente de absorção /mm <sup>-1</sup>                                 | 1,123                                                         |                    |
| F(000)                                                                    | 392                                                           |                    |
| Gama de $\theta$ na aquisição de dados /°                                 | 5,80 a 66,94                                                  |                    |
| Índices limite                                                            | $-8 \leq h \leq 8$ , $-8 \leq k \leq 0$ , $-18 \leq l \leq 5$ |                    |
| Reflexões lidas / únicas                                                  | 1983 /1434 [R(int)=0,0410]                                    |                    |
| % de reflexões recolhidas até $\theta=66,94$                              | 98,4                                                          |                    |
| Método de refinamento                                                     | Método dos mínimos quadrados em $F^2$                         |                    |
| Dados / restrições / parâmetros                                           | 1434 / 0 / 144                                                |                    |
| S em $F^2$                                                                | 1,072                                                         |                    |
| Valores de R finais [ $I > 2\sigma(I)$ ]                                  | $R_1=0,0418$ , $wR_2=0,1158$                                  |                    |
| Valores de R (todos os dados)                                             | $R_1=0,0507$ , $wR_2=0,1223$                                  |                    |
| Picos de maior e menor densidade electrónica residual / e.Å <sup>-3</sup> | 0,164 e -0,164                                                |                    |

A estrutura molecular está representada na **Figura 2.11** e na **Tabela 2.8** são apresentados alguns dados relativos aos comprimentos de ligação (em Å) e ângulos de ligação e torsão (em °).



**Figura 2.11** - Estrutura molecular do composto **30**.<sup>34</sup>

**Tabela 2.8** - Comprimentos de ligação (Å), ângulos de ligação (°) e ângulos de torção (°) para o composto **30**.

| Comprimento da ligação / Å |             | Ângulos de ligação / ° |             |
|----------------------------|-------------|------------------------|-------------|
| C(2)-C(1)                  | 1,177(3)    | C(1)-C(2)-C(3)         | 172,9(2)    |
| C(3)-C(2)                  | 1,433(3)    | C(4)-C(3)-C(2)         | 117,87(16)  |
| C(3)-C(4)                  | 1,402(3)    | C(8)-C(3)-C(2)         | 125,23(16)  |
| C(3)-C(8)                  | 1,402(2)    | C(7)-C(8)-N(2)         | 116,49(15)  |
| C(8)-C(7)                  | 1,377(2)    | C(3)-C(8)-N(2)         | 120,90(15)  |
| C(6)-C(7)                  | 1,376(2)    | C(7)-C(6)-N(1)         | 118,14(16)  |
| C(6)-C(5)                  | 1,376(2)    | O(3)-N(2)-O(4)         | 123,77(16)  |
| C(4)-C(5)                  | 1,375(3)    | O(3)-N(2)-C(8)         | 117,65(15)  |
| N(2)-C(8)                  | 1,471(3)    | O(4)-N(2)-C(8)         | 118,57(15)  |
| N(2)-O(3)                  | 1,214(2)    | O(2)-N(1)-O(1)         | 123,41(17)  |
| N(2)-O(4)                  | 1,216(2)    | O(2)-N(1)-C(6)         | 118,28(16)  |
| N(1)-C(6)                  | 1,468(2)    | O(1)-N(1)-C(6)         | 118,31(16)  |
| N(1)-O(1)                  | 1,224(2)    |                        |             |
| N(1)-O(2)                  | 1,212(2)    |                        |             |
| Ângulos de torção / °      |             |                        |             |
| C(2)-C(3)-C(4)-C(5)        | 177,27(17)  | O(4)-N(2)-C(8)-C(3)    | 22,0(3)     |
| C(8)-C(3)-C(2)-C(1)        | 175,2(16)   | O(2)-N(1)-C(6)-C(7)    | 6,5(3)      |
| C(2)-C(3)-C(8)-N(2)        | 2,1(3)      | O(1)-N(1)-C(6)-C(7)    | -173,72(17) |
| O(3)-N(2)-C(8)-C(7)        | 20,7(2)     | O(2)-N(1)-C(6)-C(5)    | -174,51(18) |
| O(4)-N(2)-C(8)-C(7)        | -158,18(18) | O(1)-N(1)-C(6)-C(5)    | 5,2(3)      |
| O(3)-N(2)-C(8)-C(3)        | -159,12(18) |                        |             |

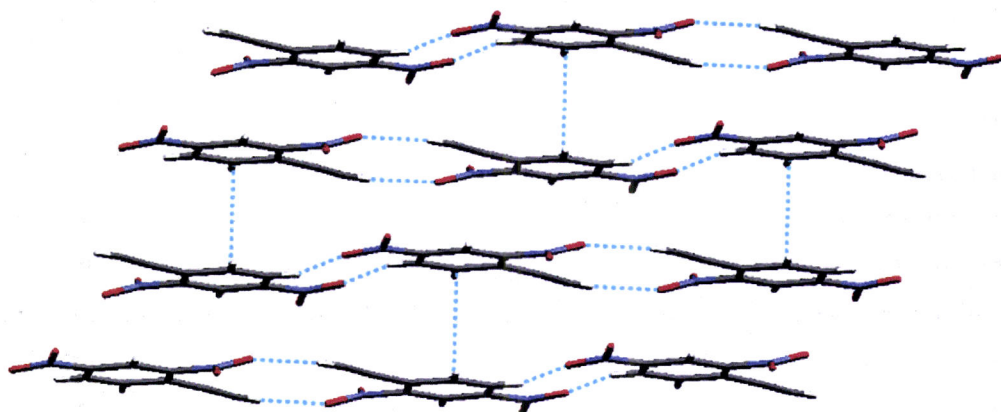


A tripla ligação deste composto tem um comprimento de 1,177(3) Å, ligeiramente inferior à da tripla ligação do composto **24** mas as demais ligações entre átomos equivalentes têm comprimentos semelhantes. A tripla ligação no composto **30** apresenta um pequeno desvio à linearidade, com o ângulo da ligação C(1)-C(2)-C(3) com 172,9(2) °. Este desvio pode ser devido à presença do grupo nitro em posição *orto*.

Os grupos nitro apresentam comprimentos e ângulos de ligação não só similares entre si mas também com os dos outros compostos descritos anteriormente. No entanto, os ângulos de torsão são diferentes: o grupo nitro na posição *para* apresenta um pequeno desvio à planaridade, relativamente ao anel aromático, inferior a 6 °, mas superior aos compostos **9** e **24**; enquanto o grupo nitro em posição *orto* apresenta desvios à planaridade iguais ou inferiores a 22 °, e inferiores aos observados nos outros compostos.

As ligações do anel aromático apresentam comprimentos diferentes. Enquanto que as ligações entre C(3) (carbono a que está ligado o alcino) e os átomos adjacentes, C(4) e C(8), têm um comprimento de 1,402 Å, as restantes ligações apresentam um menor comprimento, inferior a 1,377 Å.

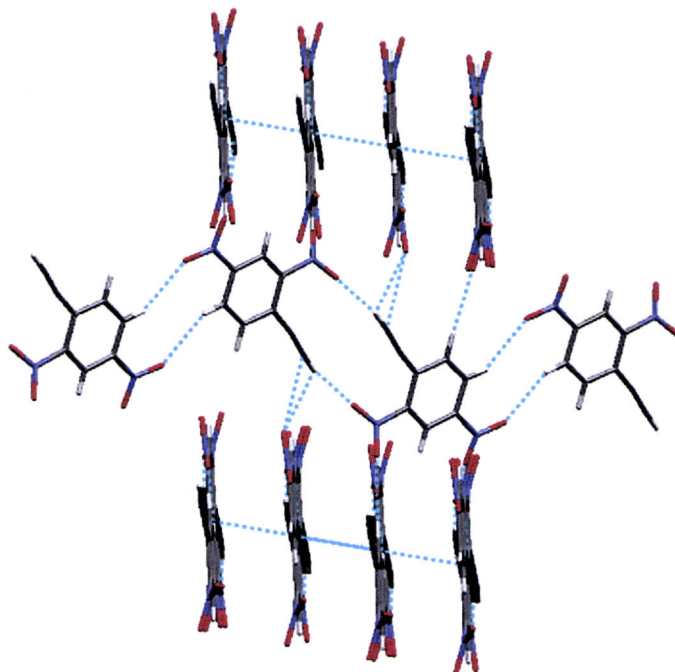
O empacotamento cristalino deste composto (**Figura 2.12** e **Figura 2.13**) é essencialmente devido à formação de interações intermoleculares entre átomos de oxigénio dos grupos nitro e átomos de hidrogénio. Por cada molécula formam-se um conjunto de seis destas ligações com comprimento inferior à soma dos raios de van der Waals (2,65 Å)<sup>53</sup> entre os pares de átomos H(1)<sub>A</sub>-O(4)<sub>x</sub> e O(4)<sub>A</sub>-H(1)<sub>x</sub> (2,466 Å), O(1)<sub>A</sub>-H(5)<sub>x</sub> e H(5)<sub>A</sub>-O(1)<sub>x</sub> (2,525 Å) e H(4)<sub>A</sub>-O(3)<sub>x</sub> e O(3)<sub>A</sub>-H(4)<sub>x</sub> (2,608 Å); a interacção de menor distância é a que ocorre para o átomo de hidrogénio do alcino.



**Figura 2.12** - Empacotamento cristalino do composto **30**.<sup>33</sup>

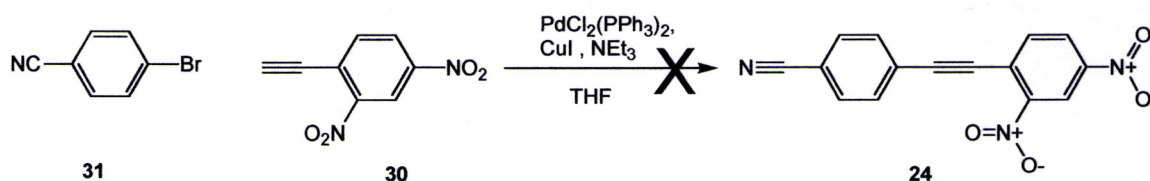
Para que estas interações se formem, as moléculas posicionam-se em diferentes camadas, consoante a direcção em que se observe a estrutura cristalina.

Neste empacotamento cristalino ainda se observa uma interacção  $\pi$ - $\pi$  (3,253 Å) ao nível de dois átomos de carbono C(4) de duas moléculas que, visto segundo uma projecção perpendicular ao plano do anel aromático, encontram-se muito próximas mas não sobrepostas.



**Figura 2.13** - Empacotamento cristalino do composto **30**.<sup>33</sup>

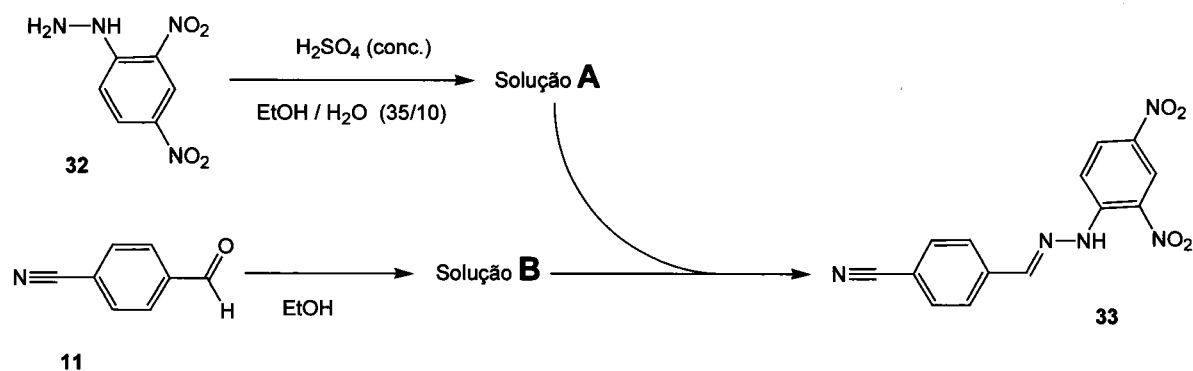
Este composto foi utilizado para efectuar o acoplamento cruzado de Sonogashira com o 4-bromobenzonitrilo (**31**). Assim, nas condições usuais da reacção de acoplamento, o composto **30** foi adicionado lentamente a uma suspensão contendo o 4-bromobenzonitrilo (**31**) (**Esquema 2.13**). O posterior tratamento da mistura reaccional permitiu separar apenas o reagente 4-bromobenzonitrilo (**31**), não tendo sido possível formar o composto 4-[2-(2,4-dinitrofenil)etnil]benzonitrilo (**24**).



**Esquema 2.13** - Tentativa de síntese do composto **24** por acoplamento cruzado de Sonogashira partindo do 1-etinil-2,4-dinitrobenzeno (**30**) e do 4-bromobenzonitrilo (**31**).

### 2.2.4 - Síntese do 4-(2,4-dinitrofenil-hidrazonometil)benzonitrilo (33)

O composto 4-(2,4-dinitrofenil-hidrazonometil)benzonitrilo (**33**) foi sintetizado pelo método usado para detecção da presença nos compostos do grupo carbonilo (funções aldeído e cetona)<sup>5,6</sup> fazendo reagir o 4-formilbenzonitrilo (**11**) com o 2,4-dinitrofenil-hidrazina (**32**) (Esquema 2.14).



Esquema 2.14 - Síntese do composto **33**.

O composto **33** já se encontra descrito na literatura,<sup>54,55</sup> onde é apresentado o seu ponto de fusão e o espectro de UV em etanol, e terá sido sintetizado por um processo descrito numa anterior referência bibliográfica (cuja identificação incorrecta na referência<sup>54</sup> não permitiu a sua localização). Por isso, após a sua síntese procedeu-se à sua caracterização.

O composto **33**, de cor laranja, apresenta no espectro de massa (IE) um pico molecular a  $m/z$  311, concordante com a fórmula  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_4$  do composto **33**; este sinal é também o pico base. Neste espectro observam-se ainda picos correspondentes à presença de fragmentos resultantes da fragmentação quebra de átomos ou dos grupos nitro, como por exemplo os fragmentos  $\text{M}^+ - \text{O}$  ( $m/z$  295),  $\text{M}^+ - \text{NO}$  ( $m/z$  281),  $\text{M}^+ - \text{NO}_2\text{H}$  ( $m/z$  266) e  $\text{M}^+ - \text{N}_2\text{O}_4$  ( $m/z$  219). Observam-se também fragmentos resultantes da quebra de ligação entre o anel aromático ligado ao nitrilo ( $m/z$  102) e o anel aromático com os grupos nitro ( $m/z$  162). Da quebra da ligação  $\text{N1-N2}$  resultam os fragmentos  $(\text{NCC}_6\text{H}_4\text{CHN} + \text{H})^+$  ( $m/z$  130) e  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O})^+$  ( $m/z$  164).

No espectro de IV, para além das bandas pouco intensas a  $3112$  e  $3092\text{ cm}^{-1}$  correspondentes às vibrações de alongação das ligações  $(=\text{C}-\text{H})$ , observam-se as bandas da vibração de alongação da ligação  $\text{NH}$  a  $3283\text{ cm}^{-1}$  e da ligação do grupo ciano a  $2222\text{ cm}^{-1}$ . As bandas de alongação dos grupos nitro observam-se a  $1512$  e  $1496\text{ cm}^{-1}$  (alongação assimétrica) e  $1329\text{ cm}^{-1}$  (alongação simétrica), a mais intensa do espectro.

No espectro de  $^1\text{H}$  RMN observa-se o sinal do próton N-H a 11,39 ppm e os sinais dos três prótons do anel aromático B ligado a este átomo de azoto são observados a 9,12 ppm (H10) (deslocado para campo mais baixo que nos compostos anteriormente descritos), 8,40 ppm (H12) e 8,12 ppm (H13). O próton H7 apresenta-se como singuleto a 8,17 ppm e os pares H2,H6 e H3,H5 observam-se a 7,90 e 7,76 ppm, respectivamente.

Tentou-se efectuar o espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN nos solventes deuterados acetona e diclorometano mas o espectro apresentou sempre muito má qualidade com uma linha de base muito irregular e apenas os carbonos C2,C6 e C3,C5 podem ser perfeitamente distinguidos.

### 2.3 - Resumo e Conclusões

No sentido de modificar o sistema  $\pi$ -aceitador a coordenar ao metal, sintetizaram-se novos ligandos orgânicos com um grupo nitrilo numa extremidade (para coordenar ao metal) e na outra o(s) grupo(s) atrator(es) nitro. Estes grupos estão ligados em anéis aromáticos diferentes entre os quais se colocou um espaçador, por formação de novas ligações carbono-carbono ou carbono-azoto, que permitisse a conjugação entre ambos. Este espaçador é constituído por ligações dupla, tripla ou hidrazona. Simultaneamente ao aumento da extensão do sistema  $\pi$ , e com excepção do ligando **5**, introduziu-se um segundo grupo nitro no anel “aceitador” em posição *orto* para maximizar o efeito atrator por ressonância.

Na síntese da dupla ligação como espaçador, foi utilizada a reacção de Wittig que embora possa formar duplas ligações com geometria *E* ou *Z*, vários factores podem ser condicionados para se obterem preferencialmente os isómeros *E* pretendidos. Assim, sintetizou-se facilmente o composto (*E*)-4-[2-(4-nitrofenil)etenil]benzonitrilo (**5**) por reacção de Wittig e separou-se o isómero *E* pretendido por precipitação fraccionada a partir de uma solução de diclorometano. Este composto foi previamente sintetizado pela reacção de Wadsworth-Emmons,<sup>20</sup> e por catálise de transferência de fase.<sup>23</sup> Este último processo de síntese foi também tentado para sintetizar o composto **5**, tendo-se obtido apenas o isómero *E* mas com baixo rendimento, provavelmente devido ao sistema de solvente e base utilizados bem como ao tempo de reacção.



Quando se tentou sintetizar o composto (*E*)-4-[2-(2,4-dinitrofenil)etenil]benzonitrilo (**9**), similar ao anterior apenas possuindo mais um grupo nitro, por reacção de Wittig obteve-se diferentes misturas de produtos dependendo das diferentes bases utilizadas. Assim, com KO<sup>t</sup>Bu como base, obtém-se uma mistura com vestígios do composto pretendido com o composto hidroxilado (*E*)-4-[2-(2,4-dinitrofenil)-2-hidróxietil]benzonitrilo (**7**) e o 2,4-dinitrotolueno (**8**) em maior quantidade e em proporções iguais. Quando se usa como base a piperidina obtém-se o composto pretendido e um outro composto (**10**) cujo espectro de <sup>1</sup>H RMN é similar ao do composto **9** quer em número de sinais quer na sua multiplicidade e constantes de acoplamento, com alguns sinais parcialmente sobrepostos no espectro de <sup>1</sup>H RMN da mistura, cuja estrutura foi determinada por difracção de raios X.

Tentou-se, por isso, efectuar a síntese do composto **9** por reacção de Knoevenagel a partir do 2,4-dinitrotolueno (**8**) ou do ácido 2,4-dinitrofenilacético (**13**), em diferentes bases, que originaram também diferentes resultados. Assim, e partindo do 2,4-dinitrotolueno (**8**) não se consegue obter o composto pretendido quer usando como base o KO<sup>t</sup>Bu quer usando 2,6 eq. de NaOH. Com 1,3 eq. de NaOH obtém-se apenas o derivado hidroxilado (*E*)-4-[2-(2,4-dinitrofenil)-1-hidróxietil]benzonitrilo (**12**), o qual resiste à desidratação quer em meio básico quer em meio ácido. O composto **12** originou uma quantidade muito pequena de composto **9** quando se efectuou a desidratação com ácido sulfúrico concentrado em ácido acético.

Com o ácido 2,4-dinitrofenilacético (**13**), em diferentes condições de base e temperatura, obtém-se uma mistura de compostos **9** e **12**, em diferentes proporções e rendimentos (**Tabela 2.1**).

Por evaporação lenta do diclorometano deuterado de uma solução de **9**, obtiveram-se cristais que permitiram a determinação da estrutura molecular e cristalina por difracção de raios X. O composto cristaliza no sistema cristalino monoclinico e grupo espacial *P*2<sub>1</sub>/*c* com um empacotamento cristalino muito complexo com seis moléculas por unidade assimétrica e quatro unidades assimétricas por célula unitária. Nesta estrutura nota-se ainda variadas interacções intermoleculares, bem como o arranjo espacial relativo do átomo de hidrogénio C(9) e um dos átomos de oxigénio do grupo nitro em posição *orto* no anel B, sempre do mesmo lado, com formação de uma ligação de hidrogénio.

O composto (*E*)-4-[2-(2,4-dinitrofenil)etenil]benzonitrilo (**24**) também foi sintetizado através da formação de novas ligações carbono-carbono, recorrendo-se à reacção de acoplamento cruzado de Sonogashira<sup>37</sup> com as alterações introduzidas por S. Thorand e N. Krause.<sup>39</sup> No último passo da reacção, o alcino poderia estar ligado quer ao anel A (com o grupo nitrilo) quer ao anel B (com os dois grupos nitro). Para qualquer uma destas vias de síntese foi necessário preparar estes alcinos, tendo-se conseguido determinar a

estrutura cristalina e molecular por difracção de raios X do composto 1-etinil-2,4-dinitrobenzeno (**30**). No entanto, apenas a estratégia de síntese em que se utilizou o 1-etinilbenzonitrilo (**26**) e o 1-bromo-2,4-dinitrobenzeno (**27**) é que permitiu a obtenção do composto **24** pretendido.

Por evaporação lenta de diclorometano- $d_2$  obtiveram-se cristais que permitiram determinar a estrutura molecular e cristalina do composto **24**. Este cristaliza num sistema cristalino monoclinico e grupo espacial  $P2_1/n$ , centrossimétrico, com interacções por várias pontes de hidrogénio intermoleculares e interacções  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis aromáticos das cadeias de moléculas sobrepostas.

O composto 4-(2,4-dinitrofenil-hidrazonometil)benzonitrilo (**33**) foi sintetizado pela técnica<sup>5,6</sup> habitualmente usada para identificar a presença de grupos carbonilo (aldeídos e cetonas). Para este composto, foi efectuada a sua caracterização espectroscópica por IV e  $^1H$  RMN.

Estes compostos orgânicos aqui apresentados aumentam em quantidade o número de ligandos disponíveis para coordenação a um centro metálico. A sua importância será mais relevante qualitativamente quer porque foi aumentado o sistema  $\pi$  dos ligandos quer por ter sido modificada também o seu carácter aceitador uma vez que estes ligandos, com excepção para o **5**, possuem dois grupos nitro. Estes grupos funcionam como aceptadores fortes e, face à sua colocação nas posições *orto* e *para*, são capazes de influenciar por ressonância (e menos por efeito indutivo) outra extremidade da molécula onde o grupo nitrilo se coordena ao metal.

## 2.4 - Bibliografia

- 1 - J. March, "Advanced Organic Chemistry", 4ª edição, John Wiley & Sons, New York, 1992.
- 2 - J. Clayden, N. Greeves, S. Warren e P. Wothers, "Organic Chemistry", Oxford University Press, Oxford, 2001.
- 3 - K. P. C. Vollhardt e N. E. Schore, "Organic Chemistry", 2ª edição, W. H. Freeman and Company, New York, 1994.
- 4 - R. Morrison e R. Boyd, "Química Orgânica", 13ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1996.
- 5 - B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith e A. R. Tatchell, "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry", 5ª edição, Longman Scientific & Technical, Harlow, 1989.
- 6 - L. M. Harwood, C. J. Moody e J. M. Percy, "Experimental Organic Chemistry - Standard and Microscale", 2ª edição, Blackwell Science Ltd, Oxford, 1998.
- 7 - H. G. O. Becker *et al.*, "Organikum – Química Orgânica Experimental", A. P. Rauter e B. J. Herold (tradutores), 2ª edição, Fundação Calouste Gilbenkian, Lisboa, 1997.
- 8 - G. Wittig e U. Schollkopf, *Chem. Ber.*, 1954, **87**, 1318-1330.
- 9 - G. Wittig e W. Haag, *Chem. Ber.*, 1955, **88**, 1654-1666.
- 10 - M. Schlosser e K. F. Christmann, *Liebigs Ann. Chem.*, 1967, **708**, 1-35.
- 11 - M. Schlosser, G. Muller e K. F. Christmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1966, **5**, 667-668.
- 12 - M. Schlosser e K. F. Christmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1966, **5**, 126.
- 13 - B. E. Maryanoff e A. B. Reitz, *Chem. Rev.*, 1989, **89**, 863-927 e referências aí citadas.
- 14 - R. Tamura, K. Saegusa, M. Kakihana e D. Oda, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 2723-2728.
- 15 - E. Vedejs e C. F. Marth, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 3905-3909.
- 16 - B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, M. S. Mutter, R. R. Inners, H. R. Almond, Jr., R. R. Whittle e R. A. Olofson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 7664-7678.
- 17 - A. B. Reitz, S. O. Nortey, A. D. Jordan, M. S. Mutter e B. E. Maryanoff, *J. Org. Chem.*, 1986, **51**, 3302-3308.
- 18 - C. I. F. Gandum, "Síntese de Complexos Octaédricos de Ferro(II) com Ligandos Fosfinas e Nitrilos com Potenciais Propriedades de Óptica Não Linear", Relatório de Estágio de Licenciatura em Química, Universidade de Évora, Évora, 2002.
- 19 - T. S. V. Guerra, "Síntese de Complexos Organometálicos derivados do  $\eta^5$ -Monociclopentadienilo de Ferro(II)", Relatório de Estágio de Licenciatura em Química, Universidade de Évora, 2002.
- 20 - P. E. Hanna, R. E. Gammans, R. D. Sehon e M.-K. Lee, *J. Med. Chem.*, 1980, **23**, 1038-1044.
- 21 - J. Clayden e S. Warren, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 241-270.
- 22 - W. J. Stec, *Acc. Chem. Res.*, 1983, **16**, 411-417.
- 23 - S. B. Lokhande e D. W. Rangnekar, *Indian J. Chem.*, 1986, **25B**, 485-488.
- 24 - S. Kinastowski e S. Wnuk, *Pol. J. Chem.* 1983, **57**, 625-627.
- 25 - S. Kinastowski, S. Wnuk e E. Kaczmarek, *Pol. J. Chem.*, 1989, **63**, 495-503.
- 26 - W. Lehnert, *Tetrahedron*, 1973, **29**, 635-638.

- 27 - M. Tanaka, O. Oota, H. Hiramatsu e K. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1988, **61**, 2473-2479.
- 28 - A. Fatiadi, *Synthesis*, 1978, 165-204.
- 29 - S. Patai, J. Edlitz-Pfeffermann e Z. Rozner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 3446-3451.
- 30 - A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori e R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, 1999, **32**, 115-119.
- 31 - G. M. Sheldrick, "SHELXL-97, a program for refining crystal structures", University of Göttingen, Germany, 1997.
- 32 - L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 1999, **32**, 837-838.
- 33 - I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson e R. Taylor, *Acta Cryst.*, 2002, **B52**, 389-397.
- 34 - P. McArdle, *J. Appl. Cryst.*, 1995, **28**, 65.
- 35 - K. Sonogashira, in "Comprehensive Organic Chemistry", Volume 3, B. M. Trost e I. Fleming (Editores), Pergamon Press, New York, 1991, pp. 521-561.
- 36 - A. F. Littke e G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 4176-4211.
- 37 - K. Sonogashira, Y. Tohda e N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, 1975, **50**, 4467-4470.
- 38 - S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis*, 1980, 627-630.
- 39 - S. Thorand e N. Krause, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 8551-8553.
- 40 - H. A. Dieck e F. R. Heck, *J. Organomet. Chem.*, 1975, **93**, 259-263.
- 41 - W. B. Austin, N. Bilow, W. J. Kelleghan e K. S. Y. Lau, *J. Org. Chem.*, 1981, **46**, 2280-2286.
- 42 - L. Cassar, *J. Organomet. Chem.*, 1975, **93**, 253-257.
- 43 - G. McGaffin e A. de Meijere, *Synthesis*, 1994, 583-591.
- 44 - P. Nguyen, Z. Yuan, L. Agocs, G. Lesley e T. B. Marder, *Inorg. Chem. Acta*, 1994, **220**, 289-296.
- 45 - D. Villemin e E. Schigeko, *J. Organomet. Chem.*, 1985, **293**, C10-C12.
- 46 - K. A. Horn, R. B. Grossman e A. A. Whitenack, *J. Organomet. Chem.*, 1987, **332**, 271-278.
- 47 - C. Amatore, A. Jutand e A. Suarez, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 9531-9541.
- 48 - C. Amatore, E. Carré, A. Jutand, H. Tanaka, Q. Ren e S. Torii, *Chem. Eur. J.*, 1996, **2**, 957-966.
- 49 - C. Amatore e A. Jutand, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **576**, 254-278.
- 50 - C. Amatore e A. Jutand, *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**, 314-321.
- 51 - K. Okumura, T. Shimazaki, Y. Aoki e H. Yamashita, *J. Med. Chem.*, 1998, **41**, 4036-4052.
- 52 - B. K. Blackburn, A. Lee, M. Baier, B. Kohl, A. G. Olivero, R. Matamoros, K. D. Robarge e R. S. McDowell, *J. Med. Chem.*, 1997, **40**, 717-729.
- 53 - J. M. A. Robinson, D. Philp, B. M. Kariuki e K. D. M. Harris, *Chem. Commun.*, 1999, 329-330.
- 54 - W. F.-X. Ding e X.-K. Jiang, *J. Phys. Org. Chem.*, 1998, **11**, 809-818.
- 55 - W. Jugelt e L. Grubert, *Z. Chem.*, 1985, **25**, 408-409.



## *Capítulo 3*

---

### *Compostos de $\eta^5$ -monociclopenta- dienilo de ferro(II)*



### 3.1 - Introdução

O ligando ciclopentadienilo (abreviadamente Cp), de fórmula geral  $C_5H_5^-$ , é um dos ligandos mais comuns em química organometálica.<sup>1</sup> São conhecidos compostos deste ligando com todos os metais de transição e com muitos dos metais do bloco f.<sup>1</sup> Uma das razões prende-se com a sua relativa estabilidade à maioria dos reagentes uma vez que este ligando, que se apresenta sob a forma um anel planar aromático com seis electrões, forma ligações fortes aos metais a que se coordena, especialmente quando coordenado com hapticidades  $\eta^5$  ou  $\eta^1$ , podendo apresentar ainda hapticidades intermédias.<sup>1,2</sup>

A descoberta do ferroceno em 1951 pelos grupos de Kealy e Pauson e de Miller impulsionou o desenvolvimento da química organometálica.<sup>1</sup> Desde então, inúmeros compostos de ciclopentadienilo tem sido sintetizados, a maioria dos quais podem agrupar-se em três grupos estruturais principais: 1)  $Cp_2M$ : denominados “metalocenos”, estes compostos conhecidos como tendo uma estrutura em “sandwich”, são moléculas simétricas com os dois anéis de ciclopentadienilo a apresentarem-se paralelos; 2)  $Cp_2ML_x$ : denominados “metalocenos dobrados”, com os ligandos monodentados L em número de um a três; 3)  $CpML_y$ : compostos “half-sandwich”, só possuem um anel de ciclopentadienilo e um a quatro ligandos monodentados L. A estrutura destes compostos “half-sandwich” tem sido descrita como estrutura em banco de piano, com o anel Cp a representar o assento e os restantes ligandos os pés. Neste trabalho, apenas compostos do tipo “half-sandwich” serão utilizados.

Entre os compostos organometálicos, os derivados do ciclopentadienilo têm sido utilizados em vários domínios, com os processos catalíticos a merecerem especial destaque. No entanto, desde à cerca de 15 anos, têm sido descritos inúmeros trabalhos com derivados de ciclopentadienilo com propriedades em óptica não linear (NLO). O interesse nestes complexos, especialmente nos derivados do grupo 8, surgiu após M. L. H. Green e colaboradores,<sup>3</sup> terem publicado um dos primeiros estudos com compostos organometálicos em NLO, nos quais observaram um valor de geração de segundas harmónicas (SHG) 62 vezes a ureia para um composto derivado de monociclopentadienilo de ferro(II):  $Fe(\eta^5-C_5H_5)[\eta^5-C_5H_4((Z)-4-CH=CHC_6H_4NO_2)]$ .

Neste composto, tal como em outros que se lhe seguiram, os compostos tinham uma estrutura de metaloceno, com o sistema  $\pi$  ligado ao anel de ciclopentadienilo num plano perpendicular ao do metal. M. H. Garcia e colaboradores, utilizando derivados  $\eta^5$ -monociclopentadienilo de diferentes metais (Fe(II), Ru(II), Ni(II) e Co(III)),<sup>4,5,6</sup> desenvolveram uma nova família de compostos caracterizada pela coordenação directa ao metal do ligando cromóforo envolvendo o sistema  $\pi$  associado ao efeito de NLO. Este tipo



de coordenação facilita a interacção metal-ligando devido à posição do metal no mesmo plano do cromóforo, podendo assim esperar-se para este tipo de compostos, a interacção metal-ligando ou ligando-metal *via* as orbitais *d* do metal e orbitais  $\pi^*$  do ligando. Esta coordenação foi efectuada pelo átomo de azoto de diferentes nitrilos aromáticos *p*-substituídos, com grupos doadores (geralmente amino ou dimetilamino) ou atractores de electrões (geralmente o grupo nitro). Nestes compostos têm sido efectuadas várias modificações, quer pela introdução de diferentes fosfinas, mono- ou bidentadas, nitrilos com diferentes substituintes no anel aromático (benzeno ou tiofeno) e com diferente extensão do sistema  $\pi$ , de modo a serem analisadas as relação estrutura-propriedades de óptica não linear. Entre estes compostos, o  $[\text{FeCp}((+)\text{-DIOP})(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)][\text{PF}_6]^4$  e o  $[\text{RuCp}((+)\text{-DIOP})(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)][\text{CF}_3\text{SO}_3]^5$  mostraram uma eficiência na geração de segundas harmónicas de 38 e 10 vezes superiores à ureia, respectivamente. Em muitos dos compostos obtidos foram analisadas as suas propriedades de NLO<sup>5,6</sup> pela determinação dos valores de hiperpolarizabilidade molecular quadrática ( $\beta$ ) bem como a susceptibilidade óptica não linear de terceira ordem ( $\chi^{(3)}$ ) e a segunda hiperpolarizabilidade molecular ( $\gamma$ ), obtendo-se os melhores valores de  $\beta$  para os derivados com os anéis de tiofeno de fórmula geral  $\{\text{FeCp}(\text{DPPE})[\text{NC}(\text{SC}_4\text{H}_2)_n\text{NO}_2]\}[\text{PF}_6]$  (com  $n=1, 2$  ou  $3$ ).<sup>6</sup>

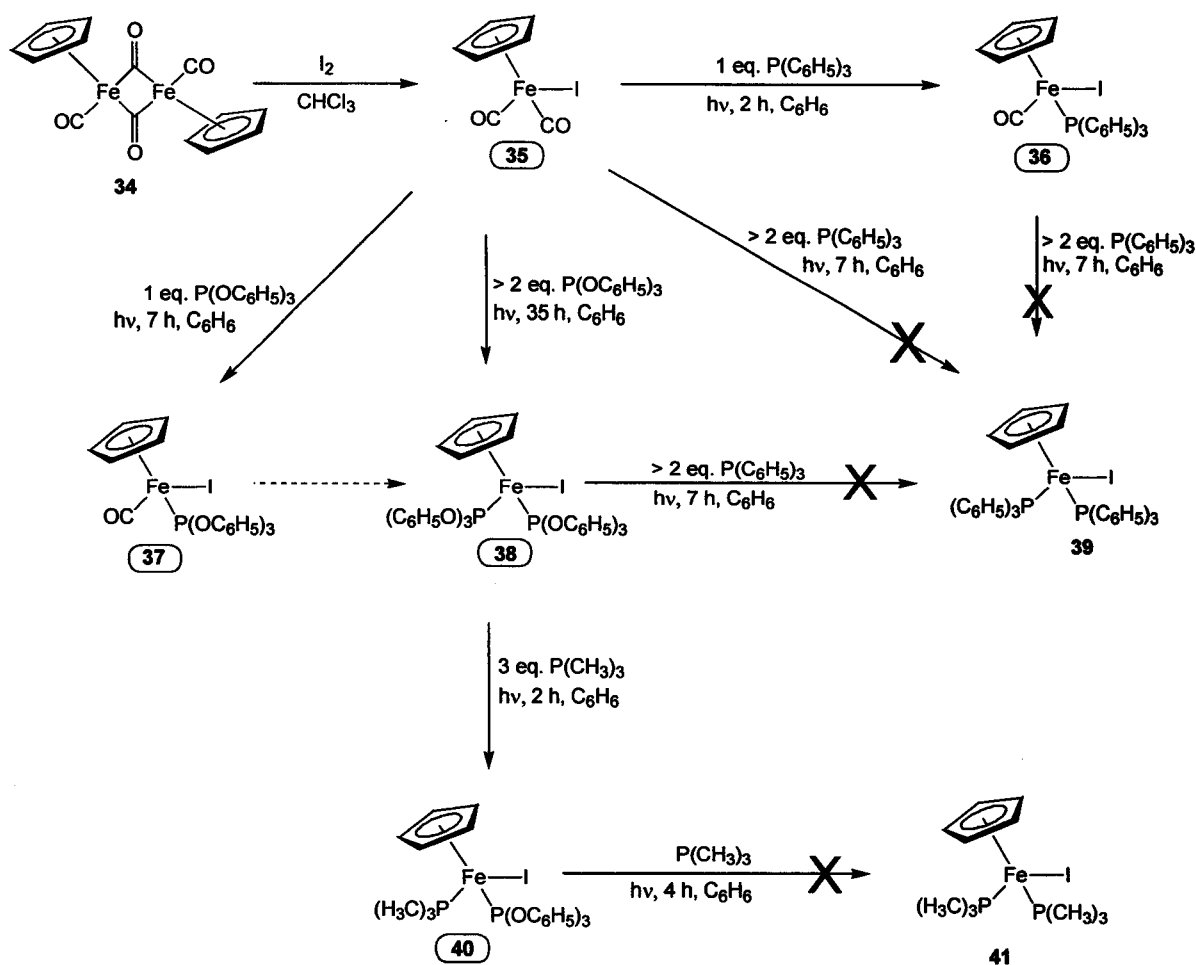
Foram também sintetizados novos compostos derivados do monociclopentadienilo com outros ligandos directamente coordenados ao metal, com destaque para os acetiletos (sintetizados entre outros pelos grupos de C. Lapinte e de M. G. Humphrey), os quais mostraram possuir melhores valores de  $\beta$  que os correspondentes derivados nitrilos.<sup>7</sup> No entanto, os complexos com os acetiletos apresentam geralmente menor estabilidade nas condições de determinação das propriedades de NLO em estado sólido.<sup>8</sup>

Os derivados do monociclopentadienilo estudados em NLO, em especial os derivados com metais do grupo 8, apresentam geralmente fosfinas mono- ou bidentadas coordenadas ao metal tornando-o num centro electronicamente rico, capaz de actuar como terminal doador do sistema  $\pi$ . O contínuo interesse em compreender a relação entre as características estruturais e os correspondentes dados espectroscópicos e as propriedades de óptica não linear, levaram-nos a estudar a influência das alterações na riqueza electrónica no centro metálico, com a coordenação quer de um ligando fortemente aceitador CO, quer pela introdução de diferentes fosfinas e de trifenilfosfito. A introdução de quatro ligandos diferentes coordenados (o anel Cp, um nitrilo, um ligando CO e o trifenilfosfito ou a trifenilfosfina ou ainda com o par trifenilfosfito-trimetilfosfina) origina compostos com quiralidade no átomo de ferro(II).

## 3.2 - Síntese dos compostos $\eta^5$ -monociclopentadienilo de ferro(II)

### 3.2.1 - Síntese dos reagentes $[\text{FeCp}(\text{L})(\text{L}')\text{I}]$

A síntese dos materiais de partida dos compostos  $\eta^5$ -monociclopentadienilo<sup>(1)</sup> de ferro(II) foi efectuada a partir do composto  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$  (**34**) disponível comercialmente. A primeira reacção consistiu em transformar este dímero no derivado iodeto por adição de  $\text{I}_2$ , em clorofórmio, obtendo-se o composto  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{I}]$  (**35**) (**Esquema 3.1**) (ver referências<sup>9,10,11,12</sup>). Esta reacção foi controlada por IV por observação do desaparecimento da banda do grupo carbonilo em ponte ( $\nu(\text{CO}) \approx 1770 \text{ cm}^{-1}$ ).

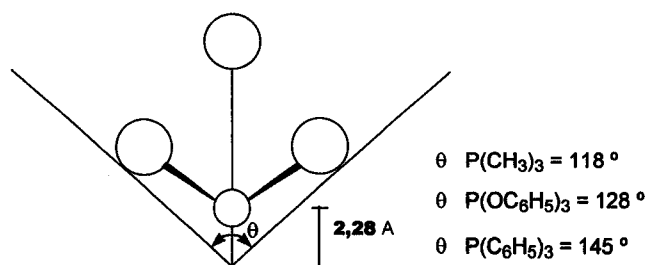


**Esquema 3.1** - Síntese dos reagentes  $[\text{FeCp}(\text{L})(\text{L}')\text{I}]$ .

(1) - Os compostos derivados do monociclopentadienilo e do indenilo sintetizados, descritos nos Capítulos 3 e 4, apresentaram sempre uma hapticidade  $\eta^5$ . Assim durante a discussão dos resultados omitir-se-á o descriptor  $\eta^5$  para mais fácil escrita e leitura, limitando-se o seu uso quando houver necessidade de clarificar a que hapticidade se está a referir.

Os compostos  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{I}\}$  (**36**),<sup>13,14,15</sup>  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]\text{I}\}$  (**37**)<sup>13</sup> e  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\text{I}\}$  (**38**)<sup>13</sup> foram sintetizados por irradiação do composto  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{I}]$  (**35**), em benzeno, durante aproximadamente 2, 7 e 35 h, respectivamente, de acordo com procedimentos experimentais descritos ou adaptados da literatura (**Esquema 3.1**). Estas reacções foram também controladas por IV pela observação do desaparecimento de uma das duas bandas (ou de ambas no caso do composto **38**) do grupo carbonilo do composto  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{I}]$  (**35**) e deslocação para menores frequências da banda originada pelo CO que permanece coordenado.

Não foi possível sintetizar o composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{I}\}$  (**39**) por um procedimento experimental semelhante ao dos compostos anteriores a partir dos compostos  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{I}]$  (**35**),  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{I}\}$  (**36**) ou  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\text{I}\}$  (**38**) (**Esquema 3.1**). A substituição do CO por ligandos com carácter doador aumenta a densidade electrónica no metal, aumentando a retrodoação do metal para o carbonilo tornando a ligação mais forte e dificultando a substituição do segundo grupo CO.<sup>16,17,18</sup> A dificuldade da substituição do segundo ligando CO pode também estar associada a factores estéreos, podendo ambos contribuir para a dificuldade em sintetizar o composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{I}\}$  (**39**), relativamente ao composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\text{I}\}$  (**38**), uma vez que ocorre um aumento significativo do ângulo cónico<sup>19,20</sup> (**Figura 3.1**) quando passamos do trifenilfosfito para a trifenilfosfina.

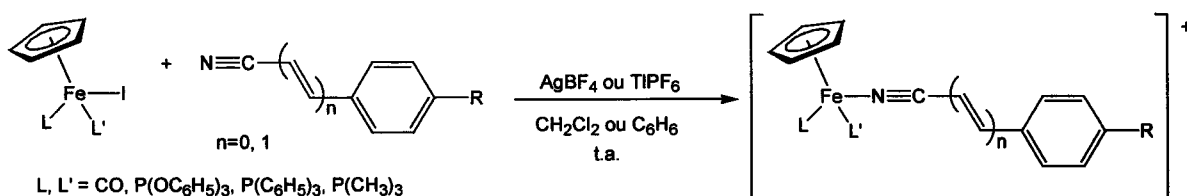


**Figura 3.1** - Ângulo cónico dos ligandos trimetilfosfina, trifenilfosfina e trifenilfosfito.<sup>19,20</sup>

O composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]\text{I}\}$  (**40**) foi sintetizado por um procedimento similar aos dos compostos anteriores por irradiação em benzeno durante 2 h, a partir do composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\text{I}\}$  (**38**) na presença de  $\approx 3$  eq. de  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  (**Esquema 3.1**). A irradiação do composto **40** durante mais 4 h não permitiu, no entanto, a substituição do segundo grupo trifenilfosfito, pelo que não foi possível sintetizar o composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2\text{I}\}$  (**41**) nas condições experimentais usadas (**Esquema 3.1**).

### 3.2.2 - Síntese dos compostos $[\text{FeCp}(\text{L})(\text{L}')(\text{4-NCR})]^+$

Os compostos derivados do monociclopentadienilo de ferro(II) foram sintetizados por adição de um ligeiro excesso de nitrilo livre a uma solução do composto de partida, geralmente em diclorometano, ou em alternativa em benzeno, à temperatura ambiente, na presença de  $\text{AgBF}_4$  ou de  $\text{TIPF}_6$  na síntese do composto  $\{\text{Fe}(\text{Cp})[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](\text{4-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{PF}_6]$  (**55**) (**Esquema 3.2**). Nos compostos com o grupo CO, o  $\text{TIPF}_6$  não conseguiu promover a saída do iodeto pelo que se optou pelo uso do  $\text{AgBF}_4$ .



**Esquema 3.2** - Esquema geral das sínteses dos produtos derivados do  $\eta^5$ -monociclopentadienilo de ferro(II).

Os nitrilos utilizados são derivados do benzonitrilo com um grupo aceitador forte (grupo  $\text{NO}_2$ ) ou um grupo doador forte (grupo  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) em posição *para* relativamente ao grupo nitrilo. Também se utilizaram nitrilos com uma dupla ligação *trans* entre o grupo nitrilo e o anel aromático (designados por cinamonitrilos), aumentando a extensão do sistema  $\pi$  conjugado do ligando e assim permitir também avaliar o efeito da extensão do sistema aceitador- $\pi$ -doador.

Após o tratamento das misturas reacionais, os compostos finais foram obtidos com rendimentos moderados a bons (47-80%) com excepção do composto  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3][\text{4-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3]\}[\text{BF}_4]$  (**47**) (37% de rendimento).

Enquanto os derivados  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2(\text{4-NCR})][\text{BF}_4]$  são compostos amarelos, os complexos com  $\text{L}=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  são laranja e os derivados com a trifenilfosfina já são vermelhos, tal como o composto sintetizado com a trimetilfosfina.

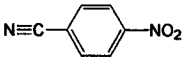
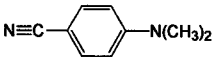
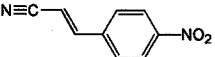
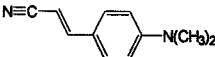
Estes compostos são muito estáveis no estado sólido ao ar e humidade e bastante estáveis em solução (permitindo usar, por exemplo, acetona- $\text{d}_6$  na obtenção dos espectros de RMN sem haver necessidade de proceder a qualquer pré-secagem deste solvente deuterado).

Estes compostos são solúveis em solventes orgânicos polares, como por exemplo, diclorometano e clorofórmio, acetona, acetonitrilo, dimetilformamida ou dimetilsulfóxido, e

não solúveis ou muito pouco solúveis em solventes orgânicos apolares ou pouco polares, como, por exemplo, os hidrocarbonetos (hexano, éter de petróleo 40-60 °C ou 60-80 °C, etc.) ou tetracloreto de carbono ou ainda éter etílico.

Os compostos sintetizados e completamente caracterizados estão apresentados na **Tabela 3.1**. Estes compostos foram identificados e caracterizados pelos métodos usuais, com recurso às espectroscopias de infravermelho, ultravioleta-visível e ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}$ , por análise elementar, determinação do ponto de fusão e por difracção de raios X, sempre que foi possível obter cristais com qualidade adequada para estes estudos.

**Tabela 3.1** - Compostos de  $\eta^5$ -monociclopentadienilo de ferro(II) sintetizados.

| [FeCp(L)(L')(4-NCR)] <sup>+</sup>               |                                                 | NCR                                                                               |                                                                                   |                                                                                    |                                                                                     |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| L                                               | L'                                              |  |  |  |  |
|                                                 | CO                                              | <b>42</b> ✓                                                                       | <b>43</b> ✓                                                                       | <b>44</b> ✓                                                                        | <b>45</b> ✓                                                                         |
| CO                                              | P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> | <b>46</b> ✓                                                                       | <b>47</b> ✓                                                                       |                                                                                    |                                                                                     |
|                                                 | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>  | <b>48</b> ✓                                                                       | <b>49</b> ✓                                                                       | <b>50</b> ✓                                                                        | <b>51</b> ✓                                                                         |
| P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> | P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> | <b>52</b> ✓                                                                       | <b>53</b> ✓                                                                       |                                                                                    | <b>54</b> ✓                                                                         |
|                                                 | P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                | <b>55</b> ✓                                                                       |                                                                                   |                                                                                    |                                                                                     |

### 3.3 - Caracterização dos compostos derivados do $\eta^5$ -monociclopentadienilo de ferro(II)

#### 3.3.1 - Por Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho dos compostos sintetizados de fórmula geral  $[\text{FeCp}(\text{L})(\text{L}')(\text{4-NCR})]^+[\text{A}]^-$  ( $\text{L}$ ,  $\text{L}' = \text{CO}$ ,  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  e  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ;  $\text{R} = (\text{E})\text{-4}-(\text{CH}=\text{CH})_n\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  ou  $(\text{E})\text{-4}-(\text{CH}=\text{CH})_n\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ;  $n=0$  ou  $1$ ;  $\text{A}^- = \text{BF}_4^-$  ou  $\text{PF}_6^-$  - quando  $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$ ) foram efectuados no estado sólido, em pastilhas de KBr, e apresentam várias bandas capazes de serem atribuíveis aos diversos ligandos coordenados ao átomo de ferro(II) e ao anião presente.<sup>21,22,23</sup>

Algumas destas bandas apresentam sempre valores muito similares, não se alterando a sua frequência de acordo com os outros ligandos presentes. Inversamente, outras mostram-se sensíveis à presença de diferentes ligandos coordenados ao metal podendo constituir indicadores das alterações electrónicas e/ou conformacionais dos compostos.

No primeiro caso encontram-se as bandas de elongação  $\text{=C-H}$  quer do grupo Cp quer dos anéis aromáticos do nitrilo e da fosfina ou fosfitos coordenados. Estas bandas apresentam-se sob a forma de uma ou duas pequenas bandas fracas ou muito fracas, geralmente pouco agudas entre  $\approx 3110$  e  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , sem grande variação relativamente às dos compostos utilizados como material de partida. A banda correspondente à vibração de elongação da vibração C-H dos grupos metilo, nos compostos cujo nitrilo tem o grupo dimetilamino na posição *para*, pode ser observada como uma banda fraca a  $\approx 2920 \text{ cm}^{-1}$ . As bandas de deformação das ligações C-H deste grupo aparecem em zonas do espectro comuns a outras bandas pelo que a sua atribuição se torna difícil.

As bandas de elongação  $\text{C=C}$  do Cp ou dos anéis aromáticos dos diversos ligandos já apresentam alguma variação de acordo com os diferentes ligandos presentes e com as características aceitadoras ou doadoras do grupo na posição *para* do nitrilo coordenado. De um modo geral, são observadas duas ou mais bandas entre  $1616\text{-}1430 \text{ cm}^{-1}$ , com intensidades médias a fracas para compostos com os grupos nitro e intensidades médias a fortes para os compostos com o grupo dimetilamino.

A presença do grupo fosfito é facilmente observada nos espectros de IV pela presença de bandas muito largas e intensas em duas zonas do espectro, geralmente com mais que um máximo de absorção. Uma destas bandas é, nalguns espectros, a mais

intensa do espectro e apresenta três máximos de absorção a aproximadamente 1215, 1190 e 1160  $\text{cm}^{-1}$  atribuíveis à vibração de alongação da ligação C-O(P). A outra banda é atribuível à vibração de alongação da ligação P-O(C) e apresenta um ou dois máximos de absorção entre 920 e 900  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas não parecem ser sensíveis à alteração dos ligandos coordenados ao metal.

No caso dos compostos  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCR})\}^+$ , no espectro de IV observa-se a banda de vibração de alongação da ligação P-C a cerca de 1435  $\text{cm}^{-1}$ , de intensidade média, também insensível, tanto em frequência como em intensidade, à presença de outros coligandos coordenados ao átomo de ferro(II).

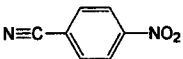
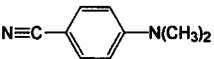
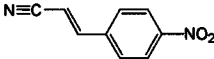
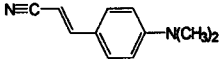
O anião  $(\text{BF}_4)^-$  apresenta uma banda de absorção muito intensa e larga a cerca de 1054  $\text{cm}^{-1}$ . Nos compostos com  $\text{L}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  e  $\text{L}=\text{L}'=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ , esta banda parece ter mais do que um máximo de absorção indicando a presença de outras bandas na mesma região. No composto **55**, quando se utilizou a trimetilfosfina, o anião utilizado foi o  $(\text{PF}_6)^-$ , o qual é identificável pela banda de alongação da ligação P-F a 843  $\text{cm}^{-1}$ , que é a banda mais intensa do espectro, e a banda de deformação a 557  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>24</sup>

Uma das bandas que apresentam maior sensibilidade aos grupos coordenados ao átomo de ferro(II) é a banda correspondente à vibração de alongação do grupo CO. Estas bandas têm sido utilizadas como indicadores das propriedades electrónicas do metal e das características aceitadoras/doadores dos ligandos coordenados (ver, por exemplo, as referências<sup>25,26,27,28,29,30,31</sup>). No entanto, para além dos efeitos electrónicos, estas bandas são também sensíveis à conformação adoptada pelos diferentes isómeros conformacionais possíveis para os compostos, podendo apresentar um número de bandas diferente consoante as conformações adoptadas.<sup>28,32,33,34,35</sup> A execução dos espectros no estado sólido permite anular as influências que os solventes poderiam introduzir na observação das bandas.<sup>32,36</sup>

As bandas de alongação da ligação C-O são geralmente as mais intensas do espectro e com uma forma aguda. Na Tabela 3.2 são apresentados os valores das bandas de vibração de alongação do grupo CO, para os compostos de fórmula geral  $[\text{FeCp}(\text{CO})(\text{L})(4\text{-NCR})][\text{BF}_4]$  e dos respectivos compostos de partida.

As bandas de vibração de alongação da ligação C-O aparecem a menores frequências relativamente ao ligando CO livre (2155  $\text{cm}^{-1}$ ),<sup>23</sup> o que indica a existência de retrodoação  $\pi \text{ M} \rightarrow \text{CO}$  ( $\nu_{\text{coord}} - \nu_{\text{livre}} < 0$ ). No entanto, todas as bandas  $\nu(\text{CO})$  dos compostos com os nitrilos coordenados são observadas a maior frequência que nos derivados iodeto, o que está de acordo com o carácter  $\sigma$ -doador e  $\pi$ -aceitador dos ligandos nitrilo, ao contrário do  $\sigma$ -doador do iodeto.<sup>1,23</sup>

**Tabela 3.2** - Números de onda das bandas de elongação dos grupos carbonilo nos compostos de fórmula geral  $[\text{FeCp}(\text{CO})(\text{L})(4\text{-NCR})][\text{BF}_4]$  e nos compostos de partida.

|                                     |                                                  | $\nu(\text{CO}) / \text{cm}^{-1}$                                                 |                                                                                   |                                                                                    |                                                                                     |
|-------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| L                                   | Reagente<br>$[\text{FeCp}(\text{CO})(\text{L})]$ |  |  |  |  |
| CO                                  | 2042                                             | 2072                                                                              | 2065                                                                              | 2079                                                                               | 2077                                                                                |
|                                     | 1982 <sup>a)</sup>                               | 2017                                                                              | 2015                                                                              | 2022                                                                               | 2037                                                                                |
|                                     |                                                  |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                    | 1989 ombro                                                                          |
| $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ | 1971                                             | 2012                                                                              | 2074 <sup>b)</sup>                                                                |                                                                                    |                                                                                     |
|                                     | 1958                                             |                                                                                   | 2007                                                                              |                                                                                    |                                                                                     |
| $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  | 1936                                             | 1974                                                                              | 1993                                                                              | 1983                                                                               | 1983                                                                                |

a) Referência<sup>37</sup>. b) Banda fraca.

Nos compostos com dois ligandos carbonilo observam-se sempre duas bandas, com a banda de vibração de elongação simétrica a apresentar-se a maior frequência que a banda de elongação assimétrica.<sup>32,38,39</sup> Ambas as bandas aparecem no espectro a maiores frequências que as bandas de elongação do carbonilo quando está coordenado em conjunto com o trifenilfosfito ou com a trifenilfosfina, segundo a tendência:

$$\nu(\text{CO}) (\text{L}=\text{L}'=\text{CO}) > \nu(\text{CO}) (\text{L}=\text{CO}; \text{L}'=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3) > \nu(\text{CO}) (\text{L}=\text{CO}; \text{L}'=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3),$$

que pode ser exemplificado para os derivados do 4-nitrobenzonitrilo:

$$2072 \text{ (42)} > 2012 \text{ (46)} > 1974 \text{ (48)}.$$

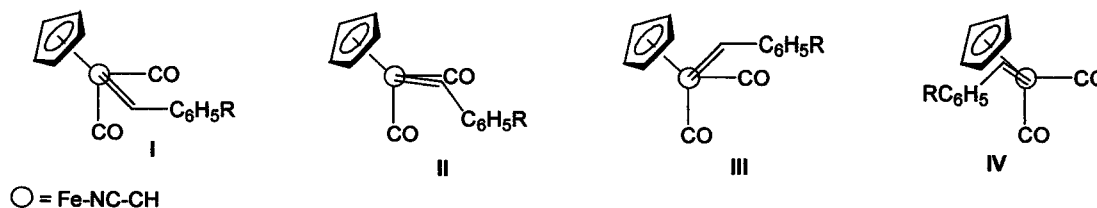
Estas diferenças são consistentes com o aumento da retrodoação  $\pi$  do metal para o carbonilo devido à substituição do grupo carbonilo (forte aceitador  $\pi$ ) por um ligando trifenilfosfito (doador  $\sigma$ /aceitador  $\pi$ ) e por um ligando trifenilfosfina com carácter doador  $\sigma$ .<sup>1,23,25</sup>

Como já foi anteriormente referido, as bandas de  $\nu(\text{CO})$  são sensíveis às conformações adoptadas por determinados ligandos. Neste trabalho, os espectros dos compostos **45** e **47** apresentam na zona do espectro das bandas de elongação do grupo carbonilo, bandas adicionais que podem ser atribuíveis à presença de diferentes conforméromos.

No espectro do composto  $\{\text{FeCp}(\text{CO})_2[(E)\text{-4-NCCHCHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{BF}_4]\}$  (**45**) observa-se a presença de um ombro a uma frequência ligeiramente inferior à da banda



$\Delta\nu_{\text{assim}}(\text{CO})$ ; esta banda parece indicar a presença de mais do que um isómero conformacional.<sup>25,28,31,32,33,40,41</sup> Notar que os compostos com a dupla ligação entre a função nitrilo e o anel aromático podem apresentar diversas conformações da dupla ligação relativamente aos demais ligandos coordenados ao metal, (considerando uma estrutura octaédrica ou pseudo-octaédrica para o composto e um ângulo entre Fe-NC-CH= de cerca de 180 °) entre as quais as conformações em estrela e eclipsadas representadas na **Figura 3.2**, com possível alteração da retrodoação do ligando para o carbonilo.<sup>31,32,34,35,41</sup>



**Figura 3.2** - Conformações em estrela e eclipsadas dos compostos de fórmula geral  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2((E)\text{-NCCH=CHC}_6\text{H}_5\text{R})]^+$ .

No espectro de IV do composto  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$  (47) observa-se a presença de uma banda fraca a  $2074\text{ cm}^{-1}$ . A existência desta segunda banda de vibração de elongação do grupo CO não é devida à presença de qualquer impureza pois as demais análises espectroscópicas não permitem identificar a presença de qualquer outro composto. Esta segunda banda, tal como no composto  $\{\text{FeCp}(\text{CO})_2[(E)\text{-4-NCCHCHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$  (45), é indicativa da presença de isómeros conformacionais, por projecção do anel aromático (planar ou perpendicular, nas suas formas extremas) do nitrilo relativamente aos restantes ligandos,<sup>25,28,32,33,40,41</sup> ou provocada por dissimetria interna do ligando (modificações da estrutura do ligando por rotação de ligações ou rotação da ligação M-L), a qual pode provocar, por exemplo, duplicação de bandas ou fraca actividade de bandas proibidas.<sup>28</sup>

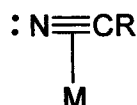
R. B. King,<sup>42</sup> quando analisou um conjunto de 78 compostos organometálicos derivados do Cp com diferentes metais (ferro, cobalto, níquel, etc.), sobretudo em derivados com  $\text{L}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , observou que vários compostos apresentavam constrangimentos estereoquímicos capazes de dobrar as orbitais do metal modificando a natureza da ligação metal-Cp e afectando a relação entre o desvio químico dos prótons do anel Cp e a constante de força e frequência de vibração da ligação C-O. Nos compostos sintetizados com o grupo trifenilfosfina, o desvio de maior magnitude da banda  $\nu(\text{CO})$  é observado para o composto  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$  (49), o qual pode ser devido às restrições estereoquímicas que a trifenilfosfina promove (ver, por

exemplo, as referências<sup>31,43,44,45,46,47</sup>), provocando uma conformação ao nível do anel aromático do nitrilo que reduza ou anule o efeito electrodoador do grupo dimetilamino.

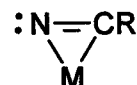
Outra das bandas que apresenta uma elevada sensibilidade à presença dos ligandos coordenados ao centro metálico é sem dúvida a banda de vibração de elongação do grupo  $N\equiv C$ . No entanto, a frequência desta banda depende não só da riqueza electrónica do centro metálico mas também do modo como o nitrilo se encontra coordenado ao centro metálico. Esta pode efectuar-se pelos três modos descritos na **Figura 3.3** (ver, por exemplo, as referências<sup>23,48,49,50</sup>).



I



II



III

**Figura 3.3** - Modos de coordenação do grupo nitrilo a um centro metálico.

Os modos II (coordenação pelos electrões  $\pi$  da tripla ligação  $N\equiv C$ ) e III (formação de uma ponte por duas ligações  $\sigma$  entre o metal e os dois átomos de azoto e carbono) são menos comuns e promovem uma diminuição da ordem da ligação do nitrilo pelo que diminuem a frequência da sua banda da vibração de elongação, com desvios de 30 a 227  $\text{cm}^{-1}$  (Modo II)<sup>23,48 e ref. aí citada,50,51</sup> e a  $\approx 500 \text{ cm}^{-1}$  (Modo III).<sup>23,49,52,53,54</sup>

No modo I, o mais frequente, a coordenação do nitrilo usa o par de electrões não ligantes do átomo de azoto formando-se uma ligação  $\sigma$   $M-NCR$ . Esta coordenação promove o deslocamento da banda do nitrilo para maiores frequências (30 a 121  $\text{cm}^{-1}$ , segundo as referências<sup>48,50,51,55</sup>) devido ao efeito cinemático promovido pela existência das duas ligações  $M-N$  e  $NC-R$  e pelo aumento da constante de força da ligação  $N\equiv C$ .<sup>23,51,56,57,58</sup>

No entanto, o aumento ou diminuição da frequência da banda da ligação  $N\equiv CR$  está dependente de outros factores (ver, por exemplo, a referência<sup>48</sup> e referências aí citadas). A presença de diferentes substituintes atractores ou doadores de electrões, ligados na molécula do nitrilo e a presença de diferentes coligandos coordenados ao metal - com a consequente alteração da riqueza electrónica do centro metálico - alteram a frequência de vibração desta banda.<sup>48 e ref. aí citadas</sup> O metal e o seu estado de oxidação são também um factor muito importante<sup>23</sup> a ter em consideração pois a posição da frequência de vibração da ligação  $N\equiv C$  dependerá também da retrodoação  $\pi$  do metal para o ligando,

podendo a amplitude desta retrodoação ser maior ou menor que a resultante do efeito cinemático da coordenação e do aumento da constante de força da ligação  $\text{N}\equiv\text{C}$ . Assim, metais electronicamente ricos poderão promover uma maior retrodoação  $\pi$  relativamente a metais electronicamente pobres, quer devido à presença de substituintes aceitadores  $\pi$  ou com menos electrões  $d$ .<sup>23</sup>

A diminuição da frequência da banda de vibração de alongação da ligação  $\text{NC}$  após coordenação é devida à diminuição da ordem da ligação  $\text{NC}$  causada por retrodoação de electrões  $d$  do metal para a orbital  $\pi^*$  do grupo  $\text{NC}$ . Encontram-se descritos desvios desta banda até  $121\text{ cm}^{-1}$  (de acordo com a referência<sup>48</sup> e referências aí citadas). Esta diminuição da frequência ocorre também pela presença de substituintes electroattractores no ligando que promovem uma diminuição de energia das orbitais  $\pi^*$  facilitando a retrodoação das orbitais  $d$  do metal para estas orbitais antiligantes com a consequente diminuição da frequência de vibração da ligação  $\text{N}\equiv\text{C}$ .

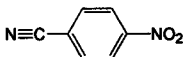
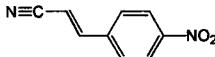
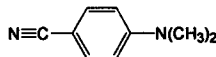
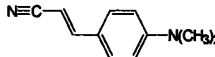
Também, a intensidade da banda de vibração de alongação do nitrilo é sensível aos grupos substituintes presentes na molécula do nitrilo ou aos demais ligandos coordenados ao átomo metálico.<sup>59,60,61,62</sup> Nos nitrilos substituídos, as bandas de vibração da ligação  $\text{NC}$  têm maior intensidade com os substituintes electrodoadores.<sup>60,61,62</sup> Como a intensidade da banda depende da variação do momento dipolar, a coordenação de um nitrilo substituído ao metal com a consequente presença de dois grupos doadores, dois grupos aceitadores ou de um grupo doador e um grupo aceitador presentes simultaneamente, alterará a polarização da banda do nitrilo e alterará a sua intensidade, podendo esta relacionar-se com os parâmetros  $\sigma$  de Hammett.<sup>59,60,61,62,63</sup> No caso do composto  $\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{BF}_3$ , Purcell e Drago verificaram que a intensidade da banda da ligação  $\text{N}\equiv\text{C}$  também depende da vibração de alongação da ligação  $\text{N-B}$ .<sup>56</sup>

Para os compostos sintetizados, as bandas de vibração de alongação da ligação  $\text{N}\equiv\text{C}$  dos compostos  $[\text{FeCp}(\text{L})(\text{L}')(\text{NCR})]^+$  são apresentadas na **Tabela 3.3**.

Os resultados apresentados na **Tabela 3.3** mostram que, com excepção do composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{PF}_6]$  (**55**), todos os restantes compostos apresentam desvios positivos para a banda de vibração de alongação da ligação  $\text{N}\equiv\text{C}$ , consistente com uma coordenação metal-nitrilo do tipo  $\sigma$  sem significativa contribuição da retrodoação  $\pi$  do metal para o ligando.

A frequência da banda é sensível à presença dos vários ligandos coordenados ao metal e ao seu carácter doador/aceitador, observando-se a seguinte tendência:  $\nu(\text{N}\equiv\text{C})$  ( $\text{L}=\text{L}'=\text{CO}$ )  $>$   $\nu(\text{N}\equiv\text{C})$  ( $\text{L}=\text{CO}$ ;  $\text{L}'=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ )  $\geq$   $\nu(\text{N}\equiv\text{C})$  ( $\text{L}=\text{CO}$ ;  $\text{L}'=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ )  $>$   $\nu(\text{N}\equiv\text{C})$  ( $\text{L}=\text{L}'=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ )  $>$   $\nu(\text{N}\equiv\text{C})$  ( $\text{L}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ;  $\text{L}'=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ ).

**Tabela 3.3** - Frequência das bandas de vibração de elongação da ligação N≡C para os compostos  $[\text{FeCp}(\text{L})(\text{L}')(4\text{-NCR})]^+$  sintetizados.

| $[\text{FeCp}(\text{L})(\text{L}')(\text{NCR})]^+$ |                                     | $\nu(\text{N}\equiv\text{CR})$                                                    |                                               |                                                                                   |                                               |                                                                                    |                                               |                                                                                     |                                               |
|----------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| L                                                  | L'                                  |  |                                               |  |                                               |  |                                               |  |                                               |
|                                                    |                                     | $\nu/\text{cm}^{-1}$<br>(intensidade)                                             | $\Delta\nu^{\text{a)}}$ /<br>$\text{cm}^{-1}$ | $\nu/\text{cm}^{-1}$<br>(intensidade)                                             | $\Delta\nu^{\text{a)}}$ /<br>$\text{cm}^{-1}$ | $\nu/\text{cm}^{-1}$<br>(intensidade)                                              | $\Delta\nu^{\text{a)}}$ /<br>$\text{cm}^{-1}$ | $\nu/\text{cm}^{-1}$<br>(intensidade)                                               | $\Delta\nu^{\text{a)}}$ /<br>$\text{cm}^{-1}$ |
| (Nitrilo livre)                                    |                                     | 2233 (M)                                                                          |                                               | 2217 (F)                                                                          |                                               | 2211 (F)                                                                           |                                               | 2206 (M)                                                                            |                                               |
| CO                                                 | CO                                  | 2267 (f)                                                                          | +34                                           | 2262 (mf)                                                                         | +45                                           | 2256 (M)                                                                           | +45                                           | 2250 (M)                                                                            | +44                                           |
|                                                    | $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ | 2257 (f)                                                                          | +24                                           |                                                                                   |                                               | 2242 (M)                                                                           | +31                                           |                                                                                     |                                               |
|                                                    | $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  | 2247 (M)                                                                          | +14                                           | 2241 (mf)                                                                         | +24                                           | 2249 (f)                                                                           | +38                                           | 2248 (f)                                                                            | +42                                           |
| $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$                | $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ | 2238 (M)                                                                          | +5                                            |                                                                                   |                                               | 2231 (f, l)                                                                        | +20                                           | 2223 (f)                                                                            | +17                                           |
|                                                    | $\text{P}(\text{CH}_3)_3$           | 2221 (M)                                                                          | -12                                           |                                                                                   |                                               |                                                                                    |                                               |                                                                                     |                                               |

a)  $\Delta\nu = \nu_{\text{coordenado}} - \nu_{\text{livre}}$ . Intensidade das bandas: F - forte; M - média, f - fraca; mf - muito fraca; l - larga.

Por outro lado, a frequência da banda também se mostrou sensível ao carácter electrónico do substituinte na posição *para* do anel aromático do nitrilo. De um modo geral, os maiores desvios observam-se nos derivados de nitrilos com grupos electrodoadores na posição *para* do anel aromático relativamente aos compostos com nitrilos com grupos electroattractores nessas posições.

O composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{PF}_6]$  (**55**) apresenta um valor  $\Delta\nu_{\text{NC}} = -12 \text{ cm}^{-1}$  que indica que deve haver uma contribuição da retrodoação  $\pi$  ao nível da ligação Fe-N por retrodoação das orbitais *d* do átomo metálico para a orbital  $\pi^*$  do nitrilo, tal como tinha sido observado em derivados  $\eta^5$  de monociclopentadienilo de ferro(II) com ligandos nitrilo com grupos electroattractores em posição *para* do anel aromático e que possuíam fosfinas bidentadas coordenadas, as quais tornavam o centro metálico com capacidade doadora.<sup>4,5,6,64,65,66</sup>

Outra das alterações que se observam nos espectros de IV destes compostos é relativa à intensidade das bandas do grupo NC. Embora os resultados apresentados não sejam quantitativos, a manutenção das condições de leitura destas intensidades (os espectros foram sempre obtidos no estado sólido, não havendo a considerar a influência do solvente<sup>60,62</sup> e as comparações são efectuadas para um número restrito de ligandos em compostos com o mesmo anião<sup>48 e ref. aí citadas</sup>) permite a avaliação qualitativa da intensidade das bandas dos espectros.

Assim, nos compostos com o ligando 4-nitrobenzonitrilo, com carácter electroatractor, a banda vai aumentando de tamanho ao longo da série de compostos em que se vão diminuindo os outros ligandos aceitadores e se vão substituindo por ligandos com maior carácter doador. Como a intensidade da banda depende da facilidade da polarização da mesma,<sup>21,22,23,59</sup> estes valores são mais uma indicação da densidade electrónica do centro metálico. Quando passamos de um centro metálico fortemente aceitador (derivados com dois grupos CO) para um centro metálico menos electrodeiciente, no caso dos derivados com o grupo nitro passamos de um sistema aceitador forte-NC-aceitador forte (grupo NO<sub>2</sub>) para um sistema aceitador fraco ou doador-NC-aceitador forte (grupo NO<sub>2</sub>), com o consequente aumento do momento dipolar e da facilidade de polarização da ligação NC.

Este efeito é inverso ao observado quando estamos na presença de derivados com nitrilos com o grupo dimetilamino, electrodoador forte, em que se observa uma diminuição da intensidade das bandas quando se diminui o número de grupos CO coordenados ao centro metálico. Com a diminuição do número de CO, passamos de um sistema aceitador forte-NC-doador forte (quando L=L'=CO) para um sistema aceitador fraco ou doador-NC-doador forte, causando a diminuição do momento dipolar e da polarização da banda da ligação N≡C, com a consequente diminuição da intensidade da banda.<sup>59,60,61,62</sup>

Nos espectros de IV são ainda facilmente identificáveis as bandas de vibração de alongação assimétrica e simétrica da ligação N-O no grupo NO<sub>2</sub> a cerca de 1550-1500 cm<sup>-1</sup> e 1360-1290 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.<sup>21,22,23</sup> A posição das bandas não é significativamente alterada com a coordenação dos respectivos nitrilos ao centro metálico.

Os dados de IV do ligando nitrilo, tal como as frequências de vibração de alongação da ligação CO já o tinham mostrado, indicam que nestes compostos, com excepção para o composto {FeCp[P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>](4-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)}[PF<sub>6</sub>] (**55**), o centro metálico encontra-se electronicamente pobre, comportando-se como um grupo aceitador. Este carácter aceitador é mais acentuado quando o metal tem coordenado dois grupos carbonilo, diminuindo este carácter com a substituição deste grupo por um ou dois ligandos trifenilfosfito ou um ligando trifenilfosfina. Apenas no composto **55** parece existir retrodoação  $\pi$  ao nível da ligação Fe-N por retrodoação de electrões das orbitais *d* do átomo metálico para a orbital  $\pi^*$  do nitrilo.

### 3.3.2 - Por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Protão ( $^1\text{H RMN}$ )<sup>(2)</sup>

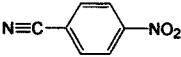
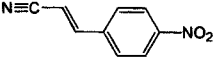
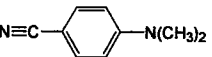
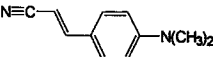
Os espectros de  $^1\text{H RMN}$  dos compostos, obtidos em solução de acetona deuterada, apresentam um conjunto de sinais que podem atribuir-se aos diferentes prótons dos diferentes ligandos coordenados ao metal. O desvio químico dos prótons de alguns ligandos não parece ser afectado pela presença dos outros coligandos, mas para alguns ligandos, o desvio químico é sensível aos coligandos coordenados pelo que podem também servir como indicadores da riqueza electrónica do centro metálico e os seus desvios químicos, juntamente com outros dados espectroscópicos, podem ser usados para estabelecer correlações que permitam prever o comportamento destes compostos em termos das propriedades de óptica não linear (ver, por exemplo, as referências<sup>4,5,6,7,64,65,66,67,68,69</sup>).

Os prótons dos ligandos trifenilfosfito e trifenilfosfina apresentam desvios químicos similares independentemente do nitrilo coordenado, entre 7,20-7,53 ppm e 7,48-7,66 ppm, respectivamente, geralmente sob a forma de um ou dois multipletos. O desvio químico dos prótons da trimetilfosfina são observados a 1,85 ppm sob a forma de duplete, por acoplamento dos prótons com o átomo de fósforo da fosfina, com uma constante de acoplamento de 9,0 Hz. Estes valores encontram-se no intervalo habitual de desvio químico destes ligandos em compostos semelhantes (ver, por exemplo, as referências<sup>15,41,70,71,72,73,74,75,76,77,78,79,80</sup>).

O desvio químico dos prótons do anel Cp está também de acordo com os valores geralmente observados para compostos  $\eta^5$  de ferro(II) semelhantes (ver, por exemplo, as referências<sup>4,5,6,7,41,70,71,72,73,74,75,77,78,81,82,83,84</sup>) com uma multiplicidade de singuleto, com excepção do composto  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$  (49) onde o sinal se apresenta sob a forma de duplete, com uma constante de acoplamento de 1,2 Hz, resultante do acoplamento dos prótons do anel de ciclopentadienilo com o átomo de fósforo da fosfina. O desvio químico destes prótons mostra-se dependente dos nitrilos coordenados, dos outros ligandos e o seu carácter doador/aceitador. A **Tabela 3.4** apresenta os desvios químicos dos prótons do anel de ciclopentadienilo para os compostos sintetizados.

(2) - Numeração dos prótons e carbonos nos ligandos: para mais facilmente se associar o protão ao carbono a que está ligado, durante esta tese atribuir-se-á ao protão a mesma numeração que ao carbono. A numeração dos carbonos e dos prótons da dupla ligação será efectuada atribuindo-se o número mais baixo ao carbono da dupla ligação mais perto do átomo C1. Nos ligandos trifenilfosfina e trifenilfosfito os núcleos de H e C indicam-se de acordo com as suas posições no anel aromático pelo que teremos núcleos H e C -orto, -meta e -para.

**Tabela 3.4** - Desvio químico dos prótons do anel ciclopentadienilo nos compostos  $[\text{FeCp}(\text{L})(\text{L}')(4\text{-NCR})]^+$ .

| $[\text{FeCp}(\text{L})(\text{L}')(4\text{-NCR})]^+$ |                                     | $\delta\text{H}_{\text{Cp}}/\text{ppm}$                                           |                                                                                   |                                                                                    |                                                                                     |
|------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| L                                                    | L'                                  |  |  |  |  |
|                                                      | CO                                  | 5,81                                                                              | 5,77                                                                              | 5,73                                                                               | 5,71                                                                                |
| CO                                                   | $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ | 5,12                                                                              |                                                                                   | 4,97                                                                               |                                                                                     |
|                                                      | $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  | 5,25                                                                              | 5,16                                                                              | 5,12                                                                               | 5,09                                                                                |
| $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$                  | $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ | 4,60                                                                              | 4,45 <sup>85</sup>                                                                | 4,39                                                                               | 4,37                                                                                |
|                                                      | $\text{P}(\text{CH}_3)_3$           | 4,64                                                                              |                                                                                   |                                                                                    |                                                                                     |

Pela observação da **Tabela 3.4**, verifica-se que o desvio químico dos prótons do anel Cp, para o mesmo conjunto de coligandos, ocorre a campo mais baixo para os nitrilos com o grupo nitro e a campo mais alto para os nitrilos com o grupo dimetilamino, de acordo com o carácter electroaceitador ou electrodoador destes grupos.<sup>4,5,6,7,39</sup> A presença do grupo nitro provoca uma diminuição da riqueza electrónica do centro metálico, a qual exerce, por sua vez, uma influência no anel ciclopentadienilo, desblindando os prótons do anel. Efeito inverso é observado na presença do grupo dimetilamino, que compensa a doação da densidade electrónica do centro metálico para outros ligandos, o que faz deslocar o desvio químico dos prótons do anel Cp para campo mais alto.

Quando se compara, para o mesmo nitrilo, o desvio químico dos prótons do anel Cp por substituição dos outros coligandos, verifica-se uma maior desblindagem dos prótons do anel Cp nos derivados com ligandos carbonilo ( $\delta\text{H}_{\text{Cp}} \geq 4,97$  ppm) relativamente ao desvio químico dos prótons dos derivados sem qualquer ligando CO, os quais são observados a campo mais alto ( $\delta\text{H}_{\text{Cp}} \leq 4,60$  ppm). Estes desvios estão de acordo com uma maior doação de densidade electrónica do anel Cp para o átomo de ferro(II) quando este se encontra com maior deficiência electrónica, tal como já tinha sido observado nos dados de IV, e são justificados pelo carácter fortemente aceitador do grupo carbonilo.

Nos compostos contendo ligandos carbonilo, a maior desblindagem dos prótons do anel Cp é observada para os compostos com dois ligandos CO coordenados, relativamente aos compostos com um ligando trifenilfosfina ou trifenilfosfito.

Quando se comparam os desvios químicos dos prótons do Cp para os compostos com e sem CO, isto é,  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCR})\}[\text{BF}_4]$  e  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2(4\text{-$

NCR)}[BF<sub>4</sub>], observa-se uma diferença de 0,52 ppm para o derivado com o nitrilo 4-nitrobenzonitrilo e 0,58 ppm para o derivado 4-(*N,N*-dimetilamino)benzonitrilo, com os derivados com o grupo CO a apresentar os prótons mais desblindados, tal como seria de prever atendendo ao carácter fortemente aceitador  $\pi$  do CO e fracamente aceitador  $\pi$  do trifenilfosfito. Já a substituição de um dos dois grupos trifenilfosfito pela trimetilfosfina, com o 4-nitrobenzonitrilo coordenado, origina o composto **55**, o qual apresenta um ligeiro deslocamento do sinal dos prótons do Cp para campo mais baixo.

O desvio químico dos prótons do anel Cp nos compostos aqui apresentados estão de um modo geral de acordo com o maior ou menor carácter aceitador/doador dos ligandos presentes podendo observar-se diversas tendências de acordo com o desvio químico que estes prótons apresentam. Assim, é observada a seguinte ordem nos desvios químicos:

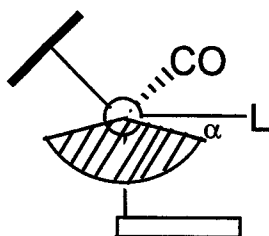
- i) quando se modifica o nitrilo coordenado:  $\delta H_{Cp}(4-NCC_6H_4NO_2) > \delta H_{Cp}((E)-4-NCCH=CHC_6H_4NO_2) > \delta H_{Cp}(4-NCC_6H_4N(CH_3)_2) > \delta H_{Cp}((E)-4-NCCH=CHC_6H_4N(CH_3)_2)$ ;
- ii) no caso dos outros ligandos:  $\delta H_{Cp}(L=L'=CO) > \delta H_{Cp}(L=CO; L' \neq CO) > \delta H_{Cp}(L \neq CO, L' \neq CO)$ ;
- iii) nos derivados com fosfinas *versus* fosfitos:  $\delta H_{Cp}(L=CO; L'=P(C_6H_5)_3) > \delta H_{Cp}(L=CO, L'=P(OC_6H_5)_3)$  e ainda  $\delta H_{Cp}(L=P(CH_3)_3, L'=P(OC_6H_5)_3) > \delta H_{Cp}(L=L'=P(OC_6H_5)_3)$ .

Em iii), assistimos a uma inversão do esperado uma vez que, face ao maior carácter aceitador do trifenilfosfito relativamente às duas fosfinas,<sup>25,26,29</sup> o centro metálico devia apresentar-se electronicamente mais rico com as fosfinas e, por isso, requerer menor doação do anel Cp para o metal, enquanto os compostos com as fosfinas deviam apresentar os prótons do anel Cp mais blindados. Tal efeito parece mostrar que outro factor interfere na distribuição electrónica pelos diversos ligandos presentes.

S. G. Davies e colaboradores<sup>43,44,45,46,47</sup> estudaram diversos compostos derivados do fragmento {FeCp(CO)[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>](L)} e concluíram que esta fosfina condicionava não só o arranjo dos outros ligandos à volta do centro metálico, mas também influenciava a reactividade destes compostos, devido à existência de um dos anéis fenilo planar sob o eixo do ligando L (nestes compostos será o nitrilo). Este arranjo específico provoca a formação de uma zona de exclusão (ver **Figura 3.4**), 10 ° abaixo do ângulo  $\alpha$  definido pelos átomos CO-M-C $\alpha$  (átomo  $\alpha$  do substituinte L relativamente ao metal), com uma distância do ligando L para o anel fenilo planar de 3-4 Å.<sup>44,46</sup> A invasão dessa zona de



exclusão provocaria uma distorção da estrutura do composto.<sup>44</sup> Este condicionamento pode provocar uma conformação ligeiramente diferente no caso dos derivados com a trifenilfosfina relativamente aos outros compostos aqui apresentados, devendo o anel aromático do nitrilo apresentar-se planar ao anel fenilo da fosfina, pelo que pode ficar condicionada a retrodoação electrónica entre os diversos ligandos e o centro metálico, tal como R. B. King<sup>42</sup> já tinha observado.



**Figura 3.4** - Conformação da estrutura de um fragmento  $\{\text{FeCp(CO)[P(C}_6\text{H}_5)_3\text{](L)}\}$  mostrando a zona de exclusão (figura adaptada da referência<sup>44</sup>).

O desvio químico dos prótons dos nitrilos após coordenação ao centro metálico, tal com os dados de IV, têm sido utilizados para identificar o carácter doador do centro metálico.<sup>4,5,6,7,39,65,67</sup> A retrodoação do metal para o nitrilo parece estar relacionada com a blindagem dos prótons *orto* (relativamente ao NC) ou dos prótons H7 por efeito de ressonância.

Os desvios químicos dos prótons dos nitrilos livres e os dos compostos sintetizados estão apresentados respectivamente nas **Tabela 3.5** e **Tabela 3.6**.

Tal como é comum nos nitrilos coordenados, os prótons ligados ao carbono  $\beta$  ( $\text{C}_\beta$ ) relativamente ao carbono do grupo NC, isto é, os prótons H7 nos cinamonitrilos e os prótons H2,H6 nos benzonitrilos, sofrem os maiores efeitos de blindagem ou desblindagem (relativamente aos nitrilos livres) após coordenação aos centros metálicos.

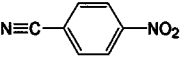
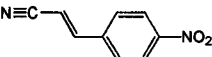
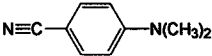
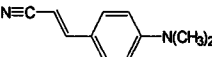
Nos compostos sintetizados com os dois ligandos carbonilo, todos os prótons dos nitrilos coordenados apresentam um desvio químico para campo mais baixo, concordante com um efeito de doação  $\sigma$  do nitrilo para o centro metálico de carácter aceitador.

Inversamente, nos compostos com  $\text{L}=\text{P(C}_6\text{H}_5)_3$ , todos os prótons do anel aromático do nitrilo apresentam desvios para campo mais alto, isto é, têm  $\Delta\delta$  negativos<sup>(3)</sup> (excepção para os prótons H3,H5 do composto com o ligando 4-(*N,N*-dimetilamino)cinamonitrilo que apresentam o mesmo valor no nitrilo livre e coordenado). Tal como esperado, os prótons

(3) - Tal como no caso dos espectros de IV, todos os valores de  $\Delta$  calculados são sempre efectuados pela diferença entre o valor no composto coordenado e o valor no ligando livre.

H2,H6 nos benzonitrilos e H7 nos cinamonitrilos são os que apresentam maiores diferenças relativamente aos valores dos ligandos livres. Nos compostos com o grupo nitro, os prótons dos nitrilos têm maiores desvios que os dos prótons dos nitrilos com o grupo dimetilamino, devido ao carácter fortemente atractor do grupo nitro e fortemente doador do grupo dimetilamino, tal como tinha sido observado para compostos com estes ligandos.<sup>4,5,6,7,64,65,66,67,68,69</sup>

**Tabela 3.5** - Desvios químicos dos prótons dos nitrilos não coordenados.

| Nitrilo livre                                                                       | Nº        | $\delta H$ (NCR)/ppm |       |      |      |                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|----------------------|-------|------|------|------------------|
|                                                                                     |           | H2,H6                | H3,H5 | H7   | H8   | NCH <sub>3</sub> |
|    | <b>56</b> | 8,13                 | 8,43  |      |      |                  |
|    | <b>57</b> | 7,93                 | 8,29  | 7,73 | 6,55 |                  |
|    | <b>58</b> | 7,46                 | 6,75  |      |      | 3,02             |
|  | <b>59</b> | 7,46                 | 6,72  | 7,36 | 5,87 | 3,02             |

No composto com o ligando trimetilfosfina, tal como no caso em que  $L=P(C_6H_5)_3$ , todos os prótons do anel aromático apresentam-se mais blindados que no nitrilo livre embora esta blindagem seja menor.

Nos compostos sintetizados com o ligando trifetilfosfita, observam-se apenas pequenas diferenças nos desvios químicos dos prótons dos ligandos nitrilo, com os prótons H2,H6 nos derivados com o 4-nitrobenzonitrilo (composto **52**) a apresentarem os maiores desvios para campo mais alto ( $\Delta\delta H = -0,12$  ppm) e todos os outros prótons a terem desvios para campo mais baixo (até  $\Delta\delta = 0,11$  ppm, com excepção para o próton H8 com  $\Delta\delta = 0,28$  ppm).

Os prótons do grupo dimetilamino sofrem uma ligeira desblindagem após a coordenação, semelhante para os dois nitrilos utilizados, o que é indicativo da sua actuação como electrodoador após coordenação do nitrilo a um centro metálico que se apresenta electronicamente pobre, com pouca ou nenhuma capacidade de provocar retrodoação para o nitrilo.

**Tabela 3.6** - Desvios químicos dos prótons dos nitrilos coordenados nos compostos  $[\text{FeCp}(\text{L})(\text{L}')(\text{4-NCR})]^+$ .

| [FeCp(L)(L')(4-NCR)] <sup>+</sup>               |                                                 |                                                                                  |    | δH (NCR)/ppm |       |      |      |                  |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|----|--------------|-------|------|------|------------------|
| L                                               | L'                                              | NCR                                                                              | N° | H2,H6        | H3,H5 | H7   | H8   | NCH <sub>3</sub> |
|                                                 | CO                                              | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                                  | 42 | 8,26         | 8,44  |      |      |                  |
|                                                 |                                                 | NCCHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                              | 44 | 7,95         | 8,32  | 7,98 | 6,77 |                  |
|                                                 |                                                 | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | 43 | 7,61         | 6,79  |      |      | 3,09             |
|                                                 |                                                 | NCCHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>             | 45 | 7,49         | 6,79  | 7,65 | 6,07 | 3,08             |
| CO                                              | P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                                  | 46 | 8,10         | 8,45  |      |      |                  |
|                                                 |                                                 | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | 47 | 7,49         | 6,81  |      |      | 3,11             |
|                                                 |                                                 | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                                  | 48 | 7,67         | 8,33  |      |      |                  |
|                                                 |                                                 | NCCHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                              | 50 | 7,81         | 8,26  | 7,19 | 6,46 |                  |
|                                                 | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>  | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | 49 | 7,06         | 6,66  |      |      | 3,04             |
|                                                 |                                                 | NCCHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>             | 51 | 7,34         | 6,72  | 6,81 | 5,78 | 3,04             |
|                                                 |                                                 | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                                  | 52 | 8,01         | 8,45  |      |      |                  |
|                                                 |                                                 | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | 53 | 7,48         | 6,86  |      |      | 3,12             |
| P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> |                                                 | NCCHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>             | 54 | 7,49         | 6,80  | a)   | 6,15 | 3,09             |
|                                                 |                                                 | P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> | 55 | 8,05         | 8,41  |      |      |                  |

a) Sinal sob o multipeto do trifenilfosfíto.

Nestes compostos sintetizados, com excepção para o composto com o ligando  $P(CH_3)_3$ , observa-se uma tendência na ordenação dos desvios químicos de cada um dos prótons do nitrilo de acordo com o carácter electroaceitador/electrodoador dos respectivos ligandos.<sup>25,26,29</sup>

Assim, de acordo a diminuição do carácter  $\pi$ -aceitador e a correspondente diminuição da desblindagem dos prótons, observa-se a seguinte tendência:

$$\delta H (L=L'=CO) > \delta H (L=CO, L'= P(OC_6H_5)_3) \geq \delta H (L=L'= P(OC_6H_5)_3) \approx \delta H (L=P(CH_3)_3) > \delta H (L=CO, L'= P(C_6H_5)_3)$$

De acordo com os desvios químicos dos prótons dos nitrilos, podemos ainda diferenciar os centros metálicos dos compostos estudados em dois grupos e sequenciá-los de acordo com o seu carácter aceitador ou doador:

- i) centros metálicos com carácter aceitador:  $[FeCp(CO)_2] > \{FeCp(CO)[P(OC_6H_5)_3]\} \geq \{FeCp[P(OC_6H_5)_3]_2\}$ ;
- ii) centros metálicos com carácter doador:  $\{FeCp(CO)[P(C_6H_5)_3]\} > [FeCp[P(CH_3)_3][P(OC_6H_5)_3]]$ .

### 3.3.3 - Por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 ( $^{13}C$ RMN)

Os compostos sintetizados apresentam espectros de  $^{13}C$  RMN similares aos compostos monocatiónicos de monociclopentadienilo de ferro(II) descritos na literatura (ver, por exemplo, as referências.<sup>4,6,7,30,39,41,64,65,70,71,72,73,74,75,79,81,83</sup>)

Todos os átomos de carbono do ligando ciclopentadienilo são magneticamente equivalentes apresentando-se sob a forma de um singuleto, sem ocorrer acoplamento com os átomos de fósforo, quando estes estão presentes nos compostos. Os desvios químicos dos átomos de carbono do anel de ciclopentadienilo estão indicados na **Tabela 3.7**.

Tal como no caso dos prótons, os desvios químicos dos átomos de carbono do anel ciclopentadienilo reflectem a coordenação ao metal de diversos ligandos com diferentes propriedades electrónicas doadoras/aceitadoras. Como é facilmente notado, e tal como esperado, os compostos com o ligando CO apresentam desvios para campo mais baixo ( $\delta C_{Cp} \geq 85,25$  ppm) relativamente aos derivados sem este ligando ( $\delta C_{Cp} \leq 82,58$  ppm). Assim, e para o mesmo nitrilo (aqui exemplificado para o 4-nitrobenzonitrilo), observa-se um

deslocamento para campo mais baixo quando se passa do composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_5\text{NO}_2)\}[\text{PF}_6]$  (**55**) ( $\delta_{\text{Cp}}=81,69$  ppm) para o composto  $\{\text{FeCp}(\text{CO})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_5\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (**42**), com os dois grupos CO fortemente aceitadores, ( $\delta_{\text{Cp}}=88,42$  ppm), com uma diferença entre os valores de ambos os compostos de  $\Delta\delta\text{C}=6,73$  ppm.

Estes desvios químicos estão de acordo com o carácter doador/aceitador dos ligandos podendo observar-se a seguinte tendência:  $\delta_{\text{Cp}}(\text{L}=\text{L}'=\text{CO}) \gg \delta_{\text{Cp}}(\text{L}=\text{CO}; \text{L}'=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3) > \delta_{\text{Cp}}(\text{L}=\text{CO}; \text{L}'=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3) \gg \delta_{\text{Cp}}(\text{L}=\text{L}'=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3) > \delta_{\text{Cp}}(\text{L}=\text{P}(\text{CH}_3)_3; \text{L}'=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3)$ .

**Tabela 3.7** - Desvios químicos dos átomos de carbono-13 dos ligandos ciclopentadienilo e carbonilo.

| [FeCp(L)(L')(NCR)] <sup>+</sup>                 |                                                 |                                                                      |    | $\delta\text{C} / \text{ppm}$ |                                              |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----|-------------------------------|----------------------------------------------|
| L                                               | L'                                              | NCR                                                                  | Nº | Cp                            | CO                                           |
| CO                                              | CO                                              | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                      | 42 | 88,42                         | 209,11                                       |
|                                                 |                                                 | NCCHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                  | 44 | 88,24                         | 209,30                                       |
|                                                 |                                                 | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>     | 43 | 87,98                         | 209,81                                       |
|                                                 |                                                 | NCCHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 45 | 88,06                         | 209,77                                       |
|                                                 | P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                      | 46 | 85,93                         | 213,50 d, <sup>2</sup> J <sub>Cp</sub> =43,1 |
|                                                 |                                                 | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>     | 47 | 85,25                         | 214,45 d, <sup>2</sup> J <sub>Cp</sub> =40,2 |
|                                                 | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>  | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                      | 48 | 86,52                         | 217,09 d, <sup>2</sup> J <sub>Cp</sub> =28,1 |
|                                                 |                                                 | NCCHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                  | 50 | 86,27                         | 217,36 d, <sup>2</sup> J <sub>Cp</sub> =27,8 |
|                                                 |                                                 | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>     | 49 | 85,88                         | 217,87 d, <sup>2</sup> J <sub>Cp</sub> =29,2 |
|                                                 |                                                 | NCCHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 51 | 85,91                         | 217,82 d, <sup>2</sup> J <sub>Cp</sub> =28,0 |
| P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> | P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                      | 52 | 82,58                         | -                                            |
|                                                 |                                                 | NCCHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                  | 60 | 82,12 <sup>85</sup>           | -                                            |
|                                                 |                                                 | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>     | 53 | 81,54                         | -                                            |
|                                                 |                                                 | NCCHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 54 | 81,62                         | -                                            |
|                                                 | P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                      | 55 | 81,69                         | -                                            |

Nesta ordenação observa-se que os carbonos do anel Cp dos compostos com a trifenilfosfina, melhor doador que o trifenilfosfito,<sup>25,26,29</sup> apresentam um desvio químico que, apesar de próximo, ocorre a campo mais baixo que os derivados com este fosfito

( $\delta C_{Cp}(L=CO; L'=P(C_6H_5)_3) > \delta C_{Cp}(L=CO; L'=P(OC_6H_5)_3)$ ). Este maior desvio pode ficar a dever-se, tal como foi discutido para os dados de IV e de  $^1H$  RMN, a distorções no arranjo da molécula provocadas pela presença do próprio ligando trifenilfosfina, muito volumoso e com um grande ângulo cónico e que, por isso, promove restrições estereoquímicas à volta do metal (ver, por exemplo, as referências<sup>19,43,44,45,46,47,42</sup>), podendo perturbar a interacção metal-ligando Cp.

O desvio químico para campo mais baixo relativamente aos derivados do trifenilfosfito está de acordo com os dados de  $^1H$  RMN do anel Cp (ver a **Tabela 3.4** e a **Tabela 3.7**).

O desvio químico dos átomos de carbono do anel Cp também tem sido utilizado em muitos estudos em que se relaciona o efeito dos diversos ligandos na riqueza electrónica do centro metálico e a sua influência na velocidade e/ou mecanismo da reacção (ver, por exemplo, as referências<sup>29,30,39,41,63,86,87</sup>).

A coordenação de diferentes nitrilos ao centro metálico altera a sua riqueza electrónica, o que provoca alteração na densidade electrónica do anel Cp e no desvio químico dos seus átomos de carbono. Esta influência dos nitrilos sobre os átomos de carbono do anel Cp é semelhante à verificada no caso dos desvios químicos dos prótons do anel Cp.

Assim, o desvio químico dos átomos de carbono do anel Cp sofre um deslocamento para campo mais baixo quando se encontra coordenado um ligando com o grupo nitro, electroatractor, havendo uma menor desblindagem dos átomos do anel Cp com a coordenação de nitrilos com o grupo dimetilamino, capazes de doarem densidade electrónica ao metal, tornando-o electronicamente menos pobre.

O sinal do carbono do grupo carbonilo apresenta-se sob a forma de um singuleto quando  $L=L'=CO$  e sob a forma de duplete, por acoplamento com o átomo de fósforo, quando a trifenilfosfina ou o trifenilfosfito estão coordenados. Os valores dos desvios químicos do átomo de carbono do carbonilo estão indicados na **Tabela 3.7** (ver atrás) e estão de acordo com os descritos na literatura para compostos similares (ver, por exemplo, as referências<sup>30,39,41,70,72,73,74,79,80,87</sup>).

O desvio químico do átomo de carbono do ligando CO resulta de dois efeitos que se antagonizam: a retrodoação de densidade electrónica das orbitais  $d$  do metal para as orbitais  $\pi^*$  do CO diminui a ordem de ligação C-O, o que provoca a blindagem do átomo de carbono, mas o aumento do carácter  $\pi$  da ligação M-C conduz a uma desblindagem desse átomo.<sup>86,87</sup>

Assim, a coordenação ao centro metálico de ligandos com capacidade electrodoadora, capazes de provocar um aumento significativo na retrodoação  $\pi$  do metal para o ligando CO e diminuição da ordem de ligação C-O, provoca a desblindagem do átomo de carbono e o deslocamento do seu desvio químico para campo mais baixo.<sup>30,39,41,87,88,89,90</sup>

O desvio químico do carbono do ligando CO apresenta grande variação com o ligando coordenado, ocorrendo uma desblindagem do átomo de carbono quando passamos de compostos com dois ligandos CO para compostos com o ligando trifenilfosfito (bom doador  $\sigma$  e fraco aceitador  $\pi$ ) e destes para compostos com o ligando trifenilfosfina (bom doador  $\sigma$ ), o que está de acordo com os resultados publicados (ver, por exemplo, as referências<sup>30,39,41,86,87</sup> e ref. aí citadas).

Para os compostos sintetizados com os mesmos ligandos, a alteração do substituinte em posição *para* no nitrilo coordenado promove uma pequena variação no desvio químico do átomo de carbono do grupo CO, tal como foi observado em estudos com outros derivados de monociclopentadienilo de ferro(II).<sup>30,41,86</sup> Esta variação é inversa da observada nos átomos de carbono do anel Cp, observando-se maiores valores de  $\delta$  para os derivados com o grupo doador dimetilamino do que para os compostos com o grupo electroattractor nitro.

Os desvios químicos dos átomos de carbono dos ligandos nitrilo são apresentados na **Tabela 3.8**, tendo a sua atribuição sido feita com base nos valores dos nitrilos livres (**Tabela 3.9**) e dos nitrilos coordenados descritos na literatura (ver, por exemplo, <sup>4,5,6,7,39,64,65,66,67,91</sup>).

O desvio químico dos átomos de carbono nos ligandos nitrilo não são fáceis de interpretar, uma vez que todos estes átomos estão sujeitos a diferentes efeitos, como os efeitos indutivo e mesomérico, de intensidades variáveis, por parte dos diferentes grupos ligados aos carbonos C1 e C4 do anel aromático ou a eles ligados. Estes grupos promovem uma maior ou menor riqueza electrónica do anel aromático do nitrilo a qual é, por sua vez, alterada após a coordenação do nitrilo ao centro metálico.<sup>39,59,91,92,93,94,95,96</sup>

Nos carbonos C4 e C3,C5, o efeito indutivo resultante da coordenação do nitrilo ao metal deve ser fraco ou inexistente, face à distância (número de ligações) destes carbonos ao metal. Inversamente, o efeito indutivo e mesomérico provocado pelo substituinte em C4 devem prevalecer, uma vez que no caso dos átomos C3,C5 estes estão na posição *orto* relativamente ao substituinte em C4. Assim, após coordenação do nitrilo ao metal, os desvios químicos dos átomos C3,C5 e C4 sofrem uma ligeira variação, com todos os átomos C4 a apresentarem uma ligeira desblindagem ( $\Delta\delta C \leq 1,06$  ppm) e os átomos C3,C5 a

apresentarem uma ligeira blindagem nos compostos com benzonitrilos e  $L=CO$  e uma ligeira desblindagem em todos os outros compostos, em ambos os casos com  $|\Delta\delta| < 1$  ppm.

Tal como o carbono C4, os carbonos C2,C6 são capazes de sofrer influência por ressonância e por efeito indutivo quer do centro metálico quer do grupo ligado em C4. Assim, os carbonos C2,C6 do anel aromático dos nitrilos de todos os compostos sintetizados apresentam-se desblindados tal como o carbono C4. A diferença de desvio químico é maior nos compostos com os dois ligandos CO, concordante com a coordenação dos nitrilos a centros metálicos electroattractores; no caso dos derivados com o 4-nitrobenzonitrilo é fácil reconhecer que é tanto maior a desblindagem dos carbonos C2,C6 quanto as capacidades aceitadoras dos ligandos coordenados ao metal.

O carbono C7 nos derivados com os cinamonitrilos sofre influência do centro metálico como os carbonos C2,C6, sendo sensível não só ao efeito indutivo mas também a efeitos de ressonância. Por isso, o desvio químico do carbono C7 reflecte a polarização considerável da dupla ligação induzida pelo grupo NC, principalmente por ressonância, e apresenta-se desblindado com uma magnitude superior aos carbonos C2,C6.

Os carbonos  $\alpha$  ( $C_\alpha$ ) relativamente ao grupo NC (carbonos C1 nos benzonitrilos e C8 nos cinamonitrilos), em que ocorre uma blindagem devido ao efeito anisotrópico dos electrões do grupo NC, apresentam desvios químicos para campo mais alto. O carbono C1 nos cinamonitrilos também se apresenta mais blindado.

O átomo de carbono do nitrilo que sofre a maior desblindagem após coordenação ao centro metálico é o átomo de carbono da função nitrilo (NC), reflectindo o efeito da coordenação deste grupo ao átomo de ferro(II). Em compostos anteriormente descritos, também foi observada uma grande desblindagem neste átomo dos ligandos nitrilo coordenados a metais.<sup>4,5,6,7,39,65,67</sup> Nos derivados com o ligando 4-nitrobenzonitrilo observa-se uma menor desblindagem que nos compostos com o grupo dimetilamino; no entanto, as maiores desblindagens ocorrem com o ligando 4-nitrocinaonitrilo.

Os carbonos dos metilos do grupo dimetilamino apresentam uma pequena desblindagem, inferior a 0,5 ppm, de acordo com um efeito pequeno de diminuição da densidade electrónica destes carbonos após coordenação ao metal, o que está de acordo com um centro metálico com características aceitadoras.



**Tabela 3.8** - Desvios químicos dos átomos de carbono de nitrilos nos compostos [FeCp(L)(L')(4-NCR)]<sup>+</sup>.

| [FeCp(L)(L')(4-NCR)] <sup>+</sup>               |                                                 | δC (NCR)/ppm                                                                                                     |    |        |        |        |        |        |        |        |                  |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------------------|
| L                                               | L'                                              | NCR                                                                                                              | N° | NC     | C1     | C2,C6  | C3,C5  | C4     | C7     | C8     | NCH <sub>3</sub> |
| CO                                              | CO                                              | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                                                                  | 42 | 134,15 | 117,32 | 136,16 | 125,02 | 151,89 |        |        |                  |
|                                                 |                                                 | NCCHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                                                              | 44 | 139,86 | 135,45 | 130,15 | 124,96 | 150,35 | 153,51 | 100,65 |                  |
|                                                 |                                                 | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                                 | 43 | 138,62 | 94,76  | 135,29 | 112,21 | 154,66 |        |        | 39,87            |
|                                                 |                                                 | NCCHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                             | 45 | 138,30 | 122,35 | 131,08 | 113,00 | 153,80 | 156,31 | 87,01  | 40,40            |
| CO                                              | P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                                                                  | 46 | 134,36 | 117,14 | 135,89 | 125,06 | 151,62 |        |        |                  |
|                                                 |                                                 | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                                 | 47 | 138,90 | 95,07  | 135,05 | 112,37 | 154,58 |        |        | 39,92            |
|                                                 |                                                 | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                                                                  | 48 | 133,15 | 117,32 | 135,32 | 124,88 | 151,42 |        |        |                  |
|                                                 |                                                 | NCCHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                                                              | 50 | 139,80 | 135,79 | 129,88 | 124,96 | 150,20 | 151,60 | 100,75 |                  |
| P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>  | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                                 | 49 | 138,99 | 95,38  | 134,61 | 112,03 | 154,27 |        |        | 39,82            |
|                                                 |                                                 | NCCHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                             | 51 | 138,62 | 121,76 | 130,72 | 112,66 | 153,79 | 154,58 | 88,03  | 40,16            |
|                                                 |                                                 | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                                                                  | 52 | 134,30 | 117,63 | 135,24 | 125,38 | 151,26 |        |        |                  |
|                                                 |                                                 | P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 53 | 138,73 | 97,07  | 134,64 | 113,24 | 153,96 |        |        | 40,35            |
| P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> | P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                                 | 54 | 138,52 | a)     | 130,90 | 113,09 | 153,60 | 154,29 | 89,27  | 40,48            |
|                                                 |                                                 | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                                                                  | 55 | 132,81 | 118,29 | 135,00 | 125,28 | 152,59 |        |        |                  |

a) Sinal provavelmente sob o sinal a 122,13 ppm do C<sub>met</sub> do ligando trifenilfosfito.

**Tabela 3.9** - Desvios químicos dos átomos de carbono dos nitrilos livres.

| $\delta^{13}\text{C}$ (NCR)/ppm                                      |    |        |        |        |        |        |        |        |                  |
|----------------------------------------------------------------------|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------------------|
|                                                                      | Nº | NC     | C1     | C2,C6  | C3,C5  | C4     | C7     | C8     | NCH <sub>3</sub> |
| NCC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                      | 56 | 117,76 | 118,88 | 134,75 | 125,15 | 151,20 |        |        |                  |
| NCCHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                  | 57 | 118,25 | 140,80 | 129,52 | 124,88 | 149,81 | 148,74 | 102,07 |                  |
| NCC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>     | 58 | 120,87 | 97,78  | 133,84 | 112,42 | 153,60 |        |        | 39,87            |
| NCCHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 59 | 120,18 | 122,46 | 129,94 | 112,51 | 153,23 | 151,18 | 90,22  | 40,04            |

Os carbonos dos ligandos trifenilfosfina e trifenilfosfito apresentam-se sob a forma de singuleto ou de duplete devido ao acoplamento com o átomo de fósforo, num intervalo entre cerca de 120 a 135 ppm, com excepção do carbono C1 do trifenilfosfito que devido à sua ligação ao átomo de oxigénio apresenta um desvio químico superior a 150 ppm. Os valores de desvio químico e as constantes de acoplamento para os compostos sintetizados estão de acordo com os valores descritos na literatura para compostos similares (ver, por exemplo, as referências<sup>15,70,71,72,74,75,76,79,80,97</sup>).

Os desvios químicos observados para todos os carbonos da trifenilfosfina nos derivados sintetizados apresentam diferenças muito pequenas situando-se todos entre 130,04 e 134,15 ppm. Os carbonos da trifenilfosfina apresentam acoplamento com o átomo de fósforo, formando dupletos, com excepção dos carbonos *para* da fosfina dos compostos **48**, **50** e **51**.

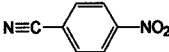
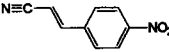
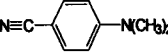
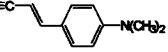
No caso do derivado com a trimetilfosfina, o sinal do carbono dos grupos metilo desta fosfina apresenta-se, sob a forma de um duplete, por acoplamento com o átomo de fósforo, a campo mais baixo, com uma diferença de 4,55 ppm.<sup>70,75,76,97</sup>

Nos compostos com o ligando trifenilfosfito, os átomos de carbono apresentam desvios químicos com diferenças pequenas ( $\Delta\delta C \leq 2,92$  ppm) relativamente aos desvios químicos do ligando livre (mas em solução de  $\text{CDCl}_3$ ).<sup>98</sup> Estes desvios químicos estão de acordo com os descritos na literatura para derivados de monociclopentadienilo de ferro(II) (ver, por exemplo, os compostos descritos nas referências<sup>70,71,72,74</sup>).

#### **3.3.4 - Por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo-31 (<sup>31</sup>P RMN)**

Nos espectros de <sup>31</sup>P RMN dos compostos derivados do monociclopentadienilo, o átomo de fósforo dos ligandos trifenilfosfina e trifenilfosfito é observado sob a forma de singuleto, excepto no composto **55**, no qual a coordenação ao metal de dois ligandos (trimetilfosfina e trifenilfosfito) pelos seus átomos de fósforo, permite o acoplamento destes átomos originando dupletos. Os desvios químicos dos átomos de fósforo dos derivados do monociclopentadienilo estão descritos na **Tabela 3.10**. Os valores dos desvios químicos apresentados foram determinados em relação à referência externa  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a 85% (0 ppm).

**Tabela 3.10** - Desvios químicos dos átomos de fósforo-31 nos compostos  $[\text{FeCp}(\text{L})(\text{L}')(\text{4-NCR})]^+$ .

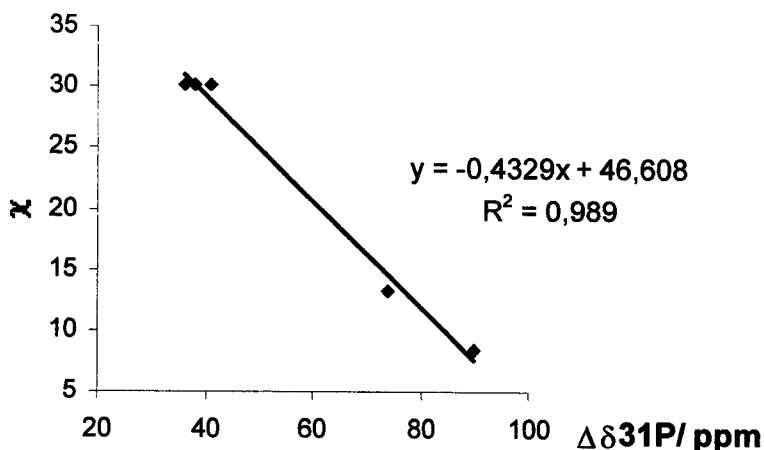
| $[\text{FeCp}(\text{L})(\text{L}')(\text{4-NCR})]^+$ |                                     |                                           | $\delta\text{P}$ /ppm                                                             |                |                                                                                   |                |                                                                                     |                |                                                                                     |                |
|------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| L                                                    | L'                                  | $\delta\text{P}$<br>Livre <sup>1,99</sup> |  |                |  |                |  |                |  |                |
|                                                      |                                     |                                           | $\delta$                                                                          | $\Delta\delta$ | $\delta$                                                                          | $\Delta\delta$ | $\delta$                                                                            | $\Delta\delta$ | $\delta$                                                                            | $\Delta\delta$ |
| CO                                                   | $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ | 127,0                                     | 164,83                                                                            | +37,83         |                                                                                   |                | 166,68                                                                              | +39,68         |                                                                                     |                |
|                                                      | $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  | -6,0                                      | 67,80                                                                             | +73,80         | 67,88                                                                             | +73,88         | 67,88                                                                               | +73,88         | 67,82                                                                               | +73,82         |
| $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$                  | $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ | 127,0                                     | 163,19                                                                            | +36,19         | 164,14 <sup>85</sup>                                                              | +37,14         | 164,84                                                                              | +37,84         | 164,78                                                                              | +37,78         |
|                                                      |                                     | -62,0 <sup>a)</sup>                       | 27,93 <sup>a)</sup>                                                               | +89,93         |                                                                                   |                |                                                                                     |                |                                                                                     |                |
|                                                      | $\text{P}(\text{CH}_3)_3$           | 127,0 <sup>b)</sup>                       | 167,93 <sup>b)</sup>                                                              | +40,93         |                                                                                   |                |                                                                                     |                |                                                                                     |                |

a) Valor relativo à  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ . b) Valor relativo ao  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ .

Nestes compostos, observa-se uma grande desblindagem do átomo de fósforo do ligando trifenilfosfito ou das fosfinas para campo mais baixo relativamente aos correspondentes ligandos não coordenados. Esta desblindagem resulta da diminuição da densidade electrónica por coordenação ao metal do átomo de fósforo pelo seu par de electrões não ligantes. O maior desvio ocorre para as fosfinas que apresentam apenas carácter doador como a trimetilfosfina.<sup>20,25,26,29,100,101,102</sup> O trifenilfosfito devido ao seu carácter aceitador  $\pi$  (embora fraco), apresenta menores desvios químicos relativamente ao ligando livre e também relativamente às fosfinas.

Quando se relacionam os valores dos  $\Delta\delta^{31}\text{P}$  com o parâmetro electrónico  $\chi$ , determinado por T. Bartik e colaboradores,<sup>102</sup> para calcular o carácter  $\sigma$  doador de ligandos de fósforo(III), observa-se uma relação linear (**Figura 3.5**) (aqui apresentada para os compostos com o ligando 4-nitrobenzonitrilo). Como nesta correlação se utilizam os valores das diferenças nos desvios químicos dos átomos de fósforo dos ligandos, independentemente do outro ligando presente (e para o mesmo nitrilo), o desvio químico nestes sistemas parece depender essencialmente da capacidade doadora do ligando, medida pelo valor  $\chi$ . Nesta figura pode observar-se que a trimetilfosfina é o ligando que apresenta maior capacidade doadora, relativamente aos ligandos trifenilfosfina e trifenilfosfito.

A relação linear observada mostra que os valores de  $\chi$  são aplicáveis a este tipo de compostos e podem ser usados para prever a contribuição dos vários ligandos de fósforo para a riqueza electrónica do centro metálico.



**Figura 3.5** - Relação entre  $\Delta\delta^{31}\text{P}$  e o parâmetro electrónico  $\chi$  para os compostos  $[\text{FeCp}(\text{L})(\text{L}')(4\text{-NCC}_6\text{H}_5\text{NO}_2)]^+$ .

Nesta figura pode observar-se que, nos compostos de fórmula geral  $\{\text{FeCp}(\text{L})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](\text{NCR})\}^+$ , o valor de  $\delta^{31}\text{P}$  para o ligando  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  não é significativamente alterado com a variação dos coligandos ( $\text{CO}$ ,  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  ou  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ) coordenado ao metal, conseguindo-se obter uma boa relação entre  $\Delta\delta\text{P}$  e  $\chi$  mesmo utilizando todos os valores do desvio químico do átomo de fósforo do trifenilfosfito nos diferentes compostos.

Nos compostos com os mesmos coligandos, a substituição dos diferentes nitrilos, promove pequenas alterações do desvio químico dos átomos de fósforo. No caso dos compostos com a fosfina  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , a diferença entre os desvios químicos mostra-se insensível ao nitrilo coordenado. Para os compostos de fórmula geral  $\{\text{FeCp}(\text{L})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCR})\}^+$ , contrariamente ao esperado,<sup>4,5,6</sup> uma maior capacidade doadora do substituinte na posição *para* do nitrilo coordenado provoca um aumento do desvio químico do átomo de fósforo (maior desblindagem). Resultados semelhantes foram já observados em outros sistemas.<sup>103,104</sup> A dependência do desvio químico dos átomos de fósforo de muitos parâmetros (como a densidade electrónica, ângulos de ligação e de torção e distorção da simetria tetraédrica - em átomos de fósforo tetracoordenados - (efeitos estereoelectrónicos), efeito da substituição nos átomos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  - tal como em  $^{13}\text{C}$  RMN -, sobreposição dos electrões  $\pi$  e mudanças na ocupação nas orbitais p do fósforo), nem sempre consensuais quanto à sua dimensão e importância,<sup>99</sup> dificulta a previsão do desvio químico, pelo que as previsões dos desvios químicos entre compostos devem aplicar-se apenas a classes de compostos com estrutura similar.<sup>1,99</sup>

No composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_5\text{NO}_2)\}[\text{PF}_6]$  (**55**), para além dos sinais, sob a forma de dupletos, dos diferentes átomos de fósforo dos ligandos trimetilfosfina e trifenilfosfito, observa-se ainda um septupletto a -144,05 ppm, relativo ao átomo de fósforo do anião  $(\text{PF}_6)^-$ , que está de acordo com os valores descritos para este anião.<sup>4,5,6,99</sup>

### 3.3.5 - Por Espectrofotometria de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Mais do que a caracterização estrutural destes compostos, a importância da espectrofotometria de Ultravioleta-Visível reside na necessidade de se conhecer a zona de transparência dos compostos, isto é, a zona do espectro onde não ocorre absorção, uma vez que a absorção, na zona de frequência onde o efeito de NLO é determinado, pode provocar a redução do valor do sinal observado ou pode aumentá-lo devido a fenómenos de ressonância, dificultando a determinação real do valor de NLO (ver, por exemplo, as referências<sup>105,106,107,108,109,110</sup>).

Os compostos derivados de monociclopentadienilo de ferro(II) aqui apresentados foram analisados por espectrofotometria de UV-Vis em soluções de clorofórmio com concentrações de  $10^{-4}$  ou  $10^{-5}$  mol.dm<sup>-3</sup>, em células de quartzo, ou sílica fundida, com um percurso óptico de 1 cm. Neste solvente e em células com 1 cm de comprimento, consideraram-se as bandas cujos máximos apresentavam comprimentos de onda superiores a 245 nm, limite de transparência para este solvente no percurso óptico com este comprimento.<sup>22</sup>

De um modo geral, estes compostos apresentam bandas largas, que podem traduzir a sobreposição de mais do que uma banda, observando-se ainda a formação de ombros nalgumas destas bandas. As bandas apresentam ainda intensidade variável, com os derivados com os grupos dimetilamino a apresentarem maiores valores dos coeficientes de absorção molar ( $\epsilon$ ). Na **Tabela 3.11** estão indicados os valores do comprimento de onda e do coeficiente de absorção molar das bandas observadas (na **Tabela 3.12** estão indicados os valores de UV-Vis dos nitrilos livres).

**Tabela 3.11** - Comprimento de onda e coeficientes de absorção molar das bandas dos compostos derivados de  $\eta^5$ -monociclopentadienilo de ferro(II) em  $\text{CHCl}_3$ .

| $[\text{FeCp}(\text{L})(\text{L}')(\text{4-NCR})]^+$ |                                     |                                                     |    | $\lambda/\text{nm}$ ( $\epsilon/\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) |
|------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------|----|---------------------------------------------------------------------|
| L                                                    | L'                                  | NCR                                                 | Nº |                                                                     |
| CO                                                   | CO                                  | $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$                 | 42 | 298 (13279), 362 (ombro)                                            |
|                                                      |                                     | $\text{NCCHCHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$             | 44 | 316 (41375)                                                         |
|                                                      |                                     | $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$     | 43 | 320 (30909), 369 (2136)                                             |
|                                                      |                                     | $\text{NCCHCHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 45 | 322 (ombro) 364 (33083), 407 (13200)                                |
|                                                      | $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ | $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$                 | 46 | 250 (18866), 353 (8358)                                             |
|                                                      |                                     | $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$     | 47 | 327 (41324)                                                         |
|                                                      | $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  | $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$                 | 48 | 263 (17868), 341 (ombro), 393 (8239)                                |
|                                                      |                                     | $\text{NCCHCHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$             | 50 | 290 (25012), 398 (10370)                                            |
|                                                      |                                     | $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$     | 49 | 330 (41103), 407 (1731)                                             |
|                                                      |                                     | $\text{NCCHCHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 51 | 253 (ombro), 327 (8035), 400 (45041)                                |
|                                                      | $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ | $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$                 | 52 | 248 (19375), 413 (7666)                                             |
|                                                      |                                     | $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$     | 53 | 337 (51381), 410 (1239)                                             |
|                                                      |                                     | $\text{NCCHCHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 54 | 326 (6362), 417 (45786)                                             |
|                                                      | $\text{P}(\text{CH}_3)_3$           | $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$                 | 55 | 435 (7364)                                                          |

**Tabela 3.12** - Dados de UV-Vis para os nitrilos livres em  $\text{CHCl}_3$ .

| NCR                                                 | Nº | Ref.          | $\lambda/\text{nm}$ ( $\epsilon/\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) |
|-----------------------------------------------------|----|---------------|---------------------------------------------------------------------|
| $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$                 | 56 | <sup>5</sup>  | 258 (12700)                                                         |
| $\text{NCCHCHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$             | 57 | <sup>5</sup>  | 299 (18500)                                                         |
| $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$     | 58 | <sup>a)</sup> | 294 (18000)                                                         |
| $\text{NCCHCHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 59 | <sup>a)</sup> | 240 (12500), 325 (ombro), 365 (33800)                               |

a) Em diclorometano.

Os espectros de UV-Vis dos compostos analisados apresentam geralmente duas bandas, uma a comprimentos de onda inferiores a 350 nm e a outra a maiores comprimentos de onda, cujos valores dependem do nitrilo coordenado. A banda a  $\lambda < 350$  nm poderá ser atribuída às transições  $\pi-\pi^*$  e/ou  $n-\pi^*$  do ligando nitrilo, deslocadas para comprimentos de onda superiores por efeito da coordenação do centro metálico. A banda com  $\lambda > 350$  nm presente na grande maioria dos compostos e ainda uma segunda banda presente nos compostos com o derivado nitro e  $L'=P(OC_6H_5)_3$  ou  $P(C_6H_5)_3$ , parecem ter origem nas interações metal-ligando provenientes da coordenação do ligando nitrilo ao centro metálico.

A maioria das bandas observadas apresenta, relativamente aos compostos de partida, um aumento de intensidade da banda que, aliado à largura das bandas, mostram um aumento da probabilidade da transição electrónica<sup>22</sup> com a coordenação do nitrilo ao centro metálico, sinónimo do aumento da conjugação electrónica. Os maiores valores dos coeficientes de absorção molar são observados para os derivados com o grupo dimetilamino uma vez que este grupo, sendo doador, permite uma melhor ressonância,<sup>21</sup> ao formar-se um sistema aceitador-sistema  $\pi$ -doador, ao invés dos nitrilos com o grupo nitro que assume a forma de um sistema aceitador-sistema  $\pi$ -aceitador.

Neste âmbito, estas bandas que surgem da interacção metal-ligando nitrilo, parecem ser dependentes da natureza electrónica do grupo substituinte em posição *para* e da riqueza electrónica do centro metálico.

Assim, para os derivados nitro, observa-se um desvio hipsocrómico (para menores comprimentos de onda) para a banda a  $\approx 350$  nm, à medida que diminui a riqueza electrónica do centro metálico, enquanto que o efeito contrário é observado para a banda de menor energia, para a qual se observa um desvio batocrómico (para maiores comprimentos de onda) com a diminuição da riqueza electrónica do centro metálico. Este desvio é acompanhado de um ligeiro decréscimo da intensidade da banda.

Para os derivados com o grupo dimetilamino, observa-se um efeito batocrómico da banda a comprimentos de onda superiores a 350 nm com o aumento da riqueza electrónica do centro metálico. O efeito hipsocrómico anteriormente encontrado para os derivados nitro é aqui também visível e ligeiramente mais acentuado.

Estes efeitos parecem estar de acordo com o carácter doador (no caso do grupo dimetilamino) ou aceitador (para o grupo nitro) do grupo substituinte do ligando nitrilo e com o tipo de interacção possível com o centro metálico.



### **3.4 - Determinação da estrutura molecular e cristalina por Difracção de Raios X de compostos de $\eta^5$ -monociclopentadienilo de ferro(II)**

A recristalização de vários compostos derivados do monociclopentadienilo de ferro(II) foi efectuada por difusão lenta de éter etílico geralmente em diclorometano ou acetona, tendo permitido a obtenção de cristais únicos de qualidade, susceptíveis de serem sujeitos a estudos por difracção de raios X.

A determinação da estrutura molecular e cristalina destes compostos foi efectuada pela Professora Doutora M. Fátima Minas da Piedade no Centro de Química Estrutural do Instituto Superior Técnico, num difractómetro FR591 TURBOCAD4 da Enraf-Nonius com ânodo rotativo de cobre (no caso dos compostos  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\} [\text{BF}_4]$  (46),  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{BF}_4]$  (49),  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{BF}_4]$  (53) e  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)[\text{PF}_6]$  (55)), e num difractómetro MACH3 da Enraf-Nonius com ânodo de molibdénio (no caso dos compostos  $\{\text{FeCp}(\text{CO})_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{BF}_4]$  (43) e  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)[\text{BF}_4]$  (52), à temperatura ambiente.

Na resolução das estruturas foi usado o programa SIR97<sup>111</sup> e no seu refinamento o programa SHELXL<sup>112</sup>, ambos integrados no conjunto de programas WINGX<sup>113</sup>. As figuras de empacotamento cristalino apresentadas foram obtidas com o programa Mercury 1.1.2.<sup>114</sup> Os dados cristalográficos e de refinamento das estruturas destes compostos estão indicados na **Tabela 3.13**.

Estes compostos apresentam uma geometria pseudo-octaédrica, em que o átomo de ferro está coordenado ao átomo de azoto do nitrilo, ao(s) átomo(s) de carbono do carbonilo e /ou ao(s) átomo(s) de fósforo dos diversos ligandos trifenílfosfito ou fosfinas, e ao anel do ciclopentadienilo que ocupa três posições de coordenação.



**Tabela 3.13** - Dados cristalográficos e de refinamento da estrutura dos compostos derivados do monociclopentadienilo de ferro(II) {FeCp(CO)<sub>2</sub>[4-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (43), {FeCp(CO)[P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>][4-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (46), {FeCp(CO)[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>][4-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (49), {FeCp[P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>][4-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (52), {FeCp[P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>][4-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (53) e {FeCp[P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>][4-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] (55).

|                                                          | 43                                                                              | 46                                                                                                | 49                                                                  | 52                                                                                             | 53                                                                                             | 55                                                                                            |
|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Fórmula Empírica                                         | C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> BF <sub>4</sub> FeN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | C <sub>33</sub> H <sub>24</sub> BCl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> FeN <sub>2</sub> O <sub>8</sub> P | C <sub>33</sub> H <sub>30</sub> BF <sub>4</sub> FeN <sub>2</sub> OP | C <sub>48</sub> H <sub>39</sub> BF <sub>4</sub> FeN <sub>2</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub> | C <sub>53</sub> H <sub>48</sub> BF <sub>4</sub> FeN <sub>2</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub> | C <sub>33</sub> H <sub>33</sub> F <sub>8</sub> FeN <sub>2</sub> O <sub>8</sub> P <sub>3</sub> |
| Peso molecular                                           | 409,96                                                                          | 789,07                                                                                            | 644,22                                                              | 996,42                                                                                         | 1013,53                                                                                        | 800,37                                                                                        |
| Temperatura /K                                           | 293(2)                                                                          | 293(2)                                                                                            | 293(2)                                                              | 293(2)                                                                                         | 293(2)                                                                                         | 293(2)                                                                                        |
| Comprimento de onda /Å                                   | 0,71069                                                                         | 1,54180                                                                                           | 1,54180                                                             | 0,71069                                                                                        | 1,54180                                                                                        | 1,54180                                                                                       |
| Sistema cristalino                                       | Monoclínico                                                                     | Triclínico                                                                                        | Monoclínico                                                         | Monoclínico                                                                                    | Monoclínico                                                                                    | Monoclínico                                                                                   |
| Grupo espacial                                           | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>                                              | <i>P</i> $\bar{1}$                                                                                | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>                                  | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>                                                             | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>                                                             | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>                                                            |
| Dimensões da célula unitária<br>(a, b e c /Å; α, β e γ°) | a=7,269(5)<br>b=13,599(5)<br>c=18,206(5)<br>β=96,586(5)                         | a=9,7881(7)<br>b=10,6358(9)<br>c=18,640(3)<br>α=94,603(9)<br>β=96,511(12)<br>γ=115,420(6)         | a=10,649(5)<br>b=15,770(5)<br>c=18,435(5)<br>β=90,154(5)            | a=14,210(2)<br>b=16,347(5)<br>c=21,046(5)<br>β=98,990(8)                                       | a=14,895(5)<br>b=16,309(5)<br>c=21,149(5)<br>β=104,388(5)                                      | a=10,4938(6)<br>b=18,9715(7)<br>c=17,8707(11)<br>β=98,221(5)                                  |
| Volume /Å <sup>3</sup>                                   | 1787,8(15)                                                                      | 1723,3(3)                                                                                         | 3095,9(19)                                                          | 4828,8(12)                                                                                     | 4976(3)                                                                                        | 3521,2(3)                                                                                     |
| Z                                                        | 4                                                                               | 2                                                                                                 | 4                                                                   | 4                                                                                              | 4                                                                                              | 4                                                                                             |
| Densidade /mg.m <sup>-3</sup>                            | 1,523                                                                           | 1,521                                                                                             | 1,382                                                               | 1,371                                                                                          | 1,353                                                                                          | 1,510                                                                                         |
| Coefficiente de absorção /mm <sup>-1</sup>               | 0,895                                                                           | 5,982                                                                                             | 4,852                                                               | 0,449                                                                                          | 3,598                                                                                          | 5,394                                                                                         |
| F(000)                                                   | 832                                                                             | 800                                                                                               | 1328                                                                | 2048                                                                                           | 2100                                                                                           | 1640                                                                                          |

(continua)

(continuação da Tabela 3.13)

|                                                                           | 43                                    | 46                                      | 49                                     | 52                                     | 53                                    | 55                                    |
|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Gama de $\theta$ na aquisição de dados /°                                 | 1,87 a 24,97                          | 2,41 a 60,06                            | 3,69 a 67,02                           | 1,58 a 24,96                           | 3,46 a 67,09                          | 3,42 a 69,81                          |
| Índices limite                                                            | 0<=h<=8,<br>0<=k<=16,<br>-21<=l<=21   | -1<=h<=10,<br>-11<=k<=11,<br>-20<=l<=20 | -12<=h<=12,<br>-18<=k<=0,<br>-22<=l<=0 | -16<=h<=16,<br>0<=k<=19,<br>-24<=l<=24 | 0<=h<=17,<br>-19<=k<=0,<br>-25<=l<=24 | -1<=h<=12,<br>0<=k<=23,<br>-21<=l<=21 |
| Reflexões lidas / únicas                                                  | 3333 / 3082<br>[R(int)=0,0300]        | 5988 / 4956<br>[R(int)=0,1142]          | 5573 / 5396<br>[R(int)=0,0754]         | 16853 / 8444<br>[R(int)=0,0768]        | 9202 / 8839<br>[R(int)=0,1354]        | 7744 / 6598<br>[R(int)=0,0410]        |
| % de reflexões recolhidas                                                 | 98,2 % até $\theta=24,97$             | 96,9 até $\theta=60,06$                 | 97,7 até $\theta=67,02$                | 99,7 até $\theta=24,96$                | 99,3 até $\theta=67,09$               | 99,1 até $\theta=69,81$               |
| Método de refinamento                                                     | Método dos mínimos quadrados em $F^2$ |                                         |                                        |                                        |                                       |                                       |
| Dados / Restrições / parâmetros                                           | 3082 / 0 / 236                        | 4956 / 27 / 432                         | 5396 / 4 / 359                         | 8444 / 0 / 601                         | 8839 / 5 / 598                        | 6598 / 0 / 452                        |
| S em $F^2$                                                                | 1,000                                 | 1,164                                   | 0,896                                  | 0,917                                  | 0,935                                 | 1,003                                 |
| Valores de R finais [ $I > 2\sigma(I)$ ]                                  | $R_1=0,0882$ ,<br>$wR_2=0,2323$       | $R_1=0,1126$ ,<br>$wR_2=0,2968$         | $R_1=0,1038$ ,<br>$wR_2=0,1849$        | $R_1=0,0748$ ,<br>$wR_2=0,1862$        | $R_1=0,1339$ ,<br>$wR_2=0,3024$       | $R_1=0,0664$ ,<br>$wR_2=0,1268$       |
| Valores de R (todos os dados)                                             | $R_1=0,1312$ ,<br>$wR_2=0,2597$       | $R_1=0,1739$ ,<br>$wR_2=0,3547$         | $R_1=0,3012$ ,<br>$wR_2=0,2456$        | $R_1=0,1706$ ,<br>$wR_2=0,2196$        | $R_1=0,2864$ ,<br>$wR_2=0,3697$       | $R_1=0,1246$ ,<br>$wR_2=0,1564$       |
| Picos de maior e menor densidade electrónica residual / e.Å <sup>-3</sup> | 1,089 e -0,746                        | 1,004 e -0,846                          | 0,407 e -0,435                         | 0,750 e -0,310                         | 1,326 e -0,626                        | 0,433 e -0,307                        |

**Tabela 3.14** - Comprimentos de ligação (Å), ângulos de ligação (°) e ângulos de torção (°) para o composto  $\{\text{FeCp}(\text{CO})_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$  (**43**).

| Comprimento da ligação / Å   |             | Ângulos de ligação / °      |            |
|------------------------------|-------------|-----------------------------|------------|
| Fe(1)-Centr <sup>a)</sup>    | 1,6957(10)  | Centr-Fe(1)-C <sup>b)</sup> | 33,8-34,4  |
| Fe(1)-C <sup>b)</sup>        | 2,038-2,062 | Centr-Fe(1)-C(21)           | 121,8(3)   |
| Fe(1)-C(21)                  | 1,748(8)    | Centr-Fe(1)-C(31)           | 123,4(3)   |
| C(21)-O(21)                  | 1,158(9)    | Centr-Fe(1)-N(1)            | 121,46(19) |
| Fe(1)-C(31)                  | 1,765(9)    | Fe(1)-C(21)-O(21)           | 176,9(8)   |
| C(31)-O(31)                  | 1,152(10)   | Fe(1)-C(31)-O(31)           | 177,0(9)   |
| Fe(1)-N(1)                   | 1,901(6)    | C(31)-Fe(1)-C(21)           | 95,1(4)    |
| N(1)-C(1)                    | 1,149(9)    | N(1)-Fe(1)-C(21)            | 93,2(3)    |
| C(1)-C(2)                    | 1,428(9)    | N(1)-Fe(1)-C(31)            | 94,3(3)    |
| N(2)-C(5)                    | 1,355(8)    | N(1)-Fe(1)-C(13)            | 89,5(4)    |
| N(2)-C(8)                    | 1,480(11)   | C(21)-Fe(1)-C(14)           | 90,5(4)    |
| N(2)-C(9)                    | 1,446(11)   | Fe(1)-N(1)-C(1)             | 176,3(6)   |
| C(Ar)-C(Ar) <sup>c)</sup>    | 1,367-1,427 | N(1)-C(1)-C(2)              | 178,1(8)   |
| <b>Ângulos de torção / °</b> |             | C(1)-C(2)-C(3)              | 119,3(3)   |
| Fe(1)-N(1)-C(1)-C(2)         | -29(33)     | C(5)-N(2)-C(8)              | 119,7(6)   |
| N(1)-C(1)-C(2)-C(3)          | 72(26)      | C(5)-N(2)-C(9)              | 121,9(7)   |
| C(1)-C(2)-C(7)-C(6)          | 179,6(7)    | C(8)-N(2)-C(9)              | 118,1(7)   |
| C(6)-C(5)-N(2)-C(8)          | 174,9(6)    |                             |            |
| C(6)-C(5)-N(2)-C(9)          | 1,3(9)      |                             |            |
| C(4)-C(5)-N(2)-C(8)          | -6,7(9)     |                             |            |
| C(4)-C(5)-N(2)-C(9)          | 179,7(7)    |                             |            |

a) Centr – Centróide do anel ciclopentadienilo. b) C – átomo de carbono do anel ciclopentadienilo.

c) C(Ar) - carbono do anel aromático do nitrilo.

A distância das ligações Fe-CO e C-O são comparáveis às distâncias descritas na literatura.<sup>39,116</sup> As ligações Fe(1)-N(1) e N(1)-C(1) têm um comprimento idêntico ao do derivado de monociclopentadienilo de ferro(II) com o acetonitrilo coordenado descrito na literatura<sup>116</sup> e, no caso da ligação NC, é similar à do nitrilo livre.<sup>117</sup>

Os ângulos de ligação constituídos pelo átomo de Fe(1) e pelos dois átomos seguintes de cada um dos ligandos carbonilo e benzonitrilo coordenados são de aproximadamente 180 °, o que mostra a linearidade das ligações dos grupos CO e NC e destes ao átomo de ferro.

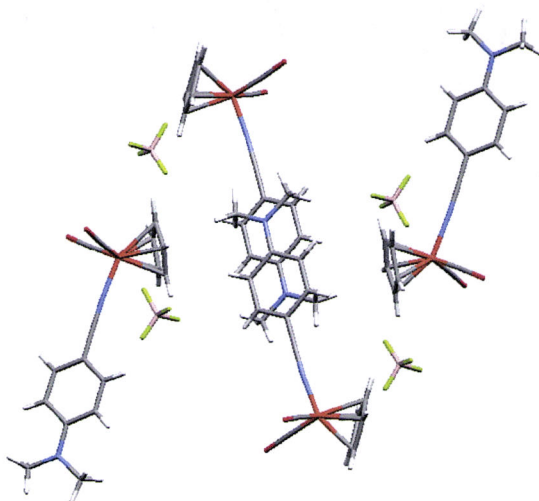
As ligações N(1)-C(1)-C(2) também se apresentam lineares, com um ângulo de 178,1(8) °. Os ângulos das ligações dos átomos do anel aromático são próximos dos 120 ° e os ângulos de torção confirmam a planaridade do anel e do benzonitrilo.



O grupo dimetilamino apresenta ângulos de ligação próximos dos  $120^\circ$  e os ângulos de torção dos átomos deste grupo e dos átomos C(4), C(5) e C(6) do anel aromático mostram que os átomos de azoto e carbono do grupo dimetilamino estão praticamente no mesmo plano do anel aromático.

Estes ângulos de torção são menores que os descritos para o 4-(*N,N*-dimetilamino)benzonitrilo livre<sup>117</sup> mas o comprimento das ligações do átomo N(2), quer aos grupos metilo quer ao anel aromático, são similares no nitrilo livre e coordenado e estão de acordo com a distância destas ligações nas aminas aromáticas com grupos atractores de electrões em posição *para* do anel aromático.<sup>118,117 e ref. aí citadas</sup>

O composto  $\{\text{FeCp}(\text{CO})_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{BF}_4]\}$  (**43**) apresenta um empacotamento cristalino centrossimétrico, com as moléculas dispostas num alinhamento cabeça-cauda (**Figura 3.7**).

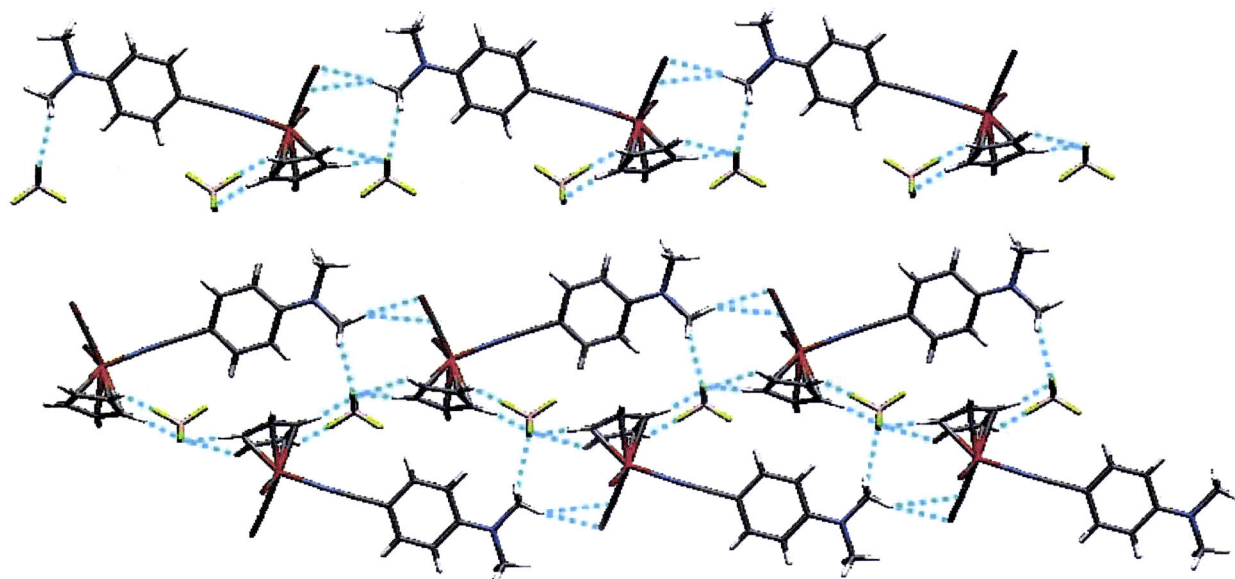


**Figura 3.7** - Célula unitária do composto  $\{\text{FeCp}(\text{CO})_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{BF}_4]\}$  (**43**).<sup>114</sup>

Nesta **Figura 3.7** pode ainda observar-se que as diferentes moléculas se dispõem em camadas com os anéis benzénicos dos ligandos nitrilo paralelos. Esta observação é confirmada na **Figura 3.8** onde se observa que as diferentes camadas de moléculas do composto apresentam duas direcções diferentes, com um ângulo de  $\approx 45^\circ$  entre estas.

Nesta **Figura 3.8** observam-se ainda as interacções intermoleculares que se estabelecem entre os átomos de diferentes moléculas. Assim, nas moléculas que se dispõem segundo a mesma direcção, observam-se interacções intermoleculares entre um átomo de oxigénio de um grupo carbonilo e um átomo de hidrogénio de um metilo do grupo dimetilamino. A formar interacções entre as cadeias de diferentes direcções existe o anião  $(\text{BF}_4)^-$ , o qual forma interacções com um hidrogénio de um metilo do grupo dimetilamino e

com mais três hidrogénios de três anéis de ciclopentadienilo, cada um de uma molécula diferente (**Figura 3.8**). Este anião assume-se, assim, como uma unidade estruturante no empacotamento cristalino desta molécula.



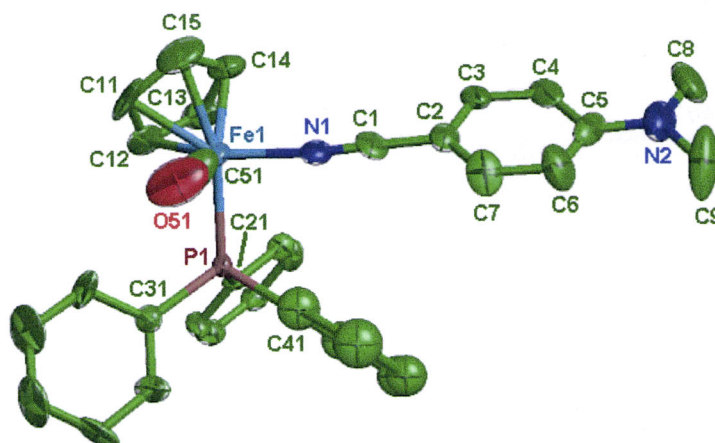
**Figura 3.8** - Empacotamento cristalino do composto  $\{\text{FeCp}(\text{CO})_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$  (**43**).<sup>114</sup>

### 3.4.2 - Estrutura molecular e cristalina do composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$ (**49**)

O composto  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$  (**49**) cristalizou no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial centrossimétrico  $P2_1/c$ .

A estrutura cristalina consiste em catiões discretos de  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}^+$  (**Figura 3.9**) e em aniões  $(\text{BF}_4)^-$ , observando-se ainda a presença de uma molécula de diclorometano. Na **Figura 3.9** é apresentada a estrutura molecular do catião do enantiómero *R* do composto **49** e a numeração de alguns dos seus átomos. A **Tabela 3.15** apresenta um conjunto seleccionado de comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos de torsão deste composto.





**Figura 3.9** - Estrutura molecular do catião  $\{FeCp(CO)[P(C_6H_5)_3][4-NCC_6H_4N(CH_3)_2]\}^+$  (**49**) (apenas o enantiómero *R* está representado e os átomos de hidrogénio foram omitidos para se visualizar a estrutura mais claramente).<sup>115</sup>

O composto  $\{FeCp(CO)[P(C_6H_5)_3][4-NCC_6H_4N(CH_3)_2][BF_4]\}$  (**49**) apresenta, também, a geometria pseudo-octaédrica característica dos derivados de monociclopentadienilo de ferro(II) com os ligandos CO e  $P(C_6H_5)_3$ .<sup>45,81,119,44</sup> e ref. aí citadas Os ângulos de ligação dos ligandos com o centróide do anel de ciclopentadienilo são de aproximadamente 120-127 °, característicos dos compostos derivados do monociclopentadienilo de ferro(II) com esta geometria.

Neste composto, o comprimento da ligação Fe(1)-C(51) (1,704(17) Å) é menor que no composto **43** e nos compostos derivados do monociclopentadienilo de ferro(II) com os ligandos CO e  $P(C_6H_5)_3$  descritos na literatura.<sup>81,119</sup> Esta diminuição é consistente com o aumento da capacidade doadora do metal, o qual, por retrodoação de densidade electrónica para o ligando carbonilo promoveria estas alterações no comprimento das ligações. Esta alteração na capacidade electrónica do átomo de ferro(II) é devida não só à presença do ligando trifenilfosfina, face às diferenças com o composto já descrito, mas também devida à presença do ligando nitrilo com o grupo dimetilamino, electrodoador, em posição *para*.

Também o comprimento das ligações Fe(1)-N(1) e N(1)-C(1) são consistentes com esta maior capacidade doadora, com um aumento da ligação Fe(1)-N(1) e uma diminuição da ligação da função nitrilo.

A ligação C(5)-N(2), embora apresentando um comprimento ligeiramente superior ao do composto **43**, tem um valor ainda próximo (dentro do erro) do comprimento da ligação no ligando livre.<sup>118,117</sup> e ref. aí citadas Os ângulos entre estes átomos diferem pouco dos 120 ° e observa-se um desvio muito pequeno à planaridade entre estes átomos do grupo dimetilamino e o anel aromático (ver **Figura 3.10**<sup>120</sup>).

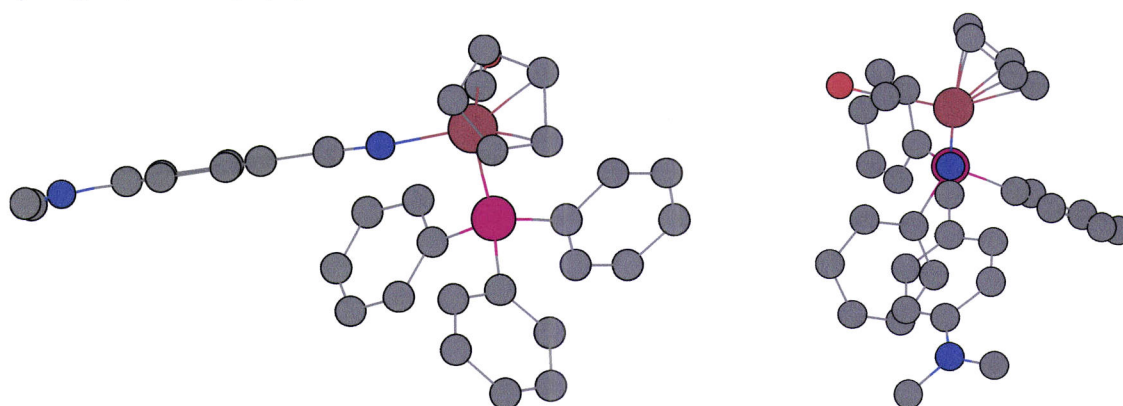


**Tabela 3.15** - Comprimentos de ligação (Å), ângulos de ligação (°) e ângulos de torção (°) do composto  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$  (**49**).

| Comprimento da ligação / Å |             | Ângulos de ligação / °        |             |
|----------------------------|-------------|-------------------------------|-------------|
| Fe(1)-Centr <sup>a)</sup>  | 1,6975(16)  | Centr-Fe(1)-C <sup>b)</sup>   | 33,2-36,3   |
| Fe(1)-C <sup>b)</sup>      | 2,056-2,080 | Centr-Fe(1)-C(51)             | 122,9(5)    |
| Fe(1)-C(51)                | 1,704(17)   | Centr-Fe(1)-N(1)              | 120,1(3)    |
| C(51)-O(51)                | 1,172(14)   | Centr-Fe(1)-P(1)              | 127,04(10)  |
| Fe(1)-P(1)                 | 2,232(3)    | Fe(1)-C(51)-O(51)             | 176,1(14)   |
| P(1)-C(21)                 | 1,846(8)    | Fe(1)-P(1)-C(21)              | 115,0(3)    |
| P(1)-C(31)                 | 1,829(9)    | Fe(1)-P(1)-C(31)              | 116,5(3)    |
| P(1)-C(41)                 | 1,793(9)    | Fe(1)-P(1)-C(41)              | 113,7(3)    |
| Fe(1)-N(1)                 | 1,946(9)    | C(x1)-P(1)-(y1) <sup>c)</sup> | 102,2-102,9 |
| N(1)-C(1)                  | 1,099(11)   | C(51)-Fe(1)-P(1)              | 91,2(5)     |
| C(1)-C(2)                  | 1,424(15)   | N(1)-Fe(1)-C(51)              | 97,3(5)     |
| N(2)-C(5)                  | 1,382(16)   | N(1)-Fe(1)-P(1)               | 89,7(2)     |
| N(2)-C(8)                  | 1,433(17)   | N(1)-Fe(1)-C(14)              | 86,2(5)     |
| N(2)-C(9)                  | 1,377(17)   | C(51)-Fe(1)-C(11)             | 90,1(7)     |
| C(Ar)-C(Ar) <sup>d)</sup>  | 1,311-1,429 | C(51)-Fe(1)-C(15)             | 95,3(8)     |
| Ângulos de torção / °      |             | Fe(1)-N(1)-C(1)               | 173,9(9)    |
| Fe(1)-N(1)-C(1)-C(2)       | -137(44)    | N(1)-C(1)-C(2)                | 178,1(12)   |
| N(1)-C(1)-C(2)-C(3)        | 85(50)      | C(1)-C(2)-C(3)                | 121,3(13)   |
| N(1)-Fe(1)-C(51)-O(51)     | 165(22)     | C(1)-C(2)-C(7)                | 118,9(13)   |
| C(2)-C(3)-C(4)-C(5)        | -0,4(16)    | C(4)-C(5)-N(2)                | 115,9(16)   |
| C(4)-C(5)-N(2)-C(8)        | -1,3(18)    | C(6)-C(5)-N(2)                | 127,4(16)   |
| C(6)-C(5)-N(2)-C(8)        | 177,3(14)   | C(5)-N(2)-C(8)                | 125,9(16)   |
| C(4)-C(5)-N(2)-C(9)        | -173,7(12)  | C(5)-N(2)-C(9)                | 115,5(15)   |
| C(6)-C(5)-N(2)-C(9)        | 5(2)        | C(8)-N(2)-C(9)                | 118,2(13)   |
| N(2)-C(5)-C(4)-C(3)        | 178,6(10)   |                               |             |

a) Centr – Centróide do anel ciclopentadienilo. b) C – átomo de carbono do anel ciclopentadienilo.

c)  $x \neq y \wedge x, y = 2, 3$  ou 4. d) C(Ar) – carbono do anel aromático do nitrilo.

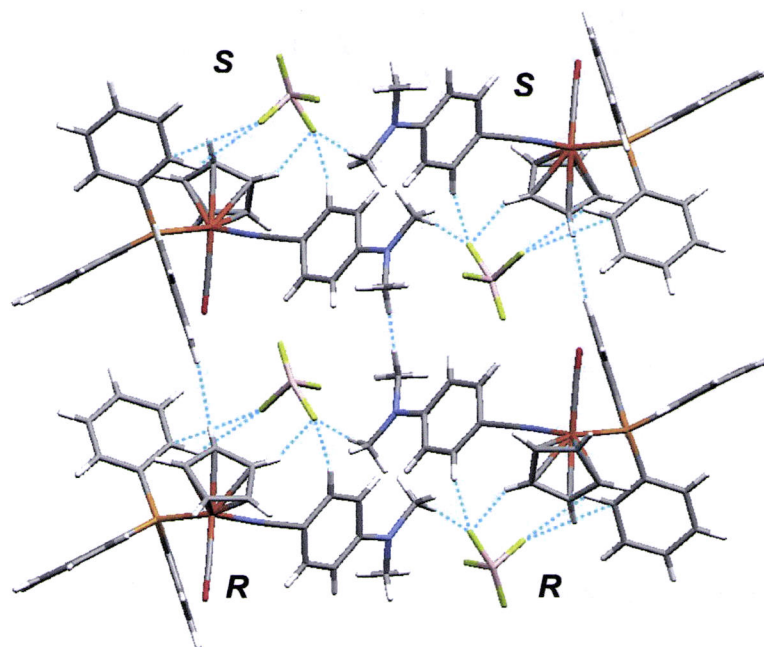


**Figura 3.10** - Projeções da estrutura do catião  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}^+$  (**49**) ao nível do anel aromático do benzonitrilo (apenas o enantiômero *R* está representado).<sup>120</sup>

Neste composto, também não é nítida a formação de uma estrutura quinonóide, apesar do grupo dimetilamino se encontrar conjugado com o anel aromático e existir um grupo aceitador em posição *para* (o centro metálico) (ver **Tabela 3.15**).

Na mesma **Figura 3.10** é visível que cada um dos anéis aromáticos da trifenilfosfina apresenta uma orientação diferente como que constituindo pás de uma hélice. Um destes anéis encontra-se parcialmente sob o ligando benzonitrilo tal como previsto S. G. Davies e colaboradores.<sup>43,44,45,46</sup>

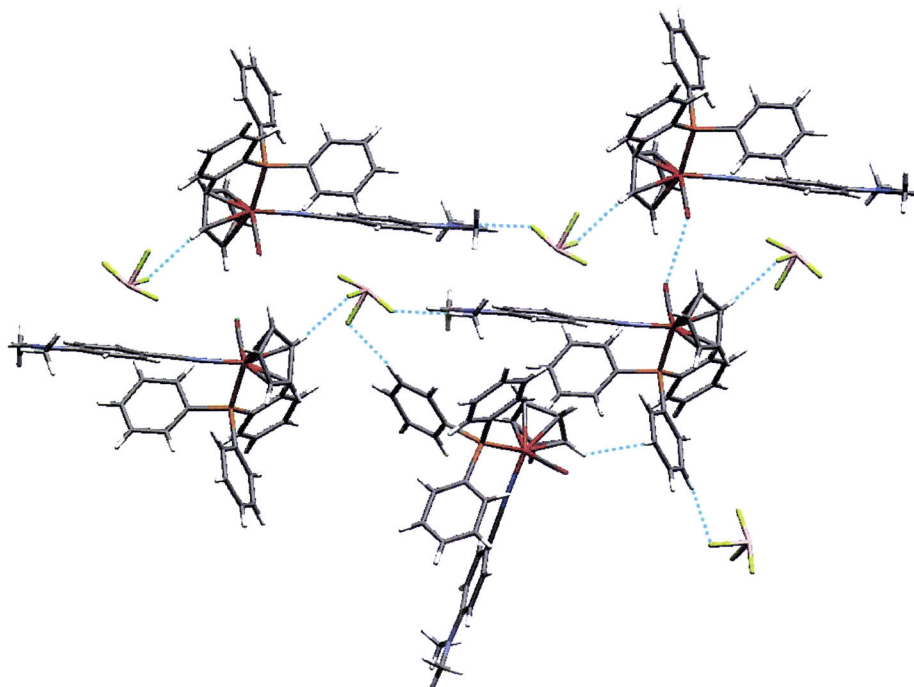
O composto  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$  (**49**) cristalizou num sistema centrossimétrico com as moléculas numa disposição cabeça-cauda. Na célula unitária (**Figura 3.11**), constituída por 4 moléculas, pode observar-se a presença dos dois enantiómeros do composto **49** com uma disposição alternada na estrutura cristalina.



**Figura 3.11** – Célula unitária da estrutura cristalina do composto  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$  (**49**), com os dois enantiómeros presentes, observando-se interações intermoleculares.<sup>114</sup>

O anião  $(\text{BF}_4)^-$  apresenta uma estrutura desordenada. Este anião tem um papel muito importante no empacotamento cristalino do composto (ver **Figura 3.11** e **Figura 3.12**). O anião  $(\text{BF}_4)^-$  tem interações intermoleculares com três átomos de hidrogénio do mesmo catião (um hidrogénio do anel Cp e dois hidrogénio *orto*, um do anel aromático do nitrilo e o outro de um dos anéis aromáticos da trifenilfosfina) e ainda com um átomo de hidrogénio do grupo dimetilamino de outro catião, promovendo a ligação de duas camadas (**Figura 3.11**).

Quatro dos hidrogénios do anel Cp estabelecem interacções intermoleculares, dois deles com dois aniões ( $\text{BF}_4$ )<sup>-</sup> e outros dois com a ligação C-C de dois anéis aromáticos de trifenilfosfina. Há ainda a interacção intermolecular entre a ligação C-H da posição *meta* do anel aromático do nitrilo com outra C-H *meta* do anel aromático da fosfina.



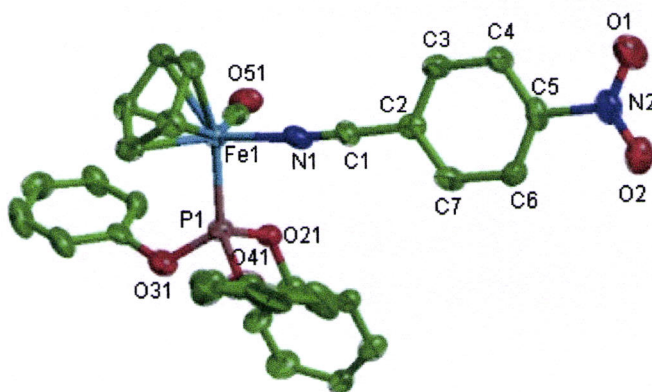
**Figura 3.12** - Empacotamento cristalino do composto  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$  (**49**), observando-se a tracejado as interacções intermoleculares.<sup>114</sup>

### 3.4.3 - Estrutura molecular e cristalina do composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$ (**46**)

O composto  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (**46**) cristalizou no sistema cristalino triclinico, grupo espacial  $P\bar{1}$ .

A estrutura cristalina consiste em cátions discretos de  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}^+$  (**Figura 3.13**) e em aniões ( $\text{BF}_4$ )<sup>-</sup>, observando-se ainda a presença de uma molécula de diclorometano. A estrutura molecular do cátion do enantiómero S do composto **46** e a numeração dos seus átomos está indicada na **Figura 3.13**. Os comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos de torção seleccionados estão indicados na **Tabela 3.16**.





**Figura 3.13** - Estrutura molecular do catião  $\{FeCp(CO)[P(OC_6H_5)_3](4-NCC_6H_4NO_2)\}^+$  (**46**)<sup>115</sup> (apenas o enantiômero S está representado e os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização da estrutura).

**Tabela 3.16** - Comprimentos de ligação (Å), ângulos de ligação (°) e ângulos de torção (°) do composto  $\{FeCp(CO)[P(OC_6H_5)_3](4-NCC_6H_4NO_2)\}[BF_4]$  (**46**).

| Comprimento da ligação / Å   |             | Ângulos de ligação / °         |            |
|------------------------------|-------------|--------------------------------|------------|
| Fe(1)-Centr <sup>a)</sup>    | 1,7218(15)  | Fe(1)-Centr-C <sup>b)</sup>    | 34,3-35,1  |
| Fe(1)-C <sup>b)</sup>        | 2,056-2,130 | Centr-Fe(1)-C(51)              | 120,7(4)   |
| Fe(1)-C(51)                  | 1,779(13)   | Centr-Fe(1)-P(1)               | 127,81(11) |
| C(51)-O(51)                  | 1,159(13)   | Centr-Fe(1)-N(1)               | 122,9(3)   |
| Fe(1)-P(1)                   | 2,165(3)    | Fe(1)-C(51)-O(51)              | 176,6(11)  |
| P(1)-O(21)                   | 1,584(7)    | Fe(1)-P(1)-O(21)               | 110,1(3)   |
| P(1)-O(31)                   | 1,579(8)    | Fe(1)-P(1)-O(31)               | 120,3(3)   |
| P(1)-O(41)                   | 1,612(9)    | Fe(1)-P(1)-O(41)               | 122,3(4)   |
| Fe(1)-N(1)                   | 1,872(10)   | O(x1)-P(1)-O(y1) <sup>c)</sup> | 95,6-106,8 |
| N(1)-C(1)                    | 1,136(13)   | C(51)-Fe(1)-P(1)               | 90,0(3)    |
| C(1)-C(2)                    | 1,464(15)   | N(1)-Fe(1)-C(51)               | 94,5(4)    |
| N(2)-C(5)                    | 1,490(14)   | N(1)-Fe(1)-P(1)                | 91,8(3)    |
| N(2)-O(1)                    | 1,224(13)   | N(1)-Fe(1)-C(15)               | 91,0(4)    |
| N(2)-O(2)                    | 1,202(12)   | C(51)-Fe(1)-C(14)              | 88,4(5)    |
| C(Ar)-C(Ar) <sup>d)</sup>    | 1,336-1,381 | Fe(1)-N(1)-C(1)                | 175,3(9)   |
| <b>Ângulos de torção / °</b> |             | N(1)-C(1)-C(2)                 | 177,3(9)   |
| Fe(1)-N(1)-C(1)-C(2)         | -40(34)     | C(1)-C(2)-C(3)                 | 119,2(10)  |
| N(1)-C(1)-C(2)-C(3)          | 41(26)      | C(4)-C(5)-N(2)                 | 119,5(10)  |
| C(4)-C(5)-N(2)-O(1)          | -5,7(15)    | C(5)-N(2)-O(1)                 | 116,6(11)  |
| C(6)-C(5)-N(2)-O(1)          | 174,9(11)   | C(5)-N(2)-O(2)                 | 119,3(11)  |
| C(4)-C(5)-N(2)-O(2)          | 173,7(11)   | O(1)-N(2)-O(2)                 | 124,0(11)  |
| C(6)-C(5)-N(2)-O(2)          | -5,8(15)    |                                |            |

**a)** Centr - Centróide do anel ciclopentadienilo. **b)** C - átomo de carbono do anel ciclopentadienilo.

**c)**  $x \neq y \wedge x, y = 2, 3$  ou 4. **d)** C(Ar) - carbono do anel aromático do nitrilo.

No composto  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (**46**), a ligação Fe(1)-P(1) apresenta um comprimento de 2,165(3) Å, ligeiramente superior aos observados para compostos com ligandos acetilo em vez do nitrilo<sup>72,74</sup> mas semelhante ao observado quando se encontra coordenado o alcino  $\text{CH}_3\text{CCCH}_3$  com coordenação  $\eta^2$ .<sup>73</sup>

O ligando carbonilo e o grupo nitrilo, coordenados ao átomo de ferro(II), apresentam um pequeno desvio à linearidade, com os ângulos de ligação, constituídos pelo átomo de Fe(1) e pelos átomos CO e NC, a apresentarem os valores de 176,6(11) e 175,3(9) °, respectivamente. As ligações Fe(1)-C(51) e Fe(1)-N(1) apresentam alterações diferentes nos seus comprimentos relativamente aos compostos anteriores, tendo ocorrido um aumento na ligação Fe(1)-C(51) e uma diminuição na ligação Fe(1)-N(1).

As ligações N(1)-C(1)-C(2) também se apresentam praticamente no mesmo plano com um ângulo de 177,3(9) °. Os ângulos constituídos pelas ligações dos átomos do anel aromático são próximos dos 120 ° e os diferentes ângulos de torsão confirmam a estrutura planar habitual deste anel e de todo o benzonitrilo.

O grupo nitro encontra-se também praticamente coplanar com o anel aromático, com ângulos de torsão inferiores a 7 °.

Este composto  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (**46**) apresenta o grupo carbonilo quase perpendicular ao plano do anel do benzonitrilo, tal como se observa para um dos ligandos carbonilo no composto **43**, descrito anteriormente.

O composto  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (**46**) também apresenta um grupo espacial centrossimétrico e, tal como os compostos anteriores, as moléculas dispõem-se com um alinhamento cabeça-cauda (ver **Figura 3.14** e **Figura 3.15**).

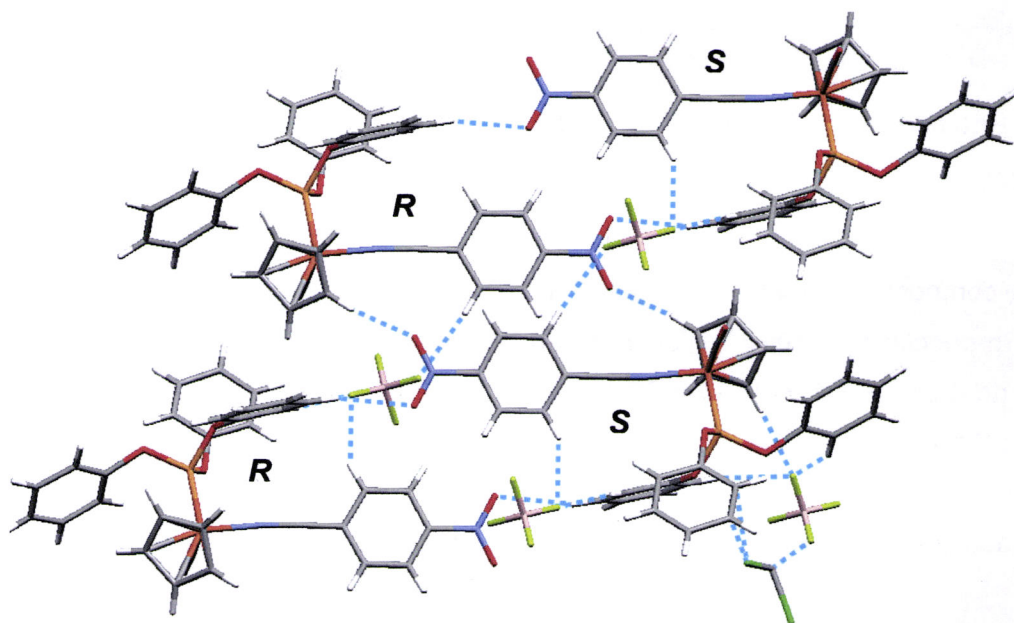
Na **Figura 3.14** pode observar-se que as moléculas se apresentam dispostas em colunas, com os diferentes anéis a apresentarem em cada molécula sempre a mesma disposição paralela, como é notório através dos anéis aromáticos do benzonitrilo.

Nesta figura pode ainda verificar-se a presença dos dois isómeros ópticos diferentes resultantes da quiralidade no átomo de ferro(II). Podem identificar-se, na **Figura 3.14**, as colunas adjacentes formadas pelo mesmo enantiómero *R* (do lado esquerdo na figura) e enantiómero *S* (coluna à direita, na figura).

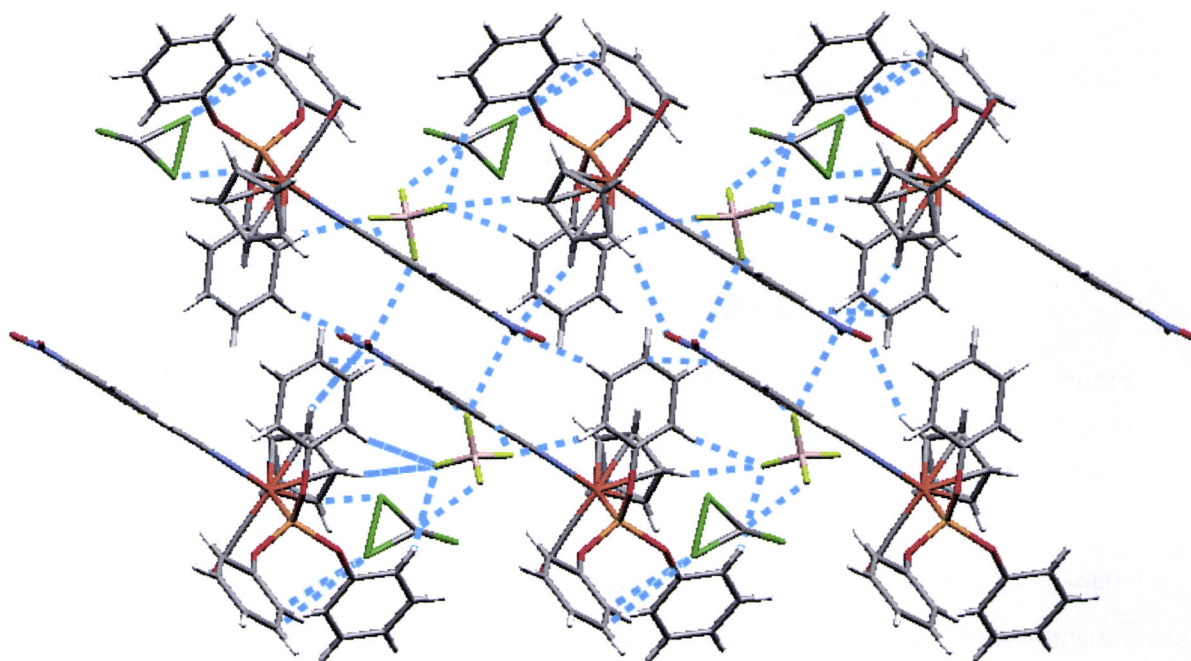
Na **Figura 3.14** pode ainda observar-se a existência de várias interações intermoleculares entre os átomos de oxigénio do grupo nitro e um dos átomos de hidrogénio do anel de ciclopentadienilo e um hidrogénio *meta* de um dos anéis do trifenilfosfito. Estas interações são responsáveis pela ligação das moléculas de colunas diferentes, uma vez que cada grupo nitro estabelece duas ligações a dois catiões da coluna adjacente.

Os átomos de flúor do anião  $(\text{BF}_4)^-$  estabelecem interações com um dos átomos de hidrogénio do anel de ciclopentadienilo e com os átomos de hidrogénio *orto* do anel

aromático do nitrilo e de dois dos anéis aromáticos do trifenilfosfito (ver também a **Figura 3.15**). Esta figura permite comprovar que o anião  $(\text{BF}_4)^-$ , pelo número e posição das interações intermoleculares que possui, desempenha um papel estruturante no empacotamento cristalino.



**Figura 3.14** - Empacotamento cristalino do composto  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\} [\text{BF}_4]$  (**46**) e interações intermoleculares observadas.<sup>114</sup>



**Figura 3.15** - Empacotamento cristalino do composto  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](\text{NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\} [\text{BF}_4]$  (**46**) com as interações intermoleculares representadas a tracejado.<sup>114</sup>

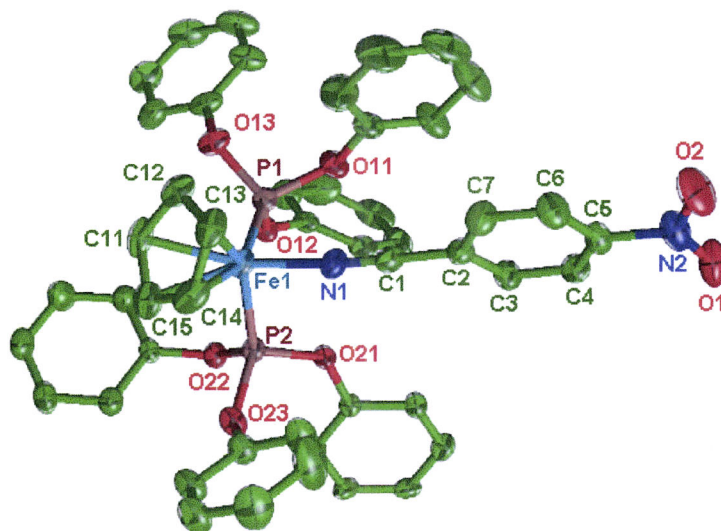


A molécula do solvente na estrutura cristalina apresenta desordem num dos átomos de cloro. No entanto, pode verificar-se que esta molécula também estabelece ligações intermoleculares com diversos átomos de hidrogénio presentes no composto **46**.

#### 3.4.4 - Estrutura molecular e cristalina do composto $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$ (**52**)

O composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (**52**) cristalizou no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $P2_1/n$ . A estrutura cristalina consiste em catiões discretos de  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}^+$  (**Figura 3.16**) e em aniões  $(\text{BF}_4)^-$ .

Na **Figura 3.16** são apresentadas a estrutura molecular do catião do composto **52** e a numeração de alguns dos seus átomos. A **Tabela 3.17** apresenta um conjunto seleccionado de comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos de torção deste catião.

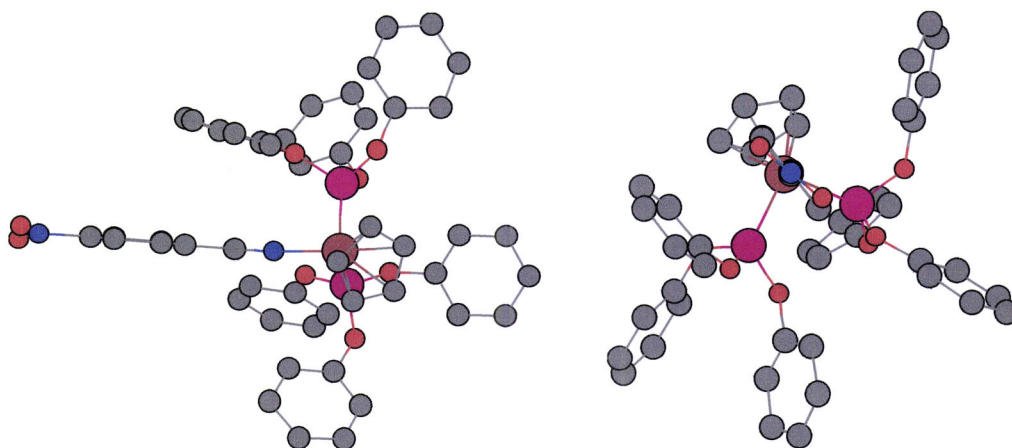


**Figura 3.16** - Estrutura molecular do catião do composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (**52**)<sup>115</sup> (os átomos de hidrogénio foram omitidos para uma melhor visualização da estrutura).

Neste composto, as ligações do grupo nitrilo e do átomo de ferro(II) mostram um desvio à linearidade muito pequeno ( $\approx 5^\circ$ ). O ligando benzonitrilo tem uma geometria planar (**Figura 3.17**) apenas com a função nitro a apresentar um pequeno desvio a este plano, fazendo um ângulo diedro entre o plano da função nitro e o plano do anel aromático de aproximadamente  $10^\circ$ .

**a)** Centr - Centróide do anel ciclopentadienilo. **b)** C - átomo de carbono do anel ciclopentadienilo.  
**c)**  $x \neq y \wedge x, y = 1, 2$  ou 3. **d)** C(Ar) – carbono do anel aromático do nitrilo.



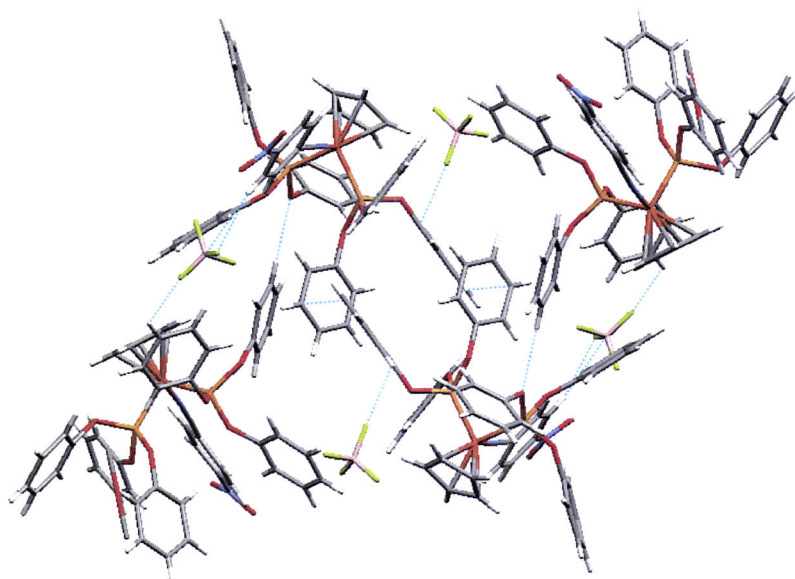


**Figura 3.17** - Projecção do catião do composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (**52**) ao nível do plano do anel aromático do benzonitrilo.<sup>120</sup>

Tal como os demais compostos que aqui se apresentam, o composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (**52**) apresenta um empacotamento cristalino centrossimétrico.

O anião  $(\text{BF}_4)^-$  participa na construção da rede cristalina deste composto, tal como nos compostos anteriores, formando várias interações intermoleculares (**Figura 3.18**) com diversos átomos de hidrogénio, quer do nitrilo quer do anel Cp e ainda com dois átomos de hidrogénio dos dois ligandos trifenilfosfito.

Também o grupo nitro do nitrilo forma interações moleculares com um átomo de hidrogénio *para* de um anel aromático de um dos ligandos fosfito e com um hidrogénio *orto* do outro ligando fosfito.



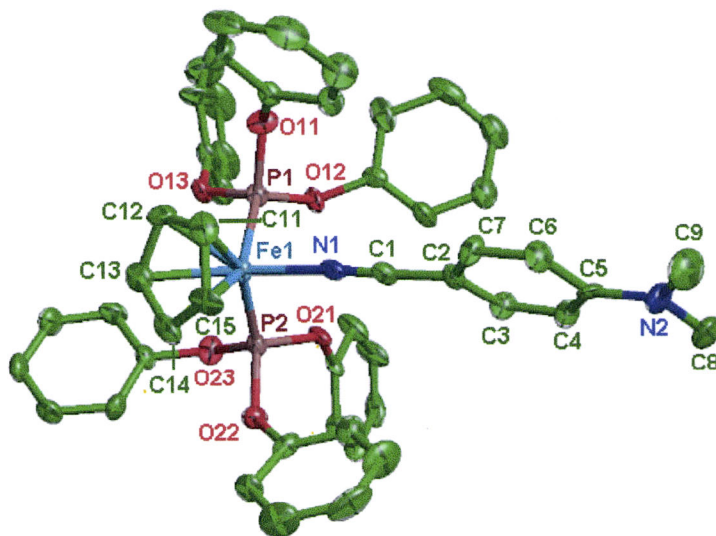
**Figura 3.18** - Empacotamento cristalino do composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (**52**), observando-se interações intermoleculares.<sup>114</sup>

### 3.4.5 - Estrutura molecular e cristalina do composto $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$ (53)

O composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$  (53) cristalizou num sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $P2_1/n$ .

A estrutura cristalina do composto consiste em catiões discretos de  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}^+$  (Figura 3.19) e em aniões  $(\text{BF}_4)^-$ . Na estrutura cristalina encontra-se ainda uma molécula de benzeno por cada duas moléculas de composto. A numeração do catião do composto está indicada na Figura 3.19. Na Tabela 3.18 estão indicados alguns comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos de torsão deste catião.

O composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$  (53) apresenta distâncias e ângulos de ligação aos átomos de carbono do Cp e ao centróide, e aos átomos de fósforo do trifenilfosfito semelhantes às do composto anterior (52), não havendo praticamente alterações pela substituição do grupo nitro nesse composto pelo grupo dimetilamino deste composto.



**Figura 3.19** - Estrutura molecular do catião do composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$  (53) (os átomos de hidrogénio foram omitidos para uma melhor visualização da estrutura).<sup>115</sup>

A ligação Fe(1)-N(1) neste composto, tal como os compostos 43 e 49 anteriormente descritos com um grupo dimetilamino, apresentam um valor superior aos dos compostos com o nitrilo com o grupo nitro, tendo a ligação N(1)-C(1) um valor ligeiramente menor.

Estes dados são concordantes com uma ligação Fe(1)-N(1) com carácter  $\sigma$ , estabelecida pelo par de electrões não ligantes do átomo de azoto do nitrilo, sem qualquer retrodoação do metal para o ligando. Também, as ligações Fe(1)-N(1)-C(1) apresentam um desvio à linearidade com ângulos de ligação de 172,7(10) °.

**Tabela 3.18** - Comprimentos de ligação (Å), ângulos de ligação (°) e ângulos de torsão (°) do composto {FeCp[P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[4-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]][BF<sub>4</sub>] (**53**).

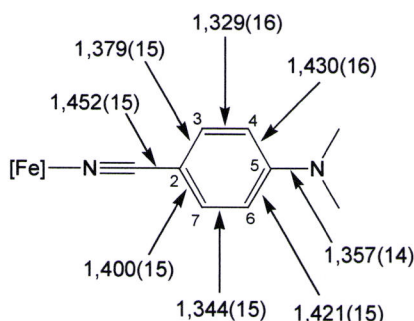
| Comprimento da ligação / Å |             | Ângulos de ligação / °         |            |
|----------------------------|-------------|--------------------------------|------------|
| Fe(1)-Centr <sup>a)</sup>  | 1,7259(16)  | Fe(1)-Centr-C <sup>b)</sup>    | 33,6-35,3  |
| Fe(1)-C <sup>b)</sup>      | 2,078-2,125 | Centr-Fe(1)-P(1)               | 123,54(12) |
| Fe(1)-P(1)                 | 2,153(4)    | Centr-Fe(1)-P(2)               | 123,00(13) |
| P(1)-O(11)                 | 1,598(8)    | Centr-Fe(1)-N(1)               | 122,4(3)   |
| P(1)-O(12)                 | 1,611(7)    | Fe(1)-P(1)-O(11)               | 120,9(3)   |
| P(1)-O(13)                 | 1,593(8)    | Fe(1)-P(1)-O(12)               | 120,7(3)   |
| Fe(1)-P(2)                 | 2,151(3)    | Fe(1)-P(1)-O(13)               | 113,2(3)   |
| P(2)-O(21)                 | 1,585(7)    | O(1x)-P(1)-O(1y) <sup>c)</sup> | 97,8-100,1 |
| P(2)-O(22)                 | 1,597(9)    | P(1)-Fe(1)-C(12)               | 88,7(4)    |
| P(2)-O(23)                 | 1,601(8)    | P(1)-Fe(1)-P(2)                | 93,47(13)  |
| Fe(1)-N(1)                 | 1,924(10)   | Fe(1)-P(2)-O(21)               | 113,7(3)   |
| N(1)-C(1)                  | 1,114(14)   | Fe(1)-P(2)-O(22)               | 118,9(3)   |
| C(1)-C(2)                  | 1,452(15)   | Fe(1)-P(2)-O(23)               | 120,9(3)   |
| N(2)-C(5)                  | 1,357(14)   | O(2x)-P(1)-(2y) <sup>c)</sup>  | 97,0-105,6 |
| N(2)-C(8)                  | 1,428(15)   | P(2)-Fe(1)-C(14)               | 89,5(4)    |
| N(2)-C(9)                  | 1,452(15)   | N(1)-Fe(1)-P(1)                | 92,8(3)    |
| C(Ar)-C(Ar) <sup>d)</sup>  | 1,329-1,430 | N(1)-Fe(1)-P(2)                | 93,3(3)    |
|                            |             | N(1)-Fe(1)-C(15)               | 92,8(5)    |
|                            |             | Fe(1)-N(1)-C(1)                | 172,7(10)  |
|                            |             | N(1)-C(1)-C(2)                 | 178,6(13)  |
|                            |             | C(1)-C(2)-C(3)                 | 121,4(11)  |
|                            |             | C(1)-C(2)-C(7)                 | 120,6(10)  |
|                            |             | C(4)-C(5)-N(2)                 | 121,3(11)  |
|                            |             | C(6)-C(5)-N(2)                 | 123,5(11)  |
|                            |             | C(5)-N(2)-C(8)                 | 121,7(11)  |
|                            |             | C(5)-N(2)-C(9)                 | 120,6(11)  |
|                            |             | C(8)-N(2)-C(9)                 | 117,7(12)  |
| Ângulos de torsão / °      |             |                                |            |
| Fe(1)-N(1)-C(1)-C(2)       | -76(73)     |                                |            |
| N(1)-C(1)-C(2)-C(3)        | 163(70)     |                                |            |
| C(4)-C(5)-N(2)-C(8)        | -3(2)       |                                |            |
| C(6)-C(5)-N(2)-C(8)        | 179,6(13)   |                                |            |
| C(4)-C(5)-N(2)-C(9)        | 176,4(14)   |                                |            |
| C(6)-C(5)-N(2)-C(9)        | -1(2)       |                                |            |
| N(2)-C(5)-C(4)-C(3)        | -179,0(14)  |                                |            |

a) Centr - Centróide do anel ciclopentadienilo. b) C - átomo de carbono do anel ciclopentadienilo.

c) x≠y ^ x,y= 1, 2 ou 3. d) C(Ar) - carbono do anel aromático do benzonitrilo.

O grupo dimetilamino apresenta-se no mesmo plano do anel aromático influenciando a riqueza electrónica do ligando nitrilo por conjugação deste grupo dimetilamino com o anel aromático, com uma ligação C(5)-N(2) com dimensões similares às das ligações C(Ar)-C(Ar)

do anel aromático e com este anel a apresentar uma estrutura pseudo-quinonóide (**Figura 3.20**).



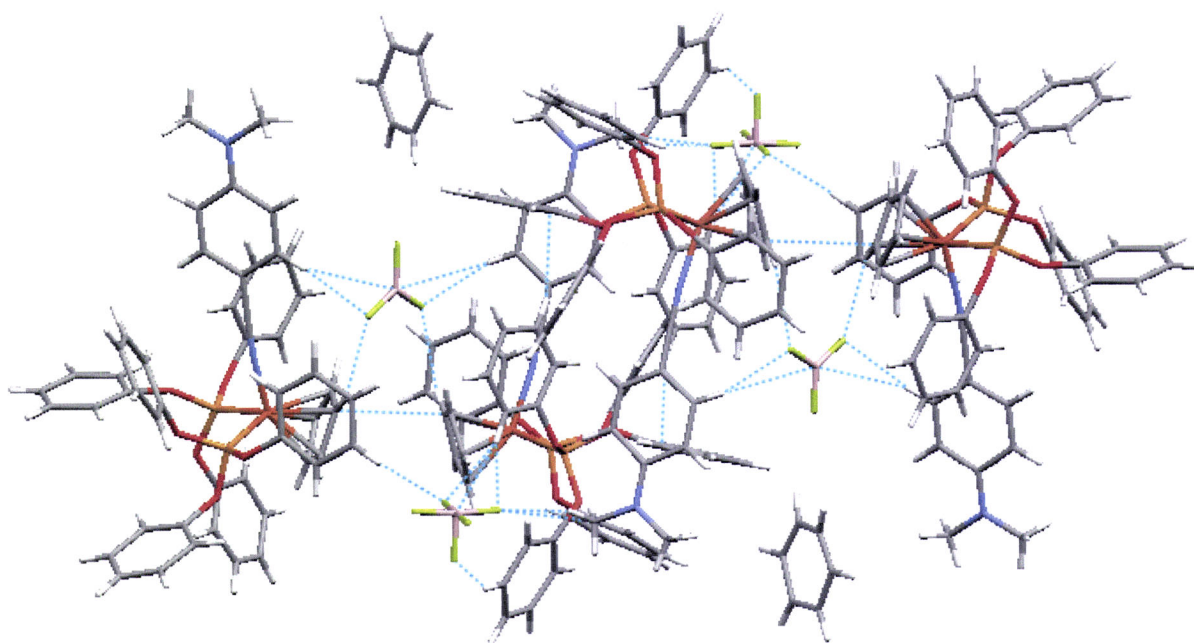
**Figura 3.20** - Estrutura pseudo-quinonóide do anel aromático do benzonitrilo no composto **53**.

O empacotamento cristalino deste composto apresenta o usual grupo espacial centrossimétrico, com as moléculas do composto a adoptarem também a disposição cabeça-cauda dos demais compostos (**Figura 3.21**).

Na **Figura 3.21** são visíveis a presença de duas moléculas de benzeno na célula unitária. Nesta figura observa-se que estas moléculas não apresentam quaisquer interacções intermoleculares, ocupando um espaço vazio da estrutura cristalina.

A zona da estrutura onde se encontram os aniões  $(BF_4)^-$  apresentam alguma desordem pelo que na célula unitária são visíveis dois “aniões  $(BF_4)^-$ ” diferentes, com estruturas irregulares. No entanto, na **Figura 3.21** observa-se que o anião  $(BF_4)^-$  apresenta várias interacções intermoleculares. Estas interacções são estabelecidas com átomos diferentes de acordo com a “estrutura” do anião  $(BF_4)^-$ : um dos aniões estabelece interacções com dois hidrogénios *orto* de dois nitrilos diferentes e com dois hidrogénios de dois anéis Cp, e o outro estabelece interacções com hidrogénios dos anéis aromáticos do trifenilfosfito: um hidrogénio *orto* e um *meta* de dois anéis diferentes do mesmo trifenilfosfito e com mais dois hidrogénios *meta* de dois catiões diferentes.





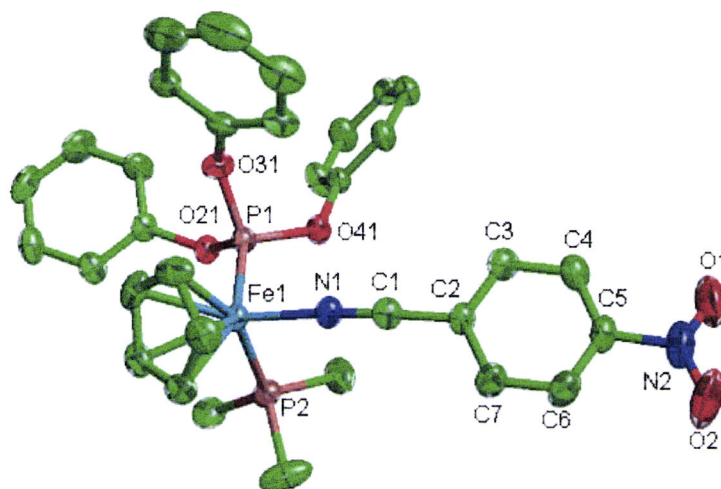
**Figura 3.21** - Interações intermoleculares estabelecidas pelos átomos dos cátions e aniões na estrutura cristalina do composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$  (**53**).<sup>114</sup>

#### 3.4.6 - Estrutura molecular e cristalina do composto $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{PF}_6]$ (**55**)

O composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{PF}_6]$  (**55**) cristalizou no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $P2_1/c$ .

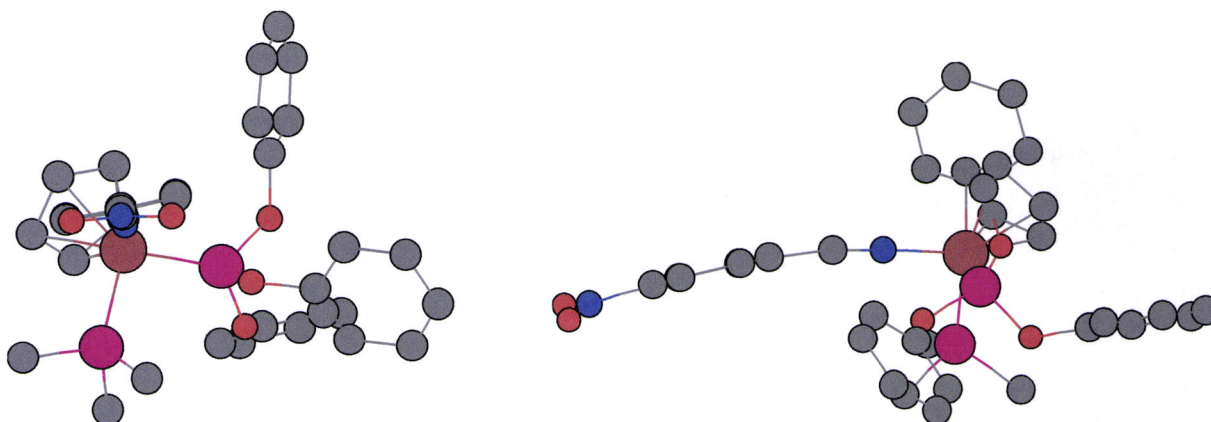
A estrutura cristalina consiste em cátions discretos de  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}^+$  e em aniões  $(\text{PF}_6)^-$ . Na **Figura 3.22** é apresentada a estrutura molecular do catião do composto **55** (apenas o enantiômero S está representado) e a numeração de alguns dos seus átomos. Na **Tabela 3.19** são apresentados um conjunto seleccionado de comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos de torsão deste catião.

Neste composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{PF}_6]$  (**55**), os comprimentos de ligação entre o átomo de Fe(1) e o átomo de azoto da função nitrilo do benzonitrilo ou entre os átomos deste ligando, são semelhantes aos apresentados pelos compostos  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (**46**) e  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (**52**). Também, com excepção dos ângulos de ligação e de torsão dos átomos entre Fe(1) e C(2), os demais ângulos apresentam valores similares aos anteriores.



**Figura 3.22** - Estrutura molecular do catião do composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{PF}_6]$  (**55**) (apenas o enantiômero S está representado e os átomos de hidrogênio foram omitidos para permitir uma melhor visualização da estrutura).<sup>115</sup>

Neste composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{PF}_6]$  (**55**), o benzonitrilo coordenado apresenta um desvio à linearidade (**Figura 3.23**), a qual é devida à existência de ângulos de ligação entre o átomo de ferro(II) e o carbono C(2) do anel aromático com um desvio à linearidade, com valores de  $\text{Fe}(1)\text{-N}(1)\text{-C}(1)$  e  $\text{N}(1)\text{-C}(1)\text{-C}(2)$  de  $175,3(5)$  e  $173,7(6)^\circ$ , respectivamente.



**Figura 3.23** - Projecções do catião do composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{PF}_6]$  (**55**) ao nível do plano do anel aromático do nitrilo (apenas o enantiômero S está representado e os átomos de hidrogênio foram omitidos para se visualizar melhor a estrutura).<sup>120</sup>

**Tabela 3.19** - Comprimentos de ligação (Å), ângulos de ligação (°) e ângulos de torsão (°) do composto {FeCp[P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>](4-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)}[PF<sub>6</sub>] (**55**).

| Comprimentos da ligação / Å |             | Ângulos de ligação / °          |             |
|-----------------------------|-------------|---------------------------------|-------------|
| Fe(1)-Centr <sup>a)</sup>   | 1,7146(9)   | Fe(1)-Centr-C <sup>b)</sup>     | 33,71-35,24 |
| Fe(1)-C <sup>b)</sup>       | 2,056-2,114 | Centr-Fe(1)-P(1)                | 124,62(6)   |
| Fe(1)-P(1)                  | 2,1223(15)  | Centr-Fe(1)-P(2)                | 122,67(6)   |
| P(1)-O(21)                  | 1,611(3)    | Centr-Fe(1)-N(1)                | 123,37(15)  |
| P(1)-O(31)                  | 1,600(3)    | Fe(1)-P(1)-O(21)                | 118,41(14)  |
| P(1)-O(41)                  | 1,600(3)    | Fe(1)-P(1)-O(31)                | 122,48(15)  |
| Fe(1)-P(2)                  | 2,2340(15)  | Fe(1)-P(1)-O(41)                | 112,47(13)  |
| P(2)-C(311)                 | 1,804(6)    | O(x1)-P(1)-O(y1) <sup>c)</sup>  | 96,29-103,4 |
| P(2)-C(312)                 | 1,817(6)    | P(1)-Fe(1)-C(14)                | 90,34(18)   |
| P(2)-C(313)                 | 1,793(6)    | P(1)-Fe(1)-P(2)                 | 93,11(6)    |
| Fe(1)-N(1)                  | 1,872(4)    | Fe(1)-P(2)-C(311)               | 118,0(2)    |
| N(1)-C(1)                   | 1,150(6)    | Fe(1)-P(2)-C(312)               | 117,2(2)    |
| C(1)-C(2)                   | 1,429(7)    | Fe(1)-P(2)-C(313)               | 114,1(2)    |
| N(2)-C(5)                   | 1,487(7)    | O(31x)-P(1)-(31y) <sup>c)</sup> | 101,1-102,2 |
| N(2)-O(1)                   | 1,204(8)    | P(2)-Fe(1)-C(11)                | 93,77(18)   |
| N(2)-O(2)                   | 1,212(9)    | P(2)-Fe(1)-C(15)                | 92,41(18)   |
| C(Ar)-C(Ar) <sup>d)</sup>   | 1,346-1,385 | N(1)-Fe(1)-P(1)                 | 95,05(14)   |
|                             |             | N(1)-Fe(1)-P(2)                 | 88,55(14)   |
|                             |             | N(1)-Fe(1)-C(12)                | 89,9(2)     |
|                             |             | Fe(1)-N(1)-C(1)                 | 175,3(5)    |
|                             |             | N(1)-C(1)-C(2)                  | 173,7(6)    |
|                             |             | C(1)-C(2)-C(3)                  | 120,1(5)    |
|                             |             | C(1)-C(2)-C(7)                  | 119,2(5)    |
|                             |             | C(4)-C(5)-N(2)                  | 119,1(6)    |
|                             |             | C(6)-C(5)-N(2)                  | 117,3(6)    |
|                             |             | C(5)-N(2)-O(1)                  | 117,1(8)    |
|                             |             | C(5)-N(2)-O(2)                  | 117,9(7)    |
|                             |             | O(1)-N(2)-O(2)                  | 125,0(7)    |

| Ângulos de torsão / ° |           |
|-----------------------|-----------|
| Fe(1)-N(1)-C(1)-C(2)  | 38(10)    |
| N(1)-C(1)-C(2)-C(3)   | 95(6)     |
| C(4)-C(5)-N(2)-O(1)   | -10,4(10) |
| C(6)-C(5)-N(2)-O(1)   | 169,2(7)  |
| C(4)-C(5)-N(2)-O(2)   | 172,5(8)  |
| C(6)-C(5)-N(2)-O(2)   | -8,0(10)  |
| N(2)-C(5)-C(4)-C(3)   | 176,7(5)  |

a) Centr – Centróide do anel ciclopentadienilo. b) C – átomo de carbono do anel ciclopentadienilo.

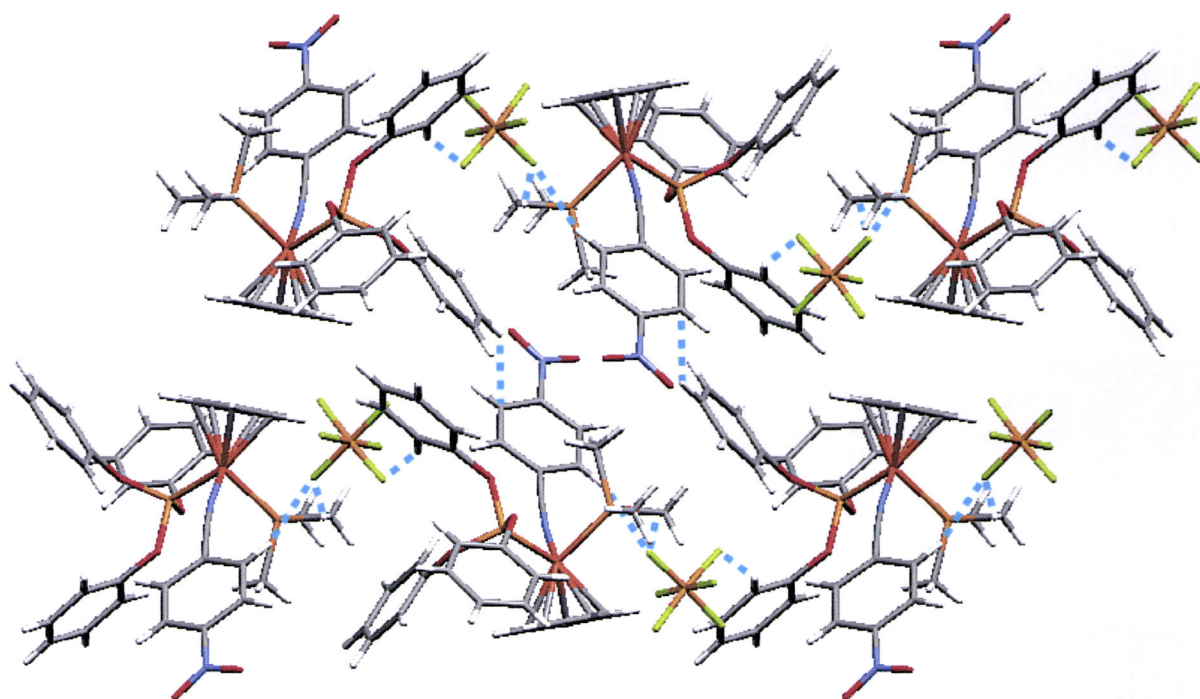
c) x≠y ∧ x,y = 1, 2 ou 3. d) C(Ar) – carbono do anel aromático do nitrilo.

Os átomos de oxigénio da função nitro também apresentam, tal como nos compostos anteriores com este benzonitrilo, um ligeiro desvio ao plano do anel aromático com ângulos de torsão relativamente aos átomos de carbono do anel aromático entre 8 a 10 °. Os ângulos de ligação no grupo nitro e deste com o anel aromático são semelhantes aos apresentados pelos compostos {FeCp(CO)[P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>](NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)}(BF<sub>4</sub>) (**46**) e {FeCp[P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)}(BF<sub>4</sub>) (**52**).



Nestes compostos, o plano do anel aromático do benzonitrilo não intersecta o ângulo formado pelos átomos de ferro(II) e de fósforo dos dois ligandos trimetilfosfina e trifenilfosfito mas antes o definido por cada um destes átomos de fósforo e o anel de ciclopentadienilo (**Figura 3.23**). No entanto, este ângulo é menor relativamente ao trifenilfosfito do que à trimetilfosfina com a qual o anel aromático está quase perpendicular, consistente com o maior carácter doador da fosfina uma vez que este nitrilo possui um carácter aceitador pela presença do seu grupo nitro em posição *para*.

O composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{PF}_6]$  (**55**) cristalizou num grupo espacial centrossimétrico com as moléculas a apresentarem o usual alinhamento cabeça-cauda (**Figura 3.24**).



**Figura 3.24** - Empacotamento cristalino do composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{PF}_6]$  (**55**) e interações intermoleculares.<sup>114</sup>

Tal como anteriormente o anião  $(\text{BF}_4)^-$ , neste composto o anião  $(\text{PF}_6)^-$  também participa na construção da rede tridimensional estabelecendo várias ligações intermoleculares com átomos de hidrogénio. Nesta figura pode observar-se a formação destas interações entre os átomos de flúor do anião  $(\text{PF}_6)^-$  e um átomo de hidrogénio de um grupo metilo da trimetilfosfina, e um átomo de hidrogénio *orto* do benzonitrilo do mesmo catião e com um outro hidrogénio *orto* de um anel aromático do trifenilfosfito. Na **Figura 3.24** pode observar-se estas mesmas ligações e confirmar a importância do anião na estrutura cristalina deste composto.



### 3.5 - Resumo e Conclusões

Neste capítulo são descritas a síntese e a caracterização de vários derivados de  $\eta^5$ -monociclopentadienilo de ferro(II) de fórmula geral  $[\text{FeCp}(\text{L})(\text{L}')(\text{4-NCR})][\text{A}]$  (com  $\text{L}=\text{CO}$  e  $\text{L}'=\text{CO}$ ,  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  e  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  ou  $\text{L}=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  e  $\text{L}'=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  e  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ;  $\text{R}=(E)-(\text{CH}=\text{CH})_n\text{C}_6\text{H}_4\text{NX}_2$ , com  $n=0$  ou  $1$  e  $\text{NX}_2=\text{NO}_2$  ou  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  e  $\text{A}=\text{BF}_4$  ou  $\text{PF}_6$ ), a partir dos correspondentes derivados  $[\text{FeCp}(\text{L})(\text{L}')\text{I}]$ , por remoção do iodeto na presença de  $\text{AgBF}_4$  ou  $\text{TIPF}_6$  e de um ligeiro excesso de nitrilo, com rendimentos moderados a bons. Todos os compostos mostraram possuir uma hapticidade  $\eta^5$ .

Os compostos sintetizados apresentaram elevada estabilidade no estado sólido e uma boa estabilidade em solução.

Todos os compostos foram caracterizados pelas técnicas espectroscópicas habituais: IV,  $^1\text{H}$  RMN,  $^{13}\text{C}$  RMN e  $^{31}\text{P}$  RMN e UV-Vis e ainda, para alguns destes compostos, foi determinada a sua estrutura molecular e cristalina por difracção de raios X.

A análise dos espectros de IV permitiu verificar a existência de retrodoação do metal para o ligando CO, a qual diminui após substituição do ligando iodeto dos compostos de partida por coordenação dos nitrilos, uma vez que estes são aceitadores  $\pi$  ou doadores  $\sigma$  mais fracos que o ligando iodeto. A alteração do grupo na posição *para* do anel aromático do nitrilo promove desvios na frequência de alongação da ligação CO de acordo com o carácter electrónico aceitador (grupo nitro) ou doador (grupo dimetilamino). Também, a frequência de vibração de alongação deste grupo é sensível à substituição dos diferentes ligandos coordenados de acordo com a sua capacidade electrónica doadora/aceitadora, demonstrando que a frequência da banda é sensível à riqueza electrónica do centro metálico.

Outra banda sensível às alterações electrónicas do átomo de ferro(II) é a banda de vibração de alongação da ligação  $\text{N}\equiv\text{C}$ . Com excepção do composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](\text{4-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{PF}_6]$  (**55**), todos os restantes compostos apresentam desvios da banda de vibração de alongação da ligação  $\text{N}\equiv\text{C}$  para maiores frequências, consistente com uma coordenação metal-nitrilo do tipo  $\sigma$ , sem significativa ou com nula contribuição da retrodoação  $\pi$  do metal para o ligando. No composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](\text{4-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{PF}_6]$  (**55**) parece existir retrodoação  $\pi$  metal-ligando embora menos efectiva que nos compostos derivados de ferro(II) quando estão coordenadas difosfinas.<sup>4,6</sup> Também, nos compostos com o grupo nitro na posição *para* do nitrilo coordenado, a banda de vibração de alongação da ligação  $\text{N}\equiv\text{C}$  vai aumentando a intensidade ao longo da série de

compostos à medida que se substituem os outros ligandos aceitadores por ligandos com maior carácter doador, consistente com a alteração da riqueza electrónica do centro metálico. Efeito inverso é observado com o grupo doador dimetilamino.

Os dados obtidos nas espectroscopias de Ressonância Magnética Nuclear corroboram de um modo geral as alterações de densidade electrónica observadas na análise dos espectros de IV.

Os desvios químicos dos prótons do anel de ciclopentadienilo mostram-se sensíveis à alteração dos ligandos coordenados ao centro metálico e às suas propriedades electrónicas, observando-se desvios químicos superiores para os compostos com o ligando carbonilo, diminuindo os seus valores com a substituição dos ligandos carbonilo por coligandos fosfinas e trifenilfosfito, de acordo com o enriquecimento electrónico do centro metálico. Os prótons do anel do ciclopentadienilo também apresentam valores diferentes de acordo com o nitrilo coordenado, tendo-se observado um efeito de blindagem com a maior capacidade doadora destes ligandos, pelo que os menores valores de  $\delta$  são observados para os compostos com os ligandos com o grupo electrodoador dimetilamino. No desvio químico dos prótons do anel Cp é observada a seguinte ordem no valor dos desvios químicos de acordo com:

- i) o nitrilo coordenado:  $\delta H_{Cp}(4-NCC_6H_4NO_2) > \delta H_{Cp}((E)-4-NCCH=CHC_6H_4NO_2) > \delta H_{Cp}(4-NCC_6H_4N(CH_3)_2) > \delta H_{Cp}((E)-4-NCCH=CHC_6H_4N(CH_3)_2)$ ;
- ii) os outros ligandos:  $\delta H_{Cp}(L=L'=CO) > \delta H_{Cp}(L=CO; L' \neq CO) > \delta H_{Cp}(L=L' \neq CO)$ ;
- iii) os ligandos fosfinas *versus* trifenilfosfito:  $\delta H_{Cp}(L=CO; L'=P(C_6H_5)_3) > \delta H_{Cp}(L=CO, L'=P(OC_6H_5)_3)$  e ainda  $\delta H_{Cp}(L=P(CH_3)_3, L'=P(OC_6H_5)_3) > \delta H_{Cp}(L=L'=P(OC_6H_5)_3)$ .

Os prótons dos nitrilos coordenados também apresentam alterações de acordo com os ligandos coordenados ao metal e a consequente alteração da riqueza electrónica do átomo de ferro(II). Os valores dos desvios químicos dos prótons do anel aromático (H2,H6 e H3,H5) apresentam-se geralmente mais desblindados que nos nitrilos livres, concordante com um centro metálico com carácter aceitador ou fracamente doador, com excepção para os derivados com  $L=P(C_6H_5)_3$  e  $L=P(CH_3)_3$ , podendo observar-se a seguinte sequência:  $\Delta\delta H(4-NCC_6H_4NO_2) \geq \Delta\delta H(4-NCC_6H_4N(CH_3)_2) > \Delta\delta H((E)-4-NCCH=CHC_6H_4NO_2) \geq \Delta\delta H((E)-4-NCCH=CHC_6H_4N(CH_3)_2)$ .

Os prótons H7 e H8 dos cinamonitrilos apresentam maiores diferenças nos desvios químicos, relativamente aos nitrilos livres, que as apresentadas pelos prótons do anel aromático.

De acordo com desblindagem dos prótons do nitrilo, podem diferenciar-se os centros metálicos dos compostos estudados em dois grupos e sequenciá-los de acordo com o seu carácter aceitador ou doador:

- i) centros metálicos com carácter aceitador:  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2] > \{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]\} > \{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\}$ ;
- ii) centros metálicos com carácter doador:  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\} < \{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]\}$ .

No caso dos átomos de carbono do anel ciclopentadienilo, observam-se maiores desvios químicos para os compostos que possuem um ligando CO, concordante com o carácter aceitador forte deste ligando, o qual por retrodoação do metal para este ligando, diminui a densidade electrónica do centro metálico. A substituição deste ligando por ligandos trifenilfosfito, trifenilfosfina ou trimetilfosfina, promove a diminuição do valor do desvio químico destes átomos, de acordo com o carácter doador destes ligandos.

O desvio químico destes átomos de carbono também é influenciado pelo nitrilo coordenado, tal como tinha sido observado para o caso dos prótons. Assim, de acordo com o maior carácter doador do nitrilo observa-se uma blindagem dos átomos de carbono do anel ciclopentadienilo, concordante com uma maior riqueza do centro metálico.

O aumento da densidade electrónica ao nível do centro metálico, por substituição de um grupo carbonilo, faz aumentar a retrodoação do metal para o ligando CO, o que provoca o aumento do desvio químico do átomo de carbono deste ligando. Tal como os carbonos do anel Cp, também este carbono mostra sensibilidade às alterações na densidade electrónica provocadas pelos substituintes em posição *para* dos nitrilos coordenados.

No caso dos átomos de carbono dos ligandos nitrilo, os seus desvios químicos não são fáceis de interpretar, mas a alteração do valor do seu desvio químico está de acordo com o observado em outros estudos publicados. Os desvios químicos mais alterados são os dos carbonos da função nitrilo (NC) e os carbonos C $\alpha$ , ocorrendo uma grande desblindagem no caso dos primeiros e uma blindagem, de menor valor, no caso dos segundos. Também, os carbonos do anel aromático apresentam pequenas alterações nos valores dos seus desvios químicos, com os carbonos *orto* a apresentarem-se mais desblindados de acordo com o aumento das capacidades electrónicas aceitadoras dos ligandos coordenados ao metal. E enquanto os carbonos C3,C5 têm variações muito pequenas, os carbonos da dupla ligação nos cinamonitrilos apresentam variações similares ou superiores às do carbono C1. Estes valores dos desvios químicos são concordantes com os observados para o caso dos prótons destes ligandos.

Também foram analisados os desvios químicos dos átomos de fósforo dos ligandos fosfina e trifenilfosfito. O valor deste desvio químico depende dos coligandos coordenados ao metal, mostrando pequenos desvios com a alteração do nitrilo coordenado. No entanto, a diferença no seu desvio químico depende mais das propriedades doadoras/aceitadoras do próprio ligando fosfina ou trifenilfosfito que dos outros ligandos coordenados ao metal, pois consegue-se observar uma boa relação linear entre estas propriedades, definidas pela constante  $\chi$ , determinada por T. Bartik *et al.*,<sup>102</sup> e a diferença no desvio químico ( $\Delta\delta^{31}\text{P}$ ), independentemente dos outros coligandos.

Os compostos sintetizados também foram analisados por espectrofotometria de UV-Vis, em soluções de clorofórmio. Nestes espectros, em geral, verifica-se a presença de bandas largas, uma a comprimentos de onda superiores a 350 nm, com origem nas interações metal-ligando provenientes da coordenação, e outra a comprimentos de onda inferiores a 350 nm, resultantes das transições  $\pi-\pi^*$  e/ou  $n-\pi^*$  do nitrilo coordenado. Relativamente aos compostos de partida, observa-se um aumento da intensidade das bandas, com os maiores valores a serem observados para os derivados com o grupo doador dimetilamino.

Os efeitos observados com a coordenação parecem estar de acordo com o carácter doador do grupo dimetilamino e aceitador do grupo nitro e da interação possível com o centro metálico.

A cristalização dos compostos permitiu obter cristais únicos com qualidade suficiente para serem analisados por difracção de raios X, dos quais se determinou a estrutura molecular e cristalina de seis compostos. Todos estes compostos cristalizaram em grupos espaciais centrossimétricos, o que impossibilita a sua utilização no estado sólido na geração de segundas harmónicas (SHG). Nos compostos que possuem quiralidade no átomo de ferro(II), foi observada a presença dos dois enantiómeros do composto na estrutura cristalina. Também, os dados relativos aos comprimentos e ângulos de ligação e ângulos de torção são semelhantes aos valores observados para compostos similares e mostram não só a estrutura pseudo-octaédrica ao nível do átomo de ferro(II), esperada para este tipo de compostos, a quase planaridade de todo o ligando nitrilo e a linearidade, ou de pequenos desvios a esta, na sua coordenação ao átomo de ferro(II), a retenção da aromaticidade do anel no ligando nitrilo, com participação do par de electrões não ligantes do grupo dimetilamino. Estes dados também mostram que não deve ocorrer, ou pelo menos de uma forma significativa, retrodoação do metal para o nitrilo, o que vem confirmar os dados espectroscópicos observados para os compostos.

Estes dados mostram que a coordenação do ligando nitrilo ao metal tem essencialmente um carácter  $\sigma$ , sendo nula ou insignificante a retrodoação  $\pi$  do metal para o ligando, com excepção do composto  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{PF}_6]$  (**55**).

Assim, contrariamente aos compostos de ferro(II) anteriormente estudados por M. H. Garcia e colaboradores (ver referências<sup>4,5,6</sup>), os compostos sintetizados permitiram estudar sistemas em que o centro metálico actua como aceitador, nomeadamente nos derivados com o fragmento  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]^+$  ou  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]\}^+$ , conseguindo-se, por alteração dos ligandos coordenados, modificar progressivamente as características electrónicas do centro metálico. Segundo os dados obtidos nas espectroscopias utilizadas, a alteração dos ligandos coordenados ao átomo de ferro(II) permite obter sistemas com características *centro metálico*  $A \leftarrow D$  *nitrilo* (derivados com o grupo dimetilamino), *centro metálico*  $A \leftrightarrow A$  *nitrilo* (derivados com o grupo nitro), *centro metálico* (com ligando trimetilfosfina)  $D \rightarrow A$  *nitrilo* (derivados com o grupo nitro).

No entanto, estes compostos apresentam elevadas probabilidades de cristalizarem em grupos espaciais centrossimétricos (face aos resultados obtidos por difracção de raios X de alguns compostos) o que inviabiliza a sua utilização na geração de segundas harmónicas (SHG) pelo que se torna necessário proceder a modificações estruturais que alterem este padrão de cristalização.

### 3.6 - Bibliografia

- 1 - J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton e R. G. Finke, "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry", 2ª edição, University Science Books, Mill Valley, 1987.
- 2 - R. C. Kerber, in "Comprehensive Organometallic Chemistry II", E. W. Abel, F. G. A. Stone e G. Wilkinson (Editores), Volume 7 – D. F. Shriver e M. I. Bruce (Editores do Volume), Capítulo 2, Pergamon, Oxford, 1995.
- 3 - M. L. H. Green, S. R. Marder, M. E. Thompson, J. A. Bandy, D. Bloor, P. V. Kolinsky e R. J. Jones, *Nature*, 1987, **330**, 360-362.
- 4 - M. P. A. Robalo, "Síntese de compostos organometálicos com propriedades opticamente não lineares", Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 1992.
- 5 - J. M. C. Rodrigues, "Síntese de novos materiais organometálicos com propriedades de não linearidade óptica", Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 1999.
- 6 - P. J. G. Mendes, "Síntese de compostos organometálicos com potenciais aplicações em óptica não linear", Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 2001.
- 7 - M. H. Garcia, M. P. Robalo, A. R. Dias, M. T. Duarte, W. Wenseleers, G. Aerts, E. Goovaerts, M. P. Cifuentes, S. Hurst, M. G. Humphrey, M. Samoc e B. Luther-Davies, *Organometallics*, 2002, **21**, 2107-2118.
- 8 - M. H. Garcia, *Comunicação Oral*, Session Lecture SL.05.3, 6<sup>th</sup> FIGIPS Meeting in Inorganic Chemistry, Barcelona, Espanha, 15-20 de Julho de 2001.
- 9 - T. S. Piper e G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1956, **2**, 38-45.
- 10 - R. B. King e F. G. Stone, in "Inorganic Synthesis", Volume VII, J. Kleinberg (Editor), McGraw-Hill Book Company, New York, 1963, pp. 99-115.
- 11 - E. Mocellin, M. Ravera, R. A. Russell e T. Hynson, *J. Chem. Ed.*, 1996, **73**, A99-A102.
- 12 - C. E. Zybill, in "Transition Metals Part 2", in "Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry Herrmann/ Brauer", Volume 8, W. A. Herrmann (Editor), Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1997, pp. 108-109.
- 13 - A. N. Mesmeyanov, Yu. A. Chapovsky e Yu. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.*, 1967, **9**, 345-353.
- 14 - T. C. Flood, F. J. DiSanti e D. L. Miles, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 1910-1918.
- 15 - J. E. Shade e A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.*, 1987, **319**, 391-406.
- 16 - H. Brunner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1971, **10**, 249-260.
- 17 - M. Cheong e F. Basolo, *Organometallics*, 1988, **7**, 2041-2044.
- 18 - F. Basolo, *Polyhedron*, 1990, **9**, 1503-1535.
- 19 - C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2956-2965.
- 20 - C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, 1977, **77**, 313-348.

- 21 - R. M. Silverstein, G. C. Bassler e T. C. Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 5ª edição, John Wiley & Sons, New York, 1991.
- 22 - J. B. Lambert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner e R. G. Cooks, "Organic Structural Spectroscopy", Prentice Hall, New Jersey, 1998.
- 23 - K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallics and Bioinorganic Chemistry", 5ª edição, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- 24 - A. M. Heyns, *Spectrochim. Acta*, 1977, **33A**, 315-322.
- 25 - Md. M. Rahman, H.-Y. Liu, K. Erics, A. Prock e W. P. Giering, *Organometallics*, 1989, **8**, 1-7.
- 26 - M. N. Golovin, Md. M. Rahman, J. E. Belmonte e W. P. Giering, *Organometallics*, 1985, **4**, 1981-1991.
- 27 - P. B. Graham, M. D. Rausch, K. Täschler e W. von Philipsborn, *Organometallics*, 1991, **10**, 3049-3052.
- 28 - M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.*, 1975, **94**, 161-180.
- 29 - C. A. Tolmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2953-2956.
- 30 - O. A. Gansow, D. A. Schexnayder e B. Y. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 3406-3408.
- 31 - S. G. Davies e A. J. Smallridge, *J. Organomet. Chem.*, 1990, **397**, C13-C19.
- 32 - S. C. Mackie, Y.-S. Park, H. F. Shurvell e M. C. Baird, *Organometallics*, 1991, **10**, 2993-2995.
- 33 - D. A. Brown, H. J. Lyons e A. R. Manning, *Inorg. Chim. Acta*, 1970, **4**, 428-430.
- 34 - B. E. R. Schilling, R. Hoffmann e D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 585-591.
- 35 - B. E. R. Schilling, R. Hoffmann e J. W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 592-598.
- 36 - E. Benedetti, G. Braga, G. Sbrana, F. Salvetti e B. Grassi, *J. Organomet. Chem.*, 1972, **37**, 361-373.
- 37 - B. F. Hallam e P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, 1956, 3030-3037.
- 38 - J. J. Turner, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **230**, 213-224.
- 39 - H. Schumann, M. Speis, W. P. Bosnan, J. M. M. Smits e P. T. Beurskens, *J. Organomet. Chem.*, 1991, **403**, 165-182.
- 40 - F. A. Cotton e T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 7523-7524.
- 41 - M. Brookhart, W. B. Studabaker, M. B. Humphrey e G. R. Husk, *Organometallics*, 1989, **8**, 132-140.
- 42 - R. B. King, *Inorg. Chim. Acta*, 1968, **2**, 454-458.
- 43 - J. I. Seeman e S. G. Davies, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 1019-1021.
- 44 - J. I. Seeman e S. G. Davies, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 6522-6531.
- 45 - S. G. Davies, I. M. Dordor-Hedgecock, K. H. Sutton e M. Whittaker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5711-5719.
- 46 - S. G. Davies e J. I. Seeman, *Tetrahedron Lett.*, 1984, **25**, 1845-1848.
- 47 - S. G. Davies, *Pure & Appl. Chem.*, 1988, **60**, 13-20.
- 48 - B. N. Storhoff e H. C. Lewis, Jr., *Coord. Chem. Rev.*, 1977, **23**, 1-29.
- 49 - P. C. Ford, R. D. Foust, Jr. e R. E. Clarke, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 1933-1935.
- 50 - H. C. Clark e L. E. Manzer, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 2699-2704.

- 51 - M. F. Farona e N. J. Bremer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 3735-3737.
- 52 - R. Birk, H. Berke, H.-U. Hund, G. Huttner, L. Zsolnai, L. Dahlenburg, U. Behrens e T. Sielisch, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **372**, 397-410.
- 53 - G. Rouschias e G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, 1967, 993-1000.
- 54 - K. Krogmann e R. Mattes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1966, **5**, 1046.
- 55 - R. A. Walton, *Quarterly Rev. (London)*, 1965, **19**, 126-143.
- 56 - K. F. Purcell e R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 719-724.
- 57 - N. Zhu e H. Vahrenkamp, *Chem. Ber. / Recueil*, 1997, **130**, 1241-1252.
- 58 - A. Geiß e H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, 1787-1792.
- 59 - A. R. Katritzky e R. D. Topsom, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1970, **9**, 87-100.
- 60 - H. W. Thompson e G. Steel, *Trans. Faraday Soc.*, 1956, **52**, 1451-1457.
- 61 - M. R. Mander e H. W. Thompson, *Trans. Faraday Soc.*, 1957, **53**, 1403-1405.
- 62 - T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 794-797.
- 63 - M. Herberhold e H. Brabetz, *Chem. Ber.*, 1970, **103**, 3909-3917.
- 64 - M. H. Garcia, M. P. Robalo, A. R. Dias, M. F. M. Piedade, A. Galvão, W. Wenseleers e E. Goovaerts, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **619**, 252-264.
- 65 - A. R. Dias, M. H. Garcia, M. P. Robalo, M. L. H. Green, K. K. Lai, A. J. Pulham, S. M. Klueber e G. Balavoine, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **453**, 241-247.
- 66 - A. R. Dias, M. H. Garcia, P. J. Mendes, M. P. Robalo e J. C. Rodrigues, *Trends in Organometallic Chemistry*, 1994, **1**, 335-343.
- 67 - A. R. Dias, M. H. Garcia, J. C. Rodrigues, M. L. H. Green e S. M. Kuebler, *J. Organomet. Chem.*, 1994, **475**, 241-245.
- 68 - A. R. Dias, M. H. Garcia, J. C. Rodrigues, J. C. Petersen, T. Bjørnholm e T. Geisler, *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**, 1861-1865.
- 69 - W. Wenseleers, A. W. Gerbrandij, E. Goovaerts, M. H. Garcia, M. P. Robalo, P. J. Mendes, J. C. Rodrigues e A. R. Dias, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 925-930.
- 70 - H. Schumann, L. Eguren e J. W. Ziller, *J. Organomet. Chem.*, 1991, **408**, 361-380.
- 71 - T. Katayama, K. Onitsuka e S. Takahashi, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **610**, 31-37.
- 72 - D. L. Reger, S. A. Klaeren, J. E. Babin e R. D. Adams, *Organometallics*, 1988, **7**, 181-189.
- 73 - D. L. Reger, S. A. Klaeren e L. Lebiada, *Organometallics*, 1988, **7**, 189-193.
- 74 - D. L. Reger, E. Mintz e L. Lebiada, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **106**, 1940-1949.
- 75 - M. L. H. Green e L.-L. Wong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 1442-1443.
- 76 - M. L. H. Green e L.-L. Wong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, 411-416.
- 77 - M. L. H. Green e R. N. Whiteley, *J. Chem. Soc. (A)*, 1971, 1943-1946.
- 78 - J. P. Bibler e A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 889-892.
- 79 - S. G. Davies, M. R. Metzler, W. C. Watkins, R. G. Compton, J. Booth e J. C. Eklund, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1993, 1603-1609.
- 80 - R. T. Aplin, J. Booth, R. G. Compton, S. G. Davies, S. Jones, J. P. McNally, M. R. Metzler e W. C. Watkins, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1999, 913-922.
- 81 - A. G. M. Barrett, N. E. Carpenter e M. Sabat, *J. Organomet. Chem.*, 1988, **352**, C8-C12.



- 82 - M. Green e D. J. Westlake, *J. Chem. Soc. (A)*, 1971, 367-371.
- 83 - J. W. Faller e B. V. Johnson, *J. Organomet. Chem.*, 1975, **88**, 101-113.
- 84 - P. M. Treichel, R. L. Shubkin, K. W. Barnett e D. Reichard, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 1177-1181.
- 85 - A. P. S. Teixeira, resultados não descritos nesta tese.
- 86 - J. W. Box e G. M. Gray, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 2774-2778.
- 87 - L. J. Todd e J. R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 1974, **77**, 1-25.
- 88 - K. H. Whitmire e T. R. Lee, *J. Organomet. Chem.*, 1985, **282**, 95-106.
- 89 - G. M. Bodner, *Inorg. Chem.*, 1975, **14**, 2694-2699.
- 90 - G. M. Bodner, M. P. May e L. E. McKinney, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 1951-1958.
- 91 - G. E. Maciel e J. Natterstad, *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 2427-2435.
- 92 - R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen e G. T. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3146-3156.
- 93 - R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen e G. T. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 709-724.
- 94 - R. P. Stewart e P. M. Treichel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2710-2718.
- 95 - H. C. Clark e J. E. H. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 1741-1748.
- 96 - A. D. Hunter e A. B. Szigety, *Organometallics*, 1989, **8**, 2670-2679.
- 97 - E. Breitmaier e W. Voelter, "Carbon-13 NMR Spectroscopy", 3ª edição, VCH, Weinheim, 1990.
- 98 - <http://www.aist.go.jp/RIODB/sdbs>, SDBS nº 7926.
- 99 - D. G. Gorenstein, "Phosphorous-31 NMR – Principles and Applications", D. G. Gorenstein (Editor), Capítulos 1 e 2, Academic Press, Orlando, 1984, pp. 1-53.
- 100 - Md. M. Rahman, H. Y. Liu, A. Prock e W. P. Giering, *Organometallics*, 1987, **6**, 650-658.
- 101 - H.-Y. Liu, K. Eriks, A. Prock e W. P. Giering, *Organometallics*, 1990, **9**, 1758-1766.
- 102 - T. Bartik, T. Himmler, H.G. Schulte e K. Seevogel, *J. Organomet. Chem.*, 1984, **272**, 29-41.
- 103 - J. E. King e S. J. Simpson, *J. Organomet. Chem.*, 1992, **424**, 57-63.
- 104 - R. Mathieu, M. Lenzi e R. Poilblanc, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 2030-2034.
- 105 - J. P. LaFemina, C. B. Burke e A. Paton, *J. Chem. Phys.*, 1987, **87**, 2151-2157.
- 106 - J. August, T. F. Palmer, J. P. Simons, C. Jouvét e W. Rettig, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **145**, 273-279.
- 107 - R. Sen, D. Majumdar, S. P. Bhattacharyya e S. N. Bhattacharyya, *Chem. Phys. Lett.*, **181**, 288-292.
- 108 - M. S. Paley e J. M. Harris, *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 568-574.
- 109 - M. S. Paley, J. M. Harris, H. Looser, J. C. Baumert, G. C. Bjorklund, D. Jundt e R. J. Twieg, *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 3774-3778.
- 110 - G. L. Findley, T. P. Carsey e S. P. McGlynn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 4511-4517.
- 111 - A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori e R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, 1999, **32**, 115-119.
- 112 - G. M. Sheldrick, "SHELXL-97, a program for refining crystal structures", University of Göttingen, Germany, 1997.
- 113 - L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 1999, **32**, 837-838.

- 114** - I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson e R. Taylor, *Acta Cryst.*, 2002, **B52**, 389-397.
- 115** - P. McArdle, *J. Appl. Cryst.*, 1995, **28**, 65.
- 116** - V. S. Fadel, K. Weidenhammer e M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1979, **453**, 98-106.
- 117** - A. Heine, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, W. Kühnle e K. Zachariasse, *Acta Cryst.*, 1994, **B50**, 363-373.
- 118** - S. Merlino e F. Sartori, *Acta Cryst.*, 1982, **B38**, 1476-1480.
- 119** - I. Bernal, H. Brunner e M. Muschiol, *Inorg. Chim. Acta*, 1988, **142**, 235-242.
- 120** - Figura obtida no programa CS Chem3D Std versão 5.0, da CambridgeSoft, a partir dos dados originais da Difracção do Raios X.



## *Capítulo 4*

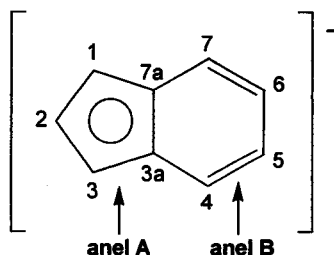
---

# *Compostos de $\eta^5$ -indenilo de ferro(II)*



## 4.1 - Introdução

O indenilo ( $C_9H_7^-$ ) (**Figura 4.1**) é um ligando aniónico aromático<sup>1</sup> com seis electrões em cada um dos dois anéis aromáticos, os quais têm cinco e seis átomos de carbono. É um ligando isoelectrónico do anel ciclopentadienilo mas, comparativamente com este, tem sido relativamente pouco estudado.



**Figura 4.1** - Ligando indenilo, numeração dos seus átomos e denominação dos seus anéis como A e B.

Este ligando apresenta vários modos de coordenação e diferentes hapticidades, tendo sido descritas hapticidades desde  $\eta^1$  a  $\eta^6$ , por coordenação de um metal a um anel ou de vários metais aos dois anéis do indenilo.<sup>2</sup> e ref. aí citadas A hapticidade encontrada na maioria dos compostos é  $\eta^5$ , mas existem diversos exemplos de compostos com outras hapticidades entre as quais as  $\eta^3$  e  $\eta^1$  são as mais comuns.<sup>2</sup>

Enquanto na coordenação  $\eta^5$  os anéis apresentam-se coplanares, as coordenações  $\eta^3$  (ou  $\eta^1$ ) apresentam distorções entre os planos dos dois anéis devido ao *escorregamento* do anel de cinco membros, com aromatização completa do anel de seis membros (benzénico) e formação de um sistema alil-areno.<sup>3</sup> Não são totalmente claros quais os factores que intervêm neste processo de *escorregamento* do anel, mas o carácter  $\sigma$ -doador dos coligandos parece estabilizar a hapticidade  $\eta^3$  por doação de densidade ao metal, enquanto coligandos  $\pi$ -aceitadores removem densidade electrónica e favorecem uma hapticidade  $\eta^5$ .<sup>3,4,5</sup>

Os complexos de metais de transição com este ligando têm sido comparados com os seus análogos de ciclopentadienilo, quer em termos de cinética das reacções de substituição dos ligandos quer em termos de mecanismo das reacções.<sup>2,3,6</sup> Os complexos com o ligando indenilo apresentam uma maior reactividade que os análogos com o ciclopentadienilo, quer em catálise quer em reacções estequiométricas (por exemplo, reacções de substituição, reacções de inserção, etc.).<sup>2,6</sup> e ref. citadas em ambas as ref. Por exemplo, a substituição do ligando CO no complexo  $[Rh(\eta^5\text{-Ind})(CO)_2]$  ocorre a uma velocidade  $10^8$

vezes superior ao complexo análogo de ciclopentadienilo.<sup>7,8</sup> Este aumento foi denominado por *efeito do ligando indenilo* (*indenyl ligand effect*).<sup>8</sup> Estudos cinéticos em derivados de Mo mostraram que este aumento é devido a um mecanismo associativo,<sup>9</sup> por escorregamento de anel de  $\eta^5$  a  $\eta^3$ ,<sup>2,6,10</sup> e ref. neles citadas que, embora também observado no anel do ciclopentadienilo, assume neste ligando uma maior importância pois nos intermediários  $\eta^3$  ocorre a estabilização do intermediário alil-areno por aromatização do anel benzénico. Esta diferente velocidade reaccional também pode ocorrer por mecanismo dissociativo,<sup>11,12</sup> mas com menor diferença de velocidade que pelo mecanismo associativo, com a aceleração da reacção a ocorrer devido à perda de planaridade do ligando indenilo com a dobragem do anel de seis membros para o metal, com a interacção do anel benzénico (anel B) com o metal a estabilizar os intermediários formados.<sup>6,10</sup>

Para avaliar a hapticidade do anel do indenilo utilizam-se dados obtidos por difracção de raios X e ressonância magnética nuclear de protão e de carbono-13.<sup>2,6</sup> e ref. aí citadas (Este assunto será abordado mais à frente quando forem discutidos estes dados para os compostos que aqui se apresentam).

O indenilo é descrito em vários trabalhos como melhor doador que o ciclopentadienilo (ver, por exemplo, as referências<sup>13,14,15,16,17</sup>). A verificar-se esta propriedade nos compostos a sintetizar, o ligando indenilo poderá modificar a riqueza electrónica do centro metálico e das eventuais propriedades de NLO dos compostos.

Apesar da sua maior reactividade e de ser considerado melhor doador que o ciclopentadienilo o indenilo tem sido muito menos estudado que os complexos análogos deste ligando, especialmente em complexos de metais de transição do grupo 8. Também, o número de complexos sintetizados derivados do indenilo de ferro(II) tem sido reduzido, quando comparado com o de ciclopentadienilo de ferro(II), mas têm sido descritos alguns complexos de indenilo de ferro(II) com fosfitos, fosfinas (mono- e bidentadas) e com um ou dois grupos carbonilo como ligandos, geralmente com hapticidades  $\eta^5$  (ver, a título meramente exemplificativo, as referências<sup>2,18,19,20,21,22</sup>).

## 4.2 - Síntese dos compostos $\eta^5$ -indenilo de ferro(II)

### 4.2.1 - Síntese dos reagentes $[\text{FeInd}(\text{L})(\text{L}')\text{I}]$

A síntese dos materiais de partida dos compostos  $\eta^5$ -indenilo de ferro(II) foi efectuada por procedimentos similares aos utilizados para os correspondentes derivados do ciclopentadienilo. No entanto, no caso dos derivados do indenilo, houve necessidade de proceder à síntese do dímero  $[\text{FeInd}(\text{CO})_2]_2$ <sup>(1)</sup> (**62**) (**Esquema 4.1**) por este não se encontrar disponível comercialmente. Nesta síntese, utilizou-se inicialmente o procedimento de T. C. Forschner e A. R. Cutler<sup>23</sup> e de H. H. Hammud e G. M. Moran<sup>24</sup> mas, face aos baixos rendimentos, posteriormente usou-se o método descrito por S. G. Davies *et al.*<sup>25</sup> sem haver, no entanto, qualquer melhoria do rendimento.

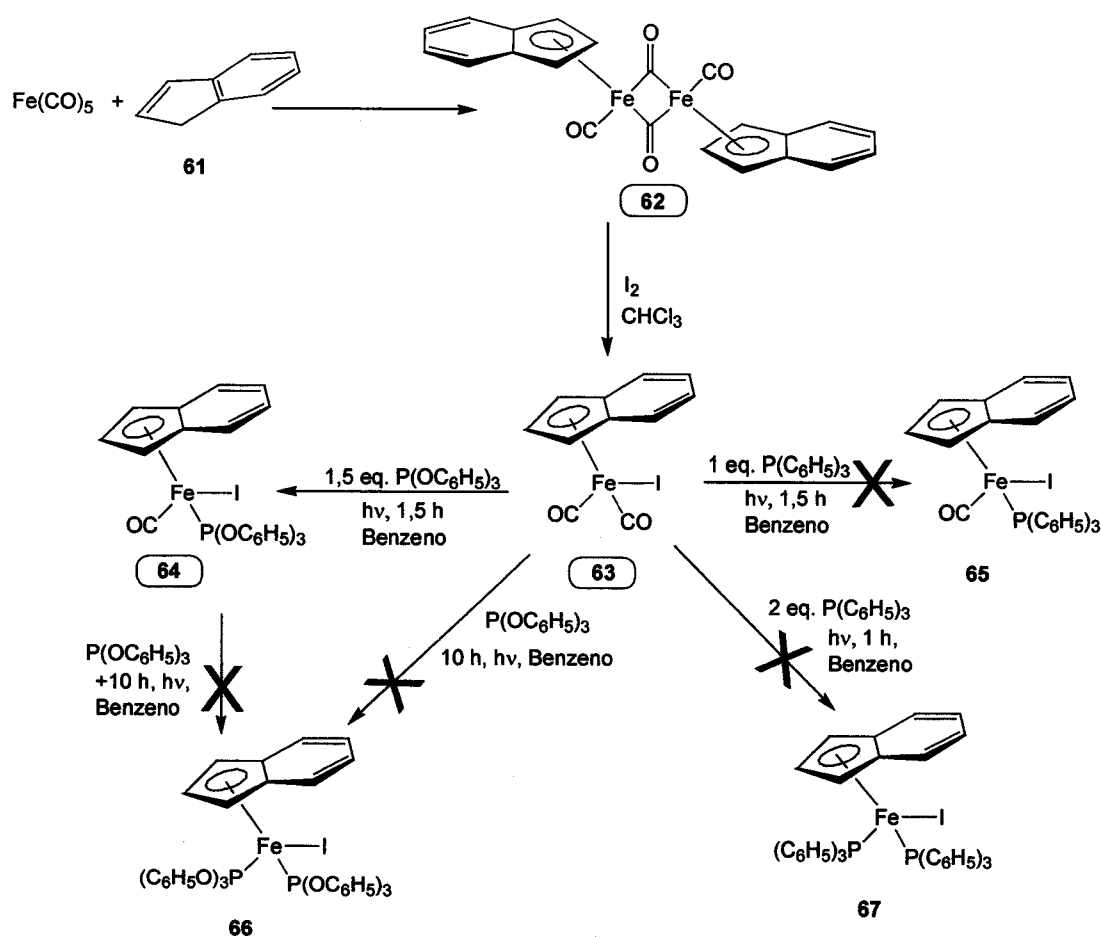
A partir do composto  $[\text{FeInd}(\text{CO})_2]_2$  (**62**) sintetizou-se o composto  $[\text{FeInd}(\text{CO})_2\text{I}]$  (**63**) por adição de  $\text{I}_2$  a uma solução clorofórmica (**Esquema 4.1**).<sup>11</sup> Esta reacção foi controlada por IV por observação do desaparecimento da banda do grupo carbonilo em ponte (a  $\approx 1770 \text{ cm}^{-1}$ ).

Tal como para o derivado análogo do ciclopentadienilo, por irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de uma solução do composto  $[\text{FeInd}(\text{CO})_2\text{I}]$  (**63**), em benzeno, durante 1,5 h, na presença de trifenilfosfito, obteve-se o composto  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]\text{I}\}$  (**64**)<sup>26</sup> (**Esquema 4.1**), processo diferente do anteriormente descrito por N. J. Coville e colaboradores<sup>27</sup> que sintetizaram este composto por reacção dos mesmos reagentes mas em hexano e ao refluxo. Esta reacção foi também controlada por IV pela observação do desaparecimento de uma das duas bandas do grupo carbonilo do composto  $[\text{FeInd}(\text{CO})_2\text{I}]$  (**63**) e deslocação para menores frequências da banda originada pelo CO que permanece coordenado.

Não foi possível sintetizar por irradiação o composto  $\{\text{FeInd}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\text{I}\}$  (**66**) (**Esquema 4.1**) tal como acontecera para o caso do derivado análogo de ciclopentadienilo. Também foram tentadas, sem sucesso, as sínteses dos compostos  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{I}\}$  (**65**) e  $\{\text{FeInd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{I}\}$  (**67**), por irradiação do composto  $[\text{FeInd}(\text{CO})_2\text{I}]$  (**63**) na presença de trifenilfosfina, em benzeno, mas em vez da substituição dos grupos carbonilo do composto  $[\text{FeInd}(\text{CO})_2\text{I}]$  (**63**) observa-se a sua degradação (**Esquema 4.1**).

(1) - Utilizar-se-á nas fórmulas a designação Ind para indicar o ligando ( $\eta^5$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>).



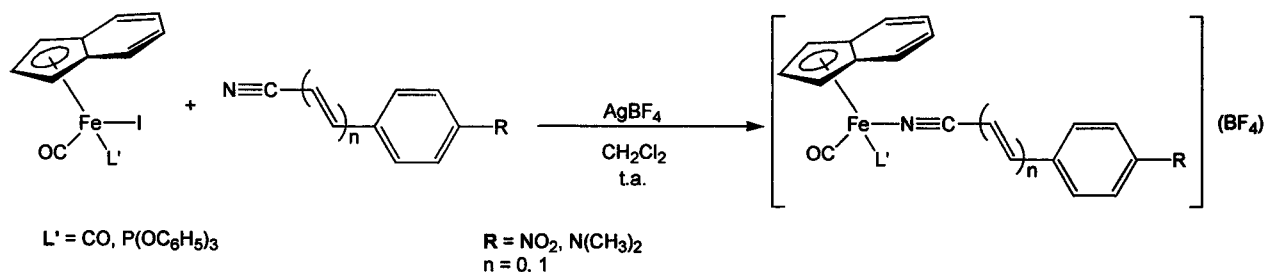


**Esquema 4.1** - Síntese dos materiais de partida dos compostos de indenilo de ferro(II).

A substituição do CO por ligandos com carácter doador aumenta a densidade electrónica no metal e promove a retrodoação do metal para o carbonilo tornando a ligação metal-CO mais forte, o que deve aumentar a dificuldade de substituir o segundo ligando CO presente.<sup>28,29,30</sup> Também, para além do tamanho do ângulo cónico<sup>31,32</sup> (ver Capítulo 3), as dimensões do indenilo, maiores que as do anel ciclopentadienilo, podem criar constrangimentos estereoquímicos que impossibilitem a síntese de derivados com dois ligandos trifenilfosfito ou com um ligando trifenilfosfina.

#### 4.2.2 - Síntese dos compostos $[\text{FeInd}(\text{CO})(\text{L})(4\text{-NCR})][\text{BF}_4]$

Os compostos derivados do indenilo de ferro(II) foram sintetizados por adição de um ligeiro excesso de nitrilo livre a uma solução do composto de partida, em diclorometano, à temperatura ambiente, na presença de  $\text{AgBF}_4$  (**Esquema 4.2**).



**Esquema 4.2** - Esquema geral das sínteses dos compostos derivados do indenilo de ferro(II).

Os nitrilos utilizados foram idênticos aos utilizados nos derivados com o ciclopentadienilo: derivados do benzonitrilo com um grupo nitro (aceitador forte) ou um grupo dimetilamino (doador forte) em posição *para* relativamente à função nitrilo. Também se utilizaram cinamonitrilos, compostos que entre a função nitrilo e o anel aromático têm uma dupla ligação, sempre com isomeria *trans* ou *E*, os quais também apresentam as mesmas funções nitro e dimetilamino na posição *para* do anel aromático do nitrilo.

Os compostos finais foram obtidos com diferentes rendimentos, de fracos a bons, com o composto  $[\text{FeInd}(\text{CO})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)][\text{BF}_4]$  (**68**) a ter apenas um rendimento de 21%, o mais baixo rendimento obtido para todos os derivados  $\eta^5$  de ferro(II) sintetizados, provavelmente devido à necessidade de se proceder a sucessivas recrystalizações antes de se obter o composto puro. Os compostos  $\{\text{FeInd}(\text{CO})_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{BF}_4]$  (**69**) e  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{BF}_4]$  (**71**) (ambos com o ligando dimetilamino) foram os que tiveram maiores rendimentos, com 70% e 75%, respectivamente.

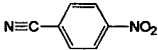
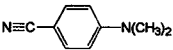
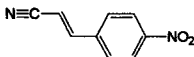
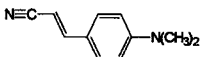
Os compostos derivados do indenilo apresentam uma coloração vermelha com excepção do composto  $[\text{FeInd}(\text{CO})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_5\text{NO}_2)][\text{BF}_4]$  (**68**) que apresenta uma coloração laranja.

Os compostos são estáveis ao ar e humidade no estado sólido e bastante estáveis em solução. Estes compostos são solúveis em solventes orgânicos polares, como por exemplo, diclorometano e clorofórmio, acetona, acetonitrilo e não solúveis em solventes orgânicos apolares ou pouco polares como, por exemplo, hidrocarbonetos (hexano, éter de petróleo 40-60 °C ou 60-80 °C, etc.), tetracloreto de carbono ou ainda éter etílico.

Os derivados do indenilo de ferro(II) sintetizados estão indicados na **Tabela 4.1**. Estes compostos foram identificados e caracterizados pelos métodos usuais, com recurso

às espectroscopias de infravermelho, ultravioleta-visível e ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}$ , e por análise elementar, determinação do ponto de fusão e, alguns dos compostos, por difracção de raios X.

**Tabela 4.1** - Compostos  $\eta^5$ -indenilo de ferro(II) sintetizados.

| [FeInd(CO)(L)(4-NCR)][BF <sub>4</sub> ] |                                                 | NCR                                                                               |                                                                                   |                                                                                    |                                                                                     |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| L'                                      |                                                 |  |  |  |  |
| CO                                      | CO                                              | 68 ✓                                                                              | 69 ✓                                                                              |                                                                                    |                                                                                     |
|                                         | P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> | 70 ✓                                                                              | 71 ✓                                                                              | 72 ✓                                                                               | 73 ✓                                                                                |

### 4.3 - Caracterização dos compostos derivados de $\eta^5$ -indenilo de ferro(II)

#### 4.3.1 - Por Espectroscopia de Infravermelho

Os compostos sintetizados de fórmula geral [FeInd(CO)(L)(4-NCR)][BF<sub>4</sub>] (L=CO, P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; R=(E)-4-(CH=CH)<sub>n</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> ou (E)-4-(CH=CH)<sub>n</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; n=0 ou 1) apresentam espectros de infravermelho com várias bandas atribuíveis ao anião presente e aos diversos grupos dos ligandos coordenados ao átomo de ferro.<sup>33,34</sup> Os espectros dos compostos derivados do indenilo foram obtidos a partir de amostras no estado sólido, em pastilhas de KBr.

Os espectros de IV destes compostos são similares aos derivados análogos de ciclopentadienilo de ferro(II). Tal como nesses derivados do ciclopentadienilo, algumas das bandas apresentam sempre valores muito semelhantes, não se alterando a sua frequência de acordo com os outros ligandos presentes enquanto outras mostram-se sensíveis à presença de diferentes ligandos coordenados ao metal.

As bandas da vibração de alongação da ligação (=)C-H quer do indenilo quer dos anéis aromáticos do nitrilo ou do fosfito coordenados são duas pequenas bandas fracas entre  $\approx 3122$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$ , com as bandas dos compostos com o grupo nitro na posição *para* do nitrilo a apresentarem maiores frequências. A banda correspondente à vibração de

elongação da ligação C-H dos grupos metilo, nos compostos cujo nitrilo tem o grupo dimetilamino na posição *para*, pode ser observada como uma banda fraca a  $\approx 2924\text{ cm}^{-1}$ .

As bandas correspondentes à vibração de elongação da ligação C=C do indenilo ou dos anéis aromáticos dos diversos ligandos já apresentam uma variação de acordo com os diferentes ligandos presentes e com as características aceitadoras ou doadoras do grupo na posição *para* do nitrilo coordenado. De um modo geral, são observadas duas ou mais bandas entre  $1611\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$ . Os compostos com o grupo trifenilfosfito apresentam ainda uma outra banda forte a cerca de  $1485\text{ cm}^{-1}$ .

Os espectros de IV apresentam as bandas atribuíveis à presença do grupo fosfito observando-se a presença de bandas muito largas e intensas em duas zonas do espectro, geralmente com mais do que um máximo de absorção. Uma das bandas é das mais intensas do espectro e apresenta até três máximos de absorção a aproximadamente  $1212$ ,  $1185$  e  $1160\text{ cm}^{-1}$ , atribuíveis à vibração de elongação da ligação C-O(P). A outra banda é atribuível à vibração de elongação da ligação P-O(C) e apresenta um ou dois máximos de absorção entre  $929$  e  $898\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas não parecem ser sensíveis à presença dos nitrilos coordenados ao metal.

O anião usado,  $(\text{BF}_4)^-$ , apresenta uma banda de absorção muito intensa e larga a cerca de  $1060\text{ cm}^{-1}$ .

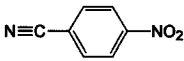
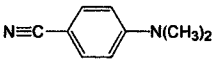
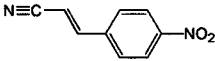
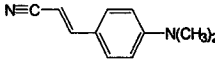
Como uma das bandas que apresentam maior sensibilidade aos grupos coordenados ao átomo de ferro(II) é a banda correspondente à vibração de elongação do grupo CO, estas bandas podem ser utilizadas como indicadores das propriedades electrónicas do metal e das características aceitadoras/doadores dos ligandos coordenados (ver, por exemplo, as referências<sup>35,36,37,38,39,40</sup>), bem como das conformações adoptadas pelos diferentes isómeros conformacionais em que os compostos se apresentam, podendo observar-se um número de bandas diferente consoante as conformações adoptadas.<sup>37,41,42,43,44</sup>

Na Tabela 4.2 são apresentados os valores das bandas de elongação do grupo CO para os compostos de fórmula geral  $[\text{FeInd}(\text{CO})(\text{L})(4\text{-NCR})][\text{BF}_4]$  e dos respectivos compostos de partida.

As bandas de elongação do grupo CO são fortes, geralmente as mais intensas do espectro, e com uma forma aguda. Tal como nos derivados do ciclopentadienilo, todas as bandas de elongação da ligação C-O dos compostos com os nitrilos coordenados são observadas a maior frequência que nos compostos de partida e a menor frequência que no CO livre.<sup>45</sup> Estes desvios mostram uma menor retrodoação do metal para o carbonilo devido a uma diminuição da riqueza electrónica do centro metálico após coordenação ao grupo nitrilo, por substituição do grupo iodeto, melhor doador  $\sigma$ .<sup>3</sup> Também, as bandas da

vibração de alongação do carbonilo nos derivados com os dois grupo carbonilo são observadas a maiores frequências do que quando está coordenado o trifenilfosfito, o que está de acordo com o carácter  $\pi$ -aceitador forte do CO e doador  $\sigma$ /aceitador  $\pi$  fraco do ligando trifenilfosfito e com o aumento da retrodoação  $\pi$  do metal para o carbonilo devido à substituição do grupo carbonilo pelo ligando trifenilfosfito.

**Tabela 4.2** - Frequência das bandas de alongação dos grupos carbonilo nos compostos de fórmula geral  $[\text{FeInd}(\text{CO})(\text{L})(4\text{-NCR})][\text{BF}_4]$  e do respectivo composto de partida.

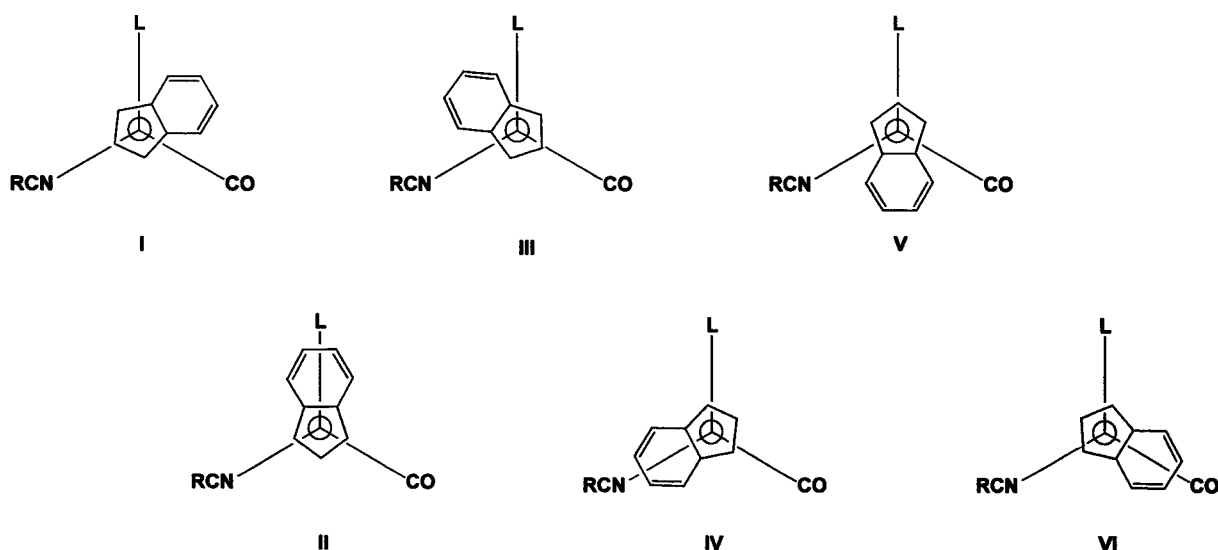
|                                                 |                            | $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$                                                   |                                                                                   |                                                                                    |                                                                                     |      |
|-------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------|
| L                                               | Reagente<br>[FeInd(CO)(L)] |  |  |  |  |      |
|                                                 |                            |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                    |                                                                                     |      |
| CO                                              | 2038                       | 2068                                                                              | 2067                                                                              |                                                                                    |                                                                                     |      |
|                                                 | 1997 <sup>a)</sup>         | 2009                                                                              | 2031                                                                              |                                                                                    |                                                                                     |      |
|                                                 |                            |                                                                                   | 1988 <sup>b)</sup>                                                                |                                                                                    |                                                                                     |      |
| P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> | 1970 <sup>a)</sup>         | 1998                                                                              | 1993                                                                              | 2008                                                                               |                                                                                     | 1998 |

a) Referência<sup>11</sup>; espectros obtidos em octano. b) Banda de intensidade média.

Os compostos derivados do indenilo, com excepção do composto  $\{\text{FeInd}(\text{CO})_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$  (**69**), apresentam a banda de vibração de alongação da ligação CO a menores frequências que os correspondentes derivados do ciclopentadienilo, indicativo de uma maior riqueza electrónica no centro metálico dos derivados do indenilo. Esta maior riqueza do centro metálico pode ser devida à maior doação do anel do indenilo, concordante com a maior capacidade doadora deste ligando.<sup>13,14,15,16,17</sup>

No caso dos derivados com dois grupos carbonilo, observam-se duas bandas relativas à banda  $\nu(\text{CO})$  para o derivado nitro e três bandas para o derivado dimetilamino, com a banda de alongação assimétrica a ser desviada para maiores frequências e a observar-se a presença de uma terceira banda a 1988  $\text{cm}^{-1}$ .

Tal como discutido para os derivados do ciclopentadienilo, também neste caso, a terceira banda pode ser devida à existência de conformações. Para além do posicionamento do anel aromático do nitrilo relativamente aos diferentes ligandos, também a posição do indenilo relativa a estes pode originar diferentes isómeros conformacionais (ver **Figura 4.2**), para além da diferença de influência *trans* que o indenilo pode exercer sobre os diferentes ligandos.<sup>37,41,42</sup>



**Figura 4.2** - Conformações em estrela e eclipsadas do anel do indenilo relativamente aos outros substituintes.

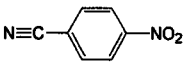
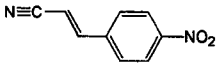
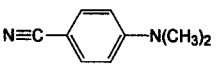
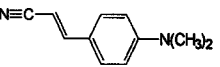
Apesar dos compostos com os cinamonitrilos ( $L=P(OC_6H_5)_3$ ) poderem apresentar as conformações da **Figura 4.2**, com as restrições estereoquímicas devidas ao posicionamento da dupla ligação e do anel de indenilo (veja-se, no capítulo anterior, a **Figura 3.2** relativa às conformações em estrela e eclipsadas da dupla ligação dos cinamonitrilos e do anel ciclopentadienilo), nos espectros dos compostos com estes nitrilos apenas se observa uma banda de vibração de elongação do CO. Entre eles, o composto  $\{FeInd(CO)[P(OC_6H_5)_3][(E)-4-NCCH=CHC_6H_4N(CH_3)_2]\}[BF_4]$  (**73**) é aquele que apresenta a banda de vibração do CO a maiores frequências, consistente com o carácter electrodoador do grupo dimetilamino.

As frequências das bandas observadas para o ligação C-O são similares às descritas para compostos semelhantes (ver, por exemplo, as referências<sup>22,24,23,25,27,46,47,48,49,50</sup>).

Tal como a banda da vibração de elongação do CO, a banda de vibração de elongação da ligação  $N\equiv C$  apresenta elevada sensibilidade à presença dos ligandos coordenados ao centro metálico. A frequência desta banda depende não só da riqueza electrónica do centro metálico mas também do modo como o nitrilo se encontra coordenado ao centro metálico (ver o capítulo anterior e as referências<sup>45,51,52,53</sup>). Da observação da frequência desta banda nos derivados do indenilo, pode afirmar-se que os compostos sintetizados possuem o ligando nitrilo coordenado ao metal pelo par de electrões não ligantes do nitrilo.

Na **Tabela 4.3** são apresentados os números de onda das bandas de vibração de alongação da ligação N≡C dos compostos  $[\text{FeInd}(\text{CO})(\text{L})(4\text{-NCR})]^+$ , obtidos em pastilhas de KBr.<sup>54,55</sup>

**Tabela 4.3** - Frequência das bandas de vibração de alongação da ligação N≡C para os compostos  $[\text{FeInd}(\text{L})(\text{L}')(4\text{-NCR})]^+$ .

| $[\text{FeInd}(\text{CO})(\text{L}')(\text{L})(4\text{-NCR})]^+$ |                                     | $\nu(\text{N}\equiv\text{CR})$                                                    |                                             |                                                                                   |                                             |                                                                                    |                                             |                                                                                     |                                             |
|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| L                                                                | L'                                  |  |                                             |  |                                             |  |                                             |  |                                             |
|                                                                  |                                     | $\nu/\text{cm}^{-1}$<br>(intensidade)                                             | $\Delta\nu^{\text{a)}}$<br>$\text{cm}^{-1}$ | $\nu/\text{cm}^{-1}$<br>(intensidade)                                             | $\Delta\nu^{\text{a)}}$<br>$\text{cm}^{-1}$ | $\nu/\text{cm}^{-1}$<br>(intensidade)                                              | $\Delta\nu^{\text{a)}}$<br>$\text{cm}^{-1}$ | $\nu/\text{cm}^{-1}$<br>(intensidade)                                               | $\Delta\nu^{\text{a)}}$<br>$\text{cm}^{-1}$ |
| (Nitrilo livre)                                                  |                                     | 2233 (M)                                                                          |                                             | 2217 (F)                                                                          |                                             | 2211 (F)                                                                           |                                             | 2206 (M)                                                                            |                                             |
| CO                                                               | CO                                  | 2274 (f)                                                                          | +41                                         |                                                                                   |                                             | 2252 (M)                                                                           | +41                                         |                                                                                     |                                             |
|                                                                  | $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ | 2254 (f)                                                                          | +21                                         | 2243 (mf)                                                                         | +26                                         | 2239 (M)                                                                           | +28                                         | 2232 (M)                                                                            | +26                                         |

a)  $\Delta\nu = \nu_{\text{coordenado}} - \nu_{\text{livre}}$ . Intensidade das bandas: F - forte; M - média, f - fraca; mf - muito fraca.

Os resultados apresentados nesta tabela mostram que todos os compostos apresentam desvios da banda de vibração de alongação da ligação N≡C para maiores frequências, consistente com uma coordenação metal-nitrilo do tipo  $\sigma$ , sem apreciável contribuição da retrodoação  $\pi$  do metal para o ligando.

Tal como no caso dos derivados do ciclopentadienilo de ferro(II), nos derivados do indenilo as frequências da banda de vibração da ligação N≡C dependem dos outros ligandos coordenados ao átomo de ferro(II), com os derivados com dois grupos carbonilo a apresentarem maiores desvios que os que têm os compostos com o ligando trifenilfosfito, consistente com o carácter mais aceitador do ligando carbonilo.

A amplitude da variação da frequência de vibração desta banda parece ser menos sensível à presença do grupo em posição *para* do anel aromático do nitrilo.

As duas bandas de vibração de alongação simétrica e assimétrica da ligação N-O do grupo  $\text{NO}_2$  são observadas nos espectros de IV dos derivados do indenilo entre 1528 e 1520  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{assim}}$ ) e entre 1352 e 1342  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{sim}}$ ). Estas bandas apresentam muito pequenas ou nulas variações de frequência relativamente às bandas correspondentes nos respectivos ligandos livres.

Os dados de IV apresentados mostram que, tal como no caso dos derivados do ciclopentadienilo, o centro metálico encontra-se electronicamente deficiente, actuando

como um sistema aceitador, carácter aceitador que é mais acentuado quando o metal tem coordenado dois grupos carbonilo. Estes dados mostram ainda que a substituição do anel Cp pelo Ind não altera substancialmente as características electrónicas do centro metálico no caso dos derivados com dois grupos carbonilo, embora a substituição de um grupo CO pelo trifenilfosfito torne o centro metálico dos derivados do indenilo electronicamente menos aceitador, com as frequências das bandas dos grupos CO e NC a apresentarem menores desvios. Esta alteração deve ser devida à maior doação do anel do indenilo para o metal que não é suficientemente forte para compensar a capacidade aceitadora dos dois ligandos CO, embora seja já suficiente no caso da presença de apenas um grupo CO, conseguindo-se nesses compostos observar essa diferença de capacidade doadora dos anéis Cp e Ind.

Este carácter aceitador do fragmento metálico  $[\text{FeInd}(\text{CO})(\text{L})]^+$  é o inverso do observado quando se encontra coordenada a DPPE (difosfina electrodoadora), a qual faz alterar a capacidade electrónica do centro metálico tornando-o electronicamente rico,<sup>56</sup> com carácter doador, podendo deste modo modificar-se também, e com variações progressivas, as características electrónicas do centro metálico em derivados de indenilo de ferro(II).

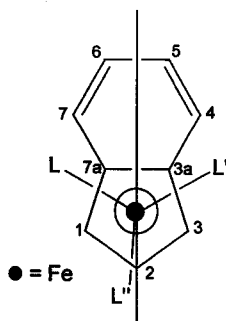
#### **4.3.2 - Por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Protão ( $^1\text{H}$ RMN)**

Os espectros de  $^1\text{H}$  RMN dos derivados do indenilo de ferro(II) sintetizados apresentam os sinais dos desvios químicos dos prótons atribuíveis aos diferentes ligandos presentes nestes compostos. Estes desvios químicos encontram-se na mesma zona do espectro que os apresentados por outros compostos derivados do indenilo de ferro(II) descritos na literatura (ver, por exemplo, as referências<sup>13,22,24,23,25,27,48,57,58,59,60,61,62</sup>).

Nos compostos de fórmula geral  $\text{FeInd}(\text{L})(\text{L}')(\text{L}'')$ , dependendo da hapticidade, os espectros de  $^1\text{H}$  RMN do anéis do indenilo podem apresentar diferentes padrões. Nos compostos  $\eta^5$ , o indenilo possui um eixo de simetria, de acordo com um plano imaginário que passa pelo átomo de carbono Ind:C2 e que bissecta as ligações Ind:C3a-C7a e Ind:C5-C6 e que corta longitudinalmente os seus dois anéis (**Figura 4.3**) e, por isso, quando  $\text{L}=\text{L}'$  e há rotação livre na coordenação Fe-indenilo, os átomos de hidrogénio apresentam-se equivalentes dois a dois (com a excepção óbvia do Ind:H2) e os compostos apresentam um espectro de  $^1\text{H}$  RMN que compreende três sinais com integração para dois



protões cada e um sinal que integra para um protão. Quando  $L \neq L' \neq L''$ , o átomo de ferro(II) torna-se quiral e todos os protões podem tornar-se não equivalentes pelo que cada um poderá originar um sinal diferente no espectro de  $^1\text{H}$  RMN.



**Figura 4.3** - Plano imaginário que divide o anel de indenilo.

Os compostos aqui apresentados têm uma hapticidade  $\eta^5$  pelo que, para os protões do anel de indenilo, no espectro de  $^1\text{H}$  RMN observam-se três sinais correspondentes a dois protões cada e um sinal correspondente a um protão, quando  $L=L'=CO$ , e quando  $L=CO$ ,  $L'=P(OC_6H_5)_3$  e  $L''=NCR$  ( $NCR$  = nitrilo), observam-se até sete sinais com diferentes desvios químicos. Os valores dos desvios químicos dos protões dos anéis do indenilo dos compostos sintetizados estão indicados na **Tabela 4.4** (a numeração dos átomos de indenilo e a denominação A e B dos seus anéis está indicada na **Figura 4.1**).

**Tabela 4.4** - Desvios químicos dos protões do anel do indenilo nos compostos de fórmula geral  $[\text{FeInd}(\text{CO})(L')(4\text{-NCR})][\text{BF}_4]$ .

| $[\text{FeInd}(\text{CO})(L')(4\text{-NCR})][\text{BF}_4]$ |                |                                                     |    | $\delta\text{H (Ind)/ppm}$ |           |      |             |             |
|------------------------------------------------------------|----------------|-----------------------------------------------------|----|----------------------------|-----------|------|-------------|-------------|
| L                                                          | L'             | NCR                                                 | Nº | H1                         | H2        | H3   | H4, H7      | H5, H6      |
| CO                                                         | CO             | $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$                 | 68 | 6,14                       | 5,96      | 6,14 | 8,06-8,09   | 7,82-7,85   |
|                                                            |                | $\text{NCCHCHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$             | 69 | 6,07                       | 5,84      | 6,07 | 7,98-8,02   | 7,77-7,81   |
|                                                            | $P(OC_6H_5)_3$ | $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$                 | 70 | 4,35                       | 5,62      | 5,81 | 7,78 e 7,86 | 7,60 e 7,69 |
|                                                            |                | $\text{NCCHCHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$             | 71 | 4,21                       | 5,55-5,57 | 5,63 | 7,83        | 7,67 e 7,71 |
|                                                            |                | $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$     | 72 | 4,15                       | 5,49-5,53 | 5,59 | 7,83, a)    |             |
|                                                            |                | $\text{NCCHCHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 73 | 4,13                       | 5,50-5,52 | 5,53 | b)          |             |

a) O sinal de Ind:H4 encontra-se sob o multipeto do trifenilfosfito entre 7,33-7,62 ppm.

b) Sinais sob o multipeto do trifenilfosfito entre 7,33-7,62 ppm.

Os prótons do anel de cinco membros do indenilo (anel A) apresentam desvios químicos para campo mais alto relativamente aos prótons do anel B. Tal como acontece nos derivados de ciclopentadienilo e devido ao forte carácter aceitador  $\pi$  do CO e ao carácter doador  $\sigma$ /fraco aceitador  $\pi$  do trifenilfosfito, os desvios químicos dos prótons de ambos os anéis do indenilo dos derivados com dois grupos carbonilo ocorrem a campo mais baixo que os derivados com o ligando trifenilfosfito.

Nos derivados com dois grupos carbonilo, os prótons Ind:H1 e Ind:H3, Ind:H4 e Ind:H7, Ind:H5 e Ind:H6 são equivalentes e apresentam apenas um valor de desvio químico, com integração para dois prótons, com o desvio químico dos prótons Ind:H1,H3 a observar-se a campo mais baixo que o do próton Ind:H2, o mesmo acontecendo com os desvios químicos de Ind:H4,H7 que se observam a campo mais baixo que os dos prótons Ind:H5,H6.<sup>63</sup> Em todos estes derivados, os desvios químicos dos prótons do anel A são observados a campo mais baixo que os dos prótons dos compostos análogos de ciclopentadienilo, sugerindo que o indenilo, por doação de densidade electrónica para o centro metálico, diminui mais a sua densidade electrónica que o anel de ciclopentadienilo, provocando uma maior desblindagem dos seus prótons. Esta doação é sensível à presença do nitrilo e ao carácter aceitador/doador do grupo na posição *para*, diminuindo a desblindagem dos prótons do indenilo com a coordenação do nitrilo com o grupo doador dimetilamino relativamente ao composto em que o nitrilo possui o grupo nitro.

Quando se substitui um dos ligandos carbonilo por um ligando trifenilfosfito, o átomo de ferro(II) torna-se quiral e os prótons do anel do indenilo tornam-se não-equivalentes, não só no anel A, coordenado ao átomo de ferro(II), mas a assimetria do centro metálico estende a sua influência também ao anel B, tal como é observado normalmente nos compostos com um centro metálico quiral (ver, por exemplo, as referências<sup>13,27,57,59,60,61</sup>). Assim, nos compostos derivados do indenilo, os três prótons do anel de cinco membros possuem sempre um sinal diferente para cada próton e no caso dos prótons do anel benzénico, o composto  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (**70**) apresenta quatro sinais diferentes e o composto  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]\{(E)\text{-4-NCCCH=CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\}\}[\text{BF}_4]$  (**71**) apresenta apenas três sinais, com um deles a integrar para dois prótons. Nos derivados com nitrilos com o grupo dimetilamino, a sobreposição do multipeto dos prótons aromáticos do trifenilfosfito não permitem verificar qual o padrão de multiplicidade dos prótons do indenilo nestes compostos, com excepção para o próton Ind:H7 do composto com o 4-(*N,N*-dimetilamino)benzonitrilo, que se apresenta como um duplo dupeto por acoplamento com os prótons Ind:H6 e Ind:H5.

Tal como nos derivados do ciclopentadienilo, os desvios químicos de todos os prótons do indenilo dos compostos com o ligando trifenilfosfito apresentam-se blindados

face aos correspondentes derivados com dois ligandos carbonilo. No caso dos prótons Ind:H1,H3, que nestes compostos deixam de ser equivalentes, enquanto um se observa a campo mais baixo que o próton Ind:H2, o outro apresenta-se muito mais blindado que o próton Ind:H2 ( $\Delta\delta \geq 1,27$  ppm).

Nestes derivados, o desvio químico dos prótons Ind:H1-H3, tal como nos derivados com os dois ligandos carbonilo e nos derivados do ciclopentadienilo, sofre a influência do nitrilo coordenado, observando-se desvios para campo mais baixo, nos derivados com o nitrilo com o grupo nitro, superiores à dos derivados com o nitrilo com o grupo dimetilamino, podendo apresentar-se a seguinte ordenação:  $\delta H (NCC_6H_4NO_2) > \delta H ((E)-4-NCCH=CHC_6H_4NO_2) > \delta H (NCC_6H_4N(CH_3)_2) > \delta H ((E)-4-NCCH=CHC_6H_4N(CH_3)_2)$ .

Nos derivados de indenilo de ferro(II), os sinais dos prótons dos ligandos trifenilfosfito são observados entre 7,30-7,68 ppm, não mostrando alteração significativa consoante os nitrilos coordenados, nem têm valores diferentes dos observados para os correspondentes derivados do ciclopentadienilo.

Os prótons dos nitrilos coordenados apresentam os desvios químicos indicados na **Tabela 4.5**. Estes prótons apresentam pequenos desvios relativamente aos sinais dos prótons do nitrilo livre. Nos compostos com os dois grupos carbonilo, todos os prótons aparecem mais desblindados embora a magnitude deste desvio seja pequena e menor que nos correspondentes derivados com ciclopentadienilo. Esta comparação é igualmente válida para os derivados com o ligando trifenilfosfito, com o 4-nitrobenzonitrilo a apresentar todos os prótons ligeiramente blindados, sendo maior o efeito nos prótons H2,H6, tal como seria esperado pela sua posição *orto* no anel aromático. No derivado com o 4-(*N,N*-dimetilamino)benzonitrilo, apenas os prótons H2,H6 (*orto* relativamente ao grupo NC) apresentam uma ligeira blindagem enquanto os prótons H3,H5 se apresentam desblindados. Nos derivados com os cinamonitrilos, todos os prótons aparecem a campo mais baixo que nos nitrilos livres (notar que o sinal sob o multiplete do trifenilfosfito é observado entre 7,35 e 7,68 ppm, pelo que o sinal do próton H7 dos compostos **73** terá um desvio químico superior a 7,35 ppm, pelo que  $\Delta\delta H7 \geq 0$ ).

**Tabela 4.5** - Desvios químicos dos prótons dos nitrilos livres e coordenados nos derivados do indenilo de ferro(II).

| [FeInd(CO)(L')(4-NCR)][BF <sub>4</sub> ]        |                                                                      |    | $\delta H$ (NCR)/ppm |       |      |      |                  |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----|----------------------|-------|------|------|------------------|
| L'                                              | NCR                                                                  | Nº | H2,H6                | H3,H5 | H7   | H8   | NCH <sub>3</sub> |
| CO                                              | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                      | 68 | 8,20                 | 8,44  |      |      |                  |
|                                                 | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>     | 69 | 7,53                 | 6,78  |      |      |                  |
| P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                      | 70 | 8,05                 | 8,42  |      |      |                  |
|                                                 | NCCHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                  | 71 | 7,96                 | 8,31  | 7,76 | 6,68 |                  |
|                                                 | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>     | 72 | 7,41                 | 6,79  |      |      | 3,09             |
|                                                 | NCCHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 73 | 7,81                 | 6,79  | a)   | 5,96 | 3,16             |

a) Sinal sob o multipeto do trifenilfosfito a 7,35-7,68 ppm.

Os dados de <sup>1</sup>H RMN, juntamente com os que foram discutidos anteriormente na espectroscopia de IV, indicam que o centro metálico se encontra electronicamente deficiente, a funcionar como um centro aceitador electrónico ou ligeiramente doador (no caso dos compostos **70** e **72**). Também, os dados espectroscópicos avaliados até este ponto não mostraram qualquer variação significativa relativamente aos derivados de ciclopentadienilo. No entanto, o átomo de ferro(II) deve ser electronicamente menos pobre que os correspondentes derivados de ciclopentadienilo.

#### 4.3.3 - Por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 (<sup>13</sup>C RMN)

Os compostos derivados de indenilo de ferro(II) sintetizados apresentam espectros <sup>13</sup>C RMN similares aos espectros de outros compostos com estes centros metálicos (ver, por exemplo, as referências<sup>13,22,57,58,59,60,61,62</sup>).

Tal como acontece com os prótons, os átomos de carbono do anel de indenilo apresentam-se magneticamente não equivalentes sempre que o centro metálico de ferro(II) possui três outros coligandos diferentes. Nos compostos em que dois dos coligandos sejam iguais e haja rotação livre na ligação do ferro(II) ao anel A do indenilo, como é o caso dos derivados [FeInd(CO)<sub>2</sub>(4-NCR)][BF<sub>4</sub>], os átomos de carbono

apresentam-se equivalentes dois a dois (com a excepção óbvia do Ind:C2), de acordo com um plano imaginário que passa pelo átomo de carbono Ind:C2 e que bissecta as ligações Ind:C3a-C7a e Ind:C5-C6 (**Figura 4.3**). Os desvios químicos dos átomos de carbono do indenilo estão apresentados na **Tabela 4.6**.

Nos compostos aqui apresentados, os desvios químicos dos átomos de carbono do indenilo, em especial os do anel de cinco membros pelo qual este ligando está coordenado, reflectem a capacidade doadora/aceitadora dos diferentes coligandos coordenados ao átomo de ferro(II). Assim, a substituição do ligando CO pelo trifenilfosfito vai promover uma blindagem de um dos átomos de carbono Ind:C1 ou C3 do indenilo e uma pequena desblindagem do outro (Ind:C3 ou C1), a qual é mais significativa no carbono Ind:C1, com  $\Delta\delta$  de 9-10 ppm, que nos carbonos Ind:C2 e Ind:C3, cujos  $\Delta\delta$  são superiores a 1 e a 4 ppm, respectivamente. No entanto, considerando o valor médio do desvio químico destes dois carbonos quando  $L' \neq \text{CO}$ , pode afirmar-se que a substituição de um dos ligandos CO promove a blindagem dos átomos de carbono do anel de indenilo.

No caso dos átomos de carbono do anel B, que eram equivalentes quando  $L=L'=\text{CO}$ , nos compostos com o ligando trifenilfosfito observa-se também a blindagem de um dos átomos e a desblindagem do outro, mas com diferenças nos desvios químicos mais pequenas que nos átomos de carbono do anel A. Quando se calcula o valor médio destes desvios químicos e se compara com os valores nos compostos com  $L=L'=\text{CO}$ , verifica-se que este valor é inferior, concordante com o efeito global electrodoador do ligando trifenilfosfito.

Os desvios químicos dos átomos de carbono do anel indenilo mostram-se sensíveis às alterações electrónicas promovidas pelos diferentes nitrilos. De um modo geral, todos os carbonos do anel de indenilo dos compostos com nitrilos com os grupos nitro encontram-se mais desblindados que os mesmos átomos nos compostos com nitrilos com o grupo dimetilamino. As únicas excepções dizem respeito aos carbonos Ind:C3a,7a e Ind:C5,C6 quando  $L=L'=\text{CO}$ , mas com  $\Delta\delta$  muito pequenos, e para um dos átomos de carbono Ind:C3 ou C7, quando  $L'=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ , com um  $\Delta\delta \leq 0,51$  ppm. Os outros átomos apresentam pequenas diferenças, observando-se as maiores variações nos átomos de carbono Ind:C1 e Ind:C4 e C7.

Tabela 4.6 - Desvios químicos dos átomos de carbono do anel do indenilo e do ligando CO dos compostos [FeInd(CO)(L')(4-NCR)](BF<sub>4</sub>).

| [FeInd(CO)(L')(4-NCR)](BF <sub>4</sub> ) |                                                                      | $\delta^{13}\text{C}$ (Ind) / ppm |       |       |       |           |        |                | CO     |
|------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-----------|--------|----------------|--------|
| L'                                       | NCR                                                                  | Nº                                | C1    | C2    | C3    | C3a e C7a | C4, C7 | C5, C6         |        |
| CO                                       | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                      | 68                                | 73,66 | 90,40 | 73,66 | 109,00    | 127,41 | 134,83         | 209,52 |
|                                          | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>     | 69                                | 73,20 | 89,54 | 73,20 | 109,26    | 127,35 | 133,94         | 210,35 |
| CO                                       | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                      | 70                                | 64,45 | 88,75 | 77,98 | 104,62    | 110,65 | 127,38; 127,67 | 213,45 |
|                                          | NCCHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                  | 72                                | 63,83 | 88,68 | 77,92 | 104,53    | 110,69 | 126,41; 127,62 | 213,79 |
|                                          | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>     | 71                                | 63,46 | 88,17 | 77,40 | 104,27    | 111,16 | 126,15; 127,84 | 214,31 |
|                                          | NCCHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 73                                | 63,35 | 88,40 | 77,67 | 104,34    | 110,90 | 126,34; 127,63 | 214,20 |

A hapticidade do indenilo tem sido relacionada com os desvios químicos dos carbonos comuns aos dois anéis do indenilo, Ind:C3a e C7a, por comparação dos seus valores no indenilo coordenado e os valores do desvio químico dos mesmos carbonos no indenilo de sódio ( $\delta C_{\text{Ind:C3a,7a}} = 130,7$  ppm).<sup>4,64,65,66</sup> Para isso, utiliza-se a expressão  $\Delta\delta C(\text{Ind:C3a,7a}) = \delta C(\text{Ind:C3a,7a}_{(\text{Complexo})}) - \delta C(\text{Ind:C3a,7a}_{(\text{Indenilo de Sódio})})$ . Quando esta diferença assume valores entre -20 e -40 ppm, o anel de indenilo encontra-se planar com hapticidade  $\eta^5$ , mas apresentará uma hapticidade  $\eta^5$  distorcida para diferenças entre -10 e -20 ppm e terá uma hapticidade  $\eta^3$  para valores entre +5 e +30.<sup>2,4,65,66</sup>

Nos compostos sintetizados derivados do indenilo de ferro(II), os valores encontrados para os compostos com dois grupos carbonilo ( $\Delta\delta C \approx -21$  ppm) e para os compostos com o ligando trifenilfosfito ( $\Delta\delta C \approx -23$  ppm), indicam que em todos os compostos o indenilo tem uma hapticidade  $\eta^5$ .

O átomo de carbono do ligando CO apresenta-se sob a forma de singuleto nos derivados dicarbonilo e, nos derivados com o ligando trifenilfosfito, observa-se sob a forma de duplete, com uma constante de acoplamento entre 40,5-43,5 Hz, por acoplamento com o átomo de fósforo coordenado ao metal. Os diferentes desvios químicos do carbono do grupo carbonilo estão indicados na **Tabela 4.6** e estão de acordo com os valores descritos na literatura para compostos similares e de igual hapticidade (ver, por exemplo, as referências<sup>13,22,48,57,58,59,60,62</sup>).

O desvio químico do átomo de carbono do grupo carbonilo traduz os efeitos da retrodoação do metal para o ligando, que provoca um aumento da ordem da ligação Fe-C e uma diminuição da ordem de ligação do grupo C-O, originando a desblindagem do átomo de carbono.<sup>67,68</sup> A coordenação ao metal de ligandos com propriedades doadoras, capazes de provocar um aumento significativo da retrodoação  $\pi$  do metal para o ligando CO, provoca a desblindagem do átomo de carbono, tal como foi observado em derivados de ciclopentadienilo (ver, por exemplo, as referências<sup>39,68,69,70,71,72,73</sup>) e de indenilo (ver, por exemplo, as referências<sup>13,22,48,57,58,59,60,62</sup>).

Nos compostos aqui apresentados também se observa a desblindagem dos átomos de carbono do ligando CO com a coordenação de um ligando trifenilfosfito ( $\Delta\delta C \approx 4$  ppm), concordante com um aumento da densidade electrónica no centro metálico e uma maior retrodoação deste para o ligando carbonilo.

As características electrónicas do nitrilo influenciam o centro metálico e este, por sua vez, repercute, por alteração da sua riqueza electrónica, essa influência no(s) ligando(s) a ele coordenado. Assim, a coordenação dos diferentes nitrilos, e para os

mesmos coligandos, provoca também alteração do desvio químico do átomo de carbono do grupo CO. O desvio químico ocorre a campo mais baixo de acordo com as propriedades doadoras do grupo na posição *para* do nitrilo, encontrando-se mais desblindado nos compostos com os grupos doadores dimetilamino relativamente aos compostos com os nitrilos com o grupo nitro. A blindagem provocada por este grupo ocorre devido à maior capacidade electroattractora deste grupo, que provoca uma diminuição da densidade electrónica no centro metálico que, por isso, terá menor capacidade de retrodoar densidade electrónica para o ligando CO, com a consequente blindagem do átomo de carbono. No entanto, a diferença que os diferentes nitrilos provocam é pequena, inferior a 1 ppm.

Os átomos de carbono do ligando trifenilfosfito dos compostos de fórmula geral  $[\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCR})][\text{BF}_4]$  apresentam-se sob a forma de singuletos ou de dupletos por acoplamento com o átomo de fósforo deste ligando. Estes átomos apresentam pequenas variações relativamente ao ligando livre,<sup>74</sup> com desvios químicos no intervalo 121-132 ppm, com excepção do carbono C1 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ) que se observa a campo muito mais baixo (cerca de 151,5 ppm), devido à sua ligação ao átomo de oxigénio. Estes valores são similares aos apresentados pelos derivados análogos do ciclopentadienilo.

Os átomos de carbono dos ligandos nitrilo coordenados ao centro metálico dos derivados de indenilo de ferro(II) sintetizados apresentam desvios químicos e constantes de acoplamento similares aos dos correspondentes derivados do ciclopentadienilo de ferro(II). Os seus desvios químicos estão indicados **Tabela 4.7**.

O átomo de carbono da função nitrilo (NC) é o que apresenta maior desblindagem após coordenação, reflectindo a coordenação ao metal através do par de electrões não ligantes do átomo de azoto. Esta diferença nos desvios químicos é superior a 15 ppm, relativamente ao nitrilo livre, mas é inferior em cerca de 1 ppm à desblindagem que ocorre nos derivados análogos de ciclopentadienilo de ferro(II).

O carbono C7 ( $\text{C}_\beta$  relativamente ao carbono da função nitrilo) apresenta-se também muito desblindado ( $\approx 4$  ppm), embora com menor amplitude que no caso do átomo de carbono NC.



**Tabela 4.7** - Desvios químicos dos átomos de carbono de nitrilos coordenados nos compostos [FeInd(CO)(L')(4-NCR)][BF<sub>4</sub>].

| [FeInd(CO)(L')(NCR)][BF <sub>4</sub> ] |                                                |                                                                       | δ <sup>13</sup> C (NCR)/ppm |        |        |        |        |        |        |        |                  |
|----------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------------------|
| L                                      | L'                                             | NCR                                                                   | N°                          | NC     | C1     | C2,C6  | C3,C5  | C4     | C7     | C8     | NCH <sub>3</sub> |
| CO                                     | CO                                             | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                       | 68                          | 132,87 | 116,91 | 136,02 | 124,99 | 151,79 |        |        |                  |
|                                        |                                                | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>      | 69                          | 137,45 | 94,45  | 135,14 | 112,21 | 154,60 |        |        | 39,82            |
|                                        |                                                | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                       | 70                          | 133,19 | 116,76 | 135,81 | 125,14 | 151,61 |        |        |                  |
| CO                                     | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> | NCCCHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                  | 72                          | 134,48 | 129,08 | 130,22 | 124,93 | 150,34 | 152,79 | 100,59 |                  |
|                                        |                                                | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>      | 71                          | 137,82 | 94,92  | 134,98 | 112,43 | 154,64 |        |        | 39,95            |
|                                        |                                                | NCCCHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 73                          | 136,94 | a)     | 131,14 | 114,46 | 151,48 | 155,18 | b)     | 41,47            |

a) Não observado, provavelmente por estar sob os sinais a 121,98 (C3,C5) e 122,04 (OPh:C<sub>meta</sub>)). b) Não se observa o sinal do C8 por se encontrar, provavelmente, sob o sinal a 88,40 (Ind:C2)).

Já os átomos de carbono ligados ao átomo de carbono da função nitrilo,  $C_\alpha$ , (carbonos C1 nos benzonitrilos e C8 nos cinamonitrilos) são observados a campo mais alto que nos nitrilos não coordenados devido ao efeito anisotrópico dos electrões da ligação tripla  $N\equiv C$ . O átomo de carbono C1 apresenta-se ligeiramente mais blindado que nos derivados análogos de ciclopentadienilo ( $-0,42 < \delta C_{Ind} - \delta C_{Cp} < 0$ ).

Os carbonos C2,C6 e C3,C5 têm desvios químicos semelhantes aos destes carbonos nos derivados do ciclopentadienilo. Os átomos de carbono C2,C6, que podem sofrer a influência resultante da coordenação ao centro metálico quer por efeito indutivo quer por ressonância, são observados a campo mais baixo que nos nitrilos livres, com uma diferença próxima de 1 ppm, sendo maior a diferença nos derivados com os dois ligandos CO. Os carbonos C3,C5 sofrem a influência resultante da coordenação apenas por efeito indutivo (o qual deve ser muito pouco significativo face à distância a que se encontra do centro metálico), pelo que o desvio químico destes átomos não sofre grande alteração com a coordenação, tal como é observado.

O átomo de carbono C4 sofre uma maior influência resultante da coordenação por efeito mesomérico, resultando numa ligeira desblindagem deste átomo.

Os desvios químicos observados para os átomos dos nitrilos coordenados são consistentes com um ligando a doar densidade electrónica ao centro metálico a que está coordenado, havendo apenas pequenas diferenças entre os derivados de indenilo e os derivados do ciclopentadienilo de ferro(II).

#### **4.3.4 - Por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo-31 ( $^{31}P$ RMN)**

Os espectros de  $^{31}P$  RMN dos compostos derivados do indenilo apresentam apenas um singuleto, cujo desvio químico varia ligeiramente com o nitrilo coordenado. Os valores dos desvios químicos dos átomos de fósforo nos compostos sintetizados, indicados na **Tabela 4.8**, são semelhantes aos apresentados pelos derivados do ciclopentadienilo de ferro(II) análogos. Apesar de haver compostos derivados do indenilo de ferro(II) com o ligando trifenilfosfito descritos na literatura, estas publicações não apresentam quaisquer valores de  $^{31}P$  RMN para este ligando.

Nestes compostos, observa-se uma desblindagem do trifenilfosfito relativamente ao fosfito livre resultante da coordenação ao metal pelo par de electrões não ligantes do átomo de fósforo.

**Tabela 4.8** - Desvios químicos dos átomos de fósforo dos derivados {FeInd(CO)[P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>](4-NCR)}[BF<sub>4</sub>].

| {FeInd(CO)[P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ](4-NCR)}[BF <sub>4</sub> ] |                                                                      | Nº | $\delta^{31}\text{P}$ /ppm | $\Delta\delta$ /ppm |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----|----------------------------|---------------------|
| livre <sup>75</sup>                                                                    |                                                                      |    | 127,0                      |                     |
| P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>                                        | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                      | 70 | 166,62                     | +39,62              |
|                                                                                        | NCCHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                  | 72 | 167,74                     | +40,74              |
|                                                                                        | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>     | 71 | 168,77                     | +41,77              |
|                                                                                        | NCCHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 73 | 168,67                     | +41,67              |

Embora os desvios químicos dos átomo de fósforo do ligando trifenilfosfito apresentem pequenas diferenças, nota-se contudo que a desblindagem é menor quanto maior é a capacidade aceitadora do nitrilo. Esta tendência foi já encontrada nos derivados de monociclopentadienilo de ferro(II) apresentados no capítulo anterior, e anteriormente descrita noutros sistemas,<sup>76,77</sup> mas está em desacordo com os valores observados para outros sistemas com fosfinas e nitrilos.<sup>78,79</sup> Os numerosos factores que determinam o desvio químico do átomo de fósforo<sup>75</sup> e ref. aí citadas não permitem antever com precisão e/ou justificar qual a tendência que se observará no desvio químico do átomo de fósforo num novo sistema.

Com o aumento da capacidade doadora do nitrilo deve ocorrer um aumento da densidade electrónica no centro metálico e como este promove a desblindagem do átomo de fósforo, o centro metálico nos derivados {FeInd(CO)[P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>](4-NCR)}[BF<sub>4</sub>] deve apresentar maior densidade electrónica que os derivados {FeCp[P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(4-NCR)}[BF<sub>4</sub>] (ver Capítulo 3), uma vez que os derivados do indenilo apresentam um desvio químico superior ao apresentado pelos derivados do ciclopentadienilo de ferro(II).

#### 4.3.5 - Por Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os compostos derivados de indenilo de ferro(II) foram analisados por espectrofotometria de UV-Vis, em soluções de cloróformio com concentrações de 10<sup>-4</sup> ou 10<sup>-5</sup> mol.dm<sup>-3</sup>, em células de quartzo, ou sílica fundida, com um percurso óptico de 1 cm. Foram consideradas as bandas e ombros cujos máximos apresentavam comprimentos de

onda superiores ao limite da zona de transparência para este solvente no percurso óptico com este comprimento (245 nm).<sup>34</sup>

Os espectros de UV-Vis dos compostos derivados do indenilo são semelhantes aos observados para os derivados do ciclopentadienilo. De um modo geral, também apresentam bandas largas e mais intensas que os compostos de partida, concordantes com o aumento da probabilidade das transições electrónicas após coordenação do nitrilo ao metal.<sup>34</sup> Na **Tabela 4.9** estão indicados os valores dos comprimentos de onda e dos coeficientes de absorção molar das bandas observadas.

**Tabela 4.9** - Comprimentos de onda e coeficientes de absorção molar das bandas referentes aos compostos derivados de indenilo de ferro(II), em clorofórmio.

| [FeInd(CO)(L')(4-NCR)][BF <sub>4</sub> ]                  |                                                                      |    | $\lambda/\text{nm}$ ( $\epsilon/\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) |  |
|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----|---------------------------------------------------------------------|--|
| L'                                                        | NCR                                                                  | Nº |                                                                     |  |
| CO                                                        | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                      | 68 | 248 (20876), 296 (ombro), 468 (920)                                 |  |
|                                                           | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>     | 69 | 321 (26715)                                                         |  |
| CO<br><br>P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                      | 70 | 306 (ombro), 368 (9605), 490 (940)                                  |  |
|                                                           | NCCHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                  | 72 | 282 (28862), 371 (13862), 497 (ombro)                               |  |
|                                                           | NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>     | 71 | 330 (32219), 366 (4760), 519 (727)                                  |  |
|                                                           | NCCHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 73 | 259 (17769), 409 (34346)                                            |  |

Os espectros de UV-Vis dos compostos apresentam uma, ou mais geralmente, duas bandas, onde a banda de maior energia pode ser associada, tal como nos derivados do ciclopentadienilo (Capítulo 3), às transições  $\pi-\pi^*$  e/ou  $n-\pi^*$  do ligando, deslocadas para maiores comprimentos de onda por efeito da coordenação. A segunda banda a comprimentos de onda superiores parece também, neste caso, ter origem nas interacções metal-ligando decorrentes da coordenação.

As bandas apresentam intensidade variável de acordo com os nitrilos coordenados, com os compostos com o grupo dimetilamino a apresentarem maiores valores de coeficiente de absorção molar. Quando comparados estes valores com os compostos análogos do ciclopentadienilo de ferro(II), não é observada uma tendência geral, observando-se bandas a maiores e a menores comprimentos de onda que nos derivados de ciclopentadienilo, mas os derivados do indenilo apresentam, geralmente, valores de coeficientes de absorção molar ligeiramente mais pequenos.

#### **4.4 - Determinação da estrutura molecular e cristalina por Difracção de Raios X de compostos de $\eta^5$ -indenilo de ferro(II)**

Os cristais dos derivados indenilo de ferro(II) foram obtidos por difusão lenta de éter etílico em soluções de diclorometano, para o composto  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (**70**), ou de acetona, para o composto  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$  (**71**).

A determinação da estrutura do composto  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (**70**) foi efectuada pela Professora Doutora M. Fátima M. Piedade, no Centro de Química Estrutural do Instituto Superior Técnico, num difractómetro FR591 TURBOCAD4 da Enraf-Nonius com ânodo rotativo de cobre, à temperatura ambiente. A determinação da estrutura do composto  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$  (**71**) foi realizada pela Professora Doutora M. Teresa Duarte, no EPSRC National Crystallography Service da Universidade de Southampton, num difractómetro Nonius FR591 com ânodo rotativo de molibdénio, equipado com um detector de área (CCD), à temperatura de 20 °C.

As estruturas foram resolvidas por métodos directos usando o programa SIR97<sup>80</sup> e no seu refinamento foi utilizado o programa SHELXL<sup>81</sup>, ambos integrados no conjunto de programas WINGX<sup>82</sup>. As figuras da estrutura molecular e do empacotamento cristalino apresentadas foram obtidas com os programas Oscale<sup>83</sup> e Mercury 1.1.2,<sup>84</sup> respectivamente.

Na Tabela 4.10 estão indicados os dados cristalográficos e de refinamento da estrutura destes dois compostos.

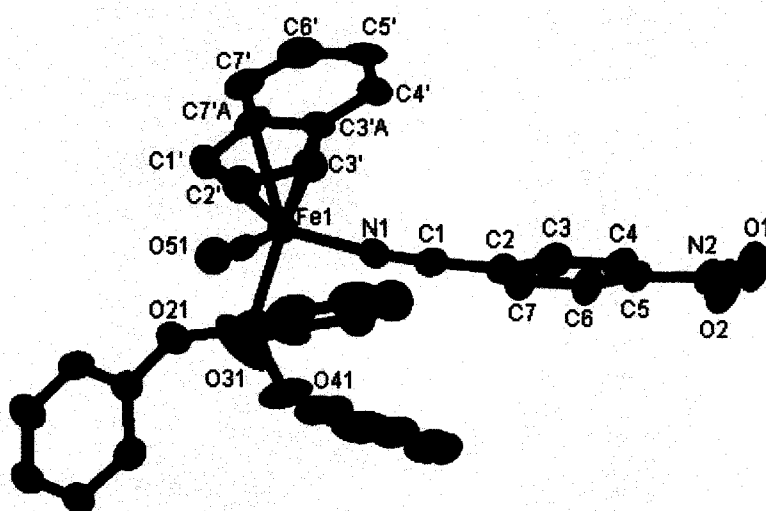
**Tabela 4.10** - Dados cristalográficos e de refinamento da estrutura dos compostos  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (70) e  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$  (71).

|                                                                           | 70                                                                    | 71                                                                    |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Fórmula Empírica                                                          | $\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{BF}_4\text{FeN}_2\text{O}_6\text{P}$ | $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{BF}_4\text{FeN}_2\text{O}_5\text{P}$ |
| Peso molecular                                                            | 744,21                                                                | 800,35                                                                |
| Temperatura /K                                                            | 293(2)                                                                | 293(2)                                                                |
| Comprimento de onda /Å                                                    | 1,54184                                                               | 0,71069                                                               |
| Sistema cristalino                                                        | Monoclínico                                                           | Triclínico                                                            |
| Grupo espacial                                                            | $P2_1/n$                                                              | $P\bar{1}$                                                            |
| Dimensões da célula unitária                                              | $a=10,000(2)$                                                         | $a=11,245(5)$ $\alpha=84,248(5)$                                      |
| (a, b e c /Å; $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma/^\circ$ )                      | $b=11,5002(13)$ $\beta=95,702(13)$                                    | $b=12,270(5)$ $\beta=71,851(5)$                                       |
|                                                                           | $c=29,362(3)$                                                         | $c=14,833(5)$ $\gamma=76,551(5)$                                      |
| Volume /Å <sup>3</sup>                                                    | 3359,9(9)                                                             | 1890,6(13)                                                            |
| Z                                                                         | 4                                                                     | 2                                                                     |
| Densidade /mg.m <sup>-3</sup>                                             | 1,471                                                                 | 1,406                                                                 |
| Coeficiente de absorção /mm <sup>-1</sup>                                 | 4,672                                                                 | 0,508                                                                 |
| F(000)                                                                    | 1520                                                                  | 828                                                                   |
| Gama de $\theta$ na aquisição de dados $^\circ$                           | 3,02 a 66,96                                                          | 2,97 a 27,56                                                          |
| Índices limite                                                            | $-11 \leq h \leq 1, -13 \leq k \leq 1,$<br>$-35 \leq l \leq 35$       | $-13 \leq h \leq 14, -13 \leq k \leq 15,$<br>$-19 \leq l \leq 19$     |
| Reflexões lidas / únicas                                                  | 7841 / 5979 [R(int)=0,0723]                                           | 10708 / 7480 [R(int)=0,2561]                                          |
| % de reflexões recolhidas                                                 | 99,9 % até $\theta=66,96$                                             | 85,6 até $\theta=27,56$                                               |
| Método de refinamento                                                     | Método dos mínimos quadrados em $F^2$                                 |                                                                       |
| Dados / Restrições / parâmetros                                           | 5979 / 0 / 452                                                        | 7480 / 0 / 488                                                        |
| S em $F^2$                                                                | 1,031                                                                 | 0,859                                                                 |
| Valores de R finais [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]                                | $R_1=0,1036, wR_2=0,2343$                                             | $R_1=0,1059, wR_2=0,1948$                                             |
| Valores de R (todos os dados)                                             | $R_1=0,2020, wR_2=0,3275$                                             | $R_1=0,2985, wR_2=0,2560$                                             |
| Picos de maior e menor densidade electrónica residual / e.Å <sup>-3</sup> | 0,809 e -0,782                                                        | 0,325 e -0,274                                                        |

#### 4.4.1 - Estrutura molecular e cristalina do composto $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$ (70)

O composto  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (70) cristalizou no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $P2_1/n$ , com quatro moléculas por célula unitária. Os dados cristalográficos e de refinamento da estrutura estão indicados na Tabela 4.10.

A estrutura cristalina deste composto consiste em catiões discretos de  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}^+$  e em aniões  $(\text{BF}_4)^-$ . Na Figura 4.4 apresenta-se a estrutura molecular e a numeração dos átomos<sup>(2)</sup> para um dos enantiómeros (enantiómero *R*) do catião do composto e na Tabela 4.11 são apresentados alguns comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos de torção seleccionados deste composto.



**Figura 4.4** - Estrutura molecular do catião do composto  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (70) (apenas o enantiómero *R* está representado e os átomos de hidrogénio foram omitidos para melhor visualização da estrutura).<sup>83</sup>

O composto  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (70) apresenta uma geometria de coordenação pseudo-octaédrica, em banco de plano, com o anel de cinco membros do indenilo a ocupar três das posições de coordenação, e as restantes posições ocupadas pelos átomos de carbono do grupo carbonila, do fósforo do trifenilfosfito e do azoto da função nitrilo. A geometria em banco de plano está patente no valor dos ângulos

(2) – Tal como foi indicado para os compostos dos capítulos anteriores, durante a discussão sobre as estruturas de raios X, utilizar-se-á a numeração indicada na própria estrutura de raios X com os números dos átomos apresentados entre parêntesis.





O anel benzênico do ligando indenilo apresenta-se planar, mas o seu anel de cinco membros apresenta um pequeno desvio à planaridade, bem como diferenças no tamanho das ligações. De um modo geral, o comprimento das ligações no anel de cinco membros são superiores às determinadas no anel benzênico do indenilo, mas os ângulos de ligação observados têm as dimensões características dos anéis aromáticos de cinco membros ( $\approx 109^\circ$ ) e seis membros ( $\approx 120^\circ$ ).

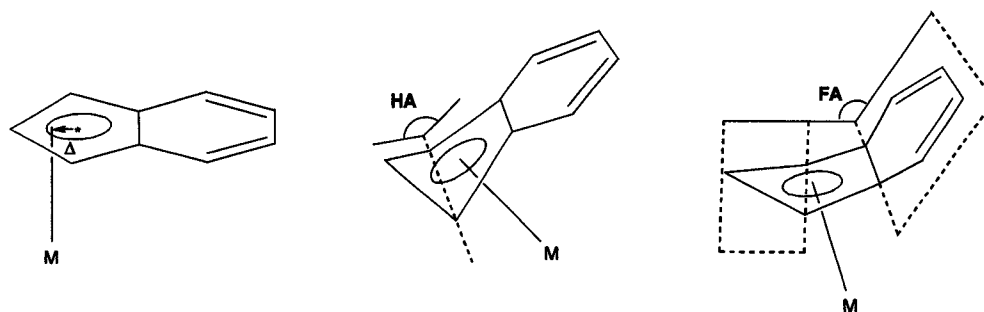
A deformação encontrada para o ligando indenilo nas estruturas de raios X tem sido utilizada para definir a hapticidade na coordenação deste ligando ao átomo metálico. Os parâmetros mais utilizados<sup>2</sup> foram definidos por Faller e colaboradores,<sup>85</sup> por Baker e Tulip,<sup>85</sup> e por Taylor, Marder e colaboradores<sup>86</sup> (Figura 4.5):

i)  $\Delta$  - Parâmetro de Escorregamento (*Slip Parameter*): diferença entre os valores médios das distâncias de ligação entre o átomo do metal e os carbonos comuns aos dois anéis, Ind:C3a e C7a, e entre o átomo do metal e os carbonos Ind:C1 e C3;

ii) *Hinge Angle* (*Ângulo de Charneira*) (HA): ângulo definido entre os planos definidos por Ind:C1, C2 e C3 e Ind:C1, C3, C3a e C7a, e

iii) *Fold Angle* (*Ângulo de Dobragem*) (FA): ângulo definido pelos planos definidos por Ind:C1, C2 e C3 e por Ind:C3a, C4, C5, C6, C7 e C7a (isto é, o anel benzênico do indenilo).

Estes parâmetros devem ter os valores de  $\Delta < 0,25 \text{ \AA}$  e  $HA < 10^\circ$  para hapticidade  $\eta^5$  enquanto os compostos com hapticidade  $\eta^3$  devem ter valores entre  $0,69 \text{ \AA} < \Delta < 0,80 \text{ \AA}$  e  $20^\circ < HA < 30^\circ$ .<sup>2,85</sup>



**Figura 4.5** - Parâmetros mais comuns utilizados na determinação da deformação e hapticidade do grupo indenilo:  $\Delta$  - parâmetro de escorregamento (*slip parameter*), *Hinge Angle* (HA) e *Fold Angle* (FA).

No composto  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](\text{NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}(\text{BF}_4)$  (**70**) os valores encontrados para estes parâmetros são:  $\Delta=0,11(1) \text{ \AA}$ ,  $HA=5,4(1)^\circ$  e  $FA=5,1(1)^\circ$ ,

concordantes com uma hapticidade  $\eta^5$ , tal como o indicava os dados de  $^{13}\text{C}$  RMN anteriormente determinados.

O ligando benzonitrilo apresenta uma estrutura com um ligeiro desvio à planaridade, visível nos ângulos de ligação entre os átomos Fe(1) e C(2) que apresentam pequenos desvios à linearidade. O comprimento das ligações Fe(1)-N(1) (1,900(8) Å), N(1)-C(1) (1,156(12) Å) e C(Ar)-C(Ar), semelhantes ao apresentado pelos derivados de ciclopentadienilo, são consistentes com uma ligação Fe-NCR do tipo  $\sigma$ , sem retrodoação do metal para o ligando.

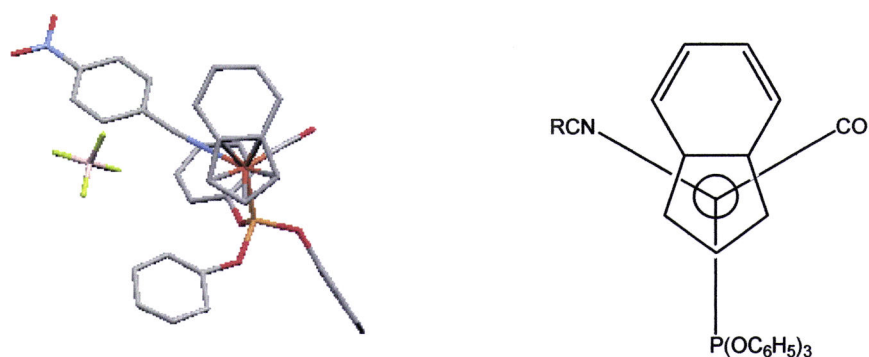
O grupo nitro do benzonitrilo é praticamente coplanar com o anel aromático do benzonitrilo (com ângulos de torsão até 3,4 °, aproximadamente) contrariamente aos compostos derivados do ciclopentadienilo que apresentavam desvios dos átomos de oxigénio de cerca de 10 °.

O ligando trifenilfosfito apresenta quer comprimentos quer ângulos de ligação similares aos esperados para estes ligandos, incluindo o menor comprimento da ligação Fe(1)-P(1) quando o átomo de fósforo está ligado a átomos de oxigénio relativamente a esta ligação nas fosfinas.<sup>3</sup> Os valores aqui apresentados são também semelhantes aos apresentados pelos compostos de ciclopentadienilo discutidos atrás (Capítulo 3).

Faller e Crabtree<sup>85</sup> sugeriram que nos complexos  $\eta^5$  de indenilo, a conformação preferencial do indenilo seria aquela em que o anel benzénico estaria em posição *trans* relativamente ao ligando com maior *efeito trans*. Nessa posição haveria um maior grau de recuperação da ressonância do anel benzénico, por o ligando com maior influência se encontrar *trans* à ligação Ind:C3a-C7a e assim diminuir a interacção metal-eno e favorecer a aromatização do anel benzénico. São, no entanto, conhecidas algumas situações, nomeadamente devidas a restrições estereoquímicas e colocação de determinados átomos de hidrogénio sob a influência do anel benzénico, em que o ligando em posição *trans* ao anel benzénico do indenilo não é o que exerce maior *efeito trans*.<sup>2,59,60,85,87,88</sup>

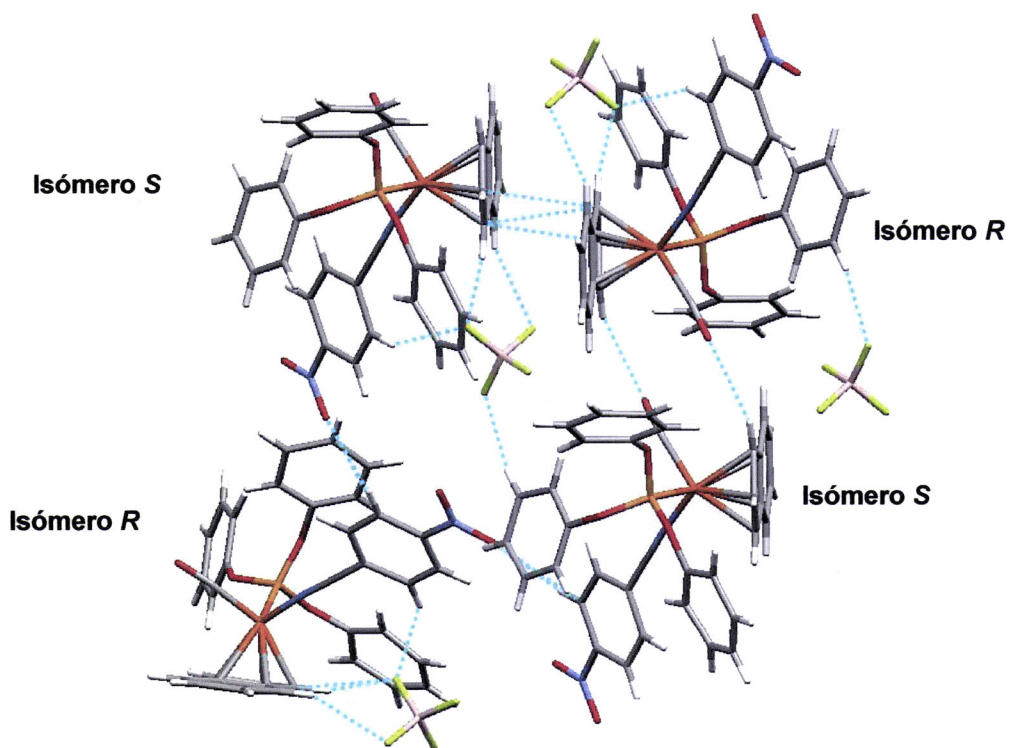
Os ligandos fosfina ou fosfito não apresentam o maior *efeito trans* quando estão na presença de ligandos como, por exemplo, o CO, pelo que geralmente não se posicionam sob o carbono Ind:C2, em posição *trans* relativamente ao anel benzénico (ver, por exemplo, as referências<sup>13,25,27,61,85,89,90</sup>). No entanto, no composto {FeInd(CO)[P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>](4-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)}[BF<sub>4</sub>] (**70**), não é o ligando carbonilo que se encontra em posição *trans* relativamente ao anel benzénico mas o ligando trifenilfosfito (**Figura 4.6**).

Este facto pode ser o factor que promove o ligeiro aumento da ligação Fe(1)-P(1) no composto {FeInd(CO)[P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>](4-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)}[BF<sub>4</sub>] (**70**) relativamente aos derivados de ciclopentadienilo com trifenilfosfito.



**Figura 4.6** - Projecção do anel do indenilo sobre o átomo de ferro(II) no catião do composto  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (**70**)<sup>84</sup> (apenas o enantiómero *R* está representado e os átomos de hidrogénio foram omitidos para uma melhor visualização da estrutura).

O empacotamento cristalino do composto  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (**70**) mostra um alinhamento do tipo cabeça-cauda (**Figura 4.7**). Nesta figura pode ainda observar-se a presença dos dois enantiómeros do composto.



**Figura 4.7** - Empacotamento cristalino do composto  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (**70**) e com as principais interacções intermoleculares.<sup>84</sup>

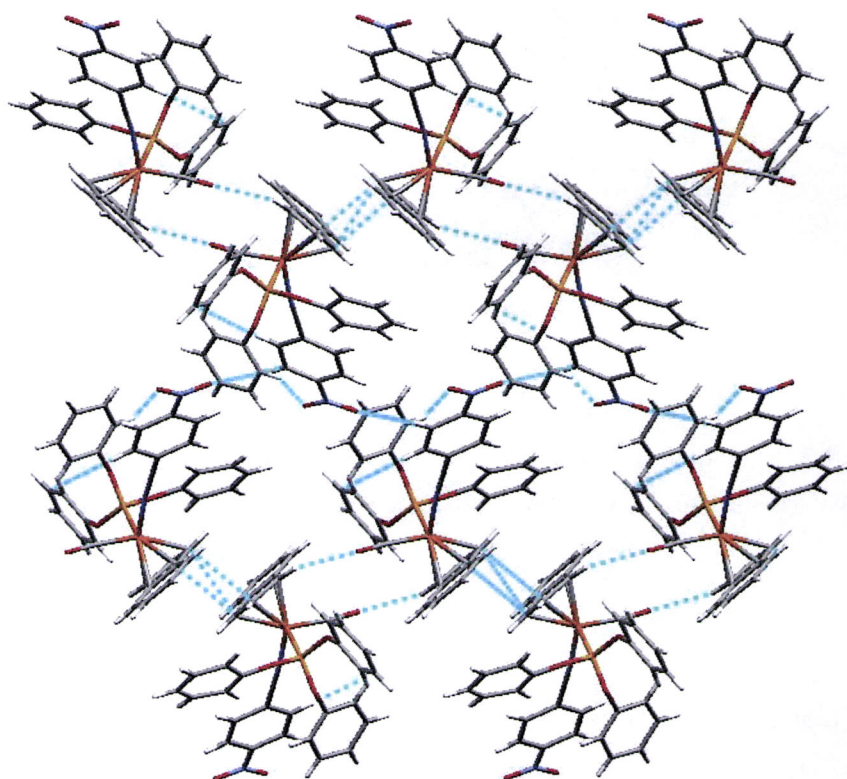


Cada enantiômero estabelece interações  $\pi$ - $\pi$  (duas das quais com 3,252 Å de comprimento) entre os seus anéis de cinco membros do indenilo, com o enantiômero de configuração oposta (**Figura 4.7**). O anel de indenilo estabelece ainda interações intermoleculares através do átomo Ind:H1 (ou Ind:H3) com o átomo de oxigénio do ligando carbonilo do enantiômero de configuração oposta e os átomos de hidrogénio Ind:H3 (ou Ind:H1) e o Ind:H4 (ou Ind:H7) estabelecem ainda interações intermoleculares com os átomos de flúor do anião ( $\text{BF}_4$ )<sup>-</sup>.

Este anião estabelece ainda uma terceira interação com um hidrogénio *orto* do benzonitrilo da mesma molécula e com um hidrogénio *meta* de um dos anéis aromáticos do trifenilfosfito.

A **Figura 4.8** mostra a formação de interações intermoleculares entre os átomos de oxigénio do grupo nitro, um hidrogénio *orto* do trifenilfosfito (distância de 2,646 Å)<sup>84</sup> e o átomo de hidrogénio *meta* do benzonitrilo (2,407 Å).<sup>84</sup>

Na **Figura 4.8** podem observar-se diferentes camadas de moléculas e diversas interações entre elas. Na camada superior encontram-se apenas enantiômeros *R*, seguida de outra que apresenta apenas o enantiômero de configuração oposta, observando-se a formação de interações  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis do indenilo dos isómeros de configuração oposta.

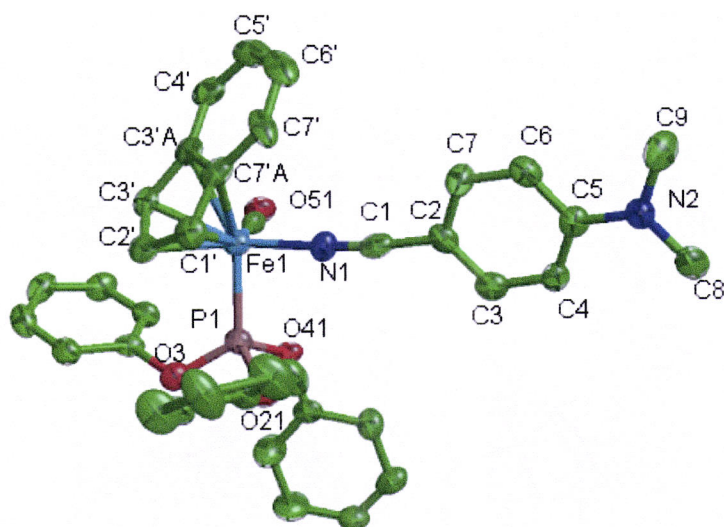


**Figura 4.8** - Empacotamento cristalino do catião do composto  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3] \text{ (4-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (**70**) e várias interações intermoleculares<sup>84</sup> (o anião foi omitido).

#### 4.4.2 - Estrutura molecular e cristalina do composto $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$ (**71**)

O composto **71** cristalizou no sistema cristalino triclinico, grupo espacial centrossimétrico  $P\bar{1}$ . Na estrutura cristalina também se encontra uma molécula de acetona por cada molécula do composto. Os dados cristalográficos e de refinamento da estrutura estão indicados na **Tabela 4.10**.

A estrutura cristalina deste composto consiste em cátions discretos de  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3][\text{NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}^+$  e em aniões  $(\text{BF}_4)^-$ . Na **Figura 4.9** é apresentada a estrutura molecular e a numeração dos átomos para o enantiômero S deste composto e na **Tabela 4.12** são apresentados alguns comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos de torção seleccionados deste composto.



**Figura 4.9** - Estrutura molecular do cátion do composto  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$  (**71**) e o respectivo esquema de numeração.<sup>83</sup>

Tal como o composto anterior, o composto  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$  (**71**) apresenta uma estrutura com geometria pseudo-octaédrica, em banco de piano e parâmetros estruturais semelhantes.



a) Centr - Centróide do anel de 5 membros do indenilo coordenado ao átomo de ferro(II). b) C(Ar) - átomo de carbono do anel aromático do nitrilo. c)  $x \neq y \wedge x, y = 2, 3$  ou 4.

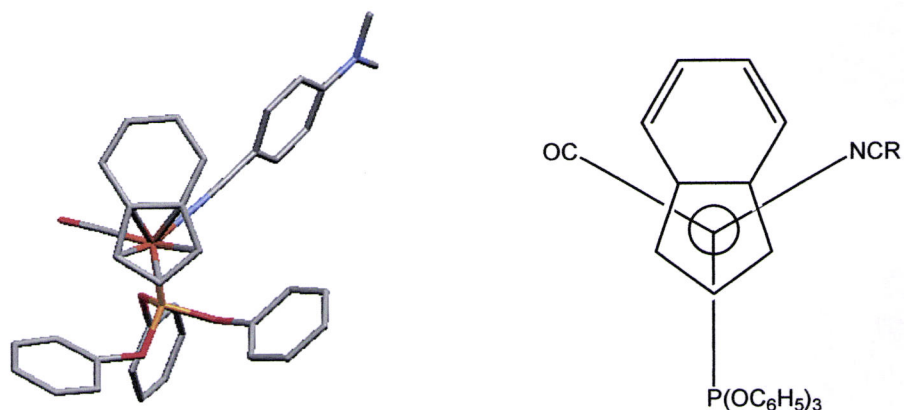
utilizados,<sup>2,65,85,86</sup> mostram que o indenilo possui uma hapticidade  $\eta^5$ , tal como os desvios químicos dos átomos de carbono haviam indicado.

As ligações Fe(1)-N(1), N(1)-C(1) e C(1)-C(2) apresentam comprimentos idênticos aos do derivado do indenilo com o 4-nitrobenzonitrilo. A ligação Fe(1)-N(1) e o ligando benzonitrilo apresentam um ligeiro desvio à linearidade, com uma pequena deformação entre os átomos F(1) e C(2).

O grupo dimetilamino apresenta um desvio muito pequeno relativamente ao plano do anel aromático. Os ângulos de torção são menores que os descritos para o 4-(*N,N*-dimetilamino)benzonitrilo livre<sup>91</sup> mas o comprimento das ligações no grupo dimetilamino e deste ao anel aromático, são semelhantes no nitrilo livre e coordenado e estão de acordo com a distância destas ligações nas aminas aromáticas com grupos atratores de electrões em posição *para* do anel aromático.<sup>92,91</sup> e ref. aí citadas

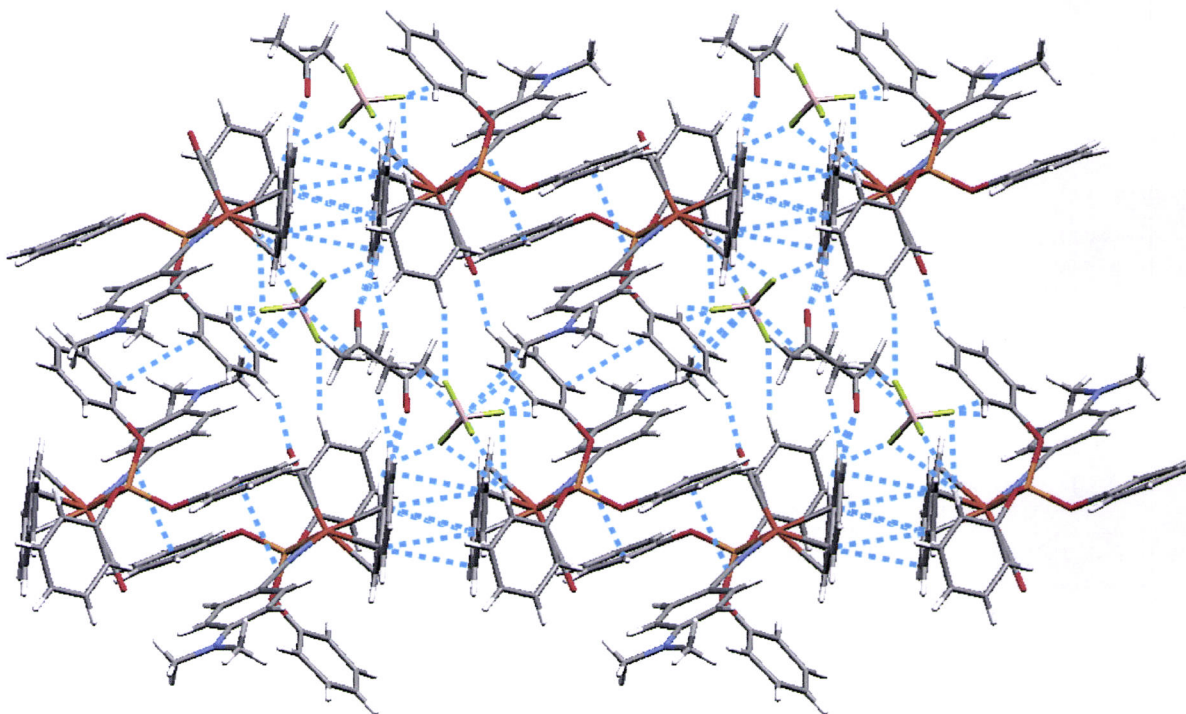
Os dados de estrutura do ligando nitrilo e as características electrónicas doadoras do grupo dimetilamino, tornam o benzonitrilo coordenado com capacidade de doar densidade electrónica ao centro metálico. Esta capacidade doadora traduz-se numa ligação Fe(1)-C(51) mais curta e numa ligação C(51)-O(51) mais longa no composto no {FeInd(CO)[P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>][4-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]}[BF<sub>4</sub>] (**71**) quando comparadas com as do composto {FeInd(CO)[P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>](4-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)}[BF<sub>4</sub>] (**70**), consistente com uma maior retrodoação Fe→CO no composto com o 4-(*N,N*-dimetilamino)benzonitrilo.

Relativamente à conformação preferencial dos ligandos nos compostos com indenilo, com base no seu efeito *trans*, de acordo com Faller e Crabtree,<sup>85</sup> e tal como o composto anterior (**70**), este composto {FeInd(CO)[P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>][4-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]}[BF<sub>4</sub>] (**71**) apresenta o ligando trifenilfosfito sob o átomo Ind:C2 (**Figura 4.10**) e não o ligando carbonilo (que deveria possuir um maior efeito *trans*). As dimensões do ligando trifenilfosfito e a orientação dos anéis aromáticos, próximos do anel de indenilo e afastados do benzonitrilo coordenado, isto é, factores estereoquímicos podem estar na base desta pouco usual estrutura cristalina para derivados do indenilo.



**Figura 4.10** - Projecção do anel do indenilo relativamente ao átomo de ferro(II) no catião do composto  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$  (**71**)<sup>84</sup> (apenas o enantiómero S está representado e os átomos de hidrogénio foram omitidos para melhor visualização da estrutura).

O empacotamento cristalino para o composto  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$  (**71**) mostra a presença dos dois enantiómeros do composto na estrutura cristalina (**Figura 4.11**). Nesta figura também se observam as várias interações intermoleculares na estrutura cristalina



**Figura 4.11** - Empacotamento cristalino do composto  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$  (**71**).<sup>84</sup>



Na **Figura 4.11** observa-se a existência de interações  $\pi$  entre o anel de cinco membros e o anel benzénico de um enantiómero com o anel benzénico e o anel de cinco membros, respectivamente, do outro enantiómero.

Nesta figura, pode observar-se a presença de uma molécula de acetona por composto e que esta forma interações intermoleculares com diversos átomos da molécula do composto, participando na construção da estrutura cristalina.

Também o anião  $(\text{BF}_4)^-$  tem um papel muito importante na formação da rede tridimensional através das várias interações que estabelece. Para além das interações com dois átomos de hidrogénio da molécula de acetona, o anião ainda estabelece interações com átomos de hidrogénio do indenilo de diferentes moléculas e com átomos de hidrogénio dos anéis aromáticos dos ligandos nitrilo e trifenilfosfito.

## 4.5 - Resumo e Conclusões

Neste capítulo estão descritas a síntese e caracterização de alguns derivados de indenilo de ferro(II), de fórmula geral  $[\text{FeInd}(\text{CO})(\text{L})(4\text{-NCR})][\text{BF}_4]$ , com  $\text{L}=\text{CO}$  ou  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  e  $\text{R}=(E)\text{-4}-(\text{CH}=\text{CH})_n\text{C}_6\text{H}_4\text{NX}_2$ , com  $n=0$  ou  $1$  e  $\text{NX}_2=\text{NO}_2$  ou  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . A introdução do coligando  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  ou a remoção de todos os grupos carbonilo não foi conseguida. A coordenação do ligando nitrilo foi efectuada na presença de  $\text{AgBF}_4$  e de um ligeiro excesso de ligando livre.

Os compostos obtidos mostraram ser menos estáveis que os compostos derivados do ciclopentadienilo, permitindo, no entanto, a sua caracterização estrutural pelas técnicas espectroscópicas habituais.

Os dados espectroscópicos mostraram que os compostos possuíam uma hapticidade  $\eta^5$  e, no caso dos compostos  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$  (**70**) e  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$  (**71**), esta foi confirmada pela determinação das suas estruturas por difracção de raios X.

Os espectros de IV dos compostos obtidos permitiram a identificação dos seus grupos e ligandos e também relacionar estes dados para avaliar a riqueza electrónica do centro metálico e de eventuais alterações na densidade electrónica de acordo com os ligandos coordenados. Assim, a substituição de um ligando CO por um ligando trifenilfosfito aumenta a retrodoação  $\pi$  do centro metálico para o ligando carbonilo com

diminuição da frequência de vibração de alongação da ligação C-O. Também, esta vibração de alongação mostrou-se sensível à coordenação de diferentes nitrilos com grupos doadores ou aceitadores na posição *para* do anel aromático, estando as alterações observadas de acordo com as propriedades doadoras/aceitadoras dos ligandos.

A frequência de vibração de alongação da banda do grupo nitrilo é indicativa de uma coordenação  $\sigma$  do nitrilo. Esta frequência de vibração é, também, sensível à presença dos outros coligandos. Relativamente aos nitrilos não coordenados, todos os nitrilos apresentaram as bandas  $\nu(\text{N}\equiv\text{C})$  a maior frequência após a coordenação, indicativo de uma coordenação metal-nitrilo do tipo  $\sigma$ , sem apreciável contribuição de retrodoação  $\pi$  para descrever esta ligação.

De um modo geral, os valores das frequências de vibração de alongação das ligações dos grupos CO e NC nos derivados do indenilo são inferiores aos apresentados pelos derivados análogos de ciclopentadienilo, indicativo de uma maior riqueza electrónica do centro metálico resultante de uma maior capacidade doadora do indenilo. No entanto, nos compostos obtidos, o centro metálico apresentou sempre características aceitadoras, inversamente aos derivados com a fosfina DPPE coordenada,<sup>56</sup> mostrando ser possível a modificação das características electrónicas (aceitadoras/doadoras) do centro metálico.

Os dados de  $^1\text{H}$  RMN observados são concordantes com os obtidos na espectroscopia de IV mostrando um centro metálico electronicamente deficiente, sem significativa retrodoação do metal para o ligando nitrilo.

Os prótons do ligando nitrilo mostram-se sensíveis à alteração dos ligandos coordenados ao centro metálico e às suas propriedades electrónicas. Os desvios químicos destes prótons apresentam pequenas diferenças relativamente aos dos ligandos livres, tal como observado nos derivados análogos de ciclopentadienilo de ferro(II), mas o centro metálico nos derivados do indenilo deve encontrar-se electronicamente menos deficiente que nos derivados do ciclopentadienilo de ferro(II) (Capítulo 3).

Os prótons do anel do indenilo apresentam os padrões de substituição semelhantes aos dos demais compostos derivados do indenilo com um número de ligandos similar. No caso dos derivados com o trifenilfosfite, o centro metálico apresenta quiralidade tornando os prótons do anel do indenilo não equivalentes. Os valores dos seus desvios químicos mostra-se sensível ao número de ligandos CO e ao nitrilo coordenado

Os dados de  $^{13}\text{C}$  RMN dos átomos do anel do indenilo têm também padrões de substituição semelhantes aos dos espectros de  $^1\text{H}$  RMN de derivados do indenilo, com os átomos de carbono a apresentarem-se todos não equivalentes nos derivados com o

ligando trifenilfosfito por existir quiralidade no átomo de ferro(II). A substituição de um ligando CO pelo trifenilfosfito provoca a blindagem de quase todos os átomos de carbono, com os átomos do anel de cinco membros a apresentarem as maiores diferenças. Estes átomos também são sensíveis à influência dos nitrilos coordenados e às propriedades electrónicas dos seus substituintes em posição *para*.

Os desvios químicos dos átomos de carbono Ind:C3a e Ind:C7a permitiram a determinação da hapticidade do anel de indenilo pela diferença dos seus valores e o apresentado pelo indenilo de sódio.<sup>65,66</sup> Por este método, todos os compostos mostraram ter uma hapticidade  $\eta^5$ .

O desvio químico do átomo de carbono do ligando CO é observado a campo mais baixo quanto maior a riqueza electrónica do centro metálico, ou seja, quanto maior a retrodoação do centro metálico para este ligando. Assim, a substituição de um ligando CO pelo ligando trifenilfosfito provoca um desvio para campo mais baixo do sinal do carbono do ligando CO, que também se mostra sensível à influência electrónica dos substituintes na posição *para* do nitrilo coordenado.

Os átomos de carbono do nitrilo apresentam pequenas diferenças no seu desvio químico relativamente aos derivados análogos de ciclopentadienilo de ferro(II). Tal como naqueles derivados, o átomo de carbono da função NC é o que mais desblinda enquanto os carbonos C $\alpha$  são observados a campo mais alto. Os carbonos do anel aromático mostram pequenas variações consistentes com uma ligação ao metal sem significativa retrodoação  $\pi$  do centro metálico para o nitrilo.

O desvio químico dos átomos de fósforo são similares aos observados nos compostos análogos com o ciclopentadienilo. O valor deste desvio químico sofre apenas uma pequena variação com a alteração dos nitrilos coordenados ao metal, reflectindo as capacidades doadoras/aceitadoras dos grupos substituintes dos nitrilos.

Os compostos obtidos também foram analisados por espectroscopia de UV-Vis. Os seus espectros apresentam bandas largas, geralmente com maior intensidade que nos compostos de partida, com os derivados com o grupo dimetilamino a possuírem bandas com maior comprimento de onda e com maiores coeficientes de absorção molar.

Para dois dos compostos obtidos, conseguiram-se cristais com qualidade suficiente para ser determinada a sua estrutura molecular e cristalina por difracção de raios X. Ambos os compostos cristalizaram em grupos espaciais centrossimétricos. A determinação dos parâmetros de escorregamento  $\Delta$ , *Hinge Angle* (ângulo de charneira) e

*Fold Angle* (ângulo de dobragem) vieram corroborar os dados obtidos em  $^{13}\text{C}$  RMN confirmando a hapticidade  $\eta^5$  destes compostos.

Nestes compostos, com quiralidade no átomo de ferro(II), observou-se a presença dos dois enantiômeros do composto na estrutura cristalina. Também, os dados relativos aos comprimentos e ângulos de ligação e ângulos de torção são semelhantes aos valores observados para compostos similares e mostram não só a estrutura pseudo-octaédrica ao nível do átomo de ferro(II), em banco de piano, esperada para este tipo de compostos, mas também a quase planaridade de todo o ligando nitrilo, a linearidade da sua coordenação ao átomo de ferro(II) e a retenção da aromaticidade do anel no ligando nitrilo. Os dados observados também mostraram que não deve ocorrer significativa retrodoação do metal para o nitrilo, o que vem confirmar os dados observados nas espectroscopias utilizadas.

Contrariamente ao previsto por vários autores e a alguns exemplos de compostos similares descritos na literatura, na projecção do indenilo relativamente aos outros ligandos, o ligando trifenilfosfito apresenta-se sob o átomo Ind:C2, apesar de ligandos como o CO serem descritos como tendo um maior efeito *trans* e que, por isso, deveria encontrar-se nessa posição, para permitir uma melhor re-aromatização do anel benzénico do indenilo.

Assim, foram obtidos compostos derivados do indenilo de ferro(II) com um centro metálico com características aceitadoras, similares às obtidas nos derivados de ciclopentadienilo, embora os dados pareçam sugerir que o indenilo é ligeiramente melhor doador que o ciclopentadienilo, tornando o centro metálico electronicamente menos deficiente.

A coordenação a diferentes ligandos e diferentes nitrilos permite uma modificação progressiva das características electrónicas do centro metálico. No entanto, apesar da existência de quiralidade ao nível do átomo de ferro(II), obteve-se sempre uma mistura racémica. Também, nos compostos analisados por difracção de raios X, observou-se sempre a cristalização em grupos espaciais centrossimétricos, o que inviabiliza a sua utilização na geração de segundas harmónicas, sendo necessário, tal como nos derivados de ciclopentadienilo estudados, proceder a modificações estruturais que alterem este padrão de cristalização.

## 4.6 - Bibliografia

- 1 - H. Jiao, P. R. Schleyer, Y. Mo, M. A. McAllister e T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 7075-7083.
- 2 - V. Cadierno, J. Díez, M. P. Gamasa, J. Gimeno e E. Lastra, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **193-195**, 147-205.
- 3 - J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton e R. G. Finke, "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry", 2ª edição, University Science Books, Mill Valley, 1987.
- 4 - R. T. Carl, R. P. Hughes, A. L. Rheingold, T. B. Marder e N. J. Taylor, *Organometallics*, 1988, **7**, 1613-1624.
- 5 - T. B. Marder, J. C. Calabrese, D. C. Roe e T. H. Tulip, *Organometallics*, 1987, **6**, 2012-2014.
- 6 - D. Zargarian, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **233-234**, 157-176.
- 7 - F. Basolo, *Inorg. Chim. Acta*, 1985, **100**, 33-39.
- 8 - M. E. Rerek, L.-N. Ji e F. Basolo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 1208-1209.
- 9 - A. J. Hart-Davis e R. J. Mawby, *J. Chem. Soc. (A)*, 1969, 2403-2407.
- 10 - J. M. O'Connor e C. P. Casey, *Chem. Rev.*, 1987, **87**, 307-318.
- 11 - D. J. Jones e R. J. Mawby, *Inorg. Chim. Acta*, 1972, **6**, 157-160.
- 12 - A. J. Hart-Davis, C. White e R. J. Mawby, *Inorg. Chim. Acta*, 1970, **4**, 441-446.
- 13 - L. Ambrosi, M. Bassetti, P. Buttiglieri, L. Mannina, D. Monti e G. Bocelli, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **455**, 167-175.
- 14 - N. S. Crossley, J. C. Green, A. Nagy e G. Stringer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989, 2139-2147.
- 15 - M. P. Gamasa, J. Gimeno, C. Gonzalez-Bernardo, B. M. Martín-Vaca, D. Monti e M. Bassetti, *Organometallics*, 1996, **15**, 302-308.
- 16 - P. M. Treichel, J. W. Johnson e K. P. Wagner, *J. Organomet. Chem.*, 1975, **88**, 227-230.
- 17 - A. K. Kakkar, N. J. Taylor, T. B. Marder, J. K. Shen, N. Hallinan e F. Basolo, *Inorg. Chim. Acta*, 1992, **198-200**, 219-231.
- 18 - T. C. Forschner, A. R. Cutler e R. K. Kullnig, *Organometallics*, 1987, **6**, 889-891.
- 19 - H. Ahmed, D. A. Brown, N. J. Fitzpatrick e W. K. Glass, *J. Organomet. Chem.*, 1991, **418**, C14-C16.
- 20 - P. M. Treichel e J. W. Johnson, *J. Organomet. Chem.*, 1975, **88**, 207-214.
- 21 - O. J. Curnow e G. M. Fern, *Organometallics*, 2002, **21**, 2827-2829.
- 22 - D. A. Brown, N. J. Fitzpatrick, W. K. Glass, H. A. Ahmed, D. Cunningham e P. McArdle, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **455**, 157-166.
- 23 - T. C. Forschner e A. R. Cutler, *Inorg. Chim. Acta*, 1985, **102**, 113-120.
- 24 - H. H. Hammud e G. M. Moran, *J. Organomet. Chem.*, 1986, **307**, 255-261.
- 25 - S. G. Davies, K. S. Holland, K. H. Sutton e J. P. McNally, *Israel J. Chem.*, 1991, **31**, 25-32.
- 26 - A. N. Mesmeyanov, Yu. A. Chapovsky e Yu. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.*, 1967, **9**, 345-353.

- 27 - P. Johnston, M. S. Loonat, W. L. Ingham, L. Carlton e N. J. Coville, *Organometallics*, 1987, **6**, 2121-2127.
- 28 - H. Brunner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1971, **10**, 249-260.
- 29 - M. Cheong e F. Basolo, *Organometallics*, 1988, **7**, 2041-2044.
- 30 - F. Basolo, *Polyhedron*, 1990, **9**, 1503-1535.
- 31 - C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2956-2965.
- 32 - C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, 1977, **77**, 313-348.
- 33 - R. M. Silverstein, G. C. Bassler e T. C. Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 5ª edição, John Wiley & Sons, New York, 1991.
- 34 - J. B. Lambert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner e R. G. Cooks, "Organic Structural Spectroscopy", Prentice Hall, New Jersey, 1998.
- 35 - Md. M. Rahman, H.-Y. Liu, K. Erics, A. Prock e W. P. Giering, *Organometallics*, 1989, **8**, 1-7.
- 36 - P. B. Graham, M. D. Rausch, K. Täschler e W. von Philipsborn, *Organometallics*, 1991, **10**, 3049-3052.
- 37 - M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.*, 1975, **94**, 161-180.
- 38 - C. A. Tolmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2953-2956.
- 39 - O. A. Gansow, D. A. Schexnayder e B. Y. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 3406-3408.
- 40 - S. G. Davies e A. J. Smallridge, *J. Organomet. Chem.*, 1990, **397**, C13-C19.
- 41 - S. C. Mackie, Y.-S. Park, H. F. Shurvell e M. C. Baird, *Organometallics*, 1991, **10**, 2993-2995.
- 42 - D. A. Brown, H. J. Lyons e A. R. Manning, *Inorg. Chim. Acta*, 1970, **4**, 428-430.
- 43 - B. E. R. Schilling, R. Hoffmann e D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 585-591.
- 44 - B. E. R. Schilling, R. Hoffmann e J. W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 592-598.
- 45 - K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallics and Bioinorganic Chemistry", 5ª edição, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- 46 - T. C. Forschner e A. R. Cutler, *Organometallics*, 1985, **4**, 1247-1257.
- 47 - I. C. Davies, A. J. Rest, H. A. Ahmed e N. J. Fitzpatrick, *Spectrochimica Acta, Part A*, 1991, **47**, 1283-1288.
- 48 - R. D. Theys, R. M. Vargas e M. M. Hossain, *Organometallics*, 1994, **13**, 866-868.
- 49 - H. Ahmed, D. A. Brown, N. J. Fitzpatrick e W. K. Glass, *Inorg. Chim. Acta*, 1989, **164**, 5-6.
- 50 - S. E. Jacobson e A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 6962-6970.
- 51 - B. N. Storhoff e H. C. Lewis, Jr., *Coord. Chem. Rev.*, 1977, **23**, 1-29.
- 52 - P. C. Ford, R. D. Foust, Jr. e R. E. Clarke, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 1933-1935.
- 53 - H. C. Clark e L. E. Manzer, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 2699-2704.
- 54 - H. W. Thompson e G. Steel, *Trans. Faraday Soc.*, 1956, **52**, 1451-1457.
- 55 - T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 794-797.
- 56 - A. R. Dias, M. H. Garcia, M. P. Robalo e A. P. S. Teixeira, "Synthesis and characterization of new organometallic compounds derived from fragment  $\eta^5$ -monoindenyliron(II)", **P267**, XIII<sup>th</sup>

FECHEM Conference on Organometallic Chemistry, 29 de Agosto-3 de Setembro de 1999, Lisboa.

- 57 - D. Monti e M. Bassetti, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 4658-4664.
- 58 - S. A. Levitre, A. R. Cutler e T. C. Forschner, *Organometallics*, 1989, **8**, 1133-1138.
- 59 - J. W. Faller, B. V. Johnson e C. D. Schaeffer, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 1395-1400.
- 60 - J. W. Faller e B. V. Johnson, *J. Organomet. Chem.*, 1975, **88**, 101-113.
- 61 - K. H. Pannell, S.-H. Lin, R. N. Kapoor, F. Cervantes-Lee, M. Pinon e L. Parkanyi, *Organometallics*, 1990, **9**, 2454-2462.
- 62 - K. Pannell, J. Castillo-Ramirez e F. Cervantes-Lee, *Organometallics*, 1992, **11**, 3139-3143.
- 63 - S. S. P. Rodrigues, "Complexos de Indenilo de Titânio e Zircônio: Síntese, Caracterização e Reactividade", Tese de Doutorado, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2001.
- 64 - F. H. Köhler, *Chem. Ber.*, 1974, **107**, 570-574.
- 65 - R. T. Baker e T. H. Tulip, *Organometallics*, 1986, **5**, 839-845.
- 66 - A. K. Kakkar, N. J. Taylor, J. C. Calabrese, W. A. Nugent, D. C. Roe, E. A. Connaway e T. B. Marder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 990-992.
- 67 - J. W. Box e G. M. Gray, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 2774-2778.
- 68 - L. J. Todd e J. R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 1974, **77**, 1-25.
- 69 - H. Schumann, M. Speis, W. P. Bosnan, J. M. M. Smits e P. T. Beurskens, *J. Organomet. Chem.*, 1991, **403**, 165-182.
- 70 - M. Brookhart, W. B. Studabaker, M. B. Humphrey e G. R. Husk, *Organometallics*, 1989, **8**, 132-140.
- 71 - K. H. Whitmire e T. R. Lee, *J. Organomet. Chem.*, 1985, **282**, 95-106.
- 72 - G. M. Bodner, *Inorg. Chem.*, 1975, **14**, 2694-2699.
- 73 - G. M. Bodner, M. P. May e L. E. McKinney, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 1951-1958.
- 74 - <http://www.aist.go.jp/RIODB/sdbs>, SDBS nº 7926.
- 75 - D. G. Gorenstein, "Phosphorous-31 NMR – Principles and Applications", D. G. Gorenstein (Editor), Capítulos 1 e 2, Academic Press, Orlando, 1984, pp. 1-53.
- 76 - R. Mathieu, M. Lenzi e R. Poilblanc, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 2030-2034.
- 77 - J. E. King e S. J. Simpson, *J. Organomet. Chem.*, 1992, **424**, 57-63.
- 78 - M. P. A. Robalo, "Síntese de compostos organometálicos com propriedades opticamente não lineares", Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 1992.
- 79 - P. J. G. Mendes, "Síntese de compostos organometálicos com potenciais aplicações em óptica não linear", Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 2001.
- 80 - A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori e R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, 1999, **32**, 115-119.
- 81 - G. M. Sheldrick, "SHELXL-97, a program for refining crystal structures", University of Göttingen, Germany, 1997.

- 82 - L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 1999, **32**, 837-838.
- 83 - P. McArdle, *J. Appl. Cryst.*, 1995, **28**, 65.
- 84 - I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson e R. Taylor, *Acta Cryst.*, 2002, **B52**, 389-397.
- 85 - J. W. Faller, R. H. Crabtree e A. Habib, *Organometallics*, 1985, **4**, 929-935.
- 86 - S. A. Westcott, A. K. Kakkar, G. Stringer, N. J. Taylor e T. B. Marder, *J. Organomet. Chem.*, 1990, **394**, 777-794.
- 87 - J. W. Faller, C.-C. Chen, M. J. Mattina e A. Jakubowski, *J. Organomet. Chem.*, 1973, **52**, 361-386.
- 88 - M. S. Loonat, L. Carlton, J. C. A. Boeyens e N. J. Coville, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989, 2407-2414.
- 89 - R. H. Crabtree e C. P. Parnell, *Organometallics*, 1984, **3**, 1727-1731.
- 90 - M. P. Gamasa, J. Gimeno, B. M. Martín-Vaca, J. Borge, S. García-Granda e E. Pérez-Carreño, *Organometallics*, 1994, **13**, 4045-4057.
- 91 - A. Heine, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, W. Kühnle e K. Zachariasse, *Acta Cryst.*, 1994, **B50**, 363-373.
- 92 - S. Merlino e F. Sartori, *Acta Cryst.*, 1982, **B38**, 1476-1480.





## *Capítulo 5*

---

*Complexos octaédricos do tipo*





## 5.1 - Introdução

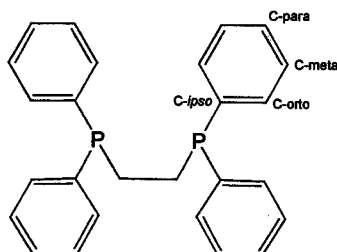
O estudo das propriedades de não linearidade óptica (NLO) dos compostos organometálicos e de coordenação foi iniciado em meados da década de 1980.<sup>1,2,3</sup> A variedade dos metais, dos seus diferentes estados de oxidação e dos diversos ligandos que podem ser coordenados permite um melhor ajuste das suas propriedades electrónicas directamente relacionadas com as propriedades de NLO. Desde os primeiros estudos, muitos outros têm sido dirigidos para o design e a síntese destes compostos, usando uma enorme variedade de metais, ligandos e geometrias moleculares, bem como para o estudo das suas propriedades de NLO.<sup>2,3,4,5,6,7,8</sup> e ref. aí citadas

J. Qin *et al.*<sup>3</sup> verificaram que a geometria dos complexos e o arranjo espacial dos ligandos à volta do átomo central eram factores muito importantes que influenciavam fortemente as propriedades electrónicas moleculares e as suas propriedades ópticas lineares e não lineares. Em maior ou menor escala, já foram estudadas as propriedades de NLO de compostos abrangendo todas as geometrias moleculares.<sup>3</sup> Os compostos derivados do ferroceno foram provavelmente os mais estudados, face ao baixo custo dos materiais de partida, à facilidade das modificações químicas, à grande estabilidade destes produtos,<sup>2,3,4,6,9</sup> e ref. aí citadas e às suas propriedades electrodoadoras similares às do grupo *p*-metoxifenilo.<sup>10</sup>

Os complexos octaédricos têm sido menos estudados e o número de compostos octaédricos derivados do ferro(II) com propriedades de NLO muito reduzido.<sup>2,4,6,11</sup> e ref. aí citadas T. A. Harmor *et al.*<sup>12</sup> verificaram que substituintes volumosos nas extremidades de compostos octaédricos derivados de molibdénio e tungsténio, promoviam empacotamentos cristalinos favoráveis à observação de efeitos de SHG.

Geralmente, a coordenação das fosfinas aos metais é dificultada pelos efeitos estereoquímicos, os quais são habitualmente muito importantes, uma vez que a maioria das fosfinas são muito volumosas.<sup>13</sup> Apesar disso, as mono- e difosfinas têm tido um papel muito importante na química de coordenação, pois para além da facilidade de síntese, as suas propriedades estereoquímicas e electrónicas variam sistematicamente por alteração dos substituintes do fósforo ou variando o esqueleto da fosfina. Também, as difosfinas são ligandos úteis por formarem quelatos com um metal ou servirem de pontes em complexos binucleares/bimetálicos, dependendo da capacidade de quelação da fosfina. Na formação de quelatos, o tamanho ideal é de cinco átomos, enquanto que quelatos com quatro átomos possuem grande tensão e facilmente actuam como ligandos em ponte. A capacidade de quelação diminui com o aumento do número de átomos do anel quelato.<sup>13,14</sup>

A 1,2-bis(difenilfosfino)etano (DPPE) (**74**) (**Figura 5.1**) é uma fosfina bidentada que se coordena facilmente a metais de transição, formando compostos de elevada estabilidade. Os seus dois átomos de fósforo coordenam geralmente ao mesmo átomo metálico, resultando a formação de um anel estável de cinco membros, com um ângulo P-M-P rígido, tornando-se um excelente ligando quelante.<sup>13,14</sup>

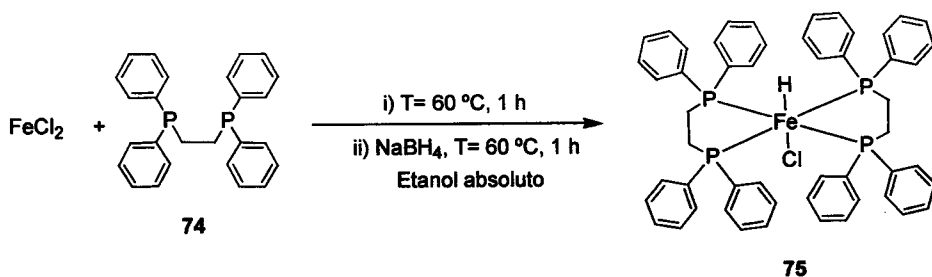


**Figura 5.1** - Estrutura da 1,2-bis(difenilfosfino)etano (DPPE) (**74**).

Esta fosfina apresenta um carácter fortemente doador  $\sigma$ , sendo considerada como uma das fosfinas que possui maior capacidade doadora, dada a presença dos seus grupos  $\text{CH}_2$  e fenilo ligados ao átomo de fósforo com um efeito indutivo electrodoador.<sup>13</sup> Mas, tal como a maioria das fosfinas, o seu efeito estereoquímico é significativo, utilizando-se o valor do ângulo cónico (ver Capítulo 3) definido por C. A. Tolman<sup>15,16</sup> como medida do impedimento estereoquímico que provoca. No caso da DPPE (**74**), o seu ângulo cónico é de  $125^\circ$ , inferior ao do trifenilfosfito ( $128^\circ$ ) e da trifenilfosfina ( $145^\circ$ ).<sup>16</sup> As fosfinas muito volumosas tendem a posicionar-se em posição *trans* relativamente umas às outras.<sup>13</sup>

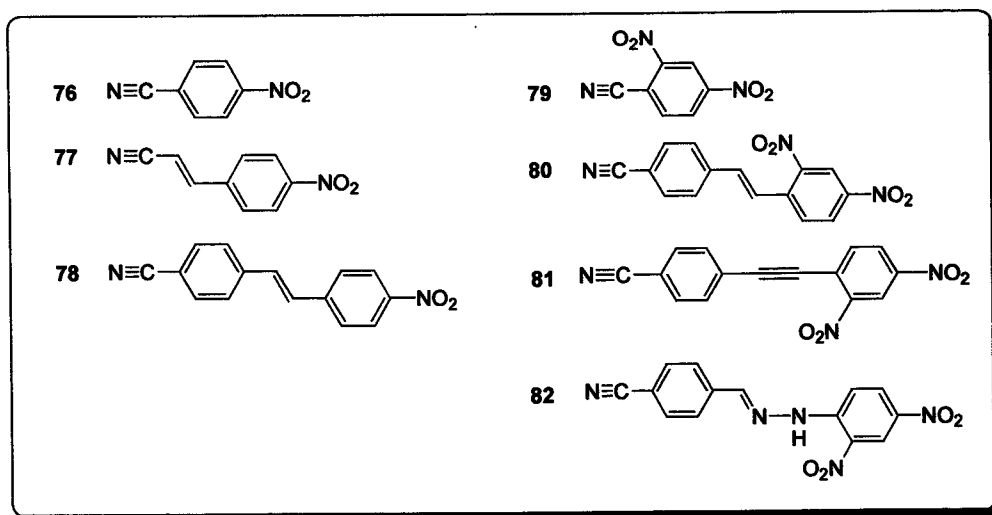
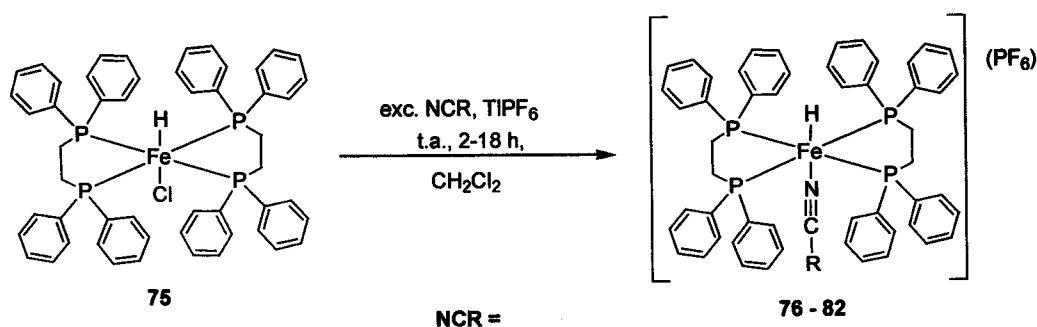
## 5.2 - Síntese dos compostos octaédricos do tipo $[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(\text{L})(\text{L}')]^+$

O material de partida utilizado na síntese da família de compostos  $[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(\text{L})(\text{L}')]^+$  dos derivados de DPPE de ferro(II) foi o composto bis[1,2-bis(difenilfosfino)etano]cloro-hidretoferro(II) ( $[\text{FeHCl}(\text{DPPE})_2]$ ) (**75**). Este composto foi sintetizado por reacção de DPPE (**74**) com cloreto de ferro(II), em etanol absoluto, seguido de redução com boro-hidreto de sódio do composto formado, de acordo com o processo descrito na literatura (**Esquema 5.1**).<sup>17</sup>



**Esquema 5.1** - Síntese do  $[\text{FeHCl}(\text{DPPE})_2]$  (75).

A síntese dos derivados com os ligandos nitrilo foi efectuada a partir do composto anterior (75) por adição, em diclorometano seco, de um ligeiro excesso do nitrilo correspondente, na presença de  $\text{TIPF}_6$  (Esquema 5.2).



**Esquema 5.2** - Síntese dos compostos de fórmula geral  $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCR})][\text{PF}_6]$  (76-82) e respectivos nitrilos coordenados.

Na síntese destes compostos foram utilizados apenas derivados com grupos nitro face às esperadas características doadoras do centro metálico para os derivados com a fosfina DPPE (74). Entre os nitrilos usados, já se tinham utilizado os nitrilos

nitrobenzonitrilo (**56**) e o 4-nitrocinaomonitrilo (**57**) na síntese de compostos derivados do monociclopentadienilo e indenilo de ferro(II) (Capítulos 3 e 4). Mas optou-se também por sintetizar novos derivados nitro quer por aumento de cadeia (caso do (*E*)-4-[2-(4-nitrofenil)etenil]benzonitrilo (**5**)) quer por aumento da capacidade atractora do nitrilo com a existência de dois grupos nitro em posição 2 e 4 do anel aromático, com espaçadores como uma dupla ou uma tripla ligação ou com um grupo hidrazona entre os dois anéis aromáticos que possuem o grupo nitrilo a coordenar e os dois grupos nitro. Os detalhes relativos à síntese destes ligandos foram descritos no Capítulo 2.

Os compostos finais foram obtidos com rendimentos moderados a bons, entre 37-71%. Tentou-se ainda sintetizar um composto com o ligando 4-[2-(2,4-dinitrofenil)etinil]benzonitrilo (**24**) mas não foi possível separar o composto final da mistura que se obteve.

Estes compostos apresentaram uma coloração vermelha-escura ou roxa, com excepção do derivado  $\{\text{FeH}(\text{DPPE})_2[2,4\text{-NCC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]\}[\text{PF}_6]$  (**79**) que se apresenta verde-escuro.

Relativamente à sua estabilidade ao ar e à humidade, estes compostos são estáveis no estado sólido mas pouco estáveis em solução. Estes compostos são solúveis em solventes orgânicos polares, como por exemplo, diclorometano, clorofórmio, acetona e acetonitrilo e insolúveis ou muito pouco solúveis em solventes orgânicos apolares ou pouco polares como, por exemplo, hidrocarbonetos (hexano, éter de petróleo 40-60 °C ou 60-80 °C, etc.), tetracloreto de carbono ou ainda éter etílico.

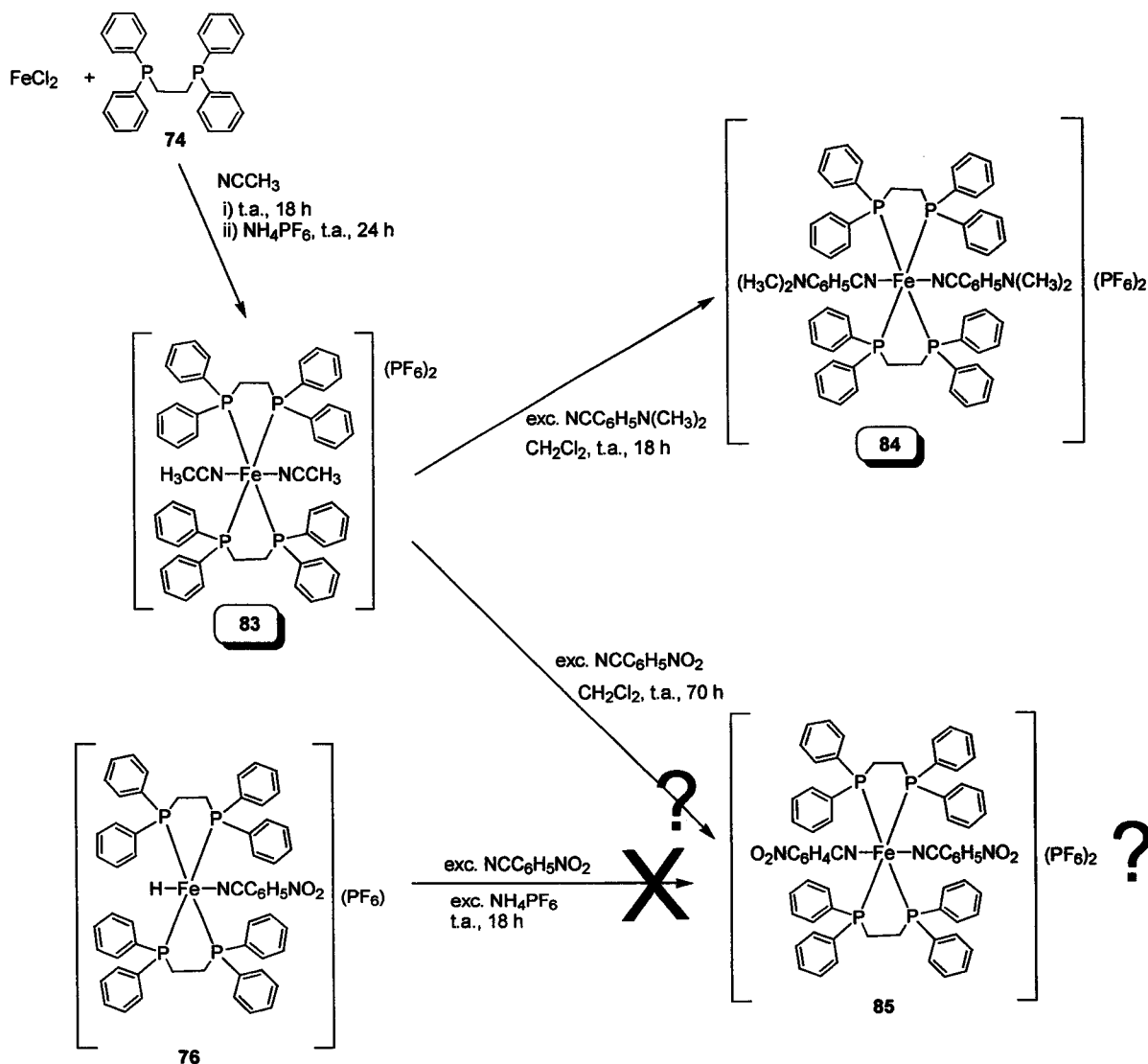
Os derivados de DPPE de ferro(II) sintetizados foram identificados e caracterizados pelos métodos habituais, com recurso às espectroscopias de infravermelho, ultravioleta-visível e ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}$ , e por análise elementar e determinação do ponto de fusão e, sempre que possível, por difracção de raios X.

Apesar da possibilidade de formação de isómeros *cis* ou *trans*, tal como os dados espectroscópicos indicam (ver adiante), apenas se observaram isómeros *trans*, os quais estão de acordo com a tendência geral das fosfinas volumosas para se coordenarem *trans*.<sup>13</sup>

Para além dos derivados com um ligando nitrilo, tentou-se sintetizar derivados com dois ligandos nitrilos. As estratégias seguidas estão representadas no **Esquema 5.3**.

A síntese do composto bisnitrilo com o ligando 4-nitrobenzonitrilo (**56**) a partir do composto mononitrilo **76** não foi conseguida. Assim, optou-se por se sintetizar os derivados com os dois ligandos nitrilo por substituição do ligando acetonitrilo a partir do derivado bisacetonitrilo (composto **83**), cuja síntese se encontra descrita na literatura.<sup>18</sup> A substituição do acetonitrilo pelo ligando 4-nitrobenzonitrilo (**56**) parece ter ocorrido, com

formação de um composto laranja. No entanto, após sucessivas lavagens com éter etílico, o sólido obtido degradou-se, não permitindo a sua total caracterização.



**Esquema 5.3** - Síntese dos compostos de fórmula geral  $[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(\text{NCR})_2](\text{PF}_6)_2$ .

A substituição do acetonitrilo no composto **83** pelo ligando 4-(*N,N*-dimetilamino)benzonitrilo ocorreu facilmente, originando um composto púrpura com rendimento elevado (93%). O composto **84** apresenta características similares de estabilidade e solubilidade semelhantes às dos derivados mononitrilo. O composto sintetizado foi identificado e caracterizado pelas técnicas espectroscópicas habituais: espectroscopias de infravermelho, ultravioleta-visível e ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}$ , e por análise elementar e determinação do ponto de fusão.

Face aos resultados aqui apresentados e também aos obtidos com outras fosfinas em sistemas octaédricos similares, cujos dados espectroscópicos mostraram que os



derivados com dois nitrilos não seriam os sistemas mais promissores em NLO, não foram melhoradas ou repetidas as sínteses anteriores, nem foi tentada a síntese de derivados com dois nitrilos diferentes.

### 5.3 - Caracterização dos compostos octaédricos do tipo $[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(\text{L})(\text{L}')]^+$

#### 5.3.1 - Por Espectroscopia de Infravermelho

Os compostos sintetizados do tipo  $[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(\text{L})(\text{L}')]^+$  foram caracterizados por espectroscopia de Infravermelho podendo observar-se a presença de bandas atribuíveis a diferentes ligações dos diversos ligandos dos compostos.<sup>19,20,21</sup> Os espectros foram obtidos no estado sólido, em pastilhas de KBr.

Algumas das bandas observadas apresentam frequência e intensidades similares enquanto outras apresentam diferenças, maiores ou menores, consoante a ligação a que dizem respeito, de acordo com os nitrilos coordenados.

Duas das bandas cuja frequência permanece relativamente constante é a correspondente à banda de vibração da ligação P-F do anião  $(\text{PF}_6)^-$ , utilizado como contra-íão. A frequência da banda de vibração de alongação desta ligação é sempre a banda mais intensa do espectro e ocorre a cerca de  $840\text{ cm}^{-1}$  enquanto a banda de deformação ocorre a cerca de  $555\text{ cm}^{-1}$ , com uma intensidade média.<sup>22</sup>

As bandas de vibração de alongação da ligação  $(=)\text{C-H}$  dos diversos anéis aromáticos apresentam-se sob a forma de uma banda larga e pouco intensa a cerca de  $3055\text{ cm}^{-1}$ . A cerca de  $2925\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$  observa-se uma banda de muito fraca intensidade correspondente à vibração da ligação  $(-)\text{C-H}$  dos grupos  $\text{CH}_2$  das fosfinas coordenadas.

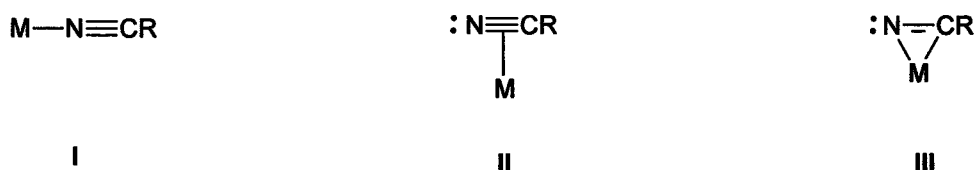
As ligações  $\text{C}=\text{C}$  originam várias bandas de vibração de alongação entre  $\approx 1600$  e  $1430\text{ cm}^{-1}$ , geralmente de intensidade média. Nesta zona, a cerca de  $1510\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$ , também é observada uma banda com maior intensidade, correspondente à banda de vibração de alongação assimétrica do grupo nitro.

Nesta zona do espectro de IV, o composto  $\{\text{FeH}(\text{DPPE})_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{CH=NNHC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]\}[\text{PF}_6]$  (**82**) também apresenta uma banda de maior intensidade a  $1616\text{ cm}^{-1}$  atribuível à ligação  $\text{C}=\text{N}$  do grupo hidrazona. A banda da vibração de alongação da ligação  $\text{N-H}$ , deste grupo, é observada a  $3289\text{ cm}^{-1}$ . Ambas as bandas ocorrem a frequências

similares às de outros compostos organometálicos ou de coordenação com este grupo.<sup>23,24,25,26,27</sup>

A banda de vibração da ligação Fe-H é geralmente muito fraca, podendo ser observada entre 1840-1960  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>28,29,30,31,32</sup> Nesta zona dos espectros de IV destes compostos, observam-se duas ou três bandas muito fracas e largas, não sendo, por isso, possível a sua atribuição.

A banda de vibração de elongação da ligação N≡C apresenta elevada sensibilidade à coordenação ao centro metálico e aos grupos presentes no próprio ligando nitrilo. A frequência da sua banda é sensível aos factores que condicionam a sua riqueza electrónica e a do metal a que se encontra coordenado. Um destes factores diz respeito ao modo de coordenação do grupo nitrilo ao metal, a qual pode efectuar-se pelos modos descritos na **Figura 5.2** (ver Capítulo 3).<sup>21,33,34,35</sup>



**Figura 5.2** - Modos de coordenação do grupo nitrilo ao metal.

Os modos II e III são menos comuns e provocam uma frequência de vibração a menores frequências (com uma magnitude de 30 a 227  $\text{cm}^{-1}$ , para o modo II, e de aproximadamente 500  $\text{cm}^{-1}$ , para o modo III) por promoverem a diminuição da ordem de ligação do nitrilo (ver, por exemplo, as referências<sup>21,33,34,35,36,37,38,39</sup>).

O modo I é o mais comum e, neste modo, a coordenação ocorre pelo par de electrões não ligantes do átomo de azoto do grupo N≡C. O efeito cinemático resultante desta coordenação e o aumento da constante de força da ligação N≡C, por diminuição do carácter antiligante do par de electrões não ligantes do átomo de azoto,<sup>21,36,40,41,42</sup> provocam um aumento da frequência da banda de vibração desta ligação (de 30 a 110  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>35,36,43</sup>

No entanto, a frequência de vibração desta ligação está dependente de outros factores como as propriedades doadoras/aceitadoras dos outros ligandos, o estado de oxidação do metal e as propriedades electrónicas do próprio ligando nitrilo.<sup>21,33</sup>

Em compostos em que os ligandos nitrilo possuam grupos aceitadores de electrões e/ou os centros metálicos sejam ricos electronicamente, pode ocorrer retrodoação das orbitais  $d$  do metal para a orbital  $\pi^*$  do N≡C, tornando mais forte a ligação Fe-N e diminuindo a ordem de ligação de N≡C (retrodoação  $\pi$ ). Esta retrodoação pode provocar o

deslocamento para frequências mais baixas da banda de vibração do grupo nitrilo, se este efeito for superior ao efeito cinemático e ao aumento da constante de força da ligação N≡C provocados pela coordenação.<sup>44</sup> A retrodoação  $\pi$  M→NC foi anteriormente observada em compostos contendo a DPPE em derivados de monociclopentadienilo de Fe(II) e Ru(II) (ver, por exemplo, as referências <sup>5,6,45,46,47,48,49,50,</sup>) e em complexos octaédricos de Fe(II) e Ru(II) (ver, por exemplo, as referências <sup>44,51,52, 53,54</sup>).

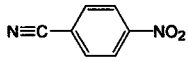
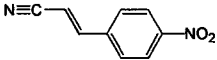
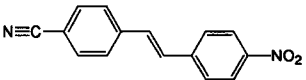
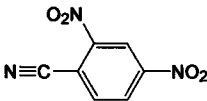
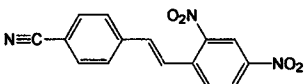
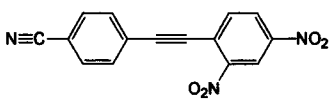
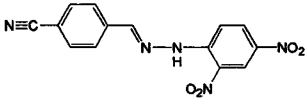
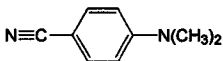
No caso dos compostos sintetizados (**Tabela 5.1**), observa-se sempre uma deslocação da banda de vibração do grupo nitrilo para frequências mais baixas, após coordenação, concordante com uma coordenação metal-nitrilo em que ocorre retrodoação  $\pi$  do metal para o ligando.

A menor diferença ( $-9\text{ cm}^{-1}$ ) entre as frequências de vibração da banda N≡C do nitrilo coordenado e do nitrilo livre, é observada para o composto bisnitrilo **84**, cujo nitrilo possui um grupo dimetilamino, electronicamente bom doador, em posição *para* no anel aromático. Este valor sugere uma pequena retrodoação do centro metálico para o nitrilo e é indicativo da grande riqueza electrónica do centro metálico. Em compostos derivados de ciclopentadienilo de ferro(II) com fosfinas bidentadas e com este nitrilo,<sup>45,47,48</sup> não se observou qualquer desvio na banda de vibração do grupo NC e para os compostos descritos nos capítulos anteriores (Capítulos 3 e 4), em que o centro metálico possui um carácter notoriamente aceitador, os desvios observados ocorrem para maiores frequências.

Essa riqueza electrónica do centro metálico é também observada pelo desvio para menores frequências da banda de vibração das ligações N≡C dos compostos mononitrilo sintetizados. Nestes compostos, todos os desvios desta banda para menores frequências são iguais ou superiores (em valor absoluto) a  $33\text{ cm}^{-1}$ . Apesar de todos os nitrilos possuírem o mesmo grupo electroaceitador forte (NO<sub>2</sub>) na posição *para* do anel terminal, a frequência da banda de vibração da ligação N≡C apresenta desvios de magnitudes diferentes consoante o sistema conjugado do nitrilo coordenado. Os compostos com ligandos com dois grupos nitro também apresentam a mesma variação entre eles e as frequências das bandas também são diferentes das dos compostos cujos nitrilos possuem apenas um grupo nitro.

No caso dos compostos com nitrilos com apenas um grupo nitro, o maior desvio ocorre para o 4-nitrobenzonitrilo ( $-56\text{ cm}^{-1}$ ) e diminui à medida que aumenta o número de ligações entre os grupos NC e NO<sub>2</sub>. Assim, o 4-nitrocinamonitrilo, com sete ligações entre estes grupos apresenta um desvio de  $-43\text{ cm}^{-1}$ , enquanto o (*E*)-4-[2-(4-nitrofenil)etenil]benzonitrilo (**5**), com onze ligações entre eles, apresenta o menor desvio ( $-33\text{ cm}^{-1}$ ).

**Tabela 5.1** - Frequência de vibração de alongação dos grupos nitrilo nos compostos derivados de  $[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(\text{L})(\text{L}')]$ .

| $\nu(\text{N}\equiv\text{CR}) / \text{cm}^{-1}$                                     |           |               |                    |                        |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|---------------|--------------------|------------------------|
| $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCR})][\text{PF}_6]$                            | Nº        | Nitrilo livre | Nitrilo coordenado | $\Delta\nu^{\text{a)}$ |
|    | <b>76</b> | 2233          | 2177               | -56                    |
|    | <b>77</b> | 2217          | 2174               | -43                    |
|    | <b>78</b> | 2218          | 2185               | -33                    |
|    | <b>79</b> | 2239          | 2138               | -101                   |
|   | <b>80</b> | 2222          | 2182               | -40                    |
|  | <b>81</b> | 2222          | 2182 <sup>b)</sup> | -40                    |
|  | <b>82</b> | 2222          | 2183               | -39                    |
| <b><math>[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCR})_2][\text{PF}_6]_2</math></b>       |           |               |                    |                        |
|  | <b>84</b> | 2211          | 2202               | -9                     |

a)  $\Delta\nu = \nu_{\text{coordenado}} - \nu_{\text{livre}}$ . b) Valor observado no espectro de IV da mistura obtida.

No caso dos compostos cujos nitrilos possuem dois grupos nitro, observa-se um maior desvio na frequência da banda da ligação  $\text{N}\equiv\text{C}$ , mas com um padrão semelhante. Os compostos cujos nitrilos possuem dois anéis aromáticos, ligados por um espaçador, apresentam valores iguais tanto nos nitrilos livres ( $2222 \text{ cm}^{-1}$ ) como nos compostos sintetizados ( $2182$  e  $2183 \text{ cm}^{-1}$ ), parecendo irrelevante o tipo de espaçador utilizado (dupla ou tripla ligação ou grupo hidrazona). Esta diferença na diminuição da frequência da banda é de  $-39$  e  $-40 \text{ cm}^{-1}$ , bastante inferior à observada no caso do composto com o ligando 2,4-dinitrobenzonitrilo.

Este composto apresenta a alteração da frequência da banda com maior magnitude ( $\sim 101\text{ cm}^{-1}$ ). Para além do aumento da capacidade atractora deste ligando, provocada pela presença de dois grupos electroaceitadores fortes, para esta grande diferença podem ter concorrido dois efeitos: a proximidade (duas ligações) do grupo nitro na posição *orto* do anel aromático e/ou ocorrer a distorção das ligações Fe-N-C-C1.

No primeiro caso, a presença em posição *orto* de um grupo electroatractor, tem um efeito indutivo aceitador de electrões, que nesta posição do anel é um efeito importante. Também ocorre efeito mesomérico, aceitador de electrões, por se encontrar um grupo electroatractor nas posições *orto* e *para* do anel aromático e este efeito é ainda mais importante.

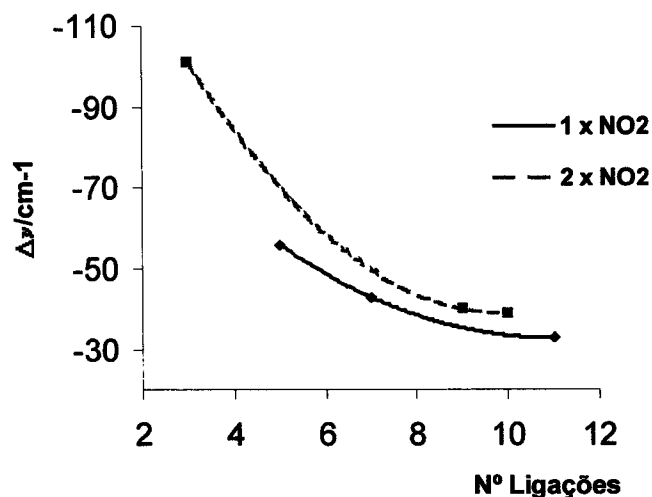
O segundo efeito (a distorção das ligações Fe-N-C-C1) pode ocorrer devido ao impedimento estereoquímico que as fosfinas DPPE, muito volumosas, provocam sobre os substituintes na posição *orto* dos ligandos benzonitrilo (neste caso, um grupo nitro). Este impedimento pode ser suficiente para provocar uma deformação da ligação N $\equiv$ C e, assim, provocar a diminuição da ordem de ligação N $\equiv$ C. No composto  $\{\text{FeCl}(\text{DMPE})_2(2,4\text{-NCC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2)\}[\text{PF}_6]$  (**86**), a determinação da sua estrutura molecular e cristalina por difracção de raios X,<sup>55</sup> mostra um desvio à linearidade para o conjunto das ligações Fe-N $\equiv$ C-, no sentido de contrariar a proximidade do grupo nitro da DMPE.

A. Geiß e H. Vahrenkamp<sup>41</sup> observaram uma diminuição de  $20\text{ cm}^{-1}$  das frequências de vibração da banda da ligação N $\equiv$ C, em compostos  $\text{FeCp}(\text{DPPE})\text{-C}\equiv\text{N-[Fe]}$  ( $[\text{Fe}]=[\text{Fe}-(3\text{-CH}_3\text{O-2-OH-C}_6\text{H}_3\text{-CH=NCH}_2\text{CH}_2\text{N=CH-C}_6\text{H}_3\text{-2'-OH-3'-OCH}_3)\text{-Fe-N}\equiv\text{C-FeCp}(\text{DPPE}))$ ), em pastilhas de KBr, quando passavam do anião mais pequeno ( $\text{ClO}_4^-$ ) para o contra-íão maior ( $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ ); em solução, as bandas apresentavam o mesmo valor. Estes autores relacionaram esta alteração da frequência desta banda com o desvio à linearidade observada nas ligações Fe-N-C-[Fe], similar à do composto  $\{\text{FeCl}(\text{DMPE})_2(2,4\text{-NCC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2)\}[\text{PF}_6]$  (**86**). Assim, a frequência da banda da ligação NC dependeria do ângulo da ligação NC, resultante de um carácter intermédio entre dupla e tripla ligação, com parcial carácter iónico.<sup>41,44,56</sup>

A ocorrer deformação similar no composto **79**, o desvio da frequência da banda observada não é apenas devido à retrodoação  $\pi$  do átomo de ferro(II), mas também à alteração da ordem de ligação no grupo N $\equiv$ C.

A diminuição de  $\Delta\nu$  para a banda do grupo N $\equiv$ C apresenta tendências similares entre os derivados com um e com dois grupos nitro, e parece ser função da distância, em número de ligações, entre os grupos nitro e o grupo N $\equiv$ C coordenado ao centro metálico (**Figura 5.3**). Com o aumento do número de ligações entre a ligação nitrilo e o grupo

aceitador nitro observa-se uma diminuição da magnitude de  $\Delta\nu$  da banda da ligação NC. Assim, o aumento do sistema  $\pi$  conjugado diminui, aparentemente, a influência do grupo ou grupos nitro sobre a ligação NC, diminuindo a retrodoação  $\pi$  do metal para o ligando.



**Figura 5.3** - Relação entre a diferença das frequências de vibração da ligação N≡C e o número de ligações entre este grupo e o(s) grupo(s) nitro.

A intensidade das bandas de vibração da ligação N≡C parece acompanhar a magnitude da  $\Delta\nu$ : os compostos com maior diferença na frequência das bandas apresentam também uma banda mais intensa. Como o grupo NC está ligado a um centro metálico doador, a existência de grupo(s) nitro em *para* (e *orto*) forma um sistema com um grupo doador e outro(s) grupo(s) aceitador(es), favorecendo uma maior polarização do sistema conjugado. Como a intensidade da banda depende da facilidade da polarização da mesma,<sup>19,20,21,57</sup> a proximidade do grupo nitro exerce uma maior influência sobre a polarização da ligação NC.

As bandas de vibração de elongação assimétrica e simétrica das ligações N-O do grupo nitro, nos compostos sintetizados, são observadas no espectro de IV a cerca de  $1550\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  e  $1360\text{-}1290\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. A banda de elongação assimétrica ocorre numa zona do espectro onde são também observadas as bandas relativas às vibrações das ligações C=C pelo que as bandas observadas nessa zona do espectro podem resultar da sobreposição de várias bandas, modificando a sua forma e/ou intensidade. Estas bandas são, geralmente, mais intensas que as das ligações C=C.

As bandas de elongação assimétrica e simétrica são observadas entre  $1510$  e  $1529\text{ cm}^{-1}$  e entre  $1329$  e  $1349\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. De um modo geral, estas bandas de vibração nos nitrilos coordenados apresentam frequências distintas das dos nitrilos livres,

mas as diferenças  $\Delta\nu$  são pequenas. Apesar das diferenças  $\Delta\nu(\text{NO}_2)$  serem muito mais pequenas que as das bandas do grupo  $\text{N}\equiv\text{C}$ , observa-se uma menor variação com o afastamento dos grupos nitro e nitrilo.

Quando os nitrilos coordenados possuem dois grupos nitro, observa-se a coalescência das duas bandas da vibração assimétrica que o nitrilo livre apresenta, para originar apenas uma banda com um máximo de absorção. A banda de vibração simétrica apresenta variações mais pequenas que a banda de elongação assimétrica.

A banda da ligação  $\text{C}-\text{NO}_2$  deveria ser observada a cerca de  $860\text{ cm}^{-1}$ , mas a banda do anião  $(\text{PF}_6)^-$ , intensa e larga, ocorre na mesma região do espectro pelo que não é possível identificar esta banda.

Os dados de IV mostram que o centro metálico se encontra electronicamente rico, capaz de doar densidade electrónica por retrodoação  $\pi$  para o ligando nitrilo coordenado, e que esta retrodoação é mais extensa na presença de derivados com nitrilos com dois grupos nitro, sendo esta alteração tanto maior quanto maior a proximidade entre o grupo nitrilo e o grupo nitro.

### 5.3.2 - Por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Protão ( $^1\text{H}$ RMN)

Os espectros de  $^1\text{H}$  RMN dos compostos octaédricos de fórmula geral  $[\text{FeH}_i(\text{DPPE})_2(\text{NCR})_{ii}][\text{PF}_6]_{ii}$ , com  $i+ii=2$ , foram obtidos em solução de diclorometano deuterado e apresentam sinais atribuíveis aos diferentes protões de cada ligando coordenado ao átomo metálico. Os valores de desvio químico observados estão dentro dos valores esperados para este tipo de compostos, com geometria octaédrica com duas fosfinas bidentadas em posição equatorial e os ligandos hidreto e nitrilo coordenados em posição *trans* relativamente um ao outro (ver, por exemplo, as referências<sup>29,30,31,32,58,59</sup>).

Os protões da fosfina DPPE coordenada apresentam desvios químicos sem alterações significativas com a coordenação dos diferentes nitrilos, com excepção do derivado com o ligando 2,4-dinitrobenzonitrilo (composto **79**), que apresenta valores ligeiramente mais baixos para os protões aromáticos e valores mais altos para os  $\text{P}-\text{CH}_2$ . Estes valores são similares aos observados em compostos octaédricos derivados de ferro(II) com a DPPE e com outros nitrilos coordenados.<sup>29,30,31,32,59</sup>

No composto **84**, com dois nitrilos coordenados, a simetria da molécula torna os prótons da DPPE magneticamente equivalentes, observando-se, no entanto, um sinal largo a campo mais baixo para o grupo  $\text{CH}_2$ .

Nos outros compostos, a existência de dois ligandos diferentes em posição *trans*, um hidreto e um nitrilo, provoca a não equivalência dos prótons da fosfina. Assim, observam-se dois sinais por cada tipo de prótons. No caso dos prótons aromáticos observam-se dois sinais para os prótons *orto*, ambos sinais muito largos, com desvios químicos a menores e a maiores valores que os restantes prótons aromáticos da DPPE. Cada um dos prótons *meta* e *para* originam dois sinais, geralmente distintos dos restantes, sob a forma de dois tripletos, com os sinais dos prótons *para* a terem um desvio químico maior.

O sinal correspondente ao ligando hidreto é observado, no espectro de  $^1\text{H}$  RMN, sob a forma de um quintupeto, por acoplamento deste átomo com os quatro átomos de fósforo das fosfinas, com constantes de acoplamento  $^2J_{\text{HP}}$  entre 46-49 ppm. Esta multiplicidade mostra que os compostos possuem uma geometria *trans*, com as duas fosfinas a apresentarem-se no plano equatorial.<sup>29,30,31,32,58,59</sup>

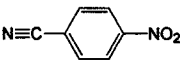
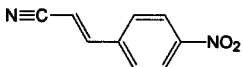
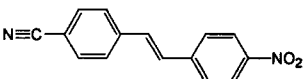
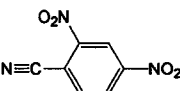
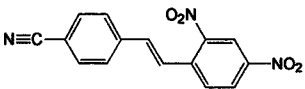
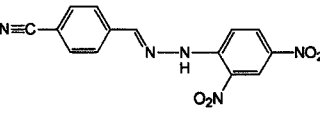
Este átomo encontra-se fortemente blindado, apresentando desvios químicos a valores negativos, entre -14,60 e -18,83 ppm (**Tabela 5.2**).

Os coligandos podem exercer um efeito estrutural e/ou cinético (efeito *trans*)<sup>60</sup> sobre os ligandos que estão em posição *trans*, tal como acontece nestes compostos entre os ligandos hidreto e nitrilo. Apesar dos nitrilos possuírem um efeito *trans* moderado, contrariamente ao elevado efeito *trans* do hidreto,<sup>60</sup> os diferentes nitrilos influenciam de modo diferente a ligação Fe-H, que está em posição *trans*, alterando significativamente o desvio químico deste átomo.

De acordo com os dados da **Tabela 5.2**, pode observar-se que o sinal relativo ao hidreto é tanto mais desblindado quanto maior a proximidade dos grupos atratores nitro, os quais diminuem a densidade electrónica no hidreto, reduzindo a blindagem electrónica do próton Fe-H. O aumento do número de ligações entre o hidreto e os grupos nitro atenua o efeito electroatractor destes diminuindo a retrodoação do metal para o nitrilo e restabelecendo a blindagem electrónica no hidreto.



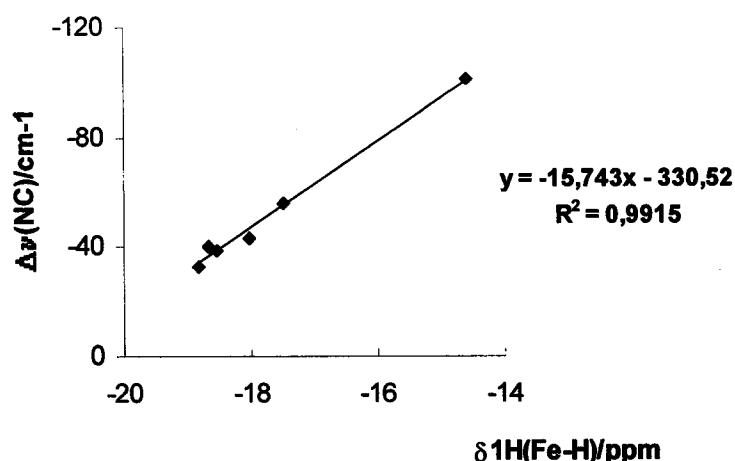
**Tabela 5.2** - Desvio químico do ligando hidreto coordenado ao átomo de ferro(II) e diferença da banda de vibração da ligação NC, no IV.

| <b>[FeH(DPPE)<sub>2</sub>(4-NCR)][PF<sub>6</sub>]</b>                              | <b>Nº</b> | <b>δ<sup>1</sup>H /ppm</b> |                                      | <b>Δν(N≡C) /cm<sup>-1</sup></b> |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|----------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
|                                                                                    |           | <b>H-Fe</b>                | <b><sup>2</sup>J<sub>HP</sub>/Hz</b> |                                 |
|   | <b>76</b> | -17,48                     | 47,6                                 | -56                             |
|   | <b>77</b> | -18,03                     | 46,8                                 | -43                             |
|   | <b>78</b> | -18,83                     | 47,0                                 | -33                             |
|   | <b>79</b> | -14,60                     | 48,5                                 | -101                            |
|   | <b>80</b> | -18,67                     | 47,4                                 | -40                             |
|  | <b>82</b> | -18,54                     | 47,6                                 | -39                             |

Assim, o desvio químico do hidreto está relacionado com a retrodoação  $\pi$  metal-nitrilo nos complexos em estudo. Uma vez que a banda  $\nu(\text{NC})$  dos complexos nos espectros de IV, ou mais concretamente a diferença  $\Delta\nu(\text{NC})$  com a coordenação, também mostra a extensão da retrodoação  $\pi$  metal-ligando, estes dois parâmetros devem estar relacionados.

Quando relacionamos os valores dos desvios químicos do hidreto com a diferença  $\Delta\nu$  da banda de vibração  $\text{N}\equiv\text{C}$ , observa-se uma boa correlação entre estes dois conjuntos de valores (**Figura 5.4**). Esta boa correlação resulta da proximidade do átomo de hidrogénio e do grupo nitrilo e da posição *trans* que estes ligandos assumem nos compostos (ver dados de <sup>31</sup>P RMN), com o conseqüente efeito *trans* que daí decorre.

Esta relação, observada para os derivados com grupos atratores nitro, parece ser também extensível aos compostos cujos nitrilos possuem grupos doadores dimetilamino de acordo com os dados de C. I. F. Gandum.<sup>51</sup>



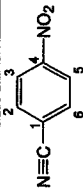
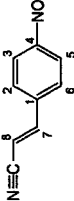
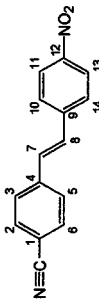
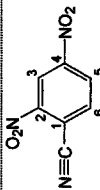
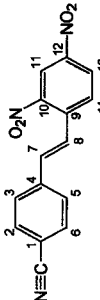
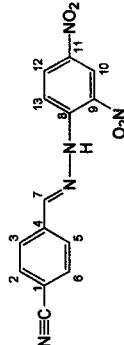
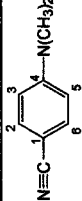
**Figura 5.4** - Correlação linear entre os desvios químicos do próton de Fe-H e os desvios nas frequências ( $\Delta\nu$ ) da banda de vibração da ligação N≡C.

No espectro de  $^1\text{H}$  RMN, o desvio químico dos prótons dos nitrilos após coordenação, tem sido utilizado para avaliar a capacidade doadora do centro metálico.<sup>5,6,45,46,47,48,53,50,61</sup> Um desvio para campo mais alto, a que corresponde um aumento da blindagem electrónica dos prótons, será indicativo de uma retrodoação do metal para o ligando. Esta blindagem pode ocorrer por efeito indutivo ou por efeito mesomérico. Em ambos os casos, a blindagem electrónica dos prótons será menos intensa nos prótons *meta*, que estão muito afastados para o efeito indutivo ser significativo e o efeito mesomérico é praticamente nulo nesta posição.

Os compostos sintetizados apresentam desvios químicos similares aos de outros nitrilos coordenados ao átomo de ferro(II) com fosfinas doadoras.<sup>45,47,48,49,51</sup> Os valores dos desvios químicos dos prótons dos nitrilos, coordenados e livres, estão indicados nas **Tabela 5.3** e **Tabela 5.4**, respectivamente.

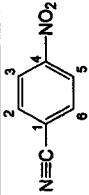
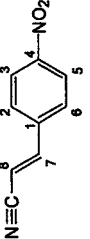
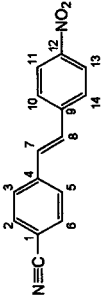
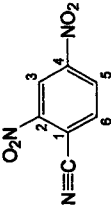
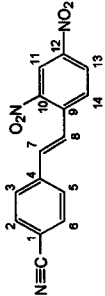
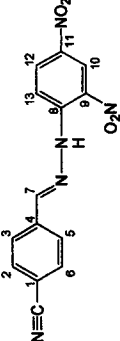
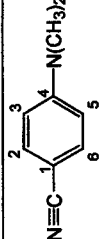
Nos compostos com grupos nitro, todos os prótons na posição *orto* (relativamente ao grupo NC) do anel aromático (prótons H2,H6 e H6) encontram-se blindados com diferenças entre 0,90 ppm e 1,20 ppm, com as excepções dos compostos **77** e **79** (referidas adiante). Este desvio para campo mais alto é indicativo de uma maior riqueza electrónica no nitrilo por retrodoação do metal para o ligando e que esta retrodoação é significativa. O aumento da cadeia conjugada entre o grupo NC e o grupo terminal nitro provoca uma ligeira diminuição da blindagem dos prótons H2,H6, isto é, diminui  $\Delta\delta$  destes prótons. No entanto, o valor do desvio químico  $\delta$  é próximo entre todos estes compostos (entre 6,73 e 6,79 ppm). Nos compostos **78** e **80**, a inclusão de um segundo grupo nitro no anel aromático não ligado directamente ao grupo NC, não provoca alterações no desvio químico dos prótons H2,H6.

**Tabela 5.3** - Desvio químico dos prótons dos nitrilos coordenados nos compostos  $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCR})_2][\text{PF}_6]_2$  ( $i+ii=2$ ).

| $\delta^1\text{H}$ (NCR)/ppm                                                          |           |       |       |      |           |            |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-------|-------|------|-----------|------------|------------|
| $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCR})][\text{PF}_6]$                              | N°        | H2,H6 | H3,H5 | H7   | H8        | H10,H14    | H11,H13    |
|    | <b>76</b> | 6,73  | 8,18  |      |           |            |            |
|    | <b>77</b> | 7,49  | 8,26  | 6,22 | 5,65      |            |            |
|    | <b>78</b> | 6,76  | 7,57  | a)   | a)        | 7,74       | 8,27       |
|    | <b>79</b> |       |       |      |           | <u>H6</u>  | <u>H5</u>  |
|                                                                                       |           |       |       |      |           | 5,43       | 7,90       |
|    | <b>80</b> | 6,77  | 7,60  | a)   | 7,73      | <u>H14</u> | <u>H13</u> |
|                                                                                       |           |       |       |      |           | 8,08       | 8,52       |
|   | <b>82</b> | 6,79  | 7,79  | 8,20 | <u>NH</u> | <u>H13</u> | <u>H12</u> |
|                                                                                       |           |       |       |      | 11,44     | 8,17       | 8,44       |
| $[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCR})_2][\text{PF}_6]_2$                           | N°        | H2,H6 | H3,H5 |      |           |            |            |
|  | <b>84</b> | 6,54  | 6,43  |      |           |            |            |

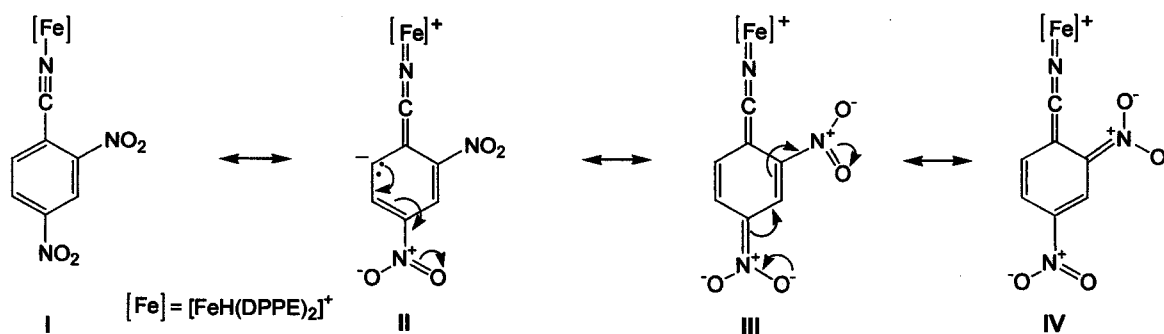
a) Não observado; sob os sinais das fosfinas.

Tabela 5.4 - Desvio químico dos prótons dos nitrilos livres (em diclorometano-d<sub>2</sub>).

| $\delta^1\text{H (NCR)}/\text{ppm}$                                                   |       |       |      |                               |         |         |                                                                                           |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|------|-------------------------------|---------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| Nº                                                                                    | H2,H6 | H3,H5 | H7   | H8                            | H10,H14 | H11,H13 |                                                                                           |
| <b>56</b>                                                                             | 7,90  | 8,33  |      |                               |         |         |                                                                                           |
|    |       |       |      |                               |         |         |                                                                                           |
| <b>57</b>                                                                             | 7,64  | 8,25  | 7,48 | 6,08                          |         |         |                                                                                           |
|    |       |       |      |                               |         |         |                                                                                           |
| <b>5</b>                                                                              | 7,70  | 7,66  | 7,30 | 7,30                          | 7,71    | 8,24    |                                                                                           |
|    |       |       |      |                               |         |         |                                                                                           |
| <b>87</b>                                                                             |       |       |      |                               |         |         | $\underline{\text{H6}}$ 8,21 $\underline{\text{H5}}$ 8,67 $\underline{\text{H3}}$ 9,13    |
|    |       |       |      |                               |         |         |                                                                                           |
| <b>9</b>                                                                              | 7,73  | 7,69  | 7,28 | 7,72                          |         |         | $\underline{\text{H14}}$ 8,00 $\underline{\text{H11}}$ 8,85                               |
|    |       |       |      |                               |         |         |                                                                                           |
| <b>33</b>                                                                             | 7,90  | 7,76  | 8,17 | $\underline{\text{NH}}$ 11,39 |         |         | $\underline{\text{H13}}$ 8,12 $\underline{\text{H12}}$ 8,40 $\underline{\text{H10}}$ 9,12 |
|   |       |       |      |                               |         |         |                                                                                           |
| <b>58</b>                                                                             | 7,44  | 6,64  |      |                               |         |         |                                                                                           |
|  |       |       |      |                               |         |         |                                                                                           |

No composto **77**, com o ligando 4-nitrocinaonitrilo (**57**), os prótons H2,H6 não são o carbono  $\beta$  (relativamente ao grupo NC), sendo esta posição ocupada pelo próton H7, que apresenta, geralmente, um desvio maior que os prótons H2,H6 do anel aromático dos benzonitrilos, quer seja para campo mais alto<sup>5,6,45,47,48,51,62,63</sup> ou para campo mais baixo (ver capítulos anteriores). Neste composto, observa-se um deslocamento do desvio químico do próton H7 para campo mais alto ( $\Delta\delta = -1,26$  ppm).

O composto **79**, com o ligando 2,4-dinitrobenzonitrilo (**87**), apresenta o próton H6 com um grande desvio químico (2,78 ppm) para campo alto. O desvio químico deste próton a 5,43 ppm situa-se na zona do espectro onde é comum ocorrer o desvio químico dos prótons associados a duplas ligações e já afastado da zona onde se observam os prótons aromáticos. Este desvio pode ser devido ao efeito anisotrópico provocado pela corrente de anel de um dos anéis aromáticos da fosfina e/ou a um incremento na densidade electrónica do nitrilo por conjugação, com uma maior contribuição para o híbrido de ressonância das formas de ressonância II-IV da **Figura 5.5**. A magnitude destes valores  $\delta$  e  $\Delta\delta$  é concordante com os dados de IV relativos às bandas de vibração das ligações  $\text{N}\equiv\text{C}$  e  $\text{NO}_2$ , que apresentam desvios relativamente elevados para menores frequências. Qualquer contribuição da anisotropia do grupo  $\text{NC}$ <sup>53 e ref. aí citadas</sup> não consegue justificar a magnitude deste desvio.



**Figura 5.5** - Formas de ressonância do composto **79**.

Neste composto **79**, os restantes prótons do nitrilo, H3 e H5, ambos em posição *meta* relativamente ao grupo NC, também apresentam desvios para campo mais alto, concordante com um grande incremento da densidade electrónica do anel aromático do nitrilo após coordenação.

Os prótons H3,H5 dos restantes compostos, apresentam-se geralmente mais blindados que os dos nitrilos livres mas as variações observadas são muito mais pequenas que as observadas para os prótons H2,H6.

No caso dos compostos **78**, **80** e **82**, os restantes prótons do nitrilo do espaçador entre os anéis aromáticos apresentam uma variação muito pequena para campo mais baixo ( $\Delta\delta \leq +0,08$  ppm).

No composto **84**, com dois grupos nitrilo coordenados, todos os prótons do anel aromático encontram-se mais blindados que os respectivos átomos no nitrilo livre. A retrodoação do centro metálico para um nitrilo com capacidade doadora é indicativo de uma elevada riqueza electrónica do centro metálico.

Assim, pode afirmar-se que os dados de  $^1\text{H}$  RMN corroboram os já observados nos espectros de IV, podendo afirmar-se que o centro metálico se encontra electronicamente rico, capaz de funcionar como doador. A retrodoação  $\pi$  do metal para o ligando nitrilo é mais importante quanto mais próximo se encontra o grupo nitro nos nitrilos. Mesmo no caso de um nitrilo com características doadoras, ocorre retrodoação do metal para o nitrilo.

### 5.3.3 - Por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 ( $^{13}\text{C}$ RMN)

Os compostos sintetizados de fórmula geral  $[\text{FeH}_i(\text{DPPE})_2(\text{NCR})_{ii}][\text{PF}_6]_{ii}$  ( $i, ii = 0, 1, 2$ , e  $i+ii=2$ ) foram caracterizados por espectroscopia de  $^{13}\text{C}$  RMN, em soluções de diclorometano deuterado, tendo permitido a identificação dos diversos átomos de carbono dos compostos.

Os desvios químicos dos átomos de carbono da DPPE nos diversos compostos não sofrem variações significativas com a alteração do nitrilo coordenado e são similares aos descritos na literatura para compostos octaédricos com esta fosfina (ver, por exemplo, as referências<sup>29,30,31,32,51,58,59</sup>) e aos dos derivados de ciclopentadienilo (ver, por exemplo, as referências<sup>5,45</sup>) de ferro(II).

Os carbonos metilénicos da DPPE são observados a cerca de 32 ppm, nos derivados mononitrilo e a 29,25 ppm no caso do composto bisnitrilo **84**. O sinal deste carbono, dependendo da qualidade e resolução do espectro, apresenta-se sobre a forma de um quintupeto ou de um tripleto, por acoplamento virtual<sup>32</sup> com os átomos de fósforo.

Os átomos de carbono dos anéis aromáticos da DPPE apresentam desvios químicos entre, aproximadamente, 128 e 135 ppm. Com excepção dos átomos de carbono do composto bisnitrilo **84**, são observados dois sinais por cada tipo de átomos de carbono, similar ao observado para os prótons da DPPE.

A maior alteração nos sinais observados, entre os compostos com um e com dois ligandos nitrilo, não diz respeito ao valor do seu desvio químico mas sim ao número de sinais. Em todos os compostos (ver os dados de  $^{31}\text{P}$  RMN mais à frente), verificou-se existir apenas o isómero *trans*, com os quatro átomos de fósforo a ocupar as posições equatoriais e os restantes ligandos (H e NCR), em posição *trans* um relativamente ao outro. Assim, no caso do composto com dois ligandos nitrilo, **84**, um plano imaginário que passe pelos quatro átomos de fósforo coordenados ao átomo de ferro(II) divide a molécula em duas partes iguais pelo que os mesmos átomos da DPPE mostram-se, por isso, equivalentes. No caso dos mononitrilos, esse plano provoca a divisão da molécula em duas partes diferentes pelo que os átomos da DPPE vão encontrar átomos diferentes na sua vizinhança e ocorre a não equivalência dos seus átomos. Assim, enquanto no caso do composto bisnitrilo, **84**, os átomos da DPPE apresentam apenas um sinal por “tipo” de átomo de carbono, nos mononitrilos são observados dois sinais para cada um dos átomos de carbono (a não observação de um segundo sinal deve ficar a dever-se a este se encontrar sob outro sinal).

Os valores dos desvios químicos observados para os átomos de carbono dos nitrilos, coordenados e livres, estão indicados nas **Tabela 5.5** e **Tabela 5.6**, respectivamente.

O átomo de carbono do grupo NC, coordenado ao metal pelo par de electrões não ligantes, é o que apresenta sempre um maior desvio, para campo mais baixo, com um diferença de cerca de 7 ppm. No entanto, este desvio é menor (cerca de metade) do que foi observado para compostos derivados do ciclopentadienilo e do indenilo de ferro(II) (ver capítulos anteriores e referências<sup>5,45,47,48</sup>), concordante com um centro metálico com capacidade doadora, e de uma ligação metal-ligando com elevada contribuição da retrodoação  $\pi$ .

O átomo de carbono do grupo NC apresenta, no composto **84**, desvios significativos para campo baixo, tal como é observado noutros compostos com este ligando coordenado.<sup>6,45,47,51</sup>

O oposto é observado no composto **79**, com o ligando 2,4-dinitrobenzonitrilo (**87**). Neste composto, o deslocamento do sinal do carbono NC para campo mais baixo (+4,95 ppm), após coordenação ao metal, é menor que nos restantes. Também, o forte efeito electroatractor dos dois grupos nitro promove, tal como foi observado nos dados de IV e  $^1\text{H}$

RMN, uma maior retrodoação  $\pi$  do metal para o ligando, aumentando o carácter  $\pi$  da ligação metal-nitrilo, com a consequente blindagem do carbono do grupo NC.

Neste composto **79**, os carbonos C2 e C4, aos quais se encontram ligados os dois grupos nitro, apresentam desvios superiores a 3 ppm para campo mais alto, concordantes com uma grande riqueza electrónica do anel aromático. Nos outros compostos, os carbonos a que estão ligados os grupos nitro também apresentam desvios químicos para campo mais alto, mas de menor magnitude.

Para além do carbono C5 deste composto **79**, apenas o carbono C1 do composto **84**, apresenta um desvio superior a 1 ppm, após coordenação. Este desvio para campo mais alto, é provocado pelo efeito anisotrópico de blindagem do grupo  $\text{N}\equiv\text{C}$ , e é similar ao observado para este nitrilo noutros compostos com o átomo de ferro(II) (ver, por exemplo, os capítulos anteriores e as referências<sup>45,47,48,51,61</sup>).

Os restantes átomos de carbono apresentam pequenas alterações do seu desvio químico, inferiores a 1 ppm, podendo ocorrer para campo mais baixo, como nos carbonos *meta*, habitualmente pouco influenciados pelos efeitos doadores ou aceitadores provocados pelo metal, ou ainda o átomo C8 (composto **77**) ou C13 e C14 (no composto **80**), ou para campo mais alto, os restantes, com destaque para os carbonos *orto* e C7, mais influenciáveis pelo efeito provocado pelo metal.

Pelo atrás exposto, pode concluir-se que os dados de  $^{13}\text{C}$  RMN estão de acordo com os anteriormente observados em IV e  $^1\text{H}$  RMN, e mostram que nestes compostos a coordenação do nitrilo ao metal ocorre com uma grande contribuição da retrodoação  $\pi$  do metal para o ligando.



**Tabela 5.5** - Desvios químicos dos átomos de carbono dos nitrilos nos compostos  $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCR})_i][\text{PF}_6]_i$  ( $i=1,2$ ).

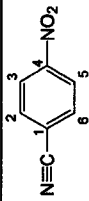
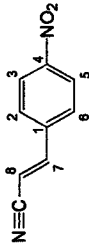
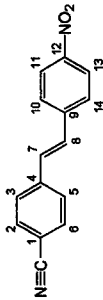
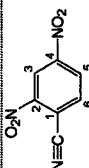
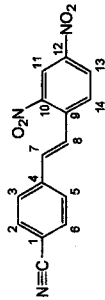
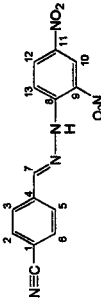
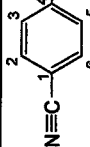
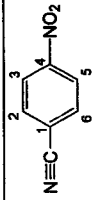
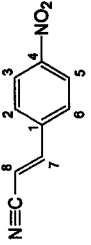
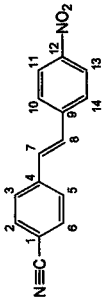
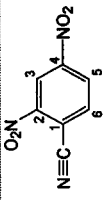
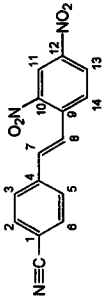
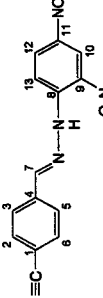
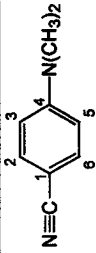
| $\delta^1\text{H}(\text{NCR})/\text{ppm}$                                             |    |        |        |        |        |        |        |        |           |            |            |                  |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------|------------|------------|------------------|
| $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCR})][\text{PF}_6]$                              | N° | NC     | C1     | C2,C6  | C3,C5  | C4     | C7     | C8     | C9        | C10,C14    | C11,C13    | C12              |
|    | 76 | 123,11 | 118,81 | 132,97 | 124,56 | 149,24 |        |        |           |            |            |                  |
|    | 77 | 124,58 | 139,83 | 128,12 | 124,69 | 148,16 | 146,73 | 101,10 |           |            |            |                  |
|    | 78 | 126,43 | 111,95 | 132,34 | 127,91 | 140,79 | 129,98 | 131,35 | 142,97    | 127,66     | 124,24     | 147,45           |
|    | 79 | 118,70 | 113,97 |        |        |        |        |        |           | <u>C6</u>  | <u>C5</u>  | <u>C3</u>        |
|                                                                                       |    |        |        |        |        |        |        |        |           | 138,07     | 127,50     | 121,66           |
|                                                                                       |    |        |        |        |        |        |        |        |           |            |            | 146,78 + 147,24  |
|    | 80 | 126,28 | 113,07 | 132,44 | 128,33 | 138,24 | 135,76 | 125,42 | 140,05    | <u>C14</u> | <u>C13</u> | <u>C10 + C12</u> |
|                                                                                       |    |        |        |        |        |        |        |        |           | 130,24     | 127,98     | 147,29 + 148,04  |
|    | 82 | 126,03 | 114,08 | 132,41 | 128,18 | 137,55 | 138,02 |        | <u>C8</u> | <u>C13</u> | <u>C12</u> | <u>C9 + C11</u>  |
|                                                                                       |    |        |        |        |        |        |        |        | 139,32    | 137,15     | 123,65     | 144,93 + 145,74  |
| $[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCR})_2][\text{PF}_6]_2$                           | N° | NC     | C1     | C2,C6  | C3,C5  | C4     |        |        |           |            |            |                  |
|  | 84 | 143,66 | 93,98  | 133,76 | 111,82 | 153,97 |        |        |           |            |            |                  |

Tabela 5.6 - Desvios químicos dos átomos de carbono nos nitrilos livres.

| $\delta^1\text{H}(\text{NCR})/\text{ppm}$                                                   |              |              |        |        |        |        |        |        |            |            |                                |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------------|------------|--------------------------------|
| Nº                                                                                          | NC           | C1           | C2,C6  | C3,C5  | C4     | C7     | C8     | C9     | C10,C14    | C11,C13    | C12                            |
| <br>56   | 116,69       | 118,13       | 133,38 | 124,13 | 149,88 |        |        |        |            |            |                                |
|                                                                                             |              |              |        |        |        |        |        |        |            |            |                                |
| <br>57   | 116,96       | 139,11       | 128,10 | 124,33 | 148,97 | 147,72 | 100,94 |        |            |            |                                |
|                                                                                             |              |              |        |        |        |        |        |        |            |            |                                |
| <br>5    | 119,02       | 112,10       | 133,00 | 127,73 | 141,00 | 130,09 | 131,45 | 143,17 | 127,77     | 124,46     | 147,71                         |
|                                                                                             |              |              |        |        |        |        |        |        |            |            |                                |
| <br>7    | 113,75<br>a) | 113,47<br>a) |        |        |        |        |        |        | <u>C6</u>  | <u>C5</u>  | <u>C3</u><br><u>C2 + C4</u>    |
|                                                                                             |              |              |        |        |        |        |        |        | 137,61     | 129,01     | 121,24<br>150,30               |
| <br>9    | 118,83       | 113,07       | 133,13 | 128,28 | 138,36 | 135,80 | 125,58 | 140,33 | <u>C14</u> | <u>C13</u> | <u>C11</u><br><u>C10 + C12</u> |
|                                                                                             |              |              |        |        |        |        |        |        | 130,03     | 127,82     | 121,04<br>147,34 + 148,10      |
| <br>33  |              |              |        |        |        |        |        |        |            |            |                                |
|                                                                                             |              |              |        |        |        |        |        |        |            |            |                                |
| <div>NC</div> <div>C1</div> <div>C2,C6</div> <div>C3,C5</div> <div>C4</div>                 |              |              |        |        |        |        |        |        |            |            |                                |
| <br>58 | 120,48       | 96,84        | 133,01 | 111,16 | 152,23 |        |        |        |            |            |                                |
|                                                                                             |              |              |        |        |        |        |        |        |            |            |                                |

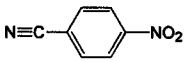
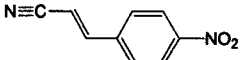
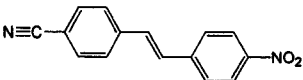
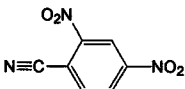
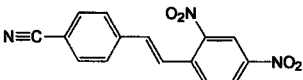
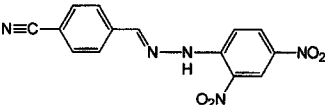
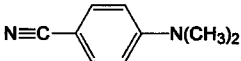
a) A atribuição a estes átomos pode ser trocada. b) Não foi possível obter um espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN do nitrilo livre em  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

### 5.3.4 - Por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo-31 ( $^{31}\text{P}$ RMN)

O desvio químico dos átomos de fósforo da DPPE depende do metal, da coordenação ao metal, dos demais ligandos presentes e das diferentes propriedades destes (ver, por exemplo, as referências<sup>5,6,29,30,31,32,45,58,59</sup>).

Os espectros  $^{31}\text{P}$  RMN dos compostos derivados de DPPE de ferro(II) apresentam dois conjuntos de sinais atribuíveis aos diferentes tipos de átomos de fósforo presentes. Os desvios químicos destes átomos estão indicados na **Tabela 5.7**.

**Tabela 5.7** - Desvios químicos dos átomos de fósforo dos derivados  $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCR})](\text{PF}_6)$  e  $[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCR})_2](\text{PF}_6)_2$ .

| $\delta^{31}\text{P}/\text{ppm}$                                                    |           |                                  |                            |               |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|----------------------------------|----------------------------|---------------|
| $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCR})](\text{PF}_6)$                            | Nº        | DPPE                             | $\Delta\delta^{\text{a)}}$ | $\text{PF}_6$ |
| <b>DPPE livre</b>                                                                   |           | <b><math>(-12,5)^{64}</math></b> |                            |               |
|  | <b>76</b> | 83,34                            | 95,84                      | -143,50       |
|  | <b>77</b> | 83,80                            | 96,30                      | -143,50       |
|  | <b>78</b> | 83,74                            | 96,24                      | -143,47       |
|  | <b>79</b> | 81,00                            | 93,50                      | -143,50       |
|  | <b>80</b> | 83,48                            | 95,98                      | -143,73       |
|  | <b>82</b> | 83,45                            | 95,95                      | -143,66       |
| <b><math>[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCR})_2](\text{PF}_6)_2</math></b>       |           |                                  |                            |               |
|  | <b>84</b> | 51,48                            | 63,98                      | -143,50       |

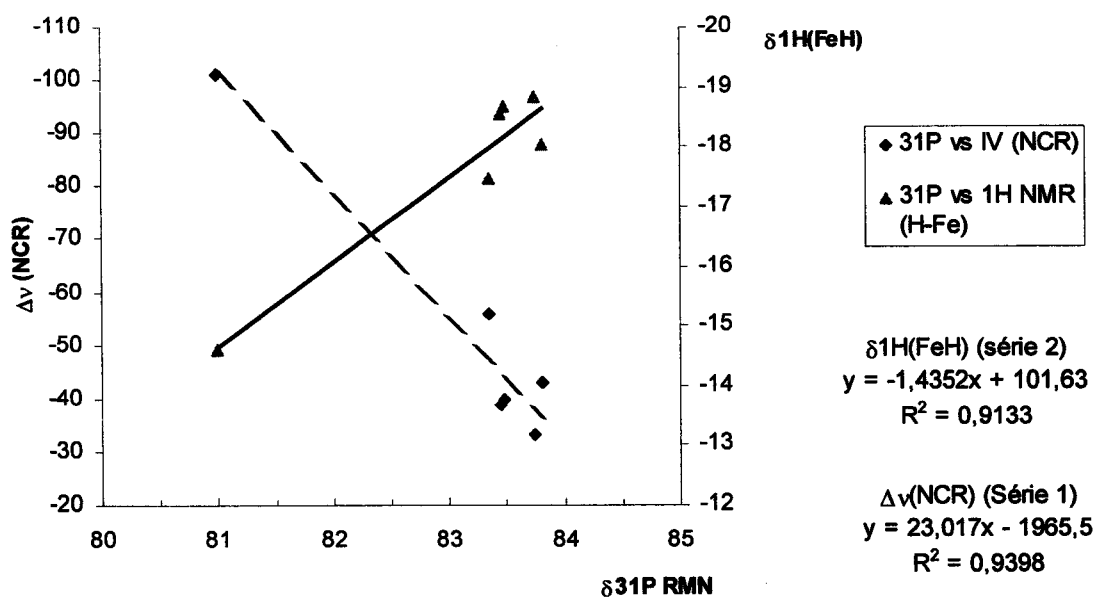
a)  $\Delta\delta = \delta_{\text{coord}} - \delta_{\text{livre}}$ .

A cerca de -143,50 ppm é observado um septupletto correspondente ao desvio químico do átomo de fósforo do anião  $(\text{PF}_6)^-$ , que acopla com os seis átomos de flúor com uma constante de acoplamento de cerca de 709 Hz.

O desvio químico dos quatro átomos de fósforo das duas fosfinas coordenadas ao átomo metálico são observados sob a forma de um singuleto, a qual mostra que os quatro átomos são equivalentes pelo que se encontram dispostos no plano equatorial, em posição *trans*, originando uma disposição dos outros ligandos em posição *trans*.

Os desvios químicos dos átomos de fósforo são observados entre 81-84 ppm, nos derivados mononitrilo, valor muito diferente do observado para o composto **84**, o derivado bisnitrilo, a 51,48 ppm. O desvio químico dos átomos de fósforo encontra-se muito deslocado para campo baixo relativamente à DPPE (**74**) livre devido à coordenação ao metal ocorrer pelo par de electrões não ligantes dos átomos de fósforo.

No caso dos compostos mononitrilo, a existência de um ou dois grupo nitro, electroattractores, promove uma maior remoção da densidade electrónica do centro metálico o que provoca um maior desvio para campo baixo dos sinais de  $^{31}\text{P}$  RMN da DPPE. O desvio químico dos átomos de fósforo mostra sensibilidade às alterações da estrutura do nitrilo coordenado. Essa sensibilidade é apresentada na **Figura 5.6**, em que se correlaciona o desvio químico dos átomos de fósforo da DPPE com os valores anteriormente observados do desvio químico do protão FeH e com a diferença na frequência da vibração do grupo  $\text{N}\equiv\text{C}$ .



**Figura 5.6** - Relação entre o desvio químico de  $^{31}\text{P}$  RMN dos átomos de fósforo da DPPE e o desvio químico de  $^1\text{H}$  RMN do protão FeH e  $\Delta\nu$  da ligação  $\text{N}\equiv\text{C}$ .

Nesta correlação, observa-se que quanto mais desblindados se encontram os prótons FeH e que quanto maior (em valor absoluto) o desvio da frequência de vibração da ligação N≡C, mais blindado se encontra o átomo de fósforo da DPPE. Este efeito é observado nos dados descritos na literatura quando apenas se altera o grupo R do nitrilo,<sup>29,32,58,59</sup> e em compostos em que se altera o grupo R dos isonitrilos.<sup>65,66</sup> Esta diminuição do desvio químico para nitrilos mais aceitadores deve ocorrer, tal como no caso dos derivados halogenados PX<sub>3</sub>,<sup>67</sup> pelo aumento do carácter de dupla ligação na coordenação ao átomo de ferro(II), contrariando um aumento do carácter iónico e da doação de densidade electrónica da fosfina para o metal, que se devia observar pela diminuição da densidade electrónica no metal com a coordenação de nitrilo aceitadores mais fortes.<sup>64</sup>

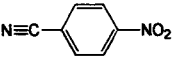
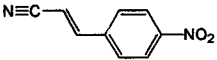
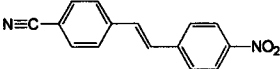
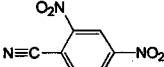
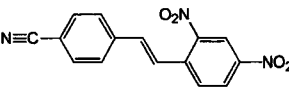
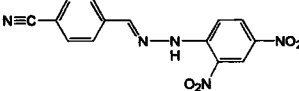
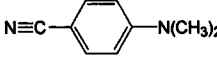
No caso do composto **79**, o grupo nitro em posição *orto* relativamente ao grupo nitrilo, deve provocar estrangimentos estereoquímicos na DPPE, com diminuição do ângulo cónico, que diminui o carácter s do par de electrões não ligantes do átomo de fósforo, e promove o aumento da blindagem do átomo de fósforo.<sup>16,64</sup>

### 5.3.5 - Por Espectrofotometria de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os estudos de espectrofotometria de Ultravioleta-Visível (UV-Vis) são importantes para a determinação da zona de transparência dos compostos e para a detecção de efeitos solvatocrómicos e de bandas de transferência de carga intramolecular, utilizadas como indicador de potenciais valores de  $\beta$  elevados.<sup>68,69,70,71,72,73</sup>

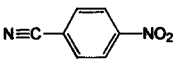
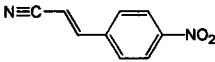
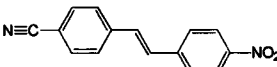
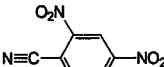
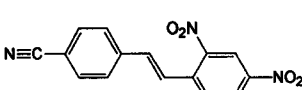
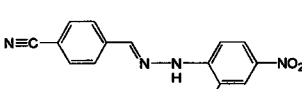
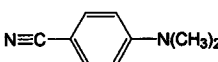
Os espectros de UV-Vis foram obtidos em soluções com concentrações de cerca de  $10^{-4}$  ou  $10^{-5}$  mol.dm<sup>-3</sup>, em células de quartzo, ou sílica fundida, com um percurso óptico de 1 cm. Os espectros foram obtidos entre 200 e 1100 nm, mas apenas foram considerados os máximos das bandas na zona de transparência dos solventes (245 nm para o clorofórmio).<sup>20</sup> Os dados dos espectros de UV-Vis dos compostos sintetizados estão descritos na **Tabela 5.8** e os dos nitrilos livres estão indicados na **Tabela 5.9**.

**Tabela 5.8** - Dados de UV-Vis para os compostos de fórmula geral  $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(\text{NCR})](\text{PF}_6)$  e do composto  $[\text{Fe}(\text{DPPE})_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]](\text{PF}_6)_2$  (**84**), em clorofórmio.

| $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCR})](\text{PF}_6)$                           | Nº        | $\lambda / \text{nm} (\epsilon / \text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1})$ |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------------------------------------------------------------|
|   | <b>76</b> | 264 (28841), 548 (4697)                                         |
|   | <b>77</b> | 263 (34288), 302 (21749), 551 (8486)                            |
|   | <b>78</b> | 265 (38733), 345 (53478), 483 (8972)                            |
|   | <b>79</b> | 253 (ombro), 266 (ombro), 428 (2646), 723 (7571)                |
|   | <b>80</b> | 265 (27898), 345 (15785), 500 (5679)                            |
|   | <b>82</b> | 265 (35232), 376 (19270), 497 (10285)                           |
| <b><math>[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCR})_2](\text{PF}_6)_2</math></b>      |           |                                                                 |
|  | <b>84</b> | <sup>a)</sup> 298 (74502), 362 (84741), 517 (456)               |

a) Em diclorometano.

**Tabela 5.9** - Dados de UV-Vis para os nitrilos livres, em clorofórmio.

| NCR                                                                                 | Nº        | Ref <sup>a</sup> | $\lambda / \text{nm} (\epsilon / \text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1})$ |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|------------------|-----------------------------------------------------------------|
|  | <b>56</b> | <sup>6</sup>     | 258 (12700)                                                     |
|  | <b>57</b> | <sup>6</sup>     | 299 (18500)                                                     |
|  | <b>5</b>  |                  | 278 (ombro), 346 (36179)                                        |
|  | <b>87</b> |                  | 256 (ombro), 300 (2808), 310 (2490), 344 (ombro)                |
|  | <b>9</b>  |                  | 268 (16363), 349 (25866)                                        |
|  | <b>33</b> | <sup>74</sup>    | <sup>a)</sup> 378 (30100)                                       |
|  | <b>58</b> |                  | <sup>b)</sup> 294 (18000), 381 (241)                            |

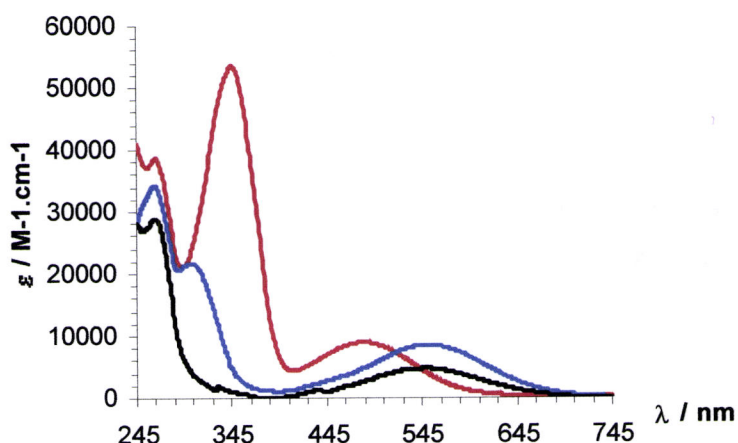
a) Em metanol. b) Em diclorometano.

De um modo geral, os espectros de UV-Vis dos compostos com um ligando nitrilo (**Figura 5.7** e **Figura 5.8**) apresentam uma banda cujo máximo ocorre a comprimentos de onda inferiores ao do limite de transparência do solvente pelo que o seu máximo de absorvância não pode ser determinado. Os espectros apresentam ainda uma banda a comprimentos de onda inferiores a 300 nm (entre 263 a 266 nm). No composto **79** esta banda é observada sob a forma de ombro e ainda pode observar-se um outro ombro a 253 nm. Estas bandas ocorrem ao mesmo comprimento de onda que as bandas dos nitrilos livres, ou a comprimentos de onda ligeiramente superiores, e devem resultar de transições electrónicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$ . Nestas bandas, a maior diferença ocorre ao nível dos coeficientes de absorção molar ( $\epsilon$ ), observando-se um aumento da intensidade da banda, indicativo de um aumento da probabilidade das transições electrónicas que lhe dão origem e do aumento da conjugação electrónica.<sup>20</sup>

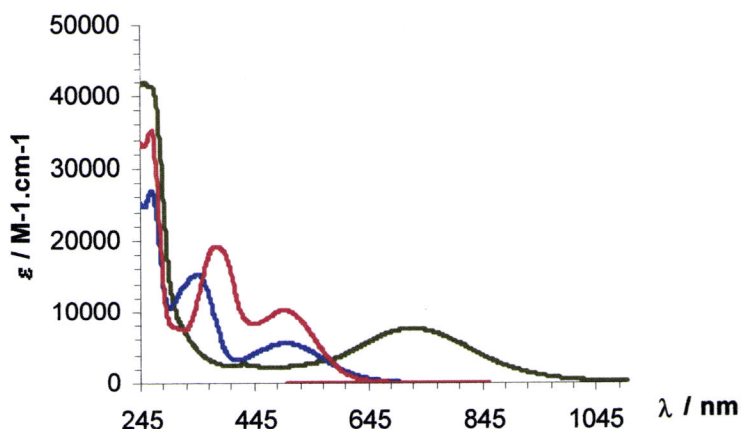
Os compostos com uma dupla ligação apresentam uma banda entre 302 e 376 nm, observando-se um deslocamento para maiores comprimentos de onda quando a dupla ligação se encontra entre dois anéis aromáticos (**Figura 5.7** e **Figura 5.8**). No composto **82**, no qual a ligação dupla entre os anéis é substituída por um grupo hidrazona, observa-se um efeito batocrómico relativamente aos compostos com a dupla ligação CH=CH.

Na generalidade, a banda acima dos 300 nm apresenta um aumento da sua intensidade para os compostos com apenas um grupo nitro relativamente às bandas dos correspondentes nitrilos livres, mas observa-se um efeito hipocrómico, da ordem de  $1 \times 10^{-4}$ , nos compostos com nitrilos com dois grupos nitro (no caso do composto **82**, a comparação é feita com a banda observada a 378 nm no espectro de metanol).<sup>74</sup>

A comprimentos de onda superiores aos das bandas anteriores, cada espectro apresenta uma nova banda entre 480 e 560 nm, a qual tem origem na transferência de carga intramolecular do metal para o ligando (TCML) (**Figura 5.7** e **Figura 5.8**); estas bandas são observadas a maiores comprimentos de onda e com maiores coeficientes de absorção molar que nos derivados de ciclopentadienilo de ferro(II) com as difosfinas (+)-DIOP, DPPE e (R)-PROPHOS.<sup>45,48</sup> No composto **79** observa-se uma banda a 428 nm, com um pequeno coeficiente de absorção molar, e ainda outra banda com um comprimento de onda muito superior, a 723 nm. Enquanto as bandas anteriores ocorrem em zonas do espectro a que corresponde o comprimento de onda da duplicação da frequência do laser na geração da segunda harmónica (532 nm), ou em zonas muito próximas destas, a banda a 723 nm ocorre a comprimentos de onda superiores.



**Figura 5.7** - Espectros de UV dos compostos de fórmula geral  $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCR})][\text{PF}_6]$  cujos nitrilos possuem um grupo nitro: (—) -  $4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , (—) -  $(E)\text{-4-NCCH=CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , (—) -  $(E)\text{-4-NCC}_6\text{H}_4\text{CH=CH-4'-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ .

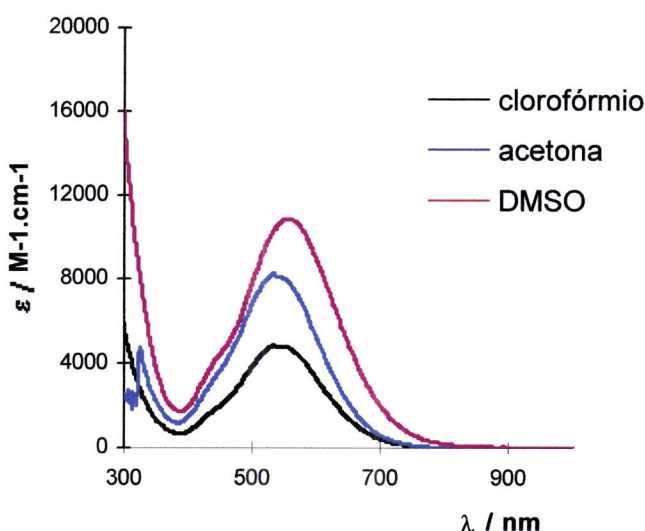


**Figura 5.8** - Espectros de UV-Vis dos compostos de fórmula geral  $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCR})][\text{PF}_6]$  cujos nitrilos possuem dois grupos nitro: (—) -  $2,4\text{-NCC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ , (—) -  $(E)\text{-4-NCC}_6\text{H}_4\text{CH=CH-2',4'-C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ , (—) -  $4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{CH=N-NH-2',4'-C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ .

O aumento da cadeia conjugada não parece provocar uma diminuição da diferença de energias entre as orbitais HOMO e LUMO,<sup>20</sup> tal como previsto teoricamente em complexos de  $[\text{NiCp}(\text{PH}_3)(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{R})]^+$  ( $\text{R}=\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  e  $\text{NO}_2$ ),<sup>75</sup> observando-se um desvio para menores comprimentos de onda com o afastamento dos grupos atratores nitro do ponto de coordenação. A presença de um segundo grupo nitro provoca um ligeiro efeito batocrómico (muito maior no caso do composto **79** com o 2,4-dinitrobenzonitrilo (**87**)), sem no entanto compensar o efeito do afastamento dos grupos atratores, já que o derivado com o 4-nitrobenzonitrilo apresenta a banda a comprimentos de onda superiores.

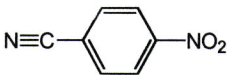


Para um dos compostos, **76**, foram efectuados estudos de solvatocromismo, usando para isso a acetona e o DMSO (Tabela 5.10). Na Figura 5.9 são apresentados os respectivos espectros, na zona da banda TCML ( $\approx 550 \text{ cm}^{-1}$ ). Neste composto, esta banda apresenta um desvio batocrômico com o aumento da polaridade do solvente, bem como um aumento da intensidade da banda. Este perfil é indicativo de uma maior estabilização durante o processo de transferência de carga que origina esta banda com um aumento do momento dipolar após a excitação.<sup>48</sup>



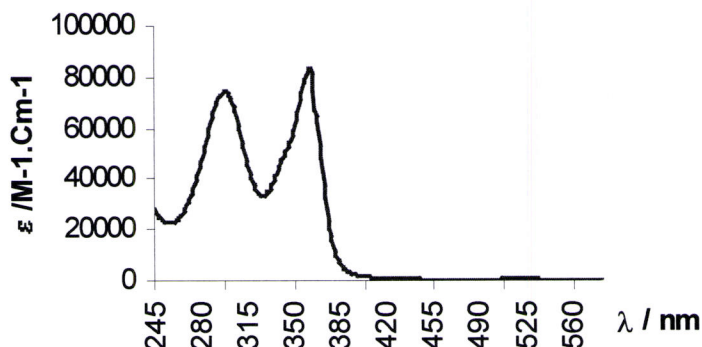
**Figura 5.9** - Espectro de UV-Vis do composto  $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)](\text{PF}_6)$  (**76**) em diferentes solventes: (—) - clorofórmio, (—) - acetona e (—) - DMSO.

**Tabela 5.10** - Dados de UV-Vis do composto **76** em diferentes solventes.

| $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(\text{L})](\text{PF}_6)$                                | Nº        | Solvente           | $\lambda / \text{nm} (\epsilon / \text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1})$ |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------------------|-----------------------------------------------------------------|
|  | <b>76</b> | <b>Clorofórmio</b> | 264 (28841), 548 (4697)                                         |
|                                                                                     |           | <b>Acetona</b>     | 535 (8155)                                                      |
|                                                                                     |           | <b>DMSO</b>        | 266 (73979), 556 (11263)                                        |

O composto **84**, com dois nitrilos com o grupo doador dimetilamino, coordenados em posição *trans*, apresenta um espectro de UV-Vis com um perfil diferente (Figura 5.10). Apresenta duas bandas de elevada intensidade, com coeficientes de absorção molar muito superiores aos dos derivados nitro. A banda de menor comprimento de onda é observada a 298 nm, a um comprimento de onda superior ao da banda dos derivados nitro e é

originada pelas transições  $\pi-\pi^*$  e  $n-\pi^*$  que ocorrem no próprio ligando. A outra banda ocorre a 362 nm, e resultará das interações metal-ligando provenientes da coordenação.



**Figura 5.10** - Espectro de UV-Vis do composto  $\{\text{Fe}(\text{DPPE})_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{PF}_6]_2$  (**84**).

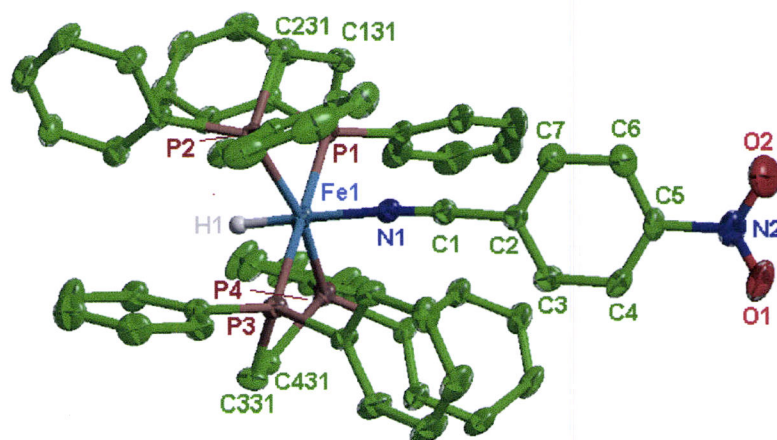
#### 5.4 - Determinação da estrutura molecular e cristalina por Difração de Raios X do composto $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)] [\text{PF}_6]$ (**76**)

O composto  $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)] [\text{PF}_6]$  (**76**) foi recristalizado por difusão lenta de éter etílico numa solução de diclorometano. A análise por difração de raios X destes cristais permitiu a determinação da estrutura molecular e cristalina pela Professora Doutora M. Fátima M. Piedade, no Centro de Química Estrutural do Instituto Superior Técnico, num difractómetro FR591 TURBOCAD4 da Enraf-Nonius, com ânodo rotativo de cobre, à temperatura de 20 °C. Na resolução da estrutura foi usado o programa SIR97<sup>76</sup> e no seu refinamento o programa SHELXL,<sup>77</sup> ambos integrados no conjunto de programas WINGX.<sup>78</sup> As figuras de empacotamento cristalino foram obtidas no programa Mercury 1.1.2.<sup>79</sup> Os dados cristalográficos e de refinamento da estrutura estão indicados na **Tabela 5.11**.

O composto  $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)] [\text{PF}_6]$  (**76**) cristalizou num sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $P2_1/n$ . A estrutura cristalina consiste em catiões discretos de  $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]^+$  e de aniões  $(\text{PF}_6)^-$ . Na **Figura 5.11** (obtida com o programa Oscaleil<sup>80</sup>) está representada a estrutura molecular e a numeração dos átomos do catião do composto. Na **Tabela 5.12** estão indicados alguns comprimentos de ligação, ângulos de ligação e de torção entre átomos do composto.

**Tabela 5.11** - Dados cristalográficos e de refinamento da estrutura do composto  $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)][\text{PF}_6]$  (**76**).

| <b><math>[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)][\text{PF}_6]</math> (<b>76</b>)</b> |                                                                                                     |                  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Fórmula Empírica                                                                                              | $\text{C}_{59}\text{H}_{53}\text{F}_6\text{FeN}_2\text{O}_2\text{P}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ |                  |
| Peso molecular                                                                                                | 1231,66                                                                                             |                  |
| Temperatura /K                                                                                                | 293(2)                                                                                              |                  |
| Comprimento de onda /Å                                                                                        | 1,54180                                                                                             |                  |
| Sistema cristalino                                                                                            | Monoclínico                                                                                         |                  |
| Grupo espacial                                                                                                | $P2_1/n$                                                                                            |                  |
| Dimensões da célula unitária                                                                                  | $a=12,480(10)$                                                                                      |                  |
| (a, b e c /Å; $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma^\circ$ )                                                           | $b=35,599(9)$                                                                                       | $\beta=99,49(2)$ |
|                                                                                                               | $c=13,243(9)$                                                                                       |                  |
| Volume /Å <sup>3</sup>                                                                                        | 5803(6)                                                                                             |                  |
| Z                                                                                                             | 4                                                                                                   |                  |
| Densidade /mg.m <sup>-3</sup>                                                                                 | 1410                                                                                                |                  |
| Coefficiente de absorção /mm <sup>-1</sup>                                                                    | 4,774                                                                                               |                  |
| F(000)                                                                                                        | 2536                                                                                                |                  |
| Gama de $\theta$ na aquisição de dados /°                                                                     | 3,60 a 67,00                                                                                        |                  |
| Índices limite                                                                                                | $-13 \leq h \leq 14$ , $0 \leq k \leq 42$ , $0 \leq l \leq 15$                                      |                  |
| Reflexões lidas / únicas                                                                                      | 10579 / 10140 [R(int)=0,0503]                                                                       |                  |
| % de reflexões recolhidas                                                                                     | 98,1 % até $\theta=67$                                                                              |                  |
| Método de refinamento                                                                                         | Método dos mínimos quadrados em $F^2$                                                               |                  |
| Dados / Restrições / parâmetros                                                                               | 10140 / 3 / 924                                                                                     |                  |
| S em $F^2$                                                                                                    | 1,074                                                                                               |                  |
| Valores de R finais [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]                                                                    | $R_1=0,0720$ , $wR_2=0,1383$                                                                        |                  |
| Valores de R (todos os dados)                                                                                 | $R_1=0,1374$ , $wR_2=0,1855$                                                                        |                  |
| Picos de maior e menor densidade electrónica residual / e.Å <sup>-3</sup>                                     | 0,608 e -0,648                                                                                      |                  |



**Figura 5.11** - Estrutura molecular do catião  $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]^+$  (os átomos de hidrogénio, com excepção do hidreto, foram omitidos para permitir uma melhor visualização da estrutura).<sup>80</sup>

O composto  $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)][\text{PF}_6]$  (**76**) apresenta uma geometria de coordenação octaédrica distorcida, com ângulos de ligação dos átomos coordenados ao Fe(1) de, aproximadamente,  $90^\circ$ . A estrutura de Raios X do composto confirma a posição *trans* entre o hidreto e o nitrilo coordenado, com um ângulo de  $178(2)^\circ$ .

O comprimento da ligação H(1)-Fe(1) de  $1,42(5) \text{ \AA}$  é semelhante ao de outros hidretos em compostos octaédricos com nitrilos coordenados (ver, por exemplo, as estruturas de raios X apresentadas nas referências<sup>29,30,31,32</sup>).

No caso da ligação N(1)-Fe(1), esta apresenta um valor mais pequeno ( $1,878(5) \text{ \AA}$ ) que as de outros compostos octaédricos<sup>29,30,31,32</sup> (valores superiores a  $1,900 \text{ \AA}$ ). No entanto, é dos que apresenta maior comprimento da ligação C(1)-N(1), concordante com a diferença  $\Delta\nu$  observada no espectro de IV.

O composto **76** apresenta ângulos de ligação de Fe(1)-N(1)-C(1) de  $174,2(5)^\circ$  e N(1)-C(1)-C(2) de  $175,3(7)^\circ$ , que no seu conjunto levam à formação de uma ligeira curvatura entre o átomo de Fe(1) e o anel do benzonitrilo (**Figura 5.12**).

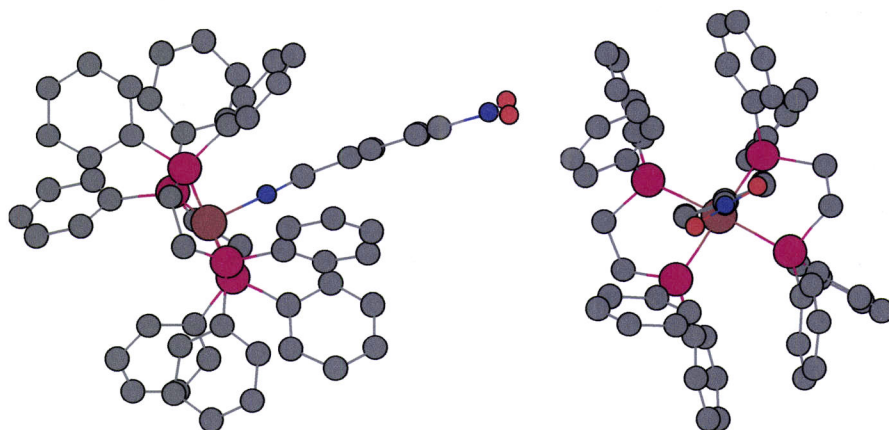
O grupo  $\text{NO}_2$  apresenta comprimentos de ligação semelhantes aos anteriormente descritos para estes grupos, mas os seus átomos de oxigénio estão ligeiramente afastados do plano do anel aromático do benzonitrilo, com ângulos de torção de  $\approx 10^\circ$  (**Figura 5.12**).



**Tabela 5.12** - Comprimentos de ligação (Å), ângulos de ligação (°) e ângulos de torção (°) do composto  $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)][\text{PF}_6]$  (**76**)

| Comprimento da ligação / Å   |             | Ângulos de ligação / ° |           |
|------------------------------|-------------|------------------------|-----------|
| Fe(1)-H(1)                   | 1,42(5)     | F(1)-N(1)-C(1)         | 174,2(5)  |
| Fe(1)-N(1)                   | 1,878(5)    | N(1)-C(1)-C(2)         | 175,3(7)  |
| N(1)-C(1)                    | 1,162(7)    | C(1)-C(2)-C(3)         | 120,1(6)  |
| C(1)-C(2)                    | 1,431(9)    | C(5)-N(2)-O(1)         | 118,3(8)  |
| N(2)-C(5)                    | 1,484(9)    | C(5)-N(2)-O(2)         | 123,6(8)  |
| N(2)-O(1)                    | 1,211(9)    | O(1)-N(2)-O(2)         | 118,0(8)  |
| N(2)-O(2)                    | 1,225(9)    | H(1)-Fe(1)-N(1)        | 178(2)    |
| C(Ar)-C(Ar) <sup>a)</sup>    | 1,362-1,385 | H(1)-Fe(1)-P(1)        | 92,1(19)  |
| Fe(1)-P(1)                   | 2,2741(19)  | P(1)-Fe(1)-N(1)        | 87,77(15) |
| Fe(1)-P(2)                   | 2,256(2)    | H(1)-Fe(1)-P(2)        | 84(2)     |
| Fe(1)-P(3)                   | 2,2757(19)  | P(2)-Fe(1)-N(1)        | 97,58(16) |
| Fe(1)-P(4)                   | 2,226(2)    | H(1)-Fe(1)-P(3)        | 88(2)     |
| P(1)-C(131)                  | 1,812(8)    | P(3)-Fe(1)-N(1)        | 92,35(15) |
| C(131)-C(231)                | 1,513(10)   | H(1)-Fe(1)-P(4)        | 81(2)     |
| P(2)-C(231)                  | 1,858(7)    | P(4)-Fe(1)-N(1)        | 96,95(16) |
| P(3)-C(331)                  | 1,854(7)    | P(1)-Fe(1)-P(2)        | 83,16(7)  |
| C(331)-C(431)                | 1,507(9)    | P(1)-Fe(1)-P(3)        | 179,57(8) |
| P(4)-C(431)                  | 1,832(7)    | P(1)-Fe(1)-P(4)        | 94,44(8)  |
| <b>Ângulos de torção / °</b> |             | P(3)-Fe(1)-P(2)        | 97,23(7)  |
| Fe(1)-N(1)-C(1)-C(2)         | 27(12)      | P(4)-Fe(1)-P(2)        | 165,43(8) |
| N(1)-C(1)-C(2)-C(3)          | -36(8)      | P(3)-Fe(1)-P(4)        | 83,13(7)  |
| C(2)-C(7)-C(6)-C(5)          | -0,1(13)    | Fe(1)-P(1)-C(131)      | 105,2(2)  |
| C(2)-C(3)-C(4)-C(5)          | 1,7(12)     | P(1)-C(131)-C(231)     | 108,0(5)  |
| C(7)-C(6)-C(5)-N(2)          | 177,5(8)    | C(131)-C(231)-P(2)     | 110,5(5)  |
| C(6)-C(5)-N(2)-O(1)          | -168,6(8)   | C(231)-P(2)-Fe(1)      | 109,6(2)  |
| C(6)-C(5)-N(2)-O(2)          | 10,0(12)    | Fe(1)-P(3)-C(331)      | 109,3(2)  |
| C(4)-C(5)-N(2)-O(1)          | 10,8(11)    | P(3)-C(331)-C(431)     | 112,6(5)  |
| C(4)-C(5)-N(2)-O(2)          | -170,5(8)   | C(331)-C(431)-P(4)     | 112,9(5)  |
| P(1)-C(131)-C(231)-P(2)      | 43,1(7)     | C(431)-P(4)-Fe(1)      | 107,6(2)  |
| P(3)-C(331)-C(431)-P(4)      | 18,9(8)     |                        |           |

a) C(Ar) - carbono do anel aromático do benzonitrilo.

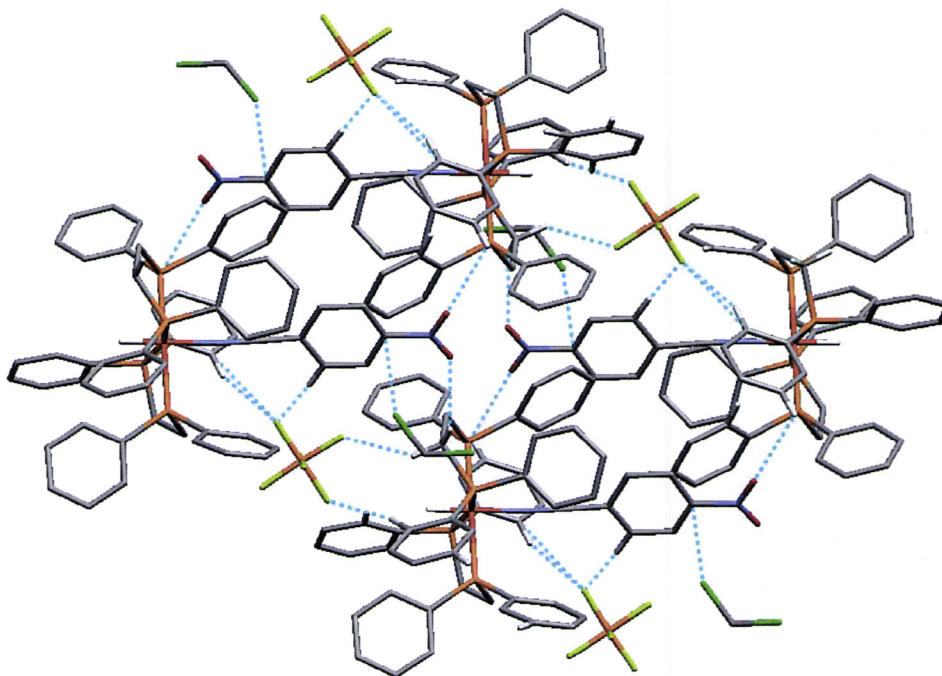


**Figura 5.12** - Projecções do composto **76** relativamente aos planos do anel aromático.<sup>81</sup>

Na **Figura 5.12** pode observar-se que a coordenação das duas fosfinas ao átomo de ferro(II) não é totalmente simétrica, não sendo possível traçar um plano (correspondente ao plano equatorial do composto) que passe pelos quatro átomos de fósforo, observando-se que existe um plano que passa por três átomos de fósforo (P(1), P(2) e P(3)) e pelo átomo de ferro(II) e que apresenta o quarto átomo de fósforo (P(4)) com um desvio de 0,5530 Å, entre este plano e o ligando mais pequeno, o hidreto.

O composto  $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)](\text{PF}_6)$  (**76**) cristalizou num grupo espacial com quatro moléculas na célula unitária e que apresentam um alinhamento cabeça-cauda, duas a duas (**Figura 5.13**). Nesta figura podem ainda observar-se várias interações intermoleculares que se estabelecem entre diversos átomos.

O anião  $(\text{PF}_6)^-$  encontra-se posicionado numa zona da estrutura cristalina próxima do hidreto, e forma várias interações intermoleculares entre mais do que um catião, contribuindo para a formação da estrutura cristalina que o composto apresenta (**Figura 5.13**). Estas interações ocorrem, para determinados catiões, com um átomo de hidrogénio *orto* de um anel aromático da fosfina e um hidrogénio do grupo  $\text{CH}_2$ , ambos da mesma fosfina, e com outro átomo de hidrogénio *orto* da outra fosfina. Com o outro catião com que estabelece interações, o anião  $(\text{PF}_6)^-$  forma interações com um hidrogénio *orto* do anel aromático do benzonitrilo e com outro hidrogénio *orto* de uma fosfina.



**Figura 5.13** - Célula unitária da estrutura cristalina do composto  $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)](\text{PF}_6)$  (**76**) e algumas interações intermoleculares (alguns dos átomos de hidrogénio não estão representados para uma melhor visualização da estrutura).<sup>79</sup>

Na estrutura cristalina também se observa a presença da molécula de diclorometano. Um dos átomos de hidrogénio do diclorometano estabelece uma interacção intermolecular com um átomo de oxigénio do grupo nitro e um átomo de cloro estabelece uma interacção com o carbono C(5) do benzonitrilo.

### **5.5 - Estudo das propriedades ópticas não lineares (NLO)**

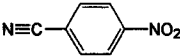
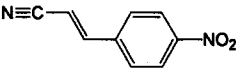
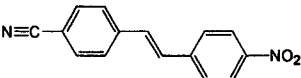
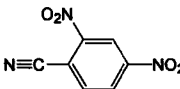
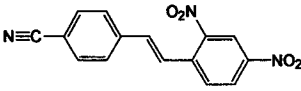
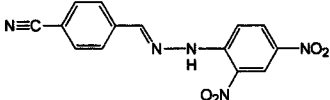
Os compostos sintetizados derivados de DPPE (**74**) de ferro(II) não apresentam nenhum centro ou plano de assimetria pelo que se não se espera que cristalizem em grupos espaciais não centrossimétricos. A análise por difracção de raios X confirmou que o composto  $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)][\text{PF}_6]$  (**76**) cristalizou num grupo espacial centrossimétrico e o comportamento dos restantes compostos deve ser semelhante. Assim, a determinação da susceptibilidade óptica não linear de segunda ordem ( $\chi^{(2)}$ ) deve originar valores nulos.

No entanto, os valores espectroscópicos apresentados mostram a existência de retrodoação  $\pi$  do metal para os nitrilos coordenados e a existência de bandas de transferência de carga, o que torna estes compostos promissores para NLO e justifica a determinação da primeira hiperpolarizabilidade ( $\beta$ ), em solução, para estes compostos.

Assim, procedeu-se à determinação dos valores de  $\beta$  por Dispersão de Hiper-Rayleigh (HRS - Hyper-Rayleigh Scattering), usando a técnica desenvolvida por K. Clays e A. Persoons.<sup>82,83</sup> A determinação foi efectuada no Departamento de Física da Universidade de Antuérpia (Bélgica) pelos Dr. Jochen Campo, Doutor Win Wenseleers e Professor Doutor Etienne Goovaerts. As determinações foram efectuadas em soluções de clorofórmio, em concentrações da ordem de  $5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ , usando um laser de Nd:YAG com a radiação com um comprimento de onda de 1064 nm, e um sistema de detecção que elimina as contribuições devidas a fluorescência multi-fotão por análise do espectro e da luz dispersa durante o tempo da determinação. As determinações foram calibradas com o clorofórmio ( $\beta(\text{CHCl}_3) = 0,49 \times 10^{-30} \text{ esu}$ ).<sup>84</sup>

Os compostos mostraram estabilidade em soluções de clorofórmio quando irradiadas pela radiação do *laser*. Foram também medidos os valores da primeira hiperpolarizabilidade para os nitrilos livres, usando-se como solvente o clorofórmio. Os dados obtidos estão indicados na **Tabela 5.13**.

**Tabela 5.13** - Valores experimentais de  $\beta$ , medidos por HRS, dos compostos  $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCR})][\text{PF}_6]$  e dos nitrilos livres (em clorofórmio e  $\lambda_{\text{exp}}=1064 \text{ nm}$ ).

| $\beta / 10^{-30} \text{ esu}$                                                      |           |                   |                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-------------------|----------------------|
| $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(\text{NCR})][\text{PF}_6]$                              | Nº        | NCR livre (erro)  | Composto (erro)      |
|    | <b>76</b> | 4,4 <sup>a)</sup> | 700 ( $\pm 10 \%$ )  |
|    | <b>77</b> |                   | 860 ( $\pm 5 \%$ )   |
|    | <b>78</b> |                   | 800 <sup>b)</sup>    |
|    | <b>79</b> |                   | 430 ( $\pm 5 \%$ )   |
|   | <b>80</b> | 41 ( $\pm 5 \%$ ) | 1130 ( $\pm 10 \%$ ) |
|  | <b>82</b> | 47 ( $\pm 5 \%$ ) | 1026 ( $\pm 10 \%$ ) |

a) Em metanol.<sup>5,6,48,86</sup> b) Valor ainda não corrigido.

Os resultados mostram baixos valores para os nitrilos livres, os quais são similares aos de outros nitrilos, e estão de acordo com sistemas em que temos dois grupos aceitadores nas extremidades destes ligandos, sem a necessária assimetria doador-sistema  $\pi$ -aceitador.

A coordenação dos nitrilos ao centro metálico, que pelos dados espectroscópicos anteriores apresenta capacidade doadora, origina compostos com valores de primeira hiperpolarizabilidade elevados. No caso do 4-nitrobenzonitrilo, o valor de  $\beta$  do composto **76** é cerca de 160 vezes superior ao do nitrilo livre.

Os valores de  $\beta$  obtidos para estes compostos são superiores (com exceção de um derivado octaédrico de  $\text{Ru(II)}$ )<sup>85</sup> aos até agora descritos para compostos com nitrilos coordenados aos átomos de  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Ru(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  e  $\text{Co(III)}$ <sup>5,6,48,49,86</sup>, sendo no entanto inferiores aos compostos derivados  $\eta^5$ -monociclopentadienilo de ferro(II) e indenilo ou compostos octaédricos de ruténio com ligandos acetiletos coordenados.<sup>87,88,89,90,91,92,93,94</sup> e a compostos bimetálicos de  $\text{Ru(II)}$  com isonitrilos em ponte.<sup>95</sup> Os valores obtidos são ligeiramente superiores aos melhores valores obtidos para compostos com ligandos nitrilos



coordenados em que o anel benzênico foi substituído por anéis de tiofeno,<sup>5</sup> mas são bastante superiores quando comparamos derivados com o mesmo número de anéis.

A introdução de um segundo grupo nitro provoca um aumento do valor de  $\beta$ . Este valor é ligeiramente mais pequeno quando o espaçador entre os dois anéis aromáticos é um grupo hidrazona (composto **82**).

A existência de retrodoação  $\pi$  do metal para o ligando, que resulta num aumento do sistema conjugado desde o metal até ao grupo aceitador terminal NO<sub>2</sub>, tem sido indicada como a responsável pelos valores da primeira hiperpolarizabilidade tanto nos ligandos benzonitrilos como nos derivados dos acetiletos.<sup>86,87,92,93,94</sup>

Se considerarmos os derivados com apenas um grupo nitro, verificamos que existe retrodoação  $\pi$ , mas que a mesma deve diminuir à medida que aumentam o número de ligações entre o grupo nitro terminal e o grupo nitrilo coordenado. Os valores de  $\beta$  parecem aumentar com o aumento do sistema conjugado por introdução de uma dupla ligação mas o aumento do sistema conjugado por intercalação de mais um anel benzênico entre esta dupla ligação e grupo nitrilo parece não produzir um aumento da primeira hiperpolarizabilidade.

No caso dos derivados com dois grupos nitro, os dados espectroscópicos apontam para um aumento da retrodoação no composto **79**, com o 2,4-dinitrobenzonitrilo (**87**), com os dois grupos nitro próximos do centro metálico. Embora este composto seja o que apresenta o menor valor de  $\beta$ , é de notar que este valor não está aumentado pelo efeito de ressonância, uma vez que a banda de TCML se encontra a um comprimento de onda muito superior ao do comprimento de onda da segunda harmónica.

Vários estudos sobre as propriedades de óptica não linear de compostos organometálicos mostraram a relação entre as bandas de menor energia e os valores de  $\beta$ . Entre eles, por exemplo, E. Goovaerts *et al.* verificaram que a banda de menor energia (maior comprimento de onda) nos espectros electrónicos dos derivados de [NiCp(PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(NCR)]<sup>+</sup> é a responsável pela maior contribuição para os valores da primeira hiperpolarizabilidade.<sup>86</sup>

Os valores da primeira hiperpolarizabilidade  $\beta$  observados parecem indicar que esta relação também se verifica nestes compostos, observando-se maiores valores de  $\beta$  nos compostos que apresentam a banda de menor energia deslocada para maiores comprimentos de onda e/ou com maiores valores de coeficientes de absorção molar.

No caso dos ligandos com dois grupos nitro, esta relação não pode analisada uma vez que, no caso do composto **79**, este composto não apresenta nem absorção à frequência da geração da segunda harmónica nem fluorescência, contrariamente aos

outros dois que, para a banda TCML, apresentam valores de comprimento de onda e de coeficiente de absorção molar próximos.

## 5.6 - Resumo e Conclusões

Novos compostos de fórmula geral  $[\text{FeH}_i(\text{DPPE})_2(\text{NCR})_{ii}][\text{PF}_6]_{ii}$  (com  $i + ii = 2$  e  $i, ii = 0, 1$  ou  $2$ ) foram sintetizados, a partir do composto  $[\text{FeHCl}(\text{DPPE})_2]$  ( $i = ii = 1$ ), na presença de  $\text{TIPF}_6$ , por adição de um ligeiro excesso do correspondente nitrilo, com rendimentos moderados a bons. No caso do ligando 4- $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$  (**24**), não foi possível isolar o composto final da mistura obtida. Os compostos com bisnitrilos foram sintetizados a partir do precursor  $[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCCH}_3)_2](\text{PF}_6)_2$  (**83**), por adição de excesso de nitrilo livre. O derivado com o ligando 4-nitrobenzonitrilo (**85**), embora formado, degradou-se sem ser possível a sua total caracterização.

Os compostos obtidos apresentam-se fortemente corados, com cores do vermelho ao roxo; o composto  $\{\text{FeH}(\text{DPPE})_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]\}[\text{PF}_6]$  (**79**) apresentou uma cor verde-escura. Estes compostos são relativamente estáveis ao ar e à humidade no estado sólido mas apresentam menor estabilidade em solução.

Estes compostos foram caracterizados pelas técnicas espectroscópicas habituais (IV, UV-Vis,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}$  RMN) e a estrutura molecular e cristalina do composto  $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)][\text{PF}_6]$  (**76**) foi ainda determinada por difracção de raios X. Os derivados com grupos nitro no ligando nitrilo foram ainda submetidos a estudos de NLO, usando-se a técnica de Dispersão de Hiper-Rayleigh, em soluções de clorofórmio.

Os dados espectroscópicos indicam que os compostos obtidos têm uma configuração *trans* com os quatro átomos de fósforo coordenados ao átomo de ferro(II) a ocupar o plano equatorial e os dois outros ligandos (nitrilo e hidreto ou dois nitrilos) a ocuparem posições *trans* um relativamente ao outro.

Estes dados mostram ainda que a coordenação do ligando nitrilo ao metal é efectuada pelo par de electrões não ligantes do átomo de azoto do nitrilo, originando uma ligação  $\sigma$ . Verifica-se também que existe doação de densidade electrónica do centro metálico para o ligando pelo que a ligação Fe-N tem uma contribuição da retrodoação  $\pi$  do metal para o ligando.

Os dados de IV mostram um centro metálico electronicamente rico, com apreciável retrodoação  $\pi$  metal-ligando. Assim, observa-se o deslocamento da banda de vibração de

elongação do grupo  $\text{N}\equiv\text{C}$  para menores frequências concordante com a diminuição da sua ordem de ligação e a existência de retrodoação  $\pi$  metal-ligando. A menor diferença no desvio da frequência de vibração ocorre para o composto bisnitrilo, composto com o ligando 4-(*N,N*-dimetilamino)benzonitrilo (**84**). O deslocamento da banda de vibração da ligação  $\text{N}\equiv\text{C}$  do nitrilo coordenado aumenta nos compostos com nitrilos com grupos nitro, observando-se uma redução da diferença do desvio da frequência à medida que aumentam o número das ligações entre o grupo nitrilo e o grupo nitro. O composto com o 2,4-dinitrobenzonitrilo (**79**), com uma diferença de três ligações entre este grupos e com dois grupos nitro, é o que apresenta o maior desvio da frequência da banda da ligação  $\text{N}\equiv\text{C}$  ( $-101\text{ cm}^{-1}$ ).

Resultados similares são observados para as bandas de elongação assimétrica e simétrica do grupo  $\text{NO}_2$ .

A presença do hidreto é observada no espectro de  $^1\text{H}$  RMN sob a forma de um quintupeto, por acoplamento com os quatro átomos de fósforo das duas fosfinas, com um desvio químico a valores negativos, concordante com uma elevada blindagem deste próton. O desvio químico deste átomo reflecte a influência do nitrilo coordenado em posição *trans*, obtendo-se uma correlação linear entre o aumento da blindagem e a menor retrodoação  $\pi$  do metal para o ligando, medida pelo menor desvio da frequência da banda da ligação  $\text{N}\equiv\text{C}$ .

Os dados de  $^1\text{H}$  RMN dos prótons do nitrilo confirmam a retrodoação do metal para o ligando observada no IV. Alguns dos prótons do nitrilo coordenado apresentam uma desblindagem quase nula, mas a maioria apresenta-se a campo alto, em especial os prótons H2, H6, nos benzonitrilos, e H7, no cinamonitrilo utilizado, com desvios próximos ou acima de 1 ppm. O próton H6 do ligando 2,4-dinitrobenzonitrilo no composto **79** apresenta-se muito blindado com  $\Delta\delta = -2,78$  ppm, de acordo com a magnitude do desvio da banda de vibração de NC.

Os desvios químicos dos átomos de carbono não são fáceis de interpretar mas os seus valores estão de acordo com os observados noutros estudos. O átomo de carbono do grupo NC é o que apresenta um maior desvio, para campo mais baixo, devido à coordenação ao metal pelo par de electrões não ligantes do átomo de azoto. Inversamente, a reflectir a retrodoação do metal para o ligando, os átomos C2, C6 ou C7, no cinamonitrilo (composto **77**), apresentam um ligeiro desvio para campo alto. Os carbonos dos anéis a que se encontram ligados os grupos nitro também apresentam

desvios químicos para campo alto. Os átomos C3,C5, em posição *meta*, apresentam pequenas variações para campo baixo.

Os compostos sintetizados também foram analisados por  $^{31}\text{P}$  RMN observando-se o sinal dos átomos de carbono de fósforo sob a forma de um singuleto. Esta multiplicidade do sinal é indicativa da equivalência de todos os átomos de fósforo e indica que os compostos apresentam as fosfinas coordenadas no plano equatorial, com os restantes substituintes em posição *trans*.

O desvio químico destes átomos de fósforo é observado a campo baixo, com uma grande desblindagem relativamente à fosfina livre, por diminuição da densidade electrónica resultante da coordenação da fosfina ao metal ocorrer pelo par de electrões não ligantes do átomo de fósforo. O derivado bisnitrilo apresenta menor desvio que os derivados mononitrilo.

Nestes compostos foi possível observar uma ligeira alteração com os diferentes nitrilos coordenados e relacioná-la com as alterações no desvio químico do Fe-H e com a diferença das frequências das bandas do nitrilo. As relações obtidas mostram que quanto mais blindado o próton Fe-H e menor o valor  $\Delta\nu(\text{N}\equiv\text{C})$  (maior em valor absoluto), mais blindados se encontram também os átomos de fósforo. Esta maior blindagem em compostos com maior retrodoação  $\pi$  metal-ligando deve ocorrer por aumento do carácter de ligação dupla na ligação P-Fe.

Os compostos sintetizados foram também analisados por espectroscopia de UV-Vis. Estes mostraram possuir bandas na zona de 532 nm, frequência de observação do efeito do *laser* na duplicação de frequências (geração de segundas harmónicas, SHG, ou primeira hiperpolarizabilidade molecular,  $\beta$ ) ou próximas desta frequência (entre 483 e 551 nm, em clorofórmio). O composto  $\{\text{FeH}(\text{DPPE})_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]\}[\text{PF}_6]$  (**79**) apresenta a banda de TCML a comprimentos de onda muito superiores, a 723 nm. Estas bandas correspondem a bandas de transferência carga intramolecular metal-ligando (TCML) e permitem prever a existência de valores elevados para a primeira hiperpolarizabilidade ( $\beta$ ).

Além desta banda, são observadas uma (no composto **76** com o 4-nitrobenzonitrilo) ou duas bandas a comprimentos de onda iguais ou próximos dos  $\lambda$  das bandas observadas nos espectros dos nitrilos livres. Uma destas bandas é observada a cerca de 265 nm e não sofre grande alteração com o nitrilo coordenado. A outra banda, que é observada apenas nos compostos cujos nitrilos possuem duplas ligações, ocorre acima dos 300 nm observando-se um efeito batocrómico quando comparamos o comprimento de onda do composto em que a dupla ligação se encontra entre um anel aromático e o grupo

nitrilo, com o valor da banda do composto em que a dupla ligação se situa entre os dois anéis aromáticos ou quando esta ligação é uma ligação dupla carbono-azoto ( $\text{CH}=\text{N}$ ). Estas bandas apresentam valores dos coeficientes de absorção molar muito superiores à banda de maior comprimento de onda (TCML) e às apresentadas pelos nitrilos livres.

O composto **76** foi estudado por difracção de raios X permitindo determinar a sua estrutura molecular e cristalina. Este composto cristalizou no sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/n$ , centrossimétrico. Os restantes compostos octaédricos sintetizados devem apresentar planos de simetria, pelo que devem cristalizar em grupos espaciais centrossimétricos, o que impossibilita a sua utilização na geração de segundas harmónicas (SHG).

A estrutura cristalina do composto  $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]^+[\text{PF}_6]^-$  (**76**) consiste em catiões discretos de  $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]^+$  e aniões  $(\text{PF}_6)^-$ . A geometria em redor do átomo de ferro(II) é octaédrica, com os ligandos hidreto e nitrilo em posição *trans*. Os valores dos comprimentos e dos ângulos de ligação são semelhantes aos observados para compostos similares.

Face aos dados espectroscópicos promissores, foi determinada a primeira hiperpolarizabilidade dos compostos por dispersão de hiper-Rayleigh, em clorofórmio, usando-se um comprimento de onda da radiação incidente de 1064 nm.

Os valores de  $\beta$  obtidos são maiores que os anteriormente descritos para derivados de monociclopentadienilo de ferro(II) e ruténio(II) com benzo- ou cinamonitrilos coordenados e ligeiramente superiores aos dos derivados de ferro(II) em que os nitrilos possuem um, dois ou três anéis de tiofeno. O aumento da cadeia conjugada e a introdução de um segundo grupo aceitador nitro permitiram a obtenção de melhores valores de  $\beta$ . Também, a substituição de um espaçador hidrazona por uma dupla ligação carbono-carbono permitiu uma ligeira melhoria do valor de  $\beta$ . No entanto, os valores de  $\beta$ , com excepção do valor do composto  $\{\text{FeH}(\text{DPPE})_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]\}^+[\text{PF}_6]^-$  (**79**), estão aumentados pelo efeito de ressonância e os compostos  $\{\text{FeH}(\text{DPPE})_2[(E)\text{-}4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]\}^+[\text{PF}_6]^-$  (**80**) e  $\{\text{FeH}(\text{DPPE})_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NNHC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]\}^+[\text{PF}_6]^-$  (**82**) também apresentam fluorescência.

Os dados espectroscópicos permitem suspeitar da existência de valores de  $\beta$  não nulos mas não podem ser utilizados para prever a sua magnitude. A observação de retrodoação  $\pi$ , TCML, desvios químicos para campo alto dos protões e átomos de  $^{13}\text{C}$ , são bons indicadores mas a extensão do sistema  $\pi$  não é directamente observável e parece ser também um factor a ter em consideração.

Os resultados obtidos para a primeira hiperpolarizabilidade vieram demonstrar a qualidade da estratégia seguida neste trabalho. Com os compostos octaédricos, com duas fosfinas doadoras, tornou-se mais rico o centro metálico que permitiu uma maior retrodoação  $\pi$  do metal para o ligando nitrilo coordenado. Por outro lado, utilizaram-se novos ligandos nitrilos (propositadamente sintetizados) com maior capacidade aceitadora, pela introdução de um segundo grupo nitro, e aumentou-se o sistema conjugado, observando-se um aumento dos valores de  $\beta$ .

Os novos ligandos nitrilo com dois grupos nitro e também os acetiletos correspondentes (estes ainda não coordenados), deverão permitir aumentar ainda mais o valor da primeira hiperpolarizabilidade. Também, a substituição da fosfina DPPE por outras melhor doadoras permitirão obter melhor valores de NLO.

Entretanto, continua a ser necessário desenvolver novas estratégias que produzam modificações estruturais no composto que permitam a cristalização não centrossimétrica dos compostos sintetizados.

## 5.7 - Bibliografia

- 1 - C. C. Frazier, M. A. Harvey, M. P. Cockerham, H. M. Hand, E. A. Chauchard e C. H. Lee, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 5703-5706.
- 2 - E. Goovaerts, W. E. Wenseleers, M. H. Garcia e G. H. Cross, in "Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices", H. S. Nalwa (Editor), Academic Press, San Diego, 2001, pp. 127-191.
- 3 - J. Qin, D. Liu, C. Dai, C. Chen, B. Wu, C. Yang e C. Zhan, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **188**, 23-34.
- 4 - H. S. Nalwa, *Appl. Organomet. Chem.*, 1991, **5**, 349-377.
- 5 - P. J. G. Mendes, "Síntese de compostos organometálicos com potenciais aplicações em óptica não linear", Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 2001.
- 6 - J. M. C. Rodrigues, "Síntese de novos materiais organometálicos com propriedades de não linearidade óptica", Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 1999.
- 7 - I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey e M. Samoc, *Adv. Organomet. Chem.*, 1998, **42**, 291-362.
- 8 - H. Le Bozec e T. Renouard, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, 229-239.
- 9 - S. Barlow e S. R. Marder, *Chem. Commun.*, 2000, 1555-1562.
- 10 - I. Janowska, J. Zakrewski, K. Nakatani, J. A. Delaire, M. Palusiak, M. Walak e H. Scholl, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **675**, 35-41.
- 11 - S. Di Bella, *Chem. Soc. Rev.*, 2001, **30**, 355-366.
- 12 - B. J. Coe, T. A. Harmor, C. J. Jones, J. A. McCleverty, D. Bloor, G. H. Cross e T. L. Axon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 673-684.
- 13 - J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton e R. G. Finke, "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry", 2ª edição, University Science Books, Mill Valley, 1987.
- 14 - M. El-Khateeb, I. Jibril, H. Barakat, G. Rheinwald e H. Lang, *Polyhedron*, 2003, **22**, 3445-3449.
- 15 - C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2956-2965.
- 16 - C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, 1977, **77**, 313-348.
- 17 - P. Giannoccaro e A. Sacco, "Inorganic Synthesis", Volume XVII, A. G. MacDiarmid (Editor), McGraw-Hill Book Company, USA, 1977, pp. 69-70.
- 18 - J. E. Barclay, G. J. Leigh, A. Houlton e J. Silver, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1988, 2865-2870.
- 19 - R. M. Silverstein, G. C. Bassler e T. C. Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 5ª edição, John Wiley & Sons, New York, 1991.
- 20 - J. B. Lambert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner e R. G. Cooks, "Organic Structural Spectroscopy", Prentice Hall, New Jersey, 1998.

- 21 - K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds – Parte B: Applications in Coordination, Organometallics and Bioinorganic Chemistry", 5ª edição, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- 22 - A. M. Heyns, *Spectrochimica Acta*, 1977, **33A**, 315-322.
- 23 - A. Trujillo, M. Fuentealba, C. Manzur, D. Carrillo e J.-R. Hamon, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **681**, 150-157.
- 24 - C. Manzur, E. Baeza, L. Millan, M. Fuentealba, P. Hamon, J.-R. Hamon, D. Boys e D. Carrillo, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **608**, 126-132.
- 25 - C. Manzur, M. Fuentealba, L. Millan, F. Gajardo, M. T. Garland, R. Baggio, J. A. Mata, J.-R. Hamon e D. Carrillo, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **660**, 71-77.
- 26 - R. Shukla, P. K. Bharadwaj, J. van Hall e K. H. Whitmire, *Polyhedron*, 1994, **13**, 2387-2394.
- 27 - S. Qingbao, W. Xiaoli, L. Youngmin e M. Yongxiang, *Polyhedron*, 1994, **13**, 2395-2399.
- 28 - P. Giannoccaro, M. Rossi e A. Sacco, *Coord. Chem. Rev.*, 1972, **8**, 77-79.
- 29 - J. Q. Lee, B.-S. Yoo, N.-S. Choi, K. I. Park, S. I. Cho, C. Lee e S. W. Lee, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **589**, 138-149.
- 30 - J. H. Lee, B.-S. Yoo e S. W. Lee, *Inorg. Chem. Acta*, 2001, **321**, 75-82.
- 31 - J. Y. Baeg, W. S. Han e S. W. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, 2002, **46**, 427-431.
- 32 - L. M. D. R. S. Martins, J. J. R. F. Silva, A. J. L. Pombeiro, R. A. Henderson, D. J. Evans, F. Benetollo, G. Bombieri e R. A. Michelin, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, **291**, 39-48.
- 33 - B. N. Storhoff e H. C. Lewis, Jr., *Coord. Chem. Rev.*, 1977, **23**, 1-29.
- 34 - P. C. Ford, R. D. Foust, Jr. e R. E. Clarke, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 1933-1935.
- 35 - H. C. Clark e L. E. Manzer, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 2699-2704.
- 36 - M. F. Farona e N. J. Bremer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 3735-3737.
- 37 - K. Krogmann e R. Mattes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1966, **5**, 1046.
- 38 - G. Rouschias e G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, 1967, 993-1000.
- 39 - R. Birk, H. Berke, H.-U. Hund, G. Huttner, L. Zsolnai, L. Dahlenburg, U. Behrens e T. Sielisch, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **372**, 397-410.
- 40 - K. F. Purcell e R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 719-724.
- 41 - A. Geiß e H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, 1787-1792.
- 42 - N. Zhu e H. Vahrenkamp, *Chem. Ber. / Recueil*, 1997, **130**, 1241-1252.
- 43 - R. A. Walton, *Quarterly Rev. (London)*, 1965, **19**, 126-143.
- 44 - A. Geiss e H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 4029-4036.
- 45 - M. P. A. Robalo, "Síntese de compostos organometálicos com propriedades opticamente não lineares", Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 1992.
- 46 - A. R. Dias, M. H. Garcia, P. J. Mendes, M. P. Robalo e J. C. Rodrigues, *Trends Organomet. Chem.*, 1994, **1**, 335-343.
- 47 - A. R. Dias, M. H. Garcia, M. P. Robalo, M. L. H. Green, K. K. Lai, A. J. Pulham, S. M. Klueber e G. Balavoine, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **453**, 241-247.



- 48 - M. H. Garcia, M. P. Robalo, A. R. Dias, M. F. M. Piedade, A. Galvão, W. Wenseleers e E. Goovaerts, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **619**, 252-264.
- 49 - M. H. Garcia, S. Royer, M. P. Robalo, A. R. Dias, J.-P. Tranchier, R. Chavignon, D. Prim, A. Auffrant, F. Rose-Munch, E. Rose, J. Vaissermann, A. Persoons e I. Asselberghs, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 3895-3904.
- 50 - A. R. Dias, M. H. Garcia, J. C. Rodrigues, M. L. H. Green e S. M. Kuebler, *J. Organomet. Chem.*, 1994, **475**, 241-245.
- 51 - C. I. F. Gandum, "Síntese de complexos octaédricos de ferro(II) com ligandos fosfinas e nitrilos com potenciais propriedades de óptica não linear", Relatório de Estágio de Licenciatura, Universidade de Évora, Évora, 2002.
- 52 - L.-Y. Zhang, L.-X. Shi e Z.-N. Chen, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 633-640.
- 53 - R. D. Foust e P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 5686-5696.
- 54 - R. E. Clarke e P. C. Ford, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 227-235.
- 55 - A. P. S. Teixeira e M. F. M. Piedade, *resultados não publicados*.
- 56 - J. Cernák, M. Orendác, I. Potocnak, J. Chomic, A. Orendáčová, J. Skorsepa e A. Feher, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **224**, 51-66.
- 57 - A. R. Katritzky e R. D. Topsom, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1970, **9**, 87-100.
- 58 - A. I. F. Venâncio, M. L. Kuznetsov, M. F. C. G. Silva, L. M. D. R. S. Martins, J. J. R. F. Silva e A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 6456-6467.
- 59 - L. M. D. R. S. Martins, M. T. Duarte, A. M. Galvão, C. Resende, A. J. L. Pombeiro, R. A. Henderson e D. J. Evans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 3311-3317.
- 60 - B. J. Coe e S. J. Glenwright, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **203**, 5-80.
- 61 - H. Schumann, M. Speis, W. P. Bosnan, J. M. M. Smits e P. T. Beurskens, *J. Organomet. Chem.*, 1991, **403**, 165-182.
- 62 - M. H. Garcia, J. C. Rodrigues, A. R. Dias, M. F. M. Piedade, M. T. Duarte, M. P. Robalo e N. Lopes, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **632**, 133-144.
- 63 - A. R. Dias, M. H. Garcia, J. C. Rodrigues, J. C. Petersen, T. Bjørnholm e T. Geisler, *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**, 1861-1865.
- 64 - D. G. Gorenstein, "Phosphorous-31 NMR – Principles and Applications", D. G. Gorenstein (Editor), Capítulos 1 e 2, Academic Press, Orlando, 1984, pp. 1-53.
- 65 - S. S. P. R. Almeida, M. F. C. G. Silva, L. B. Jerzykiewicz, P. Sobota e A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **356**, 259-266.
- 66 - B.-S. Yoo, N.-S. Choi, C. Y. Shim, Y. Son e S. W. Lee, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **309**, 137-145.
- 67 - H. Friboilin, "Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy", J. K. Becconsall (Tradutor), 2ª edição, VCH, Weinheim, 1993
- 68 - J. August, T. F. Palmer, J. P. Simons, C. Jouvet e W. Rettig, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **145**, 273-279.
- 69 - J. P. LaFemina, C. B. Burke e A. Paton, *J. Chem. Phys.*, 1987, **87**, 2151-2157.
- 70 - R. Sen, D. Majumdar, S. P. Bhattacharyya e S. N. Bhattacharyya, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **181**, 288-292.

- 71 - M. S. Paley e J. M. Harris, *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 568-574.
- 72 - M. S. Paley, J. M. Harris, H. Looser, J. C. Baumert, G. C. Bjorklund, D. Jundt e R. J. Twieg, *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 3774-3778.
- 73 - G. L. Findley, T. P. Carsey e S. P. McGlynn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 4511-4517.
- 74 - W. F.-X. Ding e X.-K. Jiang, *J. Phys. Org. Chem.*, 1998, **11**, 809-818.
- 75 - A. R. Dias, M. H. Garcia, P. Mendes, M. F. Piedade, M. T. Duarte, M. J. Calhorda, C. Mealli, W. Wenseleers, A. W. Gerbrandij e E. Goovaerts, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **553**, 115-128.
- 76 - A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori e R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, 1999, **32**, 115-119.
- 77 - G. M. Sheldrick, "SHELXL-97, a program for refining crystal structures", University of Göttingen, Germany, 1997.
- 78 - L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 1999, **32**, 837-838.
- 79 - I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson e R. Taylor, *Acta Cryst.*, 2002, **B52**, 389-397.
- 80 - P. McArdle, *J. Appl. Cryst.*, 1995, **28**, 65.
- 81 - Projeções obtidas no programa CS Chem3D Std 5.0 da Cambridge Soft, a partir dos dados originais de Difracção de Raios X.
- 82 - K. Clays e A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**, 2980-2983.
- 83 - K. Clays e A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.*, 1992, **63**, 3285-3289.
- 84 - F. Kajzar, I. Ledoux e J. Zyss, *Phys. Rev. A*, 1987, **36**, 2210-2219.
- 85 - B. J. Coe, J. A. Harris, L. J. Harrington, J. C. Jeffery, L. H. Rees, S. Houbrechts e A. Persoons, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 3391-3399.
- 86 - W. Wenseleers, A. W. Gerbrandij, E. Goovaerts, M. H. Garcia, M. P. Robalo, P. J. Mendes, J. C. Rodrigues e A. R. Dias, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 925-930.
- 87 - M. H. Garcia, M. P. Robalo, A. R. Dias, M. T. Duarte, W. Wenseleers, G. Aerts, E. Goovaerts, M. P. Cifuentes, S. Hurst, M. G. Humphrey, M. Samoc e B. Luther-Davies, *Organometallics*, 2002, **21**, 2107-2118.
- 88 - A. M. McDonagh, M. P. Cifuentes, N. T. Lucas, M. G. Humphrey, S. Houbrechts, J. Maes, A. Persoons, M. Samoc e B. Luther-Davies, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **610**, 71-79.
- 89 - R. H. Naulty, A. M. McDonagh, I. R. Whittall, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, S. Houbrechts, J. Maes, A. Persoons, G. A. Heath e D. C. R. Hockless, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **563**, 137-146.
- 90 - A. M. McDonagh, N. T. Lucas, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, S. Houbrechts e A. Persoons, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **605**, 193-201.
- 91 - I. Y. Wu, J. T. Lin, J. Luo, S. S. Sun, C. S. Li, K. J. Lin, C. Tsai, C. C. Hsu e J. L. Lin, *Organometallics*, 1997, **16**, 2038-2048.
- 92 - I. R. Whittall, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, B. Luther-Davies, M. Samoc, S. Houbrechts, A. Persoons, G. A. Heath e D. Bogsáni, *Organometallics*, 1997, **16**, 2631-2637.
- 93 - I. R. Whittall, M. G. Humphrey, A. Persoons e S. Houbrechts, *Organometallics*, 1996, **15**, 1935-1941.

- 94** - S. Houbrechts, K. Clays, A. Persoons, V Cadierno, M. P. Gamasa, J. Gimeno, I. R. Whittall e M. G. Humphrey, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 1996, **2852**, 98-103.
- 95** - W. M. Laidlaw, R. G. Denning, T. Verbiest, E. Chauchard e A. Persoons, *Nature*, 1993, **363**, 58-60.

## *Capítulo 6*

---

### *Parte Experimental*



## 6.1 - Aspectos Gerais

### 6.1.1 - Considerações gerais

As reacções e manipulações envolvendo reagentes e complexos organometálicos sensíveis ao ar ou à humidade foram realizadas com solventes secos e desarejados, sob atmosfera de azoto, usando uma linha de vácuo e tubos de Schlenk, segundo as técnicas habituais de manipulação de compostos sensíveis ao ar.<sup>1</sup>

Os solventes utilizados foram previamente secos segundo as técnicas habituais,<sup>2</sup> com excepção para

- acetona - pré-seca com carbonato de potássio anidro,
- benzeno - pré-seco com fio de sódio,
- etanol absoluto e metanol - utilizados sem qualquer tratamento.

Ao longo do texto, os termos Etanol, Éter e Éter de Petróleo referem-se a Etanol absoluto, a Éter e a Éter de Petróleo (40-60 °C), respectivamente.

Os reagentes foram usados tal como recebidos das empresas Aldrich ou Acros, usados sem qualquer prévio tratamento, ou sintetizados conforme as técnicas descritas na literatura.

Nas reacções fotoquímicas, as irradiações foram efectuadas com uma lâmpada Philips HP125W.

### 6.1.2 - Caracterização espectroscópica

#### 6.1.2.1 - Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho dos compostos foram obtidos com pastilhas de KBr, preparadas ao ar, nos espectrofotómetros com transformada de Fourier Perkin Elmer Paragon 1000 PC FT-IR, e Bio-Rad Excalibur FTS 3000MX, calibrados com um filme de poliestireno (banda de referência a 1601,4 cm<sup>-1</sup>). Os espectros foram obtidos entre os números de onda 3500 e 450 ou 400 cm<sup>-1</sup>.

A intensidade das bandas é definida relativamente à banda mais intensa do espectro e é referenciada entre parêntesis da seguinte forma: **mf** - banda de intensidade muito fraca, inferior a 10% da banda de maior intensidade; **f** - banda fraca, cuja intensidade é inferior a 35% da banda de maior intensidade; **M** - banda de intensidade

média, cuja intensidade é inferior a 70% da banda de maior intensidade; F- banda muita intensa; mF - banda de maior intensidade no espectro.

### 6.1.2.2 - Espectrofotometria de Ultravioleta-Visível

Os espectros electrónicos de Ultravioleta-Visível foram realizados ao ar em espectrofotómetros de feixe duplo Shimadzu 1603 e Hitachi U-2001, em células de quartzo, ou sílica fundida, com 1 cm de diâmetro, usando-se como solventes habituais o clorofórmio e o diclorometano, e menos frequentemente acetona ou DMSO. Utilizaram-se solventes *pro analysis*, na preparação das soluções com concentrações entre  $10^{-4}$  e  $10^{-6}$  mol.dm<sup>-3</sup>.

Para cada banda são referidos o comprimento de onda máximo ( $\lambda_{\text{máx}}$ /nm), em nm, e o seu coeficiente de absorção molar, em M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> ( $\epsilon$ /M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>).

### 6.1.2.3 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C e <sup>31</sup>P RMN foram efectuados num espectrómetro Varian Unity 300, a operar nas seguintes frequências: <sup>1</sup>H RMN: 299,95 MHz, <sup>13</sup>C RMN: 75,43 MHz e <sup>31</sup>P RMN: 121,44 MHz. Os espectros foram obtidos à temperatura normal de funcionamento do espectrómetro (22-23 °C) se outra temperatura não for indicada. Os espectros de <sup>13</sup>C RMN, excepto nas experiências de HETCOR, e <sup>31</sup>P RMN foram obtidos com desacoplamento do protão. Para os compostos apresentados, as atribuições nos espectros de <sup>13</sup>C RMN foram confirmadas por experiências de DEPT.

Utilizaram-se como solventes deuterados a acetona-d<sub>6</sub>, o CHCl<sub>3</sub>-d<sub>1</sub> e o diclorometano-d<sub>2</sub>, seco sobre peneiros moleculares. Os desvios químicos são descritos em partes por milhão (ppm) usando-se o sinal do tetrametilsilano ( $\delta$  0 ppm) ou o sinal residual do solvente (diclorometano:  $\delta_{\text{H}}$  5,32 ppm e  $\delta_{\text{C}}$  53,80 ppm, acetona:  $\delta_{\text{H}}$  2,04 ppm e  $\delta_{\text{C}}$  29,80 ppm e clorofórmio:  $\delta_{\text{H}}$  7,26 ppm e  $\delta_{\text{C}}$  77,00 ppm) como referência interna nos espectros de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C RMN, respectivamente, e o sinal do H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 85% como referência externa ( $\delta$  0 ppm) nos espectros de <sup>31</sup>P RMN.

Os dados de RMN são apresentados pelo desvio químico  $\delta$  seguido da indicação, entre parêntesis, e sempre que for possível, da multiplicidade, número de núcleos, constante de acoplamento e atribuição. Nos espectros de <sup>13</sup>C e <sup>31</sup>P RMN só é referida a multiplicidade quando o sinal não for singuleto.

A multiplicidade é indicada da seguinte forma: s - singuleto, d - duplete, dd - duplo duplete, t - tripleto, qt - quintuplete, h - septuplete, m - multiplete, dm - duplo multiplete. A presença da letra *l*, em itálico, a seguir ao indicador de multiplicidade, indica que o sinal se apresenta alargado.

As constantes de acoplamento (*J*) são apresentadas em Hertz. Quando o acoplamento ocorre entre prótons vicinais, não se faz essa referência no índice do *J* excepto se essa informação for relevante. Também, quando o acoplamento ocorre entre átomos separados por 3 ligações formais, o índice da constante de acoplamento (<sup>3</sup>*J*) é omitido.

### **6.1.3 - Espectrometria de Massa**

Os espectros de massa foram obtidos num espectrómetro VG Trio-200. Apenas os ligandos orgânicos foram analisados, tendo-se utilizado a técnica de Impacto Electrónico (IE). Os dados são apresentadas pela razão massa/carga (*m/z*) e a sua atribuição a um fragmento da molécula. É também indicado o Pico Base.

### **6.1.4 - Análise Elementar**

As análises elementares de C, H e N foram realizadas no Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico num equipamento Fisons Instruments, modelo EA1108, sendo a aquisição e tratamento de dados efectuados num computador pessoal usando o software Eager-200 da Carlos Erba Instruments. Os valores teóricos foram calculados usando o programa SoftShell Molecular Mass Calculator 1.8 ou ChemDraw 6.0.2.

### **6.1.5 - Pontos de fusão**

Os pontos de fusão foram efectuados num aparelho de ponto de fusão Leica Galen III, com placa de platina, e não estão corrigidos.



### **6.1.6 - Cromatografia**

Nas cromatografias em camada fina analítica (TLC) foram usadas placas de sílica gel 60 F<sub>254</sub>, de várias dimensões e eluídas com diversas misturas de solventes. Após eluição, as placas de cromatografia foram observadas à luz ultravioleta nos comprimentos de onda 254 e 366 nm.

Nas cromatografias em coluna foram usadas sílica gel 60 (0,063-0,200 mm) (referência 1.07734 da Merck) ou alumina 90 (óxido de alumínio) activa e neutra (grau de actividade I - 0,063 a 0,2000 mm) (referência 1.01077 da Merck).

## 6.2 - Síntese de novos ligandos orgânicos

### 6.2.1 - Síntese do (E)-4-[2-(4-nitrofenil)etenil]benzonitrilo (5)

#### 6.2.1.1 - Por reacção de Wittig

##### 6.2.1.1.1 - Síntese do brometo de 4-cianobenziltrifenilfosfónio (3)

Dissolveu-se 4,00 g (20,40 mmol) de 4-(bromometil)benzonitrilo e 5,35 g (1,0 eq.) de trifenilfosfina em tolueno pré-seco. A mistura foi aquecida ao refluxo durante 2,5 h. Após repouso, filtrou-se a solução incolor do sólido branco formado. O sólido foi lavado com tolueno e seco sob pressão reduzida obtendo-se 8,89 g de composto **3** (rendimento: 95%).

<sup>1</sup>H RMN,  $\delta$ /ppm ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): 5,63 (d, 2H, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub>=15,6, PCH<sub>2</sub>), 7,43 (d, 2H, J=6,0, H<sub>3</sub>,H<sub>5</sub>), 7,64 (d, 2H, J=8,1, H<sub>2</sub>,H<sub>6</sub>), 7,74-7,81 (m, 6H, PPh:H<sub>meta</sub>), 7,89 (d, 3H, J=7,8, PPh:H<sub>para</sub>), 7,93 (d, 6H, J=7,2, PPh:H<sub>orto</sub>).

<sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H} RMN,  $\delta$ /ppm ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): 25,24 (PPh).

IV ( $\nu_{\text{máx}}$ /cm<sup>-1</sup>) (KBr): 3076 (f), 3048 (f), 3010 (f), 2992 (f), 2970 (f), 2862 (M), 2849 (M), 2771 (M), 2506 (mf), 2416 (mf), 2267 (mf), 2226 (M), 2006 (mf), 1976 (mf), 1920 (mf), 1819 (mf), 1601 (M), 1588 (M), 1495 (M), 1487 (f), 1479 (f), 1435 (F), 1385 (f), 1341 (f), 1319 (f), 1259 (mf), 1194 (f), 1164 (M), 1111 (F), 1013 (f), 993 (M), 926 (mf), 864 (F), 833 (M), 751 (F), 744 (F), 720 (F), 690 (F), 616 (f), 563 (mF), 529 (F), 500 (F), 494 (F), 444 (M).

##### 6.2.1.1.2 - Síntese de (E)-4-[2-(4-nitrofenil)etenil]benzonitrilo (5)

A uma suspensão de brometo de 4-cianobenziltrifenilfosfónio (**3**) (4,70 g, 10,25 mmol), parcialmente dissolvido em THF pré-seco, foi adicionada uma solução contendo 1,2 eq. (1,45 g) de *tert*-butóxido de potássio. Iniciou-se o aquecimento da mistura e decorridos 10 min, foi adicionado lentamente, uma solução de 1,48 g (1,0 eq.) de 4-nitrobenzaldeído (**4**), em THF. A suspensão foi mantida ao refluxo durante 3 h. Após repouso, foi filtrada a solução sobrenadante castanha de um sólido castanho-alaranjado. Após a adição de água à solução sobrenadante, formou-se imediatamente um sólido

amarelo. O composto foi extraído com diclorometano e as soluções orgânicas reunidas foram secas com sulfato de magnésio anidro, filtradas e concentradas. Após a precipitação de um sólido, decantou-se a solução, lavou-se o sólido com éter e a solução decantada foi adicionada à solução anterior. Repetiu-se este procedimento várias vezes, obtendo-se 1,59 g (rendimento: 62%) de isômero *trans* puro (composto 5).

Esta reacção também foi efectuada sem aquecimento obtendo-se um rendimento de 49%, com os isômeros *cis* e *trans* em quantidades aproximadamente iguais.

**p.f.** 258-259 °C (diclorometano) (lit.<sup>3</sup> 259-261 °C).

**Análise Elementar** para C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Experimental (Calculado): C 72,37 (71,99), H 3,96 (4,03), N 10,93 (11,19).

**<sup>1</sup>H RMN**, δ/ppm (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7,30 (s, 2H, H7,H8), 7,66 (d, 2H, J=8,4, H3,H5), 7,70 (d, 2H, J=8,4, H2,H6), 7,71 (d, 2H, J=8,7, H10,H14), 8,24 (d, 2H, J=9,0, H11,H13). δ/ppm ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): 7,61 (s, 2H, H7,H8), 7,81 (d, 2H, J=8,7, H3,H5), 7,88 (d, 2H, J=9,0, H2,H6), 7,92 (d, 2H, J=9,0, H10,H14), 8,27 (d, 2H, J=8,7, H11,H13).

**<sup>13</sup>C RMN**, δ/ppm (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 112,10 (C1), 119,02 (NC), 124,46 (C11,C13), 127,73 (C3,C5), 127,77 (C10,C14), 130,09 (C7), 131,45 (C8), 133,00 (C2,C6), 141,00 (C4), 143,17 (C9), 147,71 (C12). δ/ppm ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): 112,34 (C1), 119,28 (NC), 124,84 (C11,C13), 128,60 (C3,C5 e C10,C14), 130,85 (C7), 131,20 (C8), 133,46 (C2,C6), 142,07 (C4), 144,21 (C9), 148,23 (C12).

**IV** (ν<sub>máx</sub>/cm<sup>-1</sup>) (KBr): 3037 (mf), 2924 (mf), 2830 (mf), 2218 (M), 1602 (F), 1591 (F), 1506 (F), 1414 (f), 1385 (f), 1372 (f), 1338 (mF), 1172 (f), 1103 (M), 972 (f), 953 (M), 875 (f), 846 (F), 815 (f), 712 (f), 718 (f), 683 (f), 548 (F), 504 (f).

**EM (IE) m/z** (atribuição): 250 (M<sup>+</sup>), 220 (M<sup>+</sup>-NO), 203 (M<sup>+</sup>-NO<sub>2</sub>H), 192 (220-CO), 190 (203-CH), 178 (M<sup>+</sup>-(NC+NO<sub>2</sub>)), 176 (178-2H e C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub><sup>+</sup>), 165 (C<sub>13</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> e C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sup>+</sup>; Pico Base), 151 (C<sub>12</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> e C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub><sup>+</sup>), 140 (C<sub>11</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup> e NCC<sub>9</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>), 127 (NCC<sub>8</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> e C<sub>10</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 102 (NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup> e C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>), 87 (C<sub>7</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>), 75 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>), 63 (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>), 50 (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>), 30 (NO<sup>+</sup>).

**UV** (λ<sub>máx</sub>/nm) (ε/M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>): (CHCl<sub>3</sub>) 278 (ombro), 346 (36179).

#### 6.2.1.2 - Por Catálise de Transferência de Fase

O procedimento utilizado é semelhante ao referenciado por S. B. Lokhande e D. W. Rangnekar.<sup>4</sup>

A uma mistura de 0,33 g de NaOH (8,18 mmol) em 50 mL de água e 80 mL de éter, foi adicionado 1,50 g (3,27 mmol) de brometo de 4-cianobenziltrifenilfosfônio (**3**) e 0,50 g

(3,27 mmol) de 4-nitrobenzaldeído (4). Agitou-se vigorosamente a mistura durante 1,5 h observando-se a formação de um sólido amarelo na interface. A mistura foi extraída com diclorometano, as soluções orgânicas reunidas foram secas com sulfato de magnésio anidro e filtradas. O solvente foi evaporado obtendo-se um sólido amarelo-claro que foi posteriormente extraído com éter, obtendo-se 0,15 g de resíduo amarelo do composto 5 (rendimento: 18%).

## 6.2.2 - Síntese do (E)-4-[2-(2,4-dinitrofenil)etenil]benzonitrilo (9)

### 6.2.2.1 - Por reacção de Knoevenagel

#### 6.2.2.1.1 - Adição de 4-formilbenzonitrilo (11) a 2,4-dinitrotolueno (8) na presença de base

##### i - Na presença de 1,3 eq. de NaOH

A uma solução etanólica de 1,34 g (10,0 mmol) de 4-formilbenzonitrilo (11) e 1,87 g (1,0 eq.) de 2,4-dinitrotolueno (8) foi adicionada, gota a gota, durante 20 min, uma solução de 0,52 g (13,0 mmol, 1,3 eq.) de NaOH em 10 mL de água e 10 mL de etanol. Após a adição completa, deixou-se a mistura em agitação durante mais 1 h. Após repouso, filtrou-se a solução obtendo-se um sólido acinzentado. Lavou-se o sólido com água, dissolveu-se em diclorometano e secou-se a fase orgânica com sulfato de magnésio anidro. Após a remoção do solvente sob pressão reduzida, obteve-se 0,92 g de 4-[2-(2,4-dinitrofenil)-1-hidróxi-etil]benzonitrilo (12) (rendimento: 29%).

**Análise Elementar** para  $C_{15}H_{11}N_3O_5$ : Experimental (Calculado): C 58,00 (57,51), H 3,63 (3,54), N 13,46 (13,41).

$^1H$  RMN,  $\delta/ppm$  ( $CD_2Cl_2$ ): 2,32 (s/l, 1H, OH)<sup>a</sup>, 3,29 (dd, 1H,  $^2J_{gem} = -13,5$ ,  $J_{H8a,H7} = 9,0$ , H8a), 3,48 (dd, 1H,  $^2J_{gem} = -13,5$ ,  $J_{H8b,H7} = 3,6$ , H8b), 5,14 (dd, 1H,  $J_{H7,H8a} = 8,7$ ,  $J_{H7,H8b} = 3,6$ , H7), 7,52 (d, 2H,  $J = 8,4$ , H3,H5), 7,56 (d, 1H,  $J = 8,4$ , H14), 7,68 (d, 2H,  $J = 8,1$ , H2,H6), 8,35 (dd, 1H,  $J_{H13,H14} = 8,7$ ,  $^4J_{H13,H11} = 2,1$ , H13), 8,79 (d, 1H,  $J_{H11,H13} = 1,8$ , H11). *a – sinal desaparece com adição de D<sub>2</sub>O à solução.*  $\delta/ppm$  ( $(CD_3)_2CO$ ): 3,41 (dd, 1H,  $^2J_{gem} = -13,5$ ,  $J_{H8a,H7} = 9,0$ , H8a), 3,53 (dd, 1H,  $^2J_{gem} = -13,2$ ,  $J_{H8b,H7} = 3,9$ , H8b), 5,00 (d/l, 1H,  $J_{OH,H7} = 4,2$ , OH), 5,16 (m, 1H, H7), 7,61 (d, 2H,  $J = 8,1$ , H3,H5), 7,76 (d, 2H,  $J = 8,1$ , H2,H6), 7,82 (d, 1H,  $J = 8,7$ , H14), 8,45 (dd, 1H,  $J_{H13,H14} = 8,7$ ,  $^4J_{H13,H11} = 2,4$ , H13), 8,72 (d, 1H,  $^4J_{H11,H13} = 2,4$ , H11).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 42,64 (C8), 73,40 (C7), 112,28 (C1), 118,95 (NC), 120,59 (C11), 126,73 (C3,C5), 127,03 (C13), 132,93 (C2,C6), 135,54 (C14), 140,02 e 140,19 (C4 e C9), 147,30 e 148,81 (C12 e C10).  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 42,61 (C8), 73,22 (C7), 111,91 (C1), 119,32 (NC), 120,51 (C11), 127,23 (C13), 127,55 (C3,C5), 133,02 (C2,C6), 136,07 (C14), 140,96 e 147,62 (C4 e C9), 150,89 e 151,12 (C10 e C12).

IV ( $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): 3448 (M, OH), 3098 (f), 2924 (f), 2234 (M), 1603 (F), 1533 (F), 1530 (F), 1503 (F), 1478 (M), 1439 (f), 1401 (M), 1345 (mF), 1278 (M), 1267 (M), 1247 (M), 1208 (M), 1179 (f), 1168 (f), 1150 (f), 1124 (f), 1105 (f), 1055 (F), 1016 (f), 998 (f), 981 (f), 921 (M), 910 (M), 872 (f), 846 (F), 834 (M), 819 (f), 806 (M), 753 (M), 736 (M), 723 (M), 709 (f), 671 (f), 641 (f), 563 (F), 536 (f), 515 (f), 504 (f).

EM (IE)  $m/z$  (atribuição): 314 ( $\text{MH}^+$ ), 296 ( $\text{MH}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ), 182 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{H}^+$ ), 167 ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4^+$ ), 165 ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2\text{NO}^+$  e  $\text{C}_6\text{HN}_2\text{O}_4^+$ , Pico base), 164 ( $182 - \text{H}_2\text{O}$ ), 149 ( $\text{C}_6\text{HN}_2\text{O}_3^+$  e  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2^+$ ), 135 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2^+$ ), 132 ( $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{CHOH}^+$  e  $(\text{O}_2\text{NCHCCHNO}_2 + 2\text{H})^+$ ), 130 ( $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$  e  $\text{O}_2\text{NCHCCHNO}_2^+$ ), 116 ( $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{CH}^+ + \text{H}$ ), 104 ( $\text{C}_6\text{H}_2\text{NO}^+$ ), 102 ( $\text{NCC}_6\text{H}_4^+$ ), 90 ( $\text{NCC}_5\text{H}_4^+$ ), 89 ( $\text{NCC}_5\text{H}_3^+$ ), 77 ( $\text{NCC}_4\text{H}_3^+$ ), 76 ( $\text{C}_6\text{H}_4^+$  e  $\text{NCC}_4\text{H}_2^+$ ), 75 ( $\text{C}_6\text{H}_3^+$ ), 63 ( $\text{C}_5\text{H}_3^+$ ), 62 ( $\text{C}_5\text{H}_2^+$ ), 51 ( $\text{C}_4\text{H}_3^+$  e  $\text{NCCCH}^+$ ), 50 ( $\text{C}_4\text{H}_2^+$ ), 46 ( $\text{NO}_2^+$ ), 30 ( $\text{NO}^+$ ).

## ii - Na presença de 2,6 eq. de NaOH

Repetiu-se o procedimento anterior usando-se 2,6 eq. de base. A reacção evoluiu de modo similar ao anterior até à adição de, aproximadamente, metade da base. A partir desse ponto, a solução começou a apresentar uma coloração muito mais intensa, tendo no final uma cor vermelha-alaranjada. O tratamento da solução permitiu isolar um sólido que por  $^1\text{H}$  RMN mostrou a presença de aldeído inicial bem como uma mistura complexa de outros produtos.

## iii - Na presença de 1,3 eq. de $\text{KO}^t\text{Bu}$

Esta reacção foi também efectuada usando-se como base 1,3 eq. de  $\text{KO}^t\text{Bu}$ . A solução resultante apresentou-se muito escura, não tendo sido possível isolar quaisquer produtos da reacção.

### 6.2.2.1.2 - Adição de ácido 2,4-dinitrofenilacético (13) a 4-formilbenzonitrilo (11) na presença de base

#### i - Usando piperidina como base

A uma solução de 1,42 g (6,28 mmol) de ácido 2,4-dinitrofenilacético (ácido 2,4-dinitrofeniletanóico) (13) e 1,0 eq. (0,88 g) de 4-formilbenzonitrilo (11), em metanol comercial, adicionou-se 0,1 mL (1,0 mmol, 0,2 eq.) de piperidina e a solução foi agitada durante 2 h à temperatura ambiente, observando-se a formação de uma pequena quantidade de sólido amarelo. Após 2 h ao refluxo e 18 h em agitação à temperatura ambiente, filtrou-se a solução e o sólido foi lavado com metanol. O resíduo foi seco sob pressão reduzida e obteve-se o isómero *E* pretendido (9). A solução foi concentrada e por arrefecimento originou mais sólido que foi lavado com metanol. As soluções foram reunidas e agitadas durante 24 h, obtendo-se mais quantidade de sólido. Estes sólidos obtidos são uma mistura dos composto 12 e do composto 9.

Por pesagem deste sólidos e determinação por  $^1\text{H}$  RMN das percentagens dos compostos, calculou-se a conversão de cada um dos compostos: 9: 22%, 12: 31%.

Esta reacção foi repetida em diferentes condições obtendo-se sempre os mesmos compostos, variando a sua proporção e o rendimento da reacção. Estas reacções estão sumarizadas na Tabela 6.1.

**Tabela 6.1** - Reagentes e condições das reacções de Knoevenagel realizadas para a síntese do composto 9.

| Base                                 | Solvente | Condições               | Rendimento / %      |    |
|--------------------------------------|----------|-------------------------|---------------------|----|
|                                      |          |                         | 9                   | 12 |
| Piperidina (0,2 eq.)                 | MeOH     | 44 h t.a. + 2 h refluxo | 22                  | 31 |
| Piperidina (0,5 eq.)                 | MeOH     | 50 °C, 18 h + 26 h t.a. | 18                  | 3  |
| Piperidina (0,4 eq.)                 | EtOH     | 58 °C, 18 h             | 30                  | 15 |
| Piperidina (1,0 eq.)/Piridina (exc.) | Piridina | t.a., 3 h <sup>a)</sup> | 45:55 <sup>b)</sup> |    |
| NaOH (2,0 eq.)                       | EtOH     | 70 °C, 1 h              | 26:74 <sup>b)</sup> |    |

a) Nota-se a evolução de gás durante cerca de 10 minutos. b) Quantidade muito pequena de compostos.

p.f. 189,8-191,8 °C (metanol).

**Análise Elementar** para  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$ : Experimental (Calculado): C 61,33 (61,02), H 3,07 (3,07), N 14,02 (14,23).

**<sup>1</sup>H RMN,  $\delta$ /ppm (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** 7,28 (d, 1H,  $J=16,5$ , H7), 7,69 (d, 2H,  $J=8,7$ , H3,H5), *ca.* 7,72 (d, 1H,  $J=16,2$ , H8), 7,73 (d, 2H,  $J=8,7$ , H2,H6), 8,00 (d, 1H,  $J=8,7$ , H14), 8,48 (dd, 1H,  $J_{H13,H14}=8,7$ ,  $^4J_{H13,H11}=2,1$ , H13), 8,85 (d, 1H,  $^4J_{H11,H13}=2,4$ , H11).  **$\delta$ /ppm ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):** 7,64 (d, 1H,  $J=16,2$ , H7), 7,83 (d, 1H,  $J=16,2$ , H8), 7,85 (d, 2H,  $J=8,7$ , H3,H5), 7,92 (d, 2H,  $J=8,7$ , H2,H6), 8,32 (d, 1H,  $J=8,7$ , H14), 8,57 (dd, 1H,  $J_{H13,H14}=8,7$ ,  $^4J_{H13,H11}=2,4$ , H13), 8,82 (d, 1H,  $^4J_{H11,H13}=2,1$ , H11).

**<sup>13</sup>C RMN,  $\delta$ /ppm (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** 113,07 (C1), 118,83 (NC), 121,04 (C11), 125,58 (C8), 127,82 (C13), 128,28 (C3,C5), 130,03 (C14), 133,13 (C2,C6), 135,80 (C7), 138,36 (C9 ou C4), 140,33 (C4 ou C9), 147,34 (C10 ou C12), 148,10 (C12 ou C10).

**IV ( $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ) (KBr):** 3097 (f), 3072 (f), 3049 (f), 2222 (M), 1629 (f), 1604 (F), 1596 (F), 1532 (F), 1521 (F), 1478 (M), 1416 (f), 1405 (f), 1385 (f), 1343 (mF), 1279 (M), 1265 (M), 1197 (f), 1179 (f), 1147 (M), 1126 (f), 1061 (f), 973 (M), 956 (M), 950 (M), 918 (M), 841 (F), 833 (F), 821 (M), 742 (M), 722 (M), 709 (f), 681 (f), 645 (f), 630 (f), 555 (F), 535 (f), 508 (f), 485 (f).

**UV ( $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ) ( $\epsilon/\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ):** (CHCl<sub>3</sub>) 268 (16363), 349 (25866).

**EM (IE)  $m/z$  (atribuição):** 295 (M<sup>+</sup>), 278 (M<sup>+</sup>-OH), 263 (M<sup>+</sup>-2O), 249 (M<sup>+</sup>-NO<sub>2</sub>), 232 (M<sup>+</sup>-(NO<sub>2</sub>+OH)), 220 (M<sup>+</sup>-(NO<sub>2</sub>+COH)), 203 (M<sup>+</sup>-N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), 201 (M<sup>+</sup>-N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>), 190 (M<sup>+</sup>-CHN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), 175 (M<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>4</sub>), 164 (C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>, Pico base), 149 (C<sub>6</sub>HN<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>), 130 (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>), 129 (C<sub>3</sub>HN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), 118 (C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NO<sup>+</sup>), 116 (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sup>+</sup>), 102 (NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup> e C<sub>8</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>), 91 (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 90 (NCC<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup> e C<sub>7</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>), 88 (C<sub>7</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>), 75 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>), 69 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>NO<sup>+</sup>), 63 (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>), 57 (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NO<sup>+</sup>), 43 (CHNO<sup>+</sup>), 30 (NO<sup>+</sup>), 29 (CHO<sup>+</sup>).

**NLO:**  $\beta = 41 \times 10^{-30}$  esu ( $\pm 5\%$ )

## 6.2.2.2 - Por reacção de Wittig

### 6.2.2.2.1 - Adição de 2,4-dinitrobenzaldeído (6) a brometo de 4-cianobenzil trifenilfosfónio (3) na presença de *tert*-butóxido de potássio

Dissolveu-se parcialmente 4,70 g (10,25 mmol) de brometo de 4-cianobenziltrifenilfosfónio (3) em THF pré-seco e adicionou-se 1,50 g (1,2 eq.) de *tert*-butóxido de potássio. Ao fim de 10 min, adicionou-se gota a gota, uma solução de 2,4-dinitrobenzaldeído (6) (2,03 g, 1,0 eq.) em THF e aqueceu-se a mistura a 60 °C durante 5 h. A solução resultante foi concentrada e adicionou-se água formando um resíduo escuro e uma solução laranja. A solução foi extraída com diclorometano. A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro, filtrada e levada à secura, originando uma pequena

quantidade de sólido. Por  $^1\text{H}$  RMN, o sólido apresenta uma mistura de compostos **7** (maioritário), **9** (vestígios), 2,4-dinitrotolueno (**8**) e ainda outros compostos não identificados. A cristalização da mistura, por evaporação do solvente, permitiu a obtenção de cristais que analisados por difracção de raios X permitiram confirmar a presença de 2,4-dinitrotolueno (**8**). O composto **7** foi isolado por cromatografia em coluna.

#### **Composto 7:**

$^1\text{H}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,01 (d, 1H,  $J_{\text{OH},\text{H8}}=3,6$ , OH)<sup>a</sup>, 3,26 (dd, 1H,  $^2J_{\text{gem}} = -13,5$ ,  $J_{\text{H7a},\text{H8}}=8,7$ , H7a), 3,43 (dd, 1H,  $^2J_{\text{gem}} = -13,5$ ,  $J_{\text{H7b},\text{H8}}=3,6$ , H7b), 4,97-5,02 (m, 1H, H8), 7,24 (d, 2H,  $J=8,4$ , H3,H5), 7,45 (d, 2H,  $J=8,1$ , H2,H6), 7,56 (d, 1H,  $J=8,4$ , H14), 8,31 (dd, 1H,  $J_{\text{H13},\text{H14}} = 8,4$ ,  $^4J_{\text{H13},\text{H11}}=2,4$ , H13), 8,75 (d, 1H,  $^4J_{\text{H11},\text{H13}}=1,8$ , H11). *a* – sinal desaparece com adição de  $\text{D}_2\text{O}$  à solução.  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) (na mistura): 3,39 (dd, 1H,  $^2J_{\text{gem}} = -13,5$ ,  $J_{\text{H7a},\text{H8}}=8,7$ , H7a), 3,47 (dd, 1H,  $^2J_{\text{gem}} = -13,5$ ,  $J_{\text{H7b},\text{H8}}=5,1$ , H7b), 4,80 (d, 1H,  $J_{\text{OH},\text{H8}}=4,2$ , OH), 5,02 (dd, 1H,  $J_{\text{H8},\text{H7a}}=7,8$ ,  $J_{\text{H8},\text{H7b}}=4,8$ , H8), 7,36 (d, 2H,  $J=8,7$ , H3,H5), 7,51 (d, 2H,  $J=7,8$ , H2,H6), 7,82 (d, 1H,  $J=8,7$ , H14), 8,71 (d, 1H,  $^4J_{\text{H11},\text{H13}}=2,1$ , H11). *H13 sob os sinais a 8,42-8,46 ppm.*

#### **6.2.2.2.2 - Adição de 2,4-dinitrobenzaldeído (6) a brometo de 4-cianobenzil trifenilfosfónio (3) na presença de piperidina**

A uma mistura de 2,29 g (5,00 mmol) de brometo de 4-cianobenziltrifenilfosfónio (**3**) em THF, adicionou-se 0,5 mL (1,0 eq.) de piperidina e deixou-se em agitação, a 50 °C, durante 45 min. Adicionou-se, gota a gota, durante 15 min, uma solução de 1,01 g (1,0 eq.) de 2,4-dinitrobenzaldeído (**6**) em THF. A mistura permaneceu em agitação durante 3 h, a 50 °C. A solução foi decantada e o sólido lavado. Após concentração da solução, adição de metanol e arrefecimento, precipitou um sólido amarelo que se separou da solução e se lavou com mais metanol. Estes dois sólidos são constituídos por uma mistura dos compostos **9** e de um outro composto **10** (0,55 g, numa proporção de 40:60, respectivamente), caracterizados por  $^1\text{H}$  RMN, os quais não se conseguiram separar.



**Composto 10 (na mistura):**

$^1\text{H}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 7,73 (d, 1H,  $J=16,2$ ), 7,90 (d, 1H,  $J=16,5$ ), 7,99 (d, 2H,  $J=9,0$ ), 8,32 (d, 2H,  $J=9,3$ ), 8,34 (m)<sup>a</sup>, 8,59 (m)<sup>a</sup>, 8,83 (m)<sup>a</sup>. *a* - sinal parcialmente sobreposto com o do composto 9.

**6.2.2.3 - Tentativa de adição de 4-formilbenzonitrilo (11) a cloreto de 2,4-dinitrobenziltrifenilfosfônio, gerado *in situ*, na presença de trietilamina**

Dissolveu-se 1,00 g (4,62 mmol) de  $\alpha$ -cloro-2,4-dinitrotolueno em THF seco e adicionou-se 1,0 eq. (1,21 g) de trifenilfosfina. A solução foi agitada durante 2 h à temperatura ambiente. De seguida, adicionou-se 1,2 eq. (0,65 mL) de trietilamina e, após 15 min, adicionou-se 1,47 g (1,0 eq.) de 4-formilbenzonitrilo (11). Deixou-se em agitação durante 72 h mas não se observou a formação de qualquer produto.

**6.2.2.3 - Por desidratação do composto 12 em meio básico****6.2.2.3.1 - Na presença de *tert*-butóxido de potássio**

Em THF seco, dissolveu-se 0,52 g (1,66 mmol) de **12** e adicionou-se uma solução de THF contendo 0,22 g (1,2 eq.) de *tert*-butóxido de potássio, gota a gota durante 15 min. A solução, que começou imediatamente a ficar com uma cor escura, foi agitada durante 1 h. Após evaporação do solvente, o sólido foi extraído com diclorometano e evaporação deste solvente originou um sólido. O sólido foi analisado por  $^1\text{H}$  RMN observando-se no espectro um grande número de sinais (mistura de produtos), destacando-se a presença dos sinais do 4-formilbenzonitrilo (11).

**6.2.2.3.2 - Na presença de piperidina**

Dissolveu-se parcialmente 0,32 g (1,02 mmol) de **12** em piridina e adicionou-se uma pequena quantidade de piperidina. A solução foi agitada durante 4 h não se observando a formação de qualquer produto. Adicionou-se uma pequena quantidade de metanol e manteve-se a reacção por mais 24 h. O controlo da reacção por TLC mostrou a

presença de mais dois produtos. Concentrou-se a solução e adicionou-se éter e voltou a concentrar-se a solução. O resíduo amarelo foi analisado por  $^1\text{H}$  RMN tendo-se observado a presença de uma mistura de compostos entre os quais existe grande quantidade de 4-formilbenzonitrilo (11).

#### **6.2.2.4 - Por desidratação do composto 12 em meio ácido**

##### ***6.2.2.4.1 - Tentativa de desidratação com ácido fosfórico e ácido sulfúrico em metanol***

Dissolveu-se 0,32 g (1,02 mmol) do composto 12 em metanol e adicionou-se 1,5 mL (15 eq.) de ácido fosfórico a 85%. A reação foi mantida em agitação durante 2 h sem se notar qualquer alteração visível por TLC. Adicionou-se 1 mL de ácido sulfúrico concentrado e manteve-se sob agitação, à temperatura ambiente, durante 30 min. Após concentração da solução, esta foi neutralizada com solução saturada de  $\text{NaHCO}_3$ . A solução resultante foi extraída sucessivas vezes com diclorometano. As soluções orgânicas reunidas foram secas com sulfato de magnésio anidro e o solvente removido. Por  $^1\text{H}$  RMN, identificou-se o composto obtido como sendo o material de partida (12).

##### ***6.2.2.4.2 - Por desidratação com ácido fosfórico em etanol/acetona***

Dissolveu-se 0,24 g (0,77 mmol) do composto 12 numa mistura etanol/acetona e adicionou-se um excesso de ácido fosfórico a 85% ( $\approx 50$  eq.). A solução foi mantida ao refluxo durante 8 h, seguida de 16 h à temperatura ambiente, novamente refluxada durante 8 h, e com um novo período de agitação de 16 h à temperatura ambiente. A solução foi concentrada, adicionada uma pequena quantidade de água e extraída com diclorometano. As fases orgânicas reunidas foram secas com sulfato de magnésio anidro e o solvente foi removido. O composto isolado foi analisado mostrando ser o material de partida (12).

#### 6.2.2.4.3 - Por desidratação com ácido sulfúrico em ácido acético

O composto **12** foi dissolvido em ácido acético, adicionou-se um grande excesso de ácido sulfúrico concentrado (5,0 mL) e a solução foi agitada durante 24 h. A solução foi depois neutralizada com solução saturada de  $\text{NaHCO}_3$  e extraída com diclorometano. Após secagem das fases orgânicas com sulfato de magnésio anidro, evaporou-se o solvente obtendo-se uma pequena quantidade de sólido amarelo. A análise do produto obtido por  $^1\text{H}$  RMN mostra a presença do composto **9**.

#### 6.2.3 - Síntese do 4-[2-(2,4-dinitrofenil)etnil]benzonitrilo (**24**) por reacção de acoplamento cruzado de Sonogashira<sup>5</sup>

##### 6.2.3.1 - Por acoplamento cruzado do 4-etnilbenzonitrilo (**26**) com o 1-bromo-2,4-dinitrobenzeno (**27**)

##### 6.2.3.1.1 - Síntese do 4-(trimetilsililetinil)benzonitrilo (**25**)<sup>6</sup>

Em THF seco e desarejado, dissolveu-se 2,43 g de 4-bromobenzonitrilo (**31**) e adicionou-se 118 mg de  $\text{CuI}$  ( $\approx 4\%$  mol/mol), 192 mg de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  ( $\approx 2\%$  mol/mol) e 3,6 mL de  $\text{Et}_3\text{N}$ . À solução foi adicionado, gota a gota, 2,0 mL (1,1 eq.) de trimetilsililacetileno, durante 35 min. A solução foi agitada durante 2 h. Após filtração, lavou-se o resíduo com THF e as soluções reunidas foram concentradas. Adicionou-se éter que precipitou um sólido escuro. A solução laranja foi filtrada por uma pequena coluna de sílica gel e levada à secura, obtendo-se 2,44 g de composto (**25**) (rendimento: 92%).

p.f. 105,6-107,0 °C (éter) (lit.<sup>7</sup> 107-108 °C).

$^1\text{H}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 0,25 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 7,64 (d, 2H,  $J=8,7$ , H3,H5), 7,78 (d, 2H,  $J=8,7$ , H2,H6).

##### 6.2.3.1.2 - Síntese do 4-etnilbenzonitrilo (**26**)

Dissolveu-se 1,02 g (5,12 mmol) de 4-(trimetilsililetinil)benzonitrilo (**25**) em metanol e adicionou-se 1,0 eq. de  $\text{NH}_4\text{F}$ . A solução foi agitada durante 5 h. A solução foi filtrada por

sílica gel e a coluna eluída com éter. As soluções foram reunidas, levadas à secura e o resíduo extraído com éter. Por evaporação do solvente obteve-se 0,51 g de 4-etinilbenzonitrilo (**26**) (rendimento: 78%).

p.f. 155,0-156,1 °C (éter) (lit.<sup>7</sup> 156-157 °C).

<sup>1</sup>H RMN, δ/ppm ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): 4,01 (s, 1H, C≡CH), 7,69 (d, 2H, *J*=8,4, H<sub>3</sub>,H<sub>5</sub>), 7,81 (d, 2H, *J*=8,7, H<sub>2</sub>,H<sub>6</sub>).

#### 6.2.3.1.3 - Acoplamento cruzado do 4-etinilbenzonitrilo (**26**) a 1-bromo-2,4-dinitrobenzeno (**27**)

A uma suspensão de 0,79 g (3,146 mmol) de 1-bromo-2,4-dinitrobenzeno (**27**), 29,9 mg (cerca de 4% mol/mol) de CuI, 46,5 mg (cerca de 4,5% mol/mol) de PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e 1,0 mL (1,5 eq.) de trietilamina, em THF, foi adicionada, gota a gota, durante 45 min, uma solução de 0,40 g (1,0 eq.) de 4-etinilbenzonitrilo (**26**). A mistura manteve-se em agitação durante mais 2 h. A solução foi levada à secura, o resíduo dissolvido em diclorometano e esta solução foi lavada com água. Após secagem da fase orgânica com sulfato de magnésio anidro, o solvente foi removido, obtendo-se 0,60 g do composto **24** puro (rendimento: 69%). Recristalizou-se de éter obtendo-se cristais em agulha de cor bege.

p.f. 206-207 °C (éter).

**Análise Elementar** para C<sub>15</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; Experimental (Calculado): C 61,05 (61,44), H 2,39 (2,41), N 14,26 (14,33).

<sup>1</sup>H RMN, δ/ppm (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7,74 (s, 4H, H<sub>2</sub>,H<sub>6</sub> e H<sub>3</sub>,H<sub>5</sub>), 7,97 (d, 1H, *J*<sub>H<sub>14</sub>,H<sub>13</sub></sub>=8,7, H<sub>14</sub>), 8,49 (dd, 1H, *J*<sub>H<sub>13</sub>,H<sub>14</sub></sub>=8,7, <sup>4</sup>*J*<sub>H<sub>13</sub>,H<sub>11</sub></sub>=2,1, H<sub>13</sub>), 8,96 (d, 1H, <sup>4</sup>*J*<sub>H<sub>11</sub>,H<sub>13</sub></sub>=2,1, H<sub>11</sub>). δ/ppm ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): 7,87 (d, 2H, *J*=8,4, H<sub>2</sub>,H<sub>6</sub>), 7,93 (d, 2H, *J*=7,8, H<sub>3</sub>,H<sub>5</sub>), 8,21 (d, 1H, *J*<sub>H<sub>14</sub>,H<sub>13</sub></sub>=8,7, H<sub>14</sub>), 8,65 (dd, 1H, *J*<sub>H<sub>13</sub>,H<sub>14</sub></sub>=8,7, <sup>4</sup>*J*<sub>H<sub>13</sub>,H<sub>11</sub></sub>=2,1, H<sub>13</sub>), 8,96 (d, 1H, <sup>4</sup>*J*<sub>H<sub>11</sub>,H<sub>13</sub></sub>=2,1, H<sub>11</sub>).

<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H} RMN, δ/ppm (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 87,27 (C<sub>8</sub>), 100,37 (C<sub>7</sub>), 113,90 (C<sub>1</sub>), 118,41 (NC), 120,89 (C<sub>11</sub>), 124,06 (C<sub>4</sub>), 126,38 (C<sub>9</sub>), 127,65 (C<sub>13</sub>), 132,74 (C<sub>2</sub>,C<sub>6</sub>), 133,08 (C<sub>3</sub>,C<sub>5</sub>), 136,38 (C<sub>14</sub>), 147,36 (C<sub>10</sub> ou C<sub>12</sub>), 149,94 (C<sub>12</sub> ou C<sub>10</sub>).

**IV** (ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>) (KBr): 3096 (f), 3054 (mf), 2870 (mf), 2222 (M), 2167 (mf), 1937 (mf), 1608 (F), 1596 (M), 1538 (F), 1523 (F), 1503 (M), 1400 (f), 1344 (mF), 1304 (f), 1273 (f), 1246 (f), 1144 (f), 1119 (f), 921 (f), 911 (f), 844 (M), 835 (M), 765 (f), 740 (M), 715 (f), 682 (f), 653 (f), 557 (M), 530 (f).

**EM (IE)  $m/z$**  (atribuição): 294 ( $MH^+$ ), 293 ( $M^+$ ), 252 ( $M^+-CNO$ ), 218 ( $C_{15}H_8NO^+$ ), 199 ( $M^+-N_2O_4H_2$ ), 188 (218-NO), 175 (218-CNOH), 163 ( $NCC_{11}H_5^+$ ), 162 ( $NCC_{11}H_4^+$ ), 151 ( $C_6H_3N_2O_3^+$ ), 135 ( $CCC_4HONO_2^+$  e  $C_6HONO_2^+$ ), 130 ( $C_3H_2N_2O_4^+$ ), 122 ( $C_6H_4NO_2^+$ ), 102 ( $NCC_6H_4$  e  $CCC_6H_3N_2O_4^+-(CNO+NO_2)$ , Pico base), 98 ( $C_4H_4NO_2^+$ ), 87 ( $C_7H_3^+$ ), 86 ( $C_7H_2^+$ ), 75 ( $C_6H_3^+$ ), 74 ( $C_6H_2^+$ ), 63 ( $C_5H_3^+$ ), 50 ( $C_4H_2^+$ ), 46 ( $NO_2^+$ ), 30 ( $NO^+$ ).

### 6.2.3.2 - Tentativa de síntese do 4-[2-(2,4-dinitrofenil)etnil]benzonitrilo (24) por acoplamento cruzado do 1-etnil-2,4-dinitrobenzeno (30) com o 4-bromobenzonitrilo (31)

#### 6.2.3.2.1 - Síntese do 2,4-dinitro-1-trimetilsililetinilbenzeno (29)

Em THF seco e desarejado, dissolveu-se 2,52 g (9,99 mmol) de 1-bromo-2,4-dinitrobenzeno (27) e adicionou-se 92 mg de CuI ( $\approx 4,7\%$  mol/mol), 152 mg de  $PdCl_2(PPh_3)_2$  ( $\approx 2,09\%$  mol/mol) e excesso de  $Et_3N$ . À solução foi adicionado, gota a gota, 1,5 mL de trimetilsililacetileno (28) (1,1 eq.), durante 40 min. A solução foi agitada durante mais 50 min. Após filtração, levou-se à secura. O resíduo foi aplicado numa coluna de cromatografia de alumina neutra, e foi eluída por gradiente de misturas éter de petróleo: éter (entre 85:15 e 50:50). A solução incolor foi levada à secura tendo-se obtido 1,97 g do composto 29 (rendimento: 75%).

p.f. 78,2-79,9 °C (éter).

$^1H$  RMN,  $\delta/ppm$  ( $(CD_3)_2CO$ ): 0,28 (s, 9H,  $Si(CH_3)_3$ ), 8,03 (d, 1H,  $J_{H5,H6}=9,0$ , H6), 8,55 (dd, 1H,  $J_{H5,H6}=8,7$ ,  $J_{H5,H3}=1,5$ , H5), 8,86 (d, 1H,  $^4J_{H5,H6}=1,5$ , H3).

#### 6.2.3.2.2 - Síntese do 1-etnil-2,4-dinitrobenzeno (30)

Em metanol, dissolveu-se 1,13 g (4,28 mmol) do composto 2,4-dinitro-1-trimetilsililetinilbenzeno (29) e adicionou-se 0,16 g (1,0 eq.) de  $NH_4F$ . A reacção foi controlada por TLC observando-se o desaparecimento do composto 29 ao fim de 20 min. O solvente foi evaporado e o resíduo foi parcialmente dissolvido em diclorometano. Esta solução foi lavada com água e seca com sulfato de magnésio anidro. A evaporação do

solvente originou 0,73 g de 1-etinil-2,4-dinitrobenzeno (**30**) sob a forma de um sólido branco-pérola (rendimento: 89%).

p.f. 92,9-93,9 °C (éter)

$^1\text{H}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 4,62 (s, 1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 8,10 (d, 1H,  $J_{\text{H5,H6}}=8,7$ , H6), 8,59 (dd, 1H,  $J_{\text{H5,H6}}=8,7$ ,  $J_{\text{H5,H3}}=2,1$ , H5), 8,88 (d, 1H,  $^4J_{\text{H5,H6}}=2,1$ , H3).

#### **6.2.3.2.3 - Tentativa de acoplamento cruzado do 1-etinil-2,4-dinitrobenzeno (**30**) com o 4-bromobenzonitrilo (**31**)**

Em THF, dissolveu-se 0,12 g (6,59 mmol) de 4-bromobenzonitrilo (**31**) e adicionou-se 7 mg ( $\approx 4\%$  mol/mol) de CuI e 21 mg de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  ( $\approx 4\%$  mol/mol) e 0,2 mL (2,0 eq.) de trietilamina. Adicionou-se lentamente e com agitação, durante 30 min, uma solução de 0,13 g (1,0 eq.) de 1-etinil-2,4-dinitrobenzeno (**30**) em THF. A solução permaneceu em agitação durante 4 h. Após filtração, levou-se à secura no rotavapor. O resíduo obtido foi dissolvido em diclorometano e a solução filtrada por uma pequena coluna de cromatografia com sílica gel. A sua eluição com diclorometano permitiu separar uma pequena quantidade de 4-bromobenzonitrilo (**31**) e uma mistura complexa de produtos não identificados.

#### **6.2.4 - Síntese de 4-(2,4-dinitrofenil-hidrazonometil)benzonitrilo (**33**)**

Este composto foi preparado de acordo com o procedimento geral para a síntese de 2,4-dinitrofenil-hidrazonas.<sup>8,9</sup>

Uma solução de 1,50 g (5,30 mmol) de 2,4-dinitrofenil-hidrazina (**32**) em 7,5 mL (25,0 eq.) de ácido sulfúrico concentrado foi adicionada gota a gota a uma solução de etanol/água (35/10 mL). Esta solução foi por sua vez adicionada, gota a gota, a outra solução preparada com 0,75 g (1,1 eq.) de 4-formilbenzonitrilo (**11**) em 3 mL de etanol. Da adição, resultou imediatamente a precipitação de um sólido laranja, tendo-se mantido a mistura em agitação durante 18 h. A mistura foi filtrada e o sólido lavado com água e em seguida dissolvido em diclorometano. A solução foi lavada com água, seca com sulfato de magnésio anidro e em seguida foi seca. O sólido obtido foi lavado com éter, e com

pequenas quantidades de diclorometano e acetona, tendo-se obtido 1,14 g de composto **33** de cor laranja (rendimento: 69%).

**p.f.** 293-295 °C (metanol) (lit.<sup>10</sup> 297-298 °C).

**Análise Elementar** para  $C_{14}H_9N_5O_4$ : Experimental (Calculado): **C** 54,32 (54,02), **H** 2,91 (2,87), **N** 22,27 (22,50).

**<sup>1</sup>H RMN**,  $\delta$ /ppm ( $CD_2Cl_2$ ): 7,76 (d, 2H,  $J=8,4$ , H3,H5), 7,90 (d, 2H,  $J=7,5$ , H2,H6), 8,12 (d, 1H,  $J=9,6$ , H13), 8,17 (s, 1H, H7), 8,40 (d, 1H,  $J=9,0$ , H12), 9,12 (s, 1H, H10), 11,39 (s, 1H, NH).  $\delta$ /ppm ( $(CD_3)_2CO$ ): 7,89 (d, 2H,  $J=7,8$ , H3,H5), 8,06 (d, 2H,  $J=8,1$ , H2,H6), 8,32 (d, 1H,  $J=9,3$ , H13), 8,46 (d, 1H,  $J=9,0$ , H12), 9,72 (s, 1H, H7), 9,02 (s, 1H, H10), ca. 11,64 (s, 1H, NH).

**IV** ( $\nu_{max}/cm^{-1}$ ) (KBr): 3283 (M), 3112 (f), 3092 (f), 2938 (mf), 2222 (M), 1693 (f), 1614 (F), 1584 (F), 1556 (f), 1538 (f), 1512 (F), 1496 (F), 1454 (f), 1422 (M), 1410 (M), 1375 (f), 1329 (mF), 1317 (F), 1271 (M), 1223 (M), 1207 (M), 1134 (F), 1113 (M), 1088 (F), 1057 (M), 1015 (f), 986 (f), 966 (mf), 935 (M), 928 (f), 895 (f), 835 (M), 798 (mf), 743 (M), 711 (f), 686 (mf), 676 (mf), 644 (f), 617 (M), 556 (M), 521 (f), 470 (f).

**EM (IE)  $m/z$**  (atribuição): 311 ( $M^+$ , Pico base), 295 ( $M^+-O$ ), 281 ( $M^+-NO$ ), 266 ( $M^+-NO_2+H$ ), 264 ( $M^+-(NO_2+H)$ ), 249 ( $M^+-(NO_2+O)$ ), 247 ( $M^+-(NO_2+H_2O)$ ), 234 ( $M^+-N_2O_3$ ), 219 ( $M^+-N_2O_4$ ), 218 ( $M^+-HN_2O_4$ ), 217 ( $M^+-H_2N_2O_4$ ), 191 ( $C_9H_8N_3O_2^++H$ ), 190 ( $C_9H_8N_3O_2^+$  e  $C_8H_5N_4O_2^++H$ ), 189 ( $C_9H_7N_3O_2^+$  e  $C_8H_5N_4O_2^+$ ), 188 ( $C_9H_8N_3O_2^+-H$  e  $C_8H_4N_4O_2^+$ ), 181 ( $C_{11}H_7N_3^+$ ), 180 (181-H), 177 ( $C_7H_7N_3O_2^++H$ ), 164 ( $C_6H_2N_3O_3^+$  e  $C_7H_5N_3O_2^+$ ), 152 ( $C_5H_2N_3O_3^+$ ), 140 ( $C_4H_2N_3O_3^+$ ), 132 ( $C_3H_4N_2O_4^+$ ), 130 ( $C_8H_6N_2^+$  e  $C_3H_2N_2O_4^+$ ), 129 ( $C_8H_5N_2^+$  e  $C_3HN_2O_4^+$ ), 115 ( $C_3H_3N_2O_3^+$  e  $C_8H_5N^+$ ), 102 ( $C_7H_4N^+$ ), 92 ( $C_5H_4N_2^+$ ), 88 ( $C_7H_4^+$ ), 79 ( $C_3H_2NO_2^+$ ), 78 ( $C_5H_4N^+$ ), 75 ( $C_6H_3^+$ ), 63 ( $C_5H_3^+$ ), 51 ( $C_4H_3^+$ ), 39 ( $C_3H_3^+$ ), 30 ( $NO^+$ ).

### 6.3 - Síntese de compostos de $\eta^5$ -monociclopentadienilo de ferro(II)

Os compostos  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{I}]$  (35),<sup>11,12,13,14</sup>  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]\text{I}\}$  (37),  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{I}\}$  (36) e  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\text{I}\}$  (38)<sup>15,16,17</sup> foram preparados de acordo com os procedimentos da literatura, usando diferentes tempos de irradiação.

#### 6.3.1 - Síntese de compostos derivados de $[\text{FeCp}(\text{CO})_2(4\text{-NCR})][\text{BF}_4]$

##### 6.3.1.1 - Síntese do composto $[\text{FeCp}(\text{CO})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)][\text{BF}_4]$ (42)

A uma solução contendo 1,13 g (3,72 mmol) de  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{I}]$  (35) em diclorometano foi adicionado 0,72 g (1,0 eq.) de  $\text{AgBF}_4$  e a mistura agitada durante 30 min. Em seguida, foi adicionado 1,2 eq. de 4-nitrobenzonitrilo (56) e a mistura foi deixada em agitação durante 22 h. Após filtração a solução foi levada à secura e lavada várias vezes com éter e também com uma mistura  $\text{CCl}_4/\text{n-hexano}$  até não se observar a presença de nitrilo livre. Recristalizou-se de acetona/éter obtendo-se 1,10 g de cristais amarelos do composto 42 (rendimento: 72%).

p.f. 156,3-156,4 °C (acetona/éter)

Análise Elementar para  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4\text{FeBF}_4$ : Experimental (Calculado): C 40,99 (40,83), H 2,15 (2,20), N 6,64 (6,80).

$^1\text{H}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 5,81 (s, 5H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 8,26 (d, 2H,  $J=9,0$ , H2,H6), 8,44 (d, 2H,  $J=9,0$ , H3,H5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 88,42 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 117,32 (C1), 125,02 (C3,C5), 134,15 (NC), 136,16 (C2,C6), 151,89 (C4), 209,11 (CO).

IV ( $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): 3114 (M), 3062 (f), 2267 (f), 2072 (mF), 2017 (mF), 1598 (f), 1525 (M), 1425 (f), 1346 (F), 1295 (f), 1055 (F, I), 861 (M), 779 (f), 747 (f), 680 (f), 588 (M), 561 (M), 522 (M).

UV  $\lambda_{\text{máx}}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): ( $\text{CHCl}_3$ ) 298 (13279), 362 (ombro).



### 6.3.1.2 - Síntese do composto $[\text{FeCp}(\text{CO})_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]][\text{BF}_4]$ (43)

A uma solução contendo 0,80 g (2,63 mmol) de  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{I}]$  (35) em diclorometano foi adicionado 1,0 eq. (0,51 g) de  $\text{AgBF}_4$  e a mistura agitada durante 15 min, seguida da adição de 1,2 eq. de 4-(*N,N*-dimetilamino)benzonitrilo (58). Após 16 h em agitação, a mistura reaccional foi filtrada, a solução foi levada à secura e lavada várias vezes com éter, obtendo-se 0,65 g (rendimento: 60%) de sólido amarelo-dourado do composto 43. Recristalizou-se de diclorometano/éter obtendo-se cristais amarelo-dourados.

p.f. 142,7-143,3 °C (diclorometano/éter)

**Análise Elementar** para  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{FeBF}_4$ : Experimental (Calculado): C 46,67 (46,88), H 3,70 (3,69), N 6,69 (6,83).

$^1\text{H}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 3,09 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 5,73 (s, 5H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 6,79 (d, 2H,  $J=9,3$ , H3,H5), 7,61 (d, 2H,  $J=9,0$ , H2,H6).

$^{13}\text{C}\text{-}\{^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 39,87 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 87,98 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 94,76 (C1), 112,21 (C3,C5), 135,29 (C2,C6), 138,62 (NC), 154,66 (C4), 209,81 (CO).

IV ( $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): 3116 (f), 2917 (f), 2256 (M), 2065 (mF), 2015 (mF), 1604 (F), 1533 (M), 1484 (mf), 1445 (f), 1428 (f), 1383 (M), 1235 (f), 1179 (M), 1062 e 1036 (F, I), 942 (f), 868 (f), 817 (M), 593 (f), 572 (M), 524 (M), 474 (mf).

UV  $\lambda_{\text{máx}}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): ( $\text{CHCl}_3$ ) 320 (30909), 369 (2136)

### 6.3.1.3 - Síntese do composto $[\text{FeCp}(\text{CO})_2((E)\text{-4-NCCH=CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)][\text{BF}_4]$ (44)

A uma solução contendo 0,31 g (1,02 mmol) de  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{I}]$  (35) em diclorometano foi adicionado 1,1 eq. (0,22 g) de  $\text{AgBF}_4$  e a mistura agitada durante 20 min, seguida da adição de 1,0 eq. de 4-nitrocinaonitrilo (57). A mistura foi agitada durante 20 h. Após filtração, a solução foi levada à secura e lavada várias vezes com éter. Recristalizou-se de diclorometano/éter obtendo-se 0,28 g de sólido amarelo (rendimento: 58%) do composto 44. Novas recristalizações permitiram obter cristais amarelos.

p.f. 129,7-131,0 °C (diclorometano/éter).

**Análise Elementar** para  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4\text{FeBF}_4$ : Experimental (Calculado): C 43,65 (43,88), H 2,45 (2,53), N 6,34 (6,40).

$^1\text{H}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 5,77 (s, 5H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 6,77 (d, 1H,  $J=16,5$ , H8), 7,95 (d, 2H,  $J=8,7$ , H2,H6), 7,98 (d, 1H,  $J=16,5$ , H7), 8,32 (d, 2H,  $J=8,7$ , H3,H5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 88,24 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 100,65 (C8), 124,96 (C3,C5), 130,15 (C2,C6), 135,45 (C1), 139,86 (NC), 150,35 (C4), 153,51 (C7), 209,30 (CO).

IV ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): 3109 (f), 3054 (f), 2262 (mf), 2079 (mF), 2022 (mF), 1596 (f), 1518 (M), 1423 (f), 1343 (F), 1055 (F, I), 866 (M), 828 (M), 743 (f), 684 (f), 570 (M), 521 (M).

UV  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ): ( $\text{CHCl}_3$ ) 316 (41375).

#### 6.3.1.4 - Síntese do composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})_2[(E)\text{-4-NCCH=CHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$ (45)

A uma solução contendo 0,50 g (1,65 mmol) de  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{I}]$  (35) em diclorometano foi adicionado 1,2 eq. (0,38 g) de  $\text{AgBF}_4$  e 1,3 eq. de 4-(*N,N*-dimetilamino)-cinamonitrilo (59). A mistura foi agitada durante 18 h. Após filtração, a solução foi levada à secura e lavada várias vezes com éter. Recristalizou-se de diclorometano/éter obtendo-se 0,58 g de sólido laranja-acastanhado (rendimento: 81%) do composto 45.

p.f. 149,4-151,3 °C (diclorometano/éter).

Análise Elementar para  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{FeBF}_4$ : Experimental (Calculado): C 48,77 (49,59), H 4,31 (3,93), N 5,82 (6,43).

$^1\text{H}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 3,08 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 5,71 (s, 5H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 6,07 (d, 1H,  $J=16,5$ , H8), 6,79 (d, 2H,  $J=8,4$ , H3,H5), 7,49 (d, 2H,  $J=9,3$ , H2,H6), 7,65 (d, 1H,  $J=16,5$ , H7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 40,40 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 87,01 (C8), 88,06 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 113,00 (C3,C5), 122,35 (C1), 131,08 (C2,C6), 138,30 (NC), 153,80 (C4), 156,31 (C7), 209,77 (CO).

IV ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): 3118 (f), 3050 (mf), 2918 (mf), 2250 (M), 2077 (mF), 2037 (mF), 1989 (sh, M), 1590 (F), 1530 (M), 1431 (f), 1376 (M), 1342 (f), 1281 (f), 1231 (f), 1187 (M), 1053 (F, I), 944 (f), 856 (f), 828 (f), 789 (f), 729 (mf), 566 (M), 523 (M).

UV  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ): ( $\text{CHCl}_3$ ) 322 (ombro), 364 (33083), 407 (13200).

### 6.3.2 - Síntese de compostos derivados de $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCR})\}[\text{BF}_4]$

#### 6.3.2.1 - Síntese do composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$ (46)

A uma solução contendo 0,25 g (0,39 mmol) de  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]\text{I}\}$  (37) em benzeno foi adicionado 1,5 eq. (0,12 g) de  $\text{AgBF}_4$  e, 5 min depois, 2,0 eq. (0,12 g) de 4-nitrobenzonitrilo (56). Manteve-se a agitação durante 17 h. Após filtração, a solução foi levada à secura e lavada várias vezes com éter obtendo-se 0,10 g (rendimento: 34%) de sólido laranja do composto 46. Recristalizou-se de diclorometano/éter obtendo-se cristais amarelo-dourado.

Repetiu-se a reacção em diclorometano com 1,2 eq. de  $\text{AgBF}_4$  e 1,3 eq. de nitrilo, obtendo-se o composto 46 com um rendimento de 66%.

p.f. 135,9-136,9 °C (diclorometano/éter).

**Análise Elementar** para  $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6\text{FePBF}_4$ : Experimental (Calculado): C 53,62 (53,64), H 3,40 (3,48), N 3,89 (4,04).

$^1\text{H}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 5,12 (s, 5H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 7,30-7,35 e 7,46-7,53 (m, 15H,  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ ), 8,10 (d, 2H,  $J=9,3$ , H2,H6), 8,45 (d, 2H,  $J=9,3$ , H3,H5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 85,93 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 117,14 (C1), 121,94 (d,  $^3J_{\text{CP}}=4,4$ ,  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{:C}_{\text{orto}}$ ), 125,06 (C3,C5), 127,13 ( $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{:C}_{\text{para}}$ ), 131,40 ( $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{:C}_{\text{meta}}$ ), 134,36 (NC), 135,89 (C2,C6), 151,50 (C4), 151,62 (m,  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{:C}_{\text{ipso}}$ ), 213,50 (d,  $^2J_{\text{CP}}=43,1$ , CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 164,83 (s).

IV ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): 3110 (f), 3069 (f), 2257 (f), 2012 (mF), 1589 (M), 1528 (F), 1485 (F), 1456 (f), 1431 (f), 1419 (f), 1404 (mf), 1347 (F), 1315 (f), 1292 (f), 1212 (M), 1185 (F), 1162 (F), 1057 (F, l), 923 (mF), 859 (F), 777 (F), 746 (M), 725 (f), 692 (M), 617 (f), 599 (f), 552 (M), 521 (M), 506 (M).

UV  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): ( $\text{CHCl}_3$ ) 250 (18866), 353 (8358).

#### 6.3.2.2 - Síntese do composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$ (47)

A uma solução contendo 0,40 g (0,67 mmol) de  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]\text{I}\}$  (37) em diclorometano foi adicionado 1,1 eq. (0,13 g) de  $\text{AgBF}_4$  e, 5 min depois, 1,2 eq. (0,11 g) de

4-(*N,N*-dimetilamino)benzonitrilo (**58**). Manteve-se a agitação durante 60 h. Após filtração, a solução foi levada à secura e lavada várias vezes com éter obtendo-se 0,17 g (rendimento: 37%) de sólido laranja do composto **47**.

p.f. 125,4-127,1 °C (diclorometano/éter).

**Análise Elementar** para  $C_{33}H_{30}N_2O_4FePBF_4$ : Experimental (Calculado): C 56,57 (56,27), H 4,48 (4,37), N 3,67 (4,05).

$^1H$  RMN,  $\delta/ppm$  ( $(CD_3)_2CO$ ): 3,11 (s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ), 4,97 (s, 5H,  $\eta^5-C_5H_5$ ), 6,81 (d, 2H,  $J=8,1$ , H3,H5), 7,34-7,50 (m, 15H,  $P(OC_6H_5)_3$ ), 7,49 (d, 2H, H2,H6)<sup>a</sup>. <sup>a</sup>*Sinal sob o multipletto dos prótons aromáticos do trifenilfosfíto, sendo observado por irradiação a 6,81 ppm.*

$^{13}C\{-^1H\}$  RMN,  $\delta/ppm$  ( $(CD_3)_2CO$ ): 39,92 ( $N(CH_3)_2$ ), 85,25 ( $\eta^5-C_5H_5$ ), 95,07 (C1), 112,37 (C3,C5), 121,97 (d,  $^3J_{CP}=3,38$ ,  $P(OC_6H_5)_3:C_{orto}$ ), 127,06 ( $P(OC_6H_5)_3:C_{para}$ ), 131,33 ( $P(OC_6H_5)_3:C_{meta}$ ), 135,05 (C2,C6), 138,90 (NC), 151,56 (d,  $^2J_{CP}=8,0$ ,  $P(OC_6H_5)_3:C_{ipso}$ ), 154,58 (C4), 214,45 (d,  $^2J_{CP}=40,2$ , CO).

$^{31}P\{-^1H\}$  RMN,  $\delta/ppm$  ( $(CD_3)_2CO$ ): 166,68 (s).

**IV** ( $\nu_{max}/cm^{-1}$ ) (KBr): 3110 (f), 3065 (f), 3040 (f), 2912 (f), 2866 (mf), 2242 (M), 2074 (f), 2007 (mF), 1603 (mF), 1531 (M), 1485 (F), 1454 (f), 1380 (M), 1286 (f), 1214 (M), 1185 (mF), 1163 (F), 1055 (F, I), 920 (F), 899 (F), 826 (M), 777 (F), 725 (M), 691 (M), 617 (f), 600 (M), 555 (M), 519 (M), 504 (M), 479 (M).

**UV**  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon/M^{-1}.cm^{-1}$ ): ( $CHCl_3$ ) 327 (41324).

### 6.3.3 - Síntese de compostos derivados de $\{FeCp(CO)[P(C_6H_5)_3](4-NCR)\}[BF_4]$

#### 6.3.3.1 - Síntese do composto $\{FeCp(CO)[P(C_6H_5)_3](4-NCC_6H_4NO_2)\}[BF_4]$ (**48**)

A uma solução com 0,25 g (0,39 mmol) de  $\{FeCp(CO)[P(C_6H_5)_3]I\}$  (**36**) em diclorometano foi adicionado 1,0 eq. (0,09 g) de  $AgBF_4$  e 1,3 eq. (0,09 g) de 4-nitrobenzonitrilo (**56**). A mistura foi agitada durante 3 h. Após repouso, filtrou-se a solução e levou-se à secura. O sólido foi lavado várias vezes com éter obtendo-se 0,19 g (rendimento: 63%) de sólido vermelho-claro do composto **48**. Recristalizou-se de diclorometano/éter obtendo-se cristais vermelhos.

p.f. 178,6 °C (dec.) (diclorometano/éter).

**Análise Elementar** para  $C_{31}H_{24}N_2O_3FePBF_4$ : Experimental (Calculado): C 57,61 (57,62), H 3,82 (3,74), N 4,25 (4,34).

$^1\text{H}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 5,25 (s, 5H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 7,51-7,62 (m, 15H,  $\text{PPh}_3$ ), 7,67 (d, 2H,  $J=9,0$ , H2,H6), 8,33 (d, 2H,  $J=9,0$ , H3,H5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 86,52 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 117,32 (C1), 124,88 (C3,C5), 130,25 (d,  $^3J_{\text{CP}}=9,8$ ,  $\text{PPh}_3\text{:C}_{\text{meta}}$ ), 132,42 ( $\text{PPh}_3\text{:C}_{\text{para}}$ ), 133,15 (NC), 134,19 (d,  $^2J_{\text{CP}}=9,8$ ,  $\text{PPh}_3\text{:C}_{\text{orto}}$ ), 135,32 (C2,C6), 151,42 (C4), 217,09 (d,  $^2J_{\text{CP}}=28,1$ , CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 67,80 (s).

IV ( $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): 3112 (f), 3059 (f), 2987 (mf), 2863 (mf), 2247 (M), 1974 (mF), 1598 (M), 1528 (F), 1482 (M), 1435 (M), 1405 (f), 1347 (F), 1314 (f), 1295 (mf), 1186 (f), 1160 (f), (1095, 1055 e 1039) (F, I), 999 (M), 859 (F), 834 (f), 781 (f), 747 (M), 706 (M), 696 (F), 607 (mf), 596 (mf), 558 (M), 527 (F), 511 (M), 498 (M), 457 (f).

UV  $\lambda_{\text{máx}}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): ( $\text{CHCl}_3$ ) 263 (17868), 341 (ombro), 393 (8239).

### 6.3.3.2 - Síntese do composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$ (49)

A uma solução de 0,60 g (1,11 mmol) de  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\}$  (36) em diclorometano foi adicionado 1,0 eq. (0,22 g) de  $\text{AgBF}_4$ . Após 15 min em agitação, foi adicionado 1,2 eq. (0,20 g) de 4-(*N,N*-dimetilamino)benzonitrilo (58). A mistura foi agitada durante 16 h. A solução foi filtrada e levada à secura. O sólido foi lavado várias vezes com éter obtendo-se 0,52 g (rendimento: 72%) de sólido vermelho-escuro do composto 49. Recristalizou-se de diclorometano/éter obtendo-se cristais vermelhos muito escuros.

p.f. 193,0-193,6 °C (dec.) (diclorometano/éter).

Análise Elementar para  $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{OFePBF}_4$ : Experimental (Calculado): C 61,50 (61,52), H 4,73 (4,69), N 4,21 (4,35).

$^1\text{H}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 3,04 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 5,12 (d, 5 H,  $J_{\text{HP}}=1,2$ ,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 6,66 (d, 2H,  $J=9,0$ , H3,H5), 7,06 (d, 2H,  $J=9,0$ , H2,H6), 7,49-7,60 (m, 15H,  $\text{PPh}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 39,82 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 85,88 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 95,38 (C1), 112,03 (C3,C5), 130,04 (d,  $^3J_{\text{CP}}=9,7$ ,  $\text{PPh}_3\text{:C}_{\text{meta}}$ ), 132,16 (d,  $^4J_{\text{CP}}=1,2$ ,  $\text{PPh}_3\text{:C}_{\text{para}}$ ), 133,25 (d,  $^1J_{\text{CP}}=-46,1$ ,  $\text{PPh}_3\text{:C}_{\text{ipso}}$ ), 134,01 (d,  $^2J_{\text{CP}}=9,7$ ,  $\text{PPh}_3\text{:C}_{\text{orto}}$ ), 134,61 (C2,C6), 138,99 (NC), 154,27 (C4), 217,87 (d,  $^2J_{\text{CP}}=29,2$ , CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 67,88 (s).

IV ( $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): 3097 (f), 3055 (f), 2911 (f), 2872 (mf), 2823 (mf), 2249 (f), 1993 (mF), 1603 (mF), 1528 (F), 1481 (f), 1446 (f), 1435 (M), 1372 (M), 1311 (mf), 1283 (mf), 1230 (f), 1174 (F), 1187 (F), 1093 e 1053 (F, I), 1004 (M), 942 (f), 851 (f), 822 (M), 765 (M), 753 (M), 705 (F), 697 (F), 566 (M), 550 (M), 541 (M), 524 (F), 511 (M).

UV  $\lambda_{\text{máx}}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ): ( $\text{CHCl}_3$ ) 330 (41103), 407 (1731).

### 6.3.3.3 - Síntese do composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\{(\text{E})\text{-4-NCCH=CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\}\}[\text{BF}_4]$ (50)

Em diclorometano, foram dissolvidas 0,36 g (0,66 mmol) de  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\}$  (36) e a esta solução foi adicionado 1,1 eq. (0,19 g) de  $\text{AgBF}_4$  e 1,2 eq. (0,20 g) de 4-nitrocinaonitrilo (57). A mistura foi agitada durante 18 h. Após repouso, a solução foi filtrada e levada à secura. O sólido foi lavado várias vezes com éter obtendo-se 0,33 g (rendimento: 75%) de sólido vermelho do composto 50. Recristalizou-se de diclorometano/éter obtendo-se cristais vermelhos.

p.f. 161,9-163,1 °C (diclorometano/éter).

Análise Elementar para  $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3\text{FePBF}_4$ : Experimental (Calculado): C 58,85 (58,96), H 3,99 (3,90), N 4,14 (4,17).

$^1\text{H}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 5,16 (s, 5H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 6,46 (d, 1H,  $J=16,5$ , H8), 7,19 (d, 1H,  $J=16,5$ , H7), 7,51-7,64 (m, 15H,  $\text{PPh}_3$ ), 7,81 (d, 2H,  $J=8,4$ , H2,H6), 8,26 (d, 2H,  $J=8,1$ , H3,H5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 86,27 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 100,75 (C8), 124,96 (C3,C5), 129,88 (C2,C6), 130,19 (d,  $J_{\text{CP}}=10,0$ ,  $\text{PPh}_3\text{:C}_{\text{meta}}$ ), 132,32 ( $\text{PPh}_3\text{:C}_{\text{para}}$ ), 132,96 (d,  $^1J_{\text{CP}}=-46,4$ ,  $\text{PPh}_3\text{:C}_{\text{ipso}}$ ), 134,15 (d,  $^2J_{\text{CP}}=10,0$ ,  $\text{PPh}_3\text{:C}_{\text{orto}}$ ), 135,79 (C1), 139,80 (NC), 150,20 (C4), 151,60 (C7), 217,36 (d,  $^2J_{\text{CP}}=27,8$ , CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 67,30 (s).

IV ( $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): 3111 (f), 3059 (f), 2241 (f), 1983 (mF), 1616 (f), 1595 (M), 1520 (F), 1481 (f), 1434 (M), 1384 (f), 1342 (F), 1184 (f), 1160 (f), (1094, 1084 e 1054) (F, I), 998 (M), 866 (f), 831 (f), 745 (M), 696 (M), 555 (M), 526 (F).

UV  $\lambda_{\text{máx}}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ): ( $\text{CHCl}_3$ ) 290 (25012), 398 (10370).

### 6.3.3.4 - Síntese do composto $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\{(\text{E})\text{-4-NCCH=CHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\}\}[\text{BF}_4]$ (51)

A uma solução de 0,46 g (0,86 mmol) de  $\{\text{FeCp}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\}$  (36) em diclorometano foi adicionado 1,0 eq. (0,17 g) de  $\text{AgBF}_4$ . Após 20 min em agitação, foi adicionado 1,2 eq. (0,20 g) de 4-(*N,N*-dimetilamino)cinaonitrilo (59). A mistura foi agitada

durante 4,5 h. A solução foi filtrada e levada à secura. O sólido foi lavado várias vezes com éter obtendo-se 0,29 g (rendimento: 51%) de sólido vermelho do composto **51**. Recristalizou-se de diclorometano/éter obtendo-se cristais vermelhos.

**p.f.** 180,7-182,6 °C (diclorometano/éter).

**Análise Elementar** para  $C_{35}H_{32}N_2OFePBF_4$ : Experimental (Calculado): C 62,50 (62,72), H 4,89 (4,81), N 4,08 (4,18).

$^1H$  RMN,  $\delta/ppm$  ( $(CD_3)_2CO$ ): 3,04 (s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ), 5,09 (s, 5H,  $\eta^5-C_5H_5$ ), 5,78 (d, 1H,  $J=16,5$ , H8), 6,72 (d, 2H,  $J=8,7$ , H3,H5), 6,81 (d, 1H,  $J=16,5$ , H7), 7,34 (d, 2H,  $J=8,4$ , H2,H6), 7,48-7,66 (m, 15H,  $PPh_3$ ).

$^{13}C\{-^1H\}$  RMN,  $\delta/ppm$  ( $(CD_3)_2CO$ ): 40,16 ( $N(CH_3)_2$ ), 85,91 ( $\eta^5-C_5H_5$ ), 88,03 (C8), 112,66 (C3,C5), 121,76 (C1), 130,72 (C2,C6), 130,81 (d,  $^3J_{CP}=9,7$ ,  $PPh_3:C_{meta}$ ), 132,20 ( $PPh_3:C_{para}$ ), 133,23 (d,  $^1J_{CP} = -46,1$ ,  $PPh_3:C_{ipso}$ ), 134,11 (d,  $^2J_{CP}=9,7$ ,  $PPh_3:C_{orto}$ ), 138,62 (NC), 153,79 (C4), 154,58 (C7), 217,82 (d,  $^2J_{CP}=28,0$ , CO).

$^{31}P\{-^1H\}$  RMN,  $\delta/ppm$  ( $(CD_3)_2CO$ ): 67,82 (s).

**IV** ( $\nu_{max}/cm^{-1}$ ) (KBr): 3110, (mf), 3059 (f), 2896 (f), 2248 (f), 1983 (mF), 1599 (F), 1552 (f), 1529 (M), 1481 (f), 1435 (M), 1369 (M), 1338 (f), 1283 (f), 1227 (f), 1191 (M), (1071 e 1048) (F, f), 1005 (M), 981 (M), 945 (f), 848 (f), 807 (M), 755 (M), 695 (M), 553 (M), 541 (M), 525 (F), 503 (M), 486 (f).

**UV**  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon/M^{-1}.cm^{-1}$ ): ( $CHCl_3$ ) 253 (ombro), 327 (8035), 400 (45041).

### 6.3.4 - Síntese de compostos derivados de $\{FeCp[P(OC_6H_5)_3]_2(4-NCR)\}[BF_4]$

#### 6.3.4.1 - Síntese do composto $\{FeCp[P(OC_6H_5)_3]_2(4-NCC_6H_4NO_2)\}[BF_4]$ (**52**)

A uma solução benzénica com 2,17 g (2,50 mmol) de  $\{FeCp[P(OC_6H_5)_3]_2I\}$  (**38**) foi adicionado 1,5 eq. (0,73 g) de  $AgBF_4$  e a mistura deixada em agitação durante 20 min. Em seguida, adicionou-se 0,48 g (1,3 eq.) de 4-nitrobenzonitrilo (**56**). Manteve-se a agitação durante 45 h. Após filtração, a solução foi levada à secura e lavada várias vezes com éter obtendo-se 1,57 g (rendimento: 63%) de sólido laranja do composto **52**. Recristalizou-se de acetona/éter obtendo-se cristais laranja.

**p.f.** 104,0-105,5 °C (acetona/éter).

**Análise Elementar** para  $C_{48}H_{39}N_2O_8FeP_2BF_4$ : Experimental (Calculado): C 58,90 (59,04), H 4,01 (4,03), N 2,88 (2,87).

$^1\text{H}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 4,60 (s, 5H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 7,20-7,25 (m, 6H,  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ ), 7,34-7,41 (m, 24H,  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ ), 8,01 (d, 2H,  $J=9,0$ , H2,H6), 8,45 (d, 2H,  $J=8,7$ , H3,H5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 82,58 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 117,63 (C1), 121,95 ( $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{:C}_{orto}$ ), 125,38 (C3,C5), 126,47 ( $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{:C}_{para}$ ), 131,03 ( $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{:C}_{meta}$ ), 134,30 (NC), 135,24 (C2,C6), 151,26 (C4), 152,30 ( $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{:C}_{ipso}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 163,19 (s).

IV ( $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): 3108 (f), 3067 (f), 3020 (f), 2975 (mf), 2856 (mf), 2238 (M), 1591 (F), 1525 (M), 1487 (F), 1455 (f), 1422 (f), 1345 (F), 1313 (f), 1289 (f), 1214 (F), 1192 (mF), 1163 (F), (1071 e 1058) (F, *l*), 1025 (F), 1007 (M), (935 e 908) (F, *l*), 858 (M), 833 (f), 765 (F), 714 (f), 690 (M), 617 (f), 593 (M), 567 (f), 535 (f), 495 (F).

UV  $\lambda_{\text{máx}}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): ( $\text{CHCl}_3$ ) 248 (19375), 413 (7666).

#### 6.3.4.2 - Síntese do composto $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$ (53)

A uma solução benzênica com 2,17 g (2,50 mmol) de  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\text{I}\}$  (38) foi adicionado 1,5 eq. (0,73 g) de  $\text{AgBF}_4$  e a mistura deixada em agitação durante 15 min. Em seguida, adicionou-se 0,48 g (1,3 eq.) de 4-(*N,N*-dimetilamino)benzonitrilo (58). Manteve-se a agitação durante 46 h. Após filtração, o sólido foi lavado com diclorometano e as soluções reunidas. A solução foi levada à secura. O sólido obtido foi lavado com éter e com uma mistura éter/diclorometano ( $\approx 5\text{-}10\%$ ) obtendo-se 1,39 g (rendimento: 57%) de um sólido laranja do composto 53. Recristalizou-se de diclorometano/éter obtendo-se cristais laranja-avermelhados.

p.f. 120,1-121,6 °C (diclorometano/éter).

Análise Elementar para  $\text{C}_{50}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_6\text{FeP}_2\text{BF}_4$ : Experimental (Calculado): C 61,92 (61,63), H 4,85 (4,65), N 2,79 (2,87).

$^1\text{H}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 3,12 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 4,39 (s, 5H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 6,86 (d, 2H,  $J=9,3$ , H3,H5), 7,25-7,41 (m, 30H,  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ ), 7,48 (d, 2H,  $J=9,3$ , H2,H6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 40,35 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 81,54 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 97,07 (C1), 113,24 (C3,C5), 122,03 ( $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{:C}_{orto}$ ), 126,35 ( $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{:C}_{para}$ ), 130,93 ( $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{:C}_{meta}$ ), 134,64 (C2,C6), 138,73 (NC), 152,33 ( $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{:C}_{ipso}$ ), 153,96 (C4).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 164,84 (s).

IV ( $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): 3097 (f), 3069 (f), 3042 (f), 2917 (f), 2231 (f), 1602 (F), 1529 (M), 1487 (mF), 1455 (M), 1421 (f), 1378 (M), 1287 (f), (1212, 1191 e 1164) (F, *l*), 1055 (F,



$\text{I}$ , 1025 (F), 1005 (M), 924 (F,  $\text{I}$ ), 847 (M), 830 (M), 818 (M), 767 (F), 736 (M), 712 (M), 692 (F), 617 (M), 594 (M), 567 (f), 535 (f), 501 (F).

UV  $\lambda_{\text{máx}}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ): ( $\text{CHCl}_3$ ) 337 (51381), 410 (1239).

#### 6.3.4.3 - Síntese do composto $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2[(E)\text{-4-NCCH=CHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$ (54)

A 0,08 g (0,39 mmol) de  $\text{AgBF}_4$  em diclorometano foi adicionada, gota a gota, uma solução contendo 1,0 eq. (0,34 g) de  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\text{I}\}$  (38) e 1,2 eq. (0,08 g) de 4-(*N,N*-dimetilamino)cinamonitrilo (59) em diclorometano. A mistura foi deixada em agitação durante 20 h. Após repouso, filtrou-se a solução e levou-se à secura. O sólido laranja de aspecto oleoso foi lavado com éter e com éter de petróleo (40-60 °C) obtendo-se 0,24 g (rendimento: 60%) de sólido laranja do composto 54. Recristalizou-se de acetona/éter obtendo-se cristais laranja.

p.f. 81,6-83,0 °C (acetona/éter).

Análise Elementar para  $\text{C}_{52}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{O}_6\text{FeP}_2\text{BF}_4$ : Experimental (Calculado): C 62,35 (62,42), H 4,77 (4,73), N 2,78 (2,80).

$^1\text{H}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 3,09 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 4,37 (s, 5H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 6,15 (d, 1H,  $J=16,2$ , H8), 6,80 (d, 2H,  $J=8,7$ , H3,H5), 7,24-7,44 (m, 31H, H7 e  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ ), 7,49 (d, 2H,  $J=9,0$ , H2,H6).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 40,48 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 81,62 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 89,27 (C8), 113,09 (C3,C5), 122,13 ( $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{:C}_{\text{orto}}$ ), 126,37 ( $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{:C}_{\text{para}}$ ), 130,90 (C2,C6), 130,96 ( $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{:C}_{\text{meta}}$ ), 138,52 (NC), 152,35 (t,  $^2J_{\text{CP}}=5,7$ ,  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{:C}_{\text{ipso}}$ ), 153,60 (C4), 154,29 (C7).

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 164,78 (s).

IV ( $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): 3107 (mf), 3064 (f), 3037 (mf), 2921 (f), 2863 (mf), 2223 (f), 1610 (F), 1587 (M), 1527 (M), 1486 (F), 1454 (f), 1437 (f), 1372 (M), 1334 (f), 1284 (f), (1213 (M), 1190 (mF), 1162 (F)), 1054 (F,  $\text{I}$ ), 1024 (M), 1005 (f), (920 e 899) (M,  $\text{I}$ ), 852 (f), 832 (f), 767 (F), 729 (f), 711 (f), 691 (M), 617 (f), 593 (f), 566 (f), 540 (f), 499 (F).

UV  $\lambda_{\text{máx}}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ): ( $\text{CHCl}_3$ ) 326 (6362), 417 (45786).

### 6.3.5 - Síntese do composto $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{PF}_6]$ (55)

#### 6.3.5.1 - Síntese do composto $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]\text{I}\}$ (40)

A uma solução de 2,00 g (2,30 mmol) de  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\text{I}\}$  (38) de benzeno pré-seco foi adicionado 7 mL ( $\approx 3,0$  eq.) de  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  em tolueno (concentração: 1 M) e a solução foi irradiada durante 2 h com uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão. Após repouso durante a noite, filtrou-se a solução escura de um sólido acastanhado. À solução, após ter sido concentrada, foi adicionado éter de petróleo (40-60 °C) e colocada no congelador. Obtiveram-se cristais verde escuros em pequena quantidade. A solução sobrenadante foi seca obtendo-se um sólido verde-escuro. A massa dos cristais e do sólido foi de 0,85 g (rendimento: 82%) do composto 40.

$^1\text{H}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 1,70 (d, 9H,  $^2J_{\text{HP}}=8,7$ ,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 3,92 (s, 5H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 7,17 (sl, 3H,  $\text{P}(\text{OPh})_3\text{:H}_{\text{para}}$ ), 7,35-7,49 (m, 12H,  $\text{P}(\text{OPh})_3\text{:H}_{\text{orto}}$  e  $\text{H}_{\text{meta}}$ ).

IV ( $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): 3064 (f), 3040 (f), 2974 (mf), 2908 (f), 1593 (M), 1488 (F), 1453 (f), 1419 (f), 1308 (mf), 1290 (f), 1280 (f), 1224 (M), 1199 (mF), 1165 (M), 1068 (f), 1025 (f), 1001 (f), 959 (f), 943 (f), 918 (F), 906 (F), 894 (F), 878 (F), 838 (f), 816 (f), 762 (F), 728 (M), 711 (f), 689 (M), 619 (f), 599 (f), 567 (f), 507 (M), 493 (M).

#### 6.3.5.2 - Síntese do composto $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{PF}_6]$ (55)

A uma solução com 0,13 g (0,37 mmol) de  $\text{TIPF}_6$  e 0,25 g (1,1 eq.) de  $\{\text{FeCp}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]\text{I}\}$  (40) em diclorometano foi adicionado 1,8 eq. (0,10 g) de 4-nitrobenzonitrilo (56). A reacção foi deixada em agitação durante 22 h. Após filtração, a solução foi levada à secura e lavada várias vezes com éter e n-hexano. Recristalizou-se de diclorometano/éter obtendo-se 0,14 g (rendimento: 47%) de cristais vermelho-escuros do composto 55.

p.f. 162,1-163,2 °C (diclorometano/éter)

Análise Elementar para  $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_3\text{FeF}_6$ : Experimental (Calculado): C 49,44 (49,49), H 4,12 (4,16), N 3,31 (3,50).

**$^1\text{H}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):** 1,85 (d, 9H,  $^2J_{\text{HP}}=9,0$ ,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 4,64 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 7,23 (m, 3H  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{:H}_{\text{para}}$ ), 7,34-7,42 (m, 12H,  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{:H}_{\text{meta}}$  e  $\text{H}_{\text{orto}}$ ), 8,05 (d, 2H,  $J=9,0$ , H2,H6), 8,41 (d, 2H,  $J=9,0$ , H3,H5).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):** 18,85 (d,  $^1J_{\text{CP}}=-29,8$ ,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 81,69 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 118,29 (C1), 121,70 (d,  $^4J_{\text{CP}}=6,8$ ,  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{:C}_{\text{orto}}$ ), 125,28 (C3,C5), 126,17 ( $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{:C}_{\text{para}}$ ), 131,00 ( $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{:C}_{\text{meta}}$ ), 132,81 (NC), 135,00 (C2,C6), 152,44 ( $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{:C}_{\text{ipso}}$ ), 152,59 (C4).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):** -144,05 (h,  $^2J_{\text{PF}}=704,4$ ,  $\text{PF}_6$ ), 27,93 (d,  $^2J_{\text{PP}}=100,3$ ,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 167,93 (d,  $^2J_{\text{PP}}=100,3$ ,  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ ).

**IV ( $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ) (KBr):** 3116 (f), 3071 (f), 2922 (f), 2221 (M), 1590 (M), 1526 (M), 1487 (M), 1422 (f), 1345 (M), 1311 (f), 1292 (f), 1218 (M), 1192 (M), 1163 (M), 1114 (f), 1074 (f), 1025 (f), 957 (M), 916 (M, l), 892 (M), 843 (mF), 771 (M), 744 (f), 691 (M), 618 (f), 597 (f), 557 (M), 502 (f), 488 (f).

**UV  $\lambda_{\text{máx}}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ):** ( $\text{CHCl}_3$ ) 435 (7364).

## 6.4 - Síntese de compostos de $\eta^5$ -indenilo de ferro(II)

Os compostos  $[\text{FeInd}(\text{CO})_2]_2$  (**62**),<sup>18,19,20</sup>  $[\text{FeInd}(\text{CO})_2\text{I}]$  (**63**)<sup>21</sup> e  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]\}$  (**64**)<sup>15</sup> foram preparados de acordo com os procedimentos da literatura citados.

### 6.4.1 - Síntese de compostos derivados de $[\text{FeInd}(\text{CO})_2(4\text{-NCR})](\text{BF}_4)$

#### 6.4.1.1 - Síntese do composto $[\text{FeInd}(\text{CO})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)](\text{BF}_4)$ (**68**)

Dissolveu-se 0,50 g (1,41 mmol) de  $[\text{FeInd}(\text{CO})_2\text{I}]$  (**63**) em diclorometano, e adicionou-se 1,0 eq. (0,28 g) de  $\text{AgBF}_4$  e 1,3 eq. (0,27 g) de 4-nitrobenzonitrilo (**56**). A mistura foi agitada durante 2,5 h. Após repouso, filtrou-se a solução vermelha-escura e levou-se à secura. O sólido foi lavado várias vezes com éter e recristalizado de diclorometano/éter obtendo-se 0,12 g de cristais vermelhos (rendimento: 21%) do composto **68**.

p.f. 130,0 °C (dec.) (diclorometano/éter).

**Análise Elementar** para  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4\text{FeBF}_4$ : Experimental (Calculado): C 46,88 (46,80), H 2,32 (2,40), N 6,12 (6,06).

<sup>1</sup>H RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 5,96 (t, 1H,  $J=2,7$ , Ind:H2), 6,14 (d, 2H,  $J=2,4$ , Ind:H1,H3), 7,82-7,85 (m, 2H, Ind:H5,H6), 8,06-8,09 (m, 2H, Ind:H4,H7), 8,20 (d, 2H,  $J=8,7$ , H2,H6), 8,44 (d, 2H,  $J=8,7$ , H3,H5).

<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H} RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 73,66 (Ind:C1,C3), 90,40 (Ind:C2), 109,00 (Ind:C3a,C7a), 116,91 (C1), 124,99 (C3,C5), 127,41 (Ind:C4,C7), 132,87 (NC), 134,83 (Ind:C5,C6), 136,02 (C2,C6), 151,79 (C4), 209,52 (CO).

IV ( $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): 3101 (f), 3056 (f), 2274 (f), 2068 (mF), 2009 (mF), 1597 (f), 1528 (F), 1479 (f), 1446 (f), 1400 (f), 1381 (f), 1352 (M), 1309 (f), 1294 (f), 1252 (mf), (1081 e 1069) (F, I), 1033 (F), 862 (M), 768 (f), 603 (f), 583 (f), 567 (M), 535 (M), 510 (M), 475 (f), 453 (f).

UV  $\lambda_{\text{máx}}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): ( $\text{CHCl}_3$ ) 248 (20876), 296 (ombro), 468 (920).

### 6.4.1.2 - Síntese do composto $\{\text{FeInd}(\text{CO})_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}[\text{BF}_4]$ (69)

A uma solução contendo 0,38 g (1,07 mmol) de  $[\text{FeInd}(\text{CO})_2\text{I}]$  (63) em diclorometano adicionou-se 1,1 eq. (0,22 g) de  $\text{AgBF}_4$  e 1,2 eq. (0,19 g) de 4-(*N,N*-dimetilamino)benzonitrilo (58). A mistura foi agitada durante 19 h. A solução foi filtrada e levada à secura. Lavou-se várias vezes com éter obtendo-se 0,25 g (rendimento: 70%) de sólido vermelho do composto 69. Recristalizou-se de diclorometano/éter obtendo-se cristais vermelho-escuros.

**p.f.** 121,0 °C (dec.) (diclorometano/éter).

**Análise Elementar** para  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{FeBF}_4$ : Experimental (Calculado): **C** 52,24 (52,22), **H** 3,84 (3,72), **N** 6,09 (6,09).

**$^1\text{H}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):** 3,09 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 5,84 (t, 1H,  $J=2,4$ , Ind:H2), 6,07 (d, 2H,  $J=2,4$ , Ind:H1,H3), 6,78 (d, 2H,  $J=9,0$ , H3,H5), 7,53 (d, 2H,  $J=8,4$ , H2,H6), 7,77-7,81 (m, 2H, Ind:H5,H6), 7,98-8,02 (m, 2H, Ind:H4,H7).

**$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):** 39,82 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 73,20 (Ind:C1,C3), 89,54 (Ind:C2), 94,45 (C1), 109,26 (Ind:C3a,C7a), 112,21 (C3,C5), 127,35 (Ind:C4,C7), 133,94 (Ind:C5,C6), 135,14 (C2,C6), 137,45 (NC), 154,60 (C4), 210,35 (CO).

**IV ( $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ) (KBr):** 3082 (f), 3003 (f), 2924 (f), 2864 (mf), 2252 (M), 2067 (F), 2031 (mF), 1988 (M), 1604 (F), 1529 (M), 1478 (mf), 1444 (f), 1380 (M), 1339 (mf), 1303 (mf), 1231 (f), 1185 (M), (1083 e 1069) (F, I), 1034 (F), 941 (f), 888 (mf), 871 (mf), 816 (f), 767 (f), 597 (f), 567 (f), 543 (f), 523 (f), 507 (f), 472 (f).

**UV  $\lambda_{\text{máx}}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ):** ( $\text{CHCl}_3$ ) 321 (26715).

### 6.4.2 - Síntese de compostos derivados de $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]\}(4\text{-NCR})\}[\text{BF}_4]$

#### 6.4.2.1 - Síntese do composto $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}[\text{BF}_4]$ (70)

A uma solução contendo 0,30 g (0,47 mmol) de  $\{\text{FeInd}(\text{CO})[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]\}$  (64) em diclorometano pré-seco adicionou-se 1,1 eq. (0,10 g) de  $\text{AgBF}_4$  e 1,3 eq. (0,09 g) de 4-nitrobenzonitrilo (56). A mistura foi agitada durante 22 h. A solução foi filtrada e levada à

secura. O sólido foi lavado várias vezes com éter. Recristalizou-se de diclorometano/éter obtendo-se 0,18 g de cristais vermelhos (rendimento: 51%) do composto **70**.

**p.f.** 143,4-144,6 °C (diclorometano/éter).

**Análise Elementar** para  $C_{35}H_{26}N_2O_6FePBF_4$ : Experimental (Calculado): **C** 56,65 (56,49), **H** 3,58 (3,52), **N** 3,70 (3,76).

**$^1H$  RMN**,  $\delta/ppm$  ( $(CD_3)_2CO$ ) 4,35 (*sl*, 1H, Ind:H1 ou H3), 5,62 (m, 1H, Ind:H2), 5,81 (*sl*, 1H, Ind:H1 ou H3), 7,31-7,36 (m, 3H,  $P(OC_6H_5)_3$ ), 7,44-7,54 (m, 12H,  $P(OC_6H_5)_3$ ), 7,60 (t, 1H,  $J=7,4$ , Ind:H6 ou H5), 7,69 (t, 1H,  $J=7,4$ , Ind:H5 ou H6), 7,78 (d, 1H,  $J=8,7$ , Ind:H4 ou H7), 7,86 (d, 1H,  $J=8,4$ , Ind:H7 ou H4), 8,05 (d, 2H,  $J=8,4$ , H2,H6), 8,42 (d, 2H,  $J=8,4$ , H3,H5).

**$^{13}C\{-^1H\}$  RMN**,  $\delta/ppm$  ( $(CD_3)_2CO$ ): 64,45, 77,98 (Ind:C1 e C3), 88,75 (Ind:C2), 104,62 e 110,65 (Ind:C3a e C7a), 116,76 (C1), 121,87 ( $P(OC_6H_5)_3:C_{orto}$ ), 125,14 (C3,C5), 126,38 e 127,67 (Ind:C4 e C7), 127,17 ( $P(OC_6H_5)_3:C_{para}$ ), 131,40 ( $P(OC_6H_5)_3:C_{meta}$ ), 132,46 e 133,49 (Ind:C6 e C5), 133,19 (NC), 135,81 (C2,C6), 151,44 (d,  $^2J_{CP}=8,6$ ,  $P(OC_6H_5)_3:C_{ipso}$ ), 151,61 (C4), 213,45 (d,  $^2J_{CP}=41,0$ , CO).

**$^{31}P\{-^1H\}$  RMN**,  $\delta/ppm$  ( $(CD_3)_2CO$ ): 166,62 (s).

**IV** ( $\nu_{max}/cm^{-1}$ ) (KBr): 3122 (f), 3063 (f), 2930 (mf), 2858 (mf), 2254 (f), 1998 (mF), 1590 (M), 1524 (M), 1485 (F), 1455 (f), 1385 (mf), 1345 (M), 1316 (mf), 1291 (mf), 1214 (M), 1185 (F), 1163 (F), 1063 (F, *l*), 1030 (M), 930 (F), 860 (M), 772 (F), 747 (M), 722 (f), 689 (f), 598 (f), 560 (f), 537 (f), 504 (M), 462 (f).

**UV**  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon/M^{-1}.cm^{-1}$ ): ( $CHCl_3$ ) 306 (ombro), 368 (9605), 490 (940).

#### 6.4.2.2 - Síntese do composto $\{FeInd(CO)[P(OC_6H_5)_3][4-NCC_6H_4N(CH_3)_2]\}[BF_4]$ (**71**)

A uma solução contendo 0,23 g (0,36 mmol) de  $\{FeInd(CO)[P(OC_6H_5)_3]I\}$  (**64**) em diclorometano adicionou-se 1,0 eq. (0,07 g) de  $AgBF_4$  e 1,3 eq. (0,07 g) de 4-(*N,N*-dimetilamino)benzonitrilo (**58**). A mistura foi agitada durante 18 h. A solução foi filtrada e levada à secura. O sólido foi lavado várias vezes com obtendo-se 0,20 g (rendimento: 75%) do composto **71**. Recristalizou-se de diclorometano/éter obtendo-se cristais vermelhos.

**p.f.** 106,7-108,5 °C (diclorometano/éter).

**Análise Elementar** para  $C_{37}H_{32}N_2O_4FePBF_4$ : Experimental (Calculado): C 59,75 (59,87), H 4,48 (4,35), N 3,68 (3,77).

$^1H$  RMN,  $\delta/ppm$  ( $(CD_3)_2CO$ ): 3,11 (s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ), 4,15 (sl, 1H, Ind:H1 ou H3), 5,49-5,53 (m, 1H, Ind:H2), 5,59 (sl, 1H, Ind:H1 ou H3), 6,79 (d, 2H,  $J=9,0$ , H3,H5), 7,33-7,62 (m, 18H, Ind:H4 – H6 e  $P(OC_6H_5)_3$ ), 7,41 (d, 2H, H2,H6)<sup>a</sup>, 7,83 (dd, 1H,  $J_{H7,H6}=8,7$ ;  $^4J_{H7,H5}=0,9$  Hz, Ind:H7). <sup>a</sup>Sinal sob o multipeto dos prótons do trifenilfosfite, foi observado por irradiação a 6,79 ppm.

$^{13}C\{-^1H\}$  RMN,  $\delta/ppm$  ( $(CD_3)_2CO$ ): 39,95 ( $N(CH_3)_2$ ), 63,46 e 77,40 (Ind:C1,C3), 88,17 (Ind:C2), 94,92 (C1), 104,27 e 111,16 (Ind:C3a e C7a), 112,43 (C3,C5), 121,93 (d,  $^3J_{CP}=4,6$ ,  $P(OC_6H_5)_3:C_{orto}$ ), 126,15 e 127,84 (Ind:C4 e C7), 127,15 ( $P(OC_6H_5)_3:C_{para}$ ), 131,35 ( $P(OC_6H_5)_3:C_{meta}$ ), 132,01 e 133,06 (Ind:C6 e C5), 134,98 (C2,C6), 137,82 (NC), 151,54 (d,  $^2J_{CP}=8,7$ ,  $P(OC_6H_5)_3:C_{ipso}$ ), 154,64 (C4), 214,31 (d,  $^2J_{CP}=43,5$ , CO).

$^{31}P\{-^1H\}$  RMN,  $\delta/ppm$  ( $(CD_3)_2CO$ ): 168,77 (s).

IV ( $\nu_{max}/cm^{-1}$ ) (KBr): 3095 (f), 3064 (f), 2924 (f), 2864 (mf), 2239 (M), 1993 (F), 1602 (mF), 1533 (M), 1485 (F), 1456 (f), 1446 (f), 1383 (M), 1209 (f), 1182 (F), 1057 (F, l), 1038 (F), 926 (F), 898 (F), 821 (f), 781 (M), 765 (M), 727 (f), 693 (f), 618 (f), 602 (f), 569 (f), 558 (f), 544 (f), 534 (f), 508 (M), 465 (f).

UV  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon/M^{-1}.cm^{-1}$ ): ( $CHCl_3$ ) 330 (32219), 366 (4760), 519 (727).

#### 6.4.2.3 - Síntese do composto $\{FeInd(CO)[P(OC_6H_5)_3]\}[(E)-4-NCCH=CHC_6H_4NO_2]\}[BF_4]$ (72)

A uma solução contendo 0,38 g (0,60 mmol) de  $\{FeInd(CO)[P(OC_6H_5)_3]I\}$  (64) em diclorometano adicionou-se 1,1 eq. (0,13 g) de  $AgBF_4$  e 1,3 eq. (0,13 g) de 4-nitrocinaonitrilo (57). A mistura foi agitada durante 4 h. Após repouso, filtrou-se a solução e levou-se à secura. O sólido foi lavado várias vezes com éter. Recristalizou-se de diclorometano/éter obtendo-se 0,17 g (rendimento: 36%) de cristais vermelhos do composto 72.

p.f. 149,0-149,5 °C (diclorometano/éter).

**Análise Elementar** para  $C_{37}H_{28}N_2O_6FePBF_4$ : Experimental (Calculado): C 57,55 (57,70), H 3,73 (3,66), N 3,56 (3,64).

$^1H$  RMN,  $\delta/ppm$  ( $(CD_3)_2CO$ ): 4,21 (sl, 1H, Ind:H1 ou H3), 5,55-5,57 (m, 1H, Ind:H2), 5,63 (sl, 1H, Ind:H1 ou H3), 6,68 (d, 1H,  $J=16,8$ , H8), 7,38 (t, 3H,  $J=7,2$ ,  $P(OC_6H_5)_3:H_{para}$ ),

7,47 (d, 6H,  $J=7,8$ ,  $P(OC_6H_5)_3:H_{orto}$ ), 7,55 (t, 6H,  $J=7,8$ ,  $P(OC_6H_5)_3:H_{meta}$ ), 7,67 (d, 1H,  $J=8,7$ , Ind:H6 ou H5), 7,71 (d, 1H,  $J=8,7$ , Ind:H5 ou H6), 7,76 (d, 1H,  $J=16,8$ , H<sub>7</sub>), 7,83 (d, 2H,  $J=8,1$ , Ind:H4 e H7), 7,96 (d, 2H,  $J=8,1$ , H<sub>2</sub>,H<sub>6</sub>), 8,31 (d, 2H,  $J=8,1$ , H<sub>3</sub>,H<sub>5</sub>).

$^{13}C\{-^1H\}$  RMN,  $\delta/ppm$  ( $(CD_3)_2CO$ ): 63,83, 77,92 (Ind:C1,C3), 88,68 (Ind:C2), 100,59 (C8), 104,53 e 110,69 (Ind:C3a e C7a), 122,99 (d,  $^3J_{CP}=4,1$ ,  $P(OC_6H_5)_3:C_{orto}$ ), 124,93 (C3,C5), 126,41 e 127,62 (Ind:C4 e C7), 127,21 ( $P(OC_6H_5)_3:C_{para}$ ), 129,08 (C1), 130,22 (C2,C6), 131,43 ( $P(OC_6H_5)_3:C_{meta}$ ), 132,32 e 133,36 (Ind:C6 e C5), 134,48 (NC), 150,34 (C4), 151,50 (d,  $^2J_{CP}=8,7$ ,  $P(OC_6H_5)_3:C_{ipso}$ ), 152,79 (C7), 213,79 (d,  $^2J_{CP}=40,5$ , CO).

$^{31}P\{-^1H\}$  RMN,  $\delta/ppm$  ( $(CD_3)_2CO$ ): 167,74 (s).

IV ( $\nu_{max}/cm^{-1}$ ) (KBr): 3106 (f), 3071 (f), 2936 (mf), 2243 (mf), 2008 (F), 1592 (M), 1520 (F), 1487 (F), 1456 (f), 1415 (mf), 1384 (mf), 1342 (F), 1288 (f), (1212 (M), 1186 (F), 1165 (F)), 1063 (mF, f), 1036 (F), 982 (f), 937 (F), 900 (F), 867 (M), 828 (f), 768 (F), 724 (f), 689 (M), 619 (f), 597 (M), 556 (M), 498 (M).

UV  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon/M^{-1}.cm^{-1}$ ): ( $CHCl_3$ ) 282 (28862), 371 (13862), 497 (ombro).

#### 6.4.2.4 - Síntese do composto $\{FeInd(CO)[P(OC_6H_5)_3]\}[(E)-4-NCCH=CHC_6H_4N(CH_3)_2][BF_4]$ (73)

A uma solução contendo 0,87 g (1,37 mmol) de  $\{FeInd(CO)[P(OC_6H_5)_3]I\}$  (64) em diclorometano adicionou-se 1,0 eq. (0,27 g) de  $AgBF_4$  e 1,2 eq. (0,28 g) de 4-(*N,N*-dimetilamino)cinamonitrilo (59). A mistura foi agitada durante 18 h. A solução foi filtrada e levada à secura. O sólido foi lavado várias vezes com éter e recristalizado de diclorometano/éter obtendo-se 0,50 g (rendimento: 48%) de cristais vermelhos do composto 73.

p.f. 99,9-101,0 °C (diclorometano/éter).

Análise Elementar para  $C_{39}H_{34}N_2O_4FePBF_4$ : Experimental (Calculado): C 60,67 (60,97), H 4,43 (4,46), N 3,66 (3,65).

$^1H$  RMN,  $\delta/ppm$  ( $(CD_3)_2CO$ ): 3,16 (s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ), 4,13 (s/, 1H, Ind:H1 ou H3), 5,49-5,52 (m, 1H, Ind:H2), 5,53 (s/, 1H, Ind:H1 ou H3), 5,96 (d, 1H,  $J=16,2$ , H<sub>8</sub>), 6,79 (d, 2H,  $J=9,3$ , H<sub>3</sub>,H<sub>5</sub>), 7,35-7,68 (m, 20H, H<sub>7</sub>, Ind:H4 –H<sub>7</sub> e  $P(OC_6H_5)_3$ ), 7,81 (d, 2H,  $J=9,3$ , H<sub>2</sub>,H<sub>6</sub>).

$^{13}C\{-^1H\}$  RMN,  $\delta/ppm$  ( $(CD_3)_2CO$ ): 41,47 ( $N(CH_3)_2$ ), 63,35 e 77,67 (Ind:C1 e C3), 88,40 (Ind:C2), 104,34 e 110,90 (Ind:C3a e C7a), 114,46 (s/, C3,C5), 122,04



(P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>:C<sub>orto</sub>), 126,34 e 127,63 (Ind:C4 e C7), 127,15 (P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>:C<sub>para</sub>), 131,14 (C2,C6), 131,37 (P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>:C<sub>meta</sub>), 132,08 e 133,11 (Ind:C6 e C5), 136,96 (NC), 151,48 (C4), 151,60 (P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>:C<sub>ipso</sub>), 155,18 (C7), 214,20 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub>=41,4, CO).

<sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H} RMN, δ/ppm ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): 168,67 (s).

**IV** (ν<sub>máx</sub>/cm<sup>-1</sup>) (KBr): 3095 (f), 3059 (f), 2923 (f), 2863 (mf), 2815 (mf), 2232 (M), 1998 (F), 1611 (M), 1586 (F), 1528 (F), 1484 (F), 1456 (f), 1447 (f), 1438 (f), 1373 (M), 1336 (f), 1284 (f), 1212 (M), 1186 (mF), 1161 (F), 1059 (F, l), 1035 (F), (924 (F), 901 (F)), 837 (f), 768 (F), 721 (f), 692 (M), 617 (f), 599 (f), 555 (M), 534 (f), 506 (M), 462 (f).

**UV** λ<sub>máx</sub> (ε/M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>): (CHCl<sub>3</sub>) 259 (17769), 409 (34346).

## 6.5 - Síntese de complexos octaédricos do tipo $[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(\text{L})(\text{L}')][\text{PF}_6]_i$

Os complexos sintetizados contendo o grupo hidreto foram obtidos por reacção com o  $[\text{FeHCl}(\text{DPPE})_2]$  (**75**), o qual foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito na literatura.<sup>22</sup> Os compostos bisnitrilo foram sintetizados a partir do composto  $[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(\text{NCCH}_3)_2][\text{PF}_6]_2$  (**83**), o qual foi sintetizado de acordo com um procedimento descrito na literatura.<sup>23</sup>

### 6.5.1 - Síntese do composto $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)][\text{PF}_6]$ (**76**)

Dissolveu-se 203 mg (0,225 mmol) de  $[\text{FeHCl}(\text{DPPE})_2]$  (**75**) em THF e adicionou-se 1,2 eq. (93 mg) de  $\text{TIPF}_6$  e 1,2 eq. (41 mg) de 4-nitrobenzonitrilo (**56**). A solução ficou imediatamente com coloração arroxeada e permaneceu em agitação, à temperatura ambiente, durante 18 h. Após repouso, filtrou-se a solução roxa e levou-se à secura. Lavou-se várias vezes com éter e recristalizou-se de diclorometano/éter obtendo-se 0,10 g (rendimento: 37%) de cristais roxos do composto **76**.

p.f. 132,7-134,2 °C (diclorometano/éter).

**Análise Elementar** para  $\text{C}_{59}\text{H}_{53}\text{F}_6\text{FeN}_2\text{O}_2\text{P}_5$ : Experimental (Calculado) C 60,31 (61,79), H 4,64 (4,66), N 2,27 (2,44);  $\text{C}_{59}\text{H}_{53}\text{F}_6\text{FeN}_2\text{O}_2\text{P}_5 \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$  requer C 60,09, H 4,58, N 2,36.

**$^1\text{H}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):** -17,48 (qt, 1H,  $^2J_{\text{H,P}}=47,6$ , FeH), 2,13 (sl, 4H,  $\text{PCH}_2$ ), 2,59 (sl, 4H,  $\text{PCH}_2$ ), 6,73 (d, 2H,  $J=8,4$ ,  $\text{H}_2, \text{H}_6$ )<sup>a</sup>, 6,77 (sl, 8H,  $\text{PPh:H}_{\text{orto}}$ ), 7,07 (t, 8H,  $J=7,5$ ,  $\text{PPh:H}_{\text{meta}}$ ), 7,18 (t, 8H,  $J=7,5$ ,  $\text{PPh:H}_{\text{meta}}$ ), 7,27-7,36 (m, 8H,  $\text{PPh:H}_{\text{para}}$ ), 7,47 (sl, 8H,  $\text{PPh:H}_{\text{orto}}$ ), 8,18 (d, 2H,  $J=8,4$ ,  $\text{H}_3, \text{H}_5$ ).  **$\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):** -17,43 (qt, 1H,  $^2J_{\text{HP}}=47,7$ , FeH), 2,25 (sl, 8H,  $\text{PCH}_2$ ), 6,90 (sl, 10H,  $\text{PPh:H}_{\text{orto}}$  e  $\text{H}_2, \text{H}_6$ )<sup>b</sup>, 7,15 (t, 8H,  $J=6,9$ ,  $\text{PPh:H}_{\text{meta}}$ ), 7,22 (t, 8H,  $J=7,2$ ,  $\text{PPh:H}_{\text{meta}}$ ), 7,28-7,37 (m, 8H,  $\text{PPh:H}_{\text{para}}$ ), 7,63 (sl, 8H,  $\text{PPh:H}_{\text{orto}}$ ), 8,29 (d, 2H,  $J=8,1$ ,  $\text{H}_3, \text{H}_5$ ); a - confirmado por irradiação a 8,18 ppm; b - em acetona deuterada, não se consegue observar o seu sinal por estar sob sinal dos prótons orto da fosfina da fosfina.

**$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):** 32,54 (qt,  $^1J_{\text{C,P}}=11,4$ ,  $\text{PCH}_2$ ), 118,81 (C1), 123,11 (NC), 124,56 (C3,C5), 128,35 e 129,11 ( $\text{PPh:C}_{\text{meta}}$ ), 130,46 e 130,60 ( $\text{PPh:C}_{\text{para}}$ ), 132,70 ( $\text{PPh:C}_{\text{orto}}$ ), 132,97 (C2,C6), 133,38 ( $\text{PPh:C}_{\text{orto}}$ ), 134,64 (m,  $\text{PPh:C}_{\text{ipso}}$ ), 149,24 (C4).  **$\delta/\text{ppm}$**

$((\text{CD}_3)_2\text{CO})$ : 33,38 (qt,  $^1J_{\text{C,P}}=12,3$ ,  $\text{PCH}_2$ ), 119,58 (C1), 124,12 (NC), 124,95 (C3,C5), 128,71 e 129,54 ( $\text{PPh:C}_{\text{meta}}$ ), 130,78 e 130,90 ( $\text{PPh:C}_{\text{para}}$ ), 133,22 e 134,19 ( $\text{PPh:C}_{\text{orto}}$ ), 134,71 (m,  $\text{PPh:C}_{\text{ipso}}$ ), 149,84 (C4).

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): -143,50 (h,  $^1J_{\text{P,F}}=709,2$ ,  $\text{PF}_6$ ), 83,34 (s,  $\text{P}_{\text{P-P}}$ ).  $\delta/\text{ppm}$  ( $((\text{CD}_3)_2\text{CO})$ : -143,50 (h,  $^1J_{\text{P,F}}=705,6$ ,  $\text{PF}_6$ ), 83,48 (s,  $\text{P}_{\text{P-P}}$ ).

IV ( $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): 3053 (f), 2920 (mf), 2177 (F), 1967 (mf), 1870 (mf), 1587 (M), 1516 (M), 1482 (f), 1433 (M), 1365 (mf), 1338 (F), 1314 (f), 1265 (mf), 1180 (f), 1159 (mf), 1094 (M), 1026 (mf), 1001 (mf), 926 (mf), 877 (f), 838 (mF), 780 (f), 744 (M), 699 (F), 667 (f), 642 (f), 605 (mf), 557 (M), 528 (M), 511 (f), 493 (f).

UV ( $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ) ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): ( $\text{CHCl}_3$ ) 264 (28841), 548 (4697); ( $((\text{CH}_3)_2\text{CO})$ : 535 (8155); (DMSO): 266 (73979), 556 (11263).

NLO:  $\beta$ :  $700 \times 10^{-30}$  esu ( $\pm 10\%$ )

### 6.5.2 - Síntese do composto $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2((E)\text{-4-NCCH=CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)][\text{PF}_6]$ (77)

Dissolveu-se 0,60 g (0,68 mmol) de  $[\text{FeHCl}(\text{DPPE})_2]$  (75) em diclorometano e adicionou-se 0,26 g (1,1 eq.) de  $\text{TIPF}_6$  e 0,14 g (1,2 eq.) de 4-nitrocinamonitrilo (57). A mistura reaccional foi agitada durante 2,5 h. Após filtração e remoção do solvente, lavou-se o sólido resultante com éter e recristalizou-se de diclorometano/éter obtendo-se 0,38 g (rendimento: 48%) de sólido cristalino roxo do composto 77.

p.f. 134,2-135,7 °C (diclorometano/éter)

Análise Elementar para  $\text{C}_{61}\text{H}_{55}\text{F}_6\text{FeN}_2\text{O}_2\text{P}_5$ : Experimental (Calculado): C 62,88 (62,47), H 4,70 (4,73), N 2,73 (2,39).

$^1\text{H}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): -18,03 (qt, 1H,  $^2J_{\text{H,P}}=46,8$ , FeH), 2,12 (sl, 4H,  $\text{PCH}_2$ ), 2,61 (sl, 4H,  $\text{PCH}_2$ ), 5,65 (d, 1H,  $J=15,9$ , H8), 6,22 (d, 1H,  $J=15,9$ , H7), 6,76 (sl, 8H,  $\text{PPh:H}_{\text{orto}}$ ), 7,17 (t, 16H,  $J=6,6$ ,  $\text{PPh:H}_{\text{meta}}$ ), 7,26-7,37 (m, 8H,  $\text{PPh:H}_{\text{para}}$ ), 7,49 (sl, 10H,  $\text{PPh:H}_{\text{orto}}$  e H2,H6), 8,26 (d, 2H,  $J=7,5$ , H3,H5).  $\delta/\text{ppm}$  ( $((\text{CD}_3)_2\text{CO})$ : -17,85 (qt, 1H,  $^2J_{\text{HP}}=47,6$ , FeH), 2,24 (sl, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 6,28 (d, 1H,  $J=16,8$ , H8), 6,70 (d, 1H,  $J=16,2$ , H7), 6,85 (sl, 8H,  $\text{PPh:H}_{\text{orto}}$ ), 7,22 (t, 16H,  $J=7,2$ ,  $\text{PPh:H}_{\text{meta}}$ ), 7,30-7,41 (m, 8H,  $\text{PPh:H}_{\text{para}}$ ), 7,61 (sl, 8H,  $\text{PPh:H}_{\text{orto}}$ ), 7,81 (d, 2H,  $J=8,4$ , H2,H6), 8,28 (d, 2H,  $J=8,4$ , H3,H5).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 32,80 (t,  $^1J_{\text{C,P}}=12,0$ ,  $\text{PCH}_2$ ), 101,10 (C8), 124,58 (NC), 124,69 (C3,C5), 128,12 (C2,C6), 128,23 e 128,90 ( $\text{PPh:C}_{\text{meta}}$ ), 130,22 e 130,45 ( $\text{PPh:C}_{\text{para}}$ ), 132,79 e 133,43 ( $\text{PPh:C}_{\text{orto}}$ ), 134,07 e 135,07 (m,  $\text{PPh:C}_{\text{ipso}}$ ), 139,83 (C1), 146,73 (C7), 148,16 (C4).

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): -143,50 (f qt,  $^1J_{\text{P,F}}=710,1$ ,  $\text{PF}_6$ ), 83,80 (s,  $\text{P}_{\text{P-P}}$ ).  
 $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): -143,50 (f qt,  $^1J_{\text{P,F}}=718,6$ ,  $\text{PF}_6$ ), 83,79 (s,  $\text{P}_{\text{P-P}}$ )

**IV** ( $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): 3053 (f), 2921 (mf), 2845 (mf), 2174 (M), 1963 (mf), 1853 (mf), 1589 (M), 1515 (M), 1481 (f), 1433 (M), 1412 (f), 1339 (M), 1273 (f), 1183 (f), 1159 (f), 1124 (f), 1094 (M), 1072 (f), 1024 (f), 1000 (f), 972 (mf), 949 (f), 839 (mF), 743 (F), 697 (F), 672 (M), 649 (f), 618 (f), 556 (M), 525 (M), 509 (M), 488 (M), 428 (f).

**UV** ( $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ) ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) ( $\text{CHCl}_3$ ): 263 (34288), 302 (21749), 551 (8486).

**NLO**:  $\beta$ :  $860 \times 10^{-30}$  esu ( $\pm 5\%$ )

### 6.5.3 - Síntese do composto $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2((E)\text{-4-NCC}_6\text{H}_4\text{CH=CH-4-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)][\text{PF}_6]$ (78)

A uma solução de 0,90 g (1,01 mmol) de  $[\text{FeHCl}(\text{DPPE})_2]$  (75) em diclorometano, adicionou-se 1,1 eq. (0,39 g) de  $\text{TIPF}_6$  e 1,1 eq. (0,28 g) de  $(E)\text{-4-[2-(4-nitrofenil)etenil]benzonitrilo}$  (5). A mistura foi agitada durante 4 h. Após a filtração e remoção do solvente, lavou-se o sólido com éter. Recristalizou-se de diclorometano/éter obtendo-se 0,90 g (rendimento: 71%) de sólido não cristalino vermelho escuro do composto 78.

p.f. 145,1-145,9 °C (diclorometano/éter)

**Análise Elementar** para  $\text{C}_{67}\text{H}_{59}\text{F}_6\text{FeN}_2\text{O}_2\text{P}_5$ : Experimental (Calculado): C 63,57 (64,43), H 5,27 (4,76), N 2,17 (2,24).

$^1\text{H}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): -18,83 (qt, 1H,  $^2J_{\text{H,P}}=47,0$ , FeH), 2,12 (sl, 4H,  $\text{PCH}_2$ ), 2,55 (sl, 4H,  $\text{P-CH}_2$ ), 6,76 (d, 2H,  $J=8,1$ , H2,H6), 6,85 (sl, 8H,  $\text{PPh:C}_{\text{orto}}$ ), 7,09 (t, 8H,  $J=7,5$ ,  $\text{PPh:C}_{\text{meta}}$ ), 7,16 (t, 8H,  $J=7,5$ ,  $\text{PPh:C}_{\text{meta}}$ ), 7,25-7,36<sup>a</sup> (m, 10 H,  $\text{PPh:C}_{\text{para}}$ , H7 e H8), 7,45 (sl, 8H,  $\text{PPh:C}_{\text{orto}}$ ), 7,57 (d, 2H,  $J=8,4$ , H3,H5), 7,74 (d, 2H,  $J=9,0$ , H10,H14), 8,27 (d, 2H,  $J=9,0$ , H11,H13). a - H7 e H8 encontram-se sob os sinais dos prótons *para* dos anéis aromáticos da DPPE.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 32,47 (t,  $J=12,2$ ,  $\text{PCH}_2$ ), 111,95 (C1), 124,24 (C11,C13), 126,43 (NC), 127,66 (C10,C14), 127,91 (C3,C5), 128,05 e 128,85 ( $\text{PPh:C}_{\text{meta}}$ ), 129,98 (C7), 130,12 ( $\text{PPh:C}_{\text{para}}$ ), 131,35 (C8), 132,34 (C2,C6), 132,65 e 133,20 ( $\text{PPh:C}_{\text{orto}}$ ), 133,97 e 134,95 (m,  $\text{PPh:C}_{\text{ipso}}$ ), 140,79 (C4), 142,97 (C9), 147,45 (C12).

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): -143,47 (h,  $^1J_{\text{P,F}}=708,6$ ,  $\text{PF}_6$ ), 84,71 (s,  $\text{P}_{\text{P-P}}$ )

**IV** ( $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): 3053 (mf), 2922 (mf), 2185 (f), 1967 (mf), 1888 (mf), 1592 (M), 1510 (M), 1483 (f), 1433 (M), 1414 (f), 1384 (mf), 1339 (F), 1173 (f), 1160 (f), 1106 (f),

1094 (M), 1072 (f), 1027 (mf), 1000 (mf), 972 (f), 953 (f), 876 (M), 830 (mF), 743 (M), 695 (M), 670 (f), 648 (f), 617 (mf), 554 (M), 527 (M), 508 (M), 491 (M), 427 (f).

UV ( $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ) ( $\epsilon/\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) ( $\text{CHCl}_3$ ): 265 (38733), 345 (53478), 483 (8972).

NLO:  $\beta$ :  $\approx 800 \times 10^{-30}$  esu (valor ainda não corrigido).

#### 6.5.4 - Síntese do composto $\{\text{FeH}(\text{DPPE})_2[2,4\text{-NCC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]\}[\text{PF}_6]$ (79)

Dissolveu-se 0,60 g (0,68 mmol) de  $\text{FeHCl}(\text{DPPE})_2$  (75) em diclorometano e adicionou-se 0,26 g (1,1 eq.) de  $\text{TIPF}_6$  e 0,15 g (1,2 eq.) de 2,4-dinitrobenzonitrilo (87). A mistura reaccional foi agitada durante 1,5 h. Após filtração e remoção do solvente lavou-se o sólido resultante com éter. O composto foi recristalizado de diclorometano/éter obtendo-se de sólido verde escuro não cristalino (0,39 g; rendimento: 48%) do composto 79.

p.f. 144,4 °C (dec.) (diclorometano/éter)

Análise Elementar para  $\text{C}_{59}\text{H}_{52}\text{F}_6\text{FeN}_3\text{O}_4\text{P}_5$ : Experimental (Calculado): C 57,46 (59,46), H 4,47 (4,40), N 3,36 (3,53);  $\text{C}_{59}\text{H}_{52}\text{F}_6\text{FeN}_3\text{O}_4\text{P}_5 \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$  requer: C 57,90, H 4,33, N 3,40.

$^1\text{H}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): -14,60 (qt, 1H,  $^2J_{\text{H,P}}=48,5$ , FeH), 2,31 (sl, 4H, PCH<sub>2</sub>), 2,88 (sl, 4H, PCH<sub>2</sub>), 5,43 (d, 1H,  $J_{\text{H}_6,\text{H}_5}=9,0$ , H<sub>6</sub>), 6,72 (sl, 8H, PPh:C<sub>orto</sub>), 6,99 (t, 8H,  $J=7,5$ , PPh:C<sub>meta</sub>), 7,16-7,25 (m, 12H, PPh:C<sub>meta</sub> e PPh:C<sub>para</sub>), 7,30 (t, 4H,  $J=6,9$ , PPh:C<sub>para</sub>), 7,43 (sl, 8H, PPh:C<sub>orto</sub>), 7,90 (dd, 1H,  $J_{\text{H}_5,\text{H}_6}=8,4$ ,  $^4J_{\text{H}_5,\text{H}_3}=2,4$ , H<sub>5</sub>), 8,99 (d, 1H,  $^4J_{\text{H}_3,\text{H}_5}=2,4$ , H<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 32,95 (sl, PCH<sub>2</sub>), 113,97 (C1), 118,70 (NC), 121,66 (C3), 127,50 (C5), 128,40 e 129,16 (PPh:C<sub>meta</sub>), 130,66 e 130,85 (PPh:C<sub>para</sub>), 132,76 e 133,44 (PPh:C<sub>orto</sub>), 134,38 (m, PPh:C<sub>ipso</sub>), 138,07 (C6), 146,78 e 147,24 (C2 e C4).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): -143,50 (h,  $^1J_{\text{P,F}}=708,9$ , PF<sub>6</sub>), 81,00 (s, P<sub>P-P</sub>).

IV ( $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): 3055 (f), 2924 (mf), 2138 (M), 1969 (mf), 1891 (mf), 1829 (mf), 1595 (M), 1527 (M), 1480 (M), 1434 (M), 1338 (F), 1244 (mf), 1186 (f), 1147 (f), 1120 (f), 1095 (M), 1070 (f), 1026 (f), 999 (f), 919 (f), 839 (mF), 788 (f), 742 (F), 697 (F), 672 (M), 619 (f), 598 (mf), 557 (M), 527 (M), 508 (M), 493 (M), 429 (f).

UV ( $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ) ( $\epsilon/\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ): ( $\text{CHCl}_3$ ) 253 (ombro), 266 (ombro), 428 (2646), 723 (7571).

NLO:  $\beta$ :  $430 \times 10^{-30}$  esu ( $\pm 5\%$ ).

### 6.5.5 - Síntese do composto $\{FeH(DPPE)_2[(E)-4-NCC_6H_4CH=CH-2,4-C_6H_3(NO_2)_2]\}(PF_6)$ (80)

Dissolveu-se 0,60 g (0,68 mmol) de  $[FeHCl(DPPE)_2]$  (75) em diclorometano e adicionou-se 0,26 g (1,1 eq.) de  $TiPF_6$  e 0,22 g (1,1 eq.) de (E)-4-[2-(2,4-dinitrofenil)etenil]benzonitrilo (9). A mistura reaccional foi agitada durante 2 h. Após filtração, removeu-se o solvente e lavou-se o sólido resultante com éter. Recristalizou-se sucessivas vezes de diclorometano/éter até obter um sólido roxo não cristalino (0,44 g; rendimento: 51%) do composto 80.

p.f. 161,9-163,6 °C (diclorometano/éter)

**Análise Elementar** para  $C_{67}H_{58}F_6FeN_3O_4P_5$ : Experimental (Calculado): C 58,65 (62,19), H 4,33 (4,52), N 3,08 (3,25);  $C_{67}H_{58}F_6FeN_3O_4P_5 \cdot 5/6CH_2Cl_2$  requer: C 58,68, H 4,36, N 3,01.

**$^1H$  RMN,  $\delta/ppm$  ( $CD_2Cl_2$ ):** -18,67 (qt, 1H,  $^2J_{H,P}=47,4$ , FeH), 2,11 (sl, 4H, PCH<sub>2</sub>), 2,55 (sl, 4H, PCH<sub>2</sub>), 6,77 (d, 2H,  $J=7,8$ , H<sub>2</sub>,H<sub>6</sub>), 6,83 (sl, 8H, PPh:C<sub>orto</sub>), 7,09 (t, 8H,  $J=7,5$ , PPh:C<sub>meta</sub>), 7,16 (t, 8H,  $J=7,2$ , PPh:C<sub>meta</sub>), 7,28<sup>a</sup> (t, 4 H,  $J=7,5$ , PPh:C<sub>para</sub>), 7,35<sup>a</sup> (t, 4 H,  $J=7,2$ , PPh:C<sub>para</sub>), 7,46 (sl, 8H, PPh:C<sub>orto</sub>), 7,60 (d, 2H,  $J=7,5$ , H<sub>3</sub>,H<sub>5</sub>), 7,73 (d, 1H,  $J=15,3$ , H<sub>8</sub>), 8,08 (d, 1H,  $J=8,7$ , H<sub>14</sub>), 8,52 (dd, 1H,  $J_{H13,H14}=8,7$ ,  $^4J_{H13,H11}=1,8$ , H<sub>13</sub>), 8,86 (d, 1H,  $J_{H11,H13}=2,4$ , H<sub>11</sub>). a - H7 encontra-se sob os sinais dos prótons para dos anéis aromáticos da DPPE.

**$^{13}C\{^1H\}$  RMN,  $\delta/ppm$  ( $CD_2Cl_2$ ):** 32,60 (t,  $^1J_{C,P}=11,7$ , PCH<sub>2</sub>), 113,07 (C<sub>1</sub>), 120,97 (C<sub>11</sub>), 125,42 (C<sub>8</sub>), 126,28 (NC), 127,98 (C<sub>13</sub>), 128,28 (PPh:C<sub>meta</sub>), 128,33 (C<sub>3</sub>,C<sub>5</sub>), 129,01 (PPh:C<sub>meta</sub>), 130,24 (C<sub>14</sub>), 130,37 e 130,44 (PPh:C<sub>para</sub>), 132,44 (C<sub>2</sub>,C<sub>6</sub>), 132,83 e 133,42 (PPh:C<sub>orto</sub>), 134,14 e 135,14 (2 m, PPh:C<sub>ipso</sub>), 135,76 (C<sub>7</sub>), 138,24 (C<sub>4</sub>), 140,05 (C<sub>9</sub>), 147,29 e 148,04 (C<sub>10</sub> e C<sub>12</sub>).

**$^{31}P\{^1H\}$  RMN,  $\delta/ppm$  ( $CD_2Cl_2$ ):** -143,73 (qt,  $^1J_{PF}=708,0$ , PF<sub>6</sub>), 83,48 (s, P<sub>P-P</sub>).

**IV ( $\nu_{max}/cm^{-1}$ ) (KBr):** 3055 (f), 2925 (mf), 2182 (f), 1969 (mf), 1891 (mf), 1600 (f), 1528 (M), 1482 (M), 1434 (M), 1345 (M), 1274 (mf), 1188 (f), 1149 (mf), 1121 (mf), 1094 (f), 1027 (mf), 1000 (mf), 974 (mf), 921 (mf), 840 (mF), 744 (M), 699 (F), 671 (f), 649 (f), 557 (f), 528 (M), 510 (f), 492 (f), 428 (f).

**UV ( $\lambda_{max}/nm$ ) ( $\epsilon/M^{-1}.cm^{-1}$ ):** (CHCl<sub>3</sub>) 265 (27898), 345 (15785), 500 (5679).

**NLO:**  $\beta$ :  $1130 \times 10^{-30}$  esu ( $\pm 10\%$ ).

### 6.5.6 - Síntese do composto $\{FeH(DPPE)_2[4-NCC_6H_4CH=NNH-2,4-C_6H_3(NO_2)_2]\}[PF_6]$ (**82**)

Dissolveu-se 0,60 g (0,68 mmol) de  $[FeHCl(DPPE)_2]$  (**75**) em diclorometano e adicionou-se 0,26 g (1,1 eq.) de  $TIPF_6$  e 0,28 g (1,2 eq.) de 4-(2,4-dinitrofenil-hidrazonometil)benzonitrilo (**33**). A mistura reaccional foi agitada durante 18 h. A solução vermelha foi filtrada, o solvente removido sob pressão reduzida e o sólido lavado com éter resultando soluções coradas. Recristalizou-se várias vezes de diclorometano/éter e obteve-se um sólido vermelho escuro não cristalino (0,44 g; rendimento: 50%) do composto **82**.

**p.f.** 153,5-155,4 °C (diclorometano/éter)

**Análise Elementar** para  $C_{66}H_{58}F_6FeN_5O_4P_5$ : Experimental (Calculado): **C** 59,66 (60,52), **H** 4,67 (4,46), **N** 5,09 (5,35).

**$^1H$  RMN,  $\delta/ppm$  ( $CD_2Cl_2$ ):** -18,54 (qt, 1H,  $^2J_{H,P}=47,6$ , FeH), 2,12 (sl, 4H,  $PCH_2$ ), 2,56 (sl, 4H,  $PCH_2$ ), 6,79 (d, 2H,  $J=9,3$ , H2,H6), 6,83 (sl, 8H, PPh:C<sub>orto</sub>), 7,10 (t, 8H,  $J=7,8$ , PPh:C<sub>meta</sub>), 7,17 (t, 8H,  $J=7,5$ , PPh:C<sub>meta</sub>), 7,28 (t, 4 H,  $J=7,5$ , PPh:C<sub>para</sub>), 7,35 (t, 4 H,  $J=7,2$ , PPh:C<sub>para</sub>), 7,46 (sl, 8H, PPh:C<sub>orto</sub>), 7,79 (d, 2H,  $J=8,4$ , H3,H5), 8,17 (d, 1H,  $J=8,7$ , H13), 8,20 (s, 1H, H7), 8,44 (dd, 1H,  $J_{H12,H13}=9,6$ ,  $^4J_{H12,H10}=2,4$ , H12), 9,15 (d, 1H,  $J_{H10,H12}=2,7$ , H10), 11,44 (s, 1H, NH).

**$^{13}C\{-^1H\}$  RMN,  $\delta/ppm$  ( $CD_2Cl_2$ ):** 32,64 (t,  $^1J_{C,P}=12,20$ ,  $PCH_2$ ), 114,08 (C1), 117,31 (C10), 123,65 (C12), 126,03 (NC), 128,18 (C3,C5), 128,31 e 129,05 (PPh:C<sub>meta</sub>), 130,40 e 130,48 (PPh:C<sub>para</sub>), 132,41 (C2,C6), 132,84 e 133,43 (PPh:C<sub>orto</sub>), 134,14 e 135,12 (2 m, PPh:C<sub>ipso</sub>), 137,15 (C12), 137,55 (C4), 138,02 (C7), 139,32 (C8), 144,93 e 145,74 (C9 e C11).

**$^{31}P\{-^1H\}$  RMN,  $\delta/ppm$  ( $CD_2Cl_2$ ):** -143,66 (qt,  $^1J_{P,F}=707,2$ ,  $PF_6$ ), 83,45 (s,  $P_{P-P}$ ).

**IV ( $\nu_{max}/cm^{-1}$ ) (KBr):** 3289 (f), 3057 (f), 2922 (mf), 2183 (f), 1969 (mf), 1895 (mf), 1830 (mf), 1616 (M), 1585 (M), 1513 (M), 1436 (M), 1333 (M), 1312 (M), 1274 (f), 1177 (M), 1139 (M), 1125 (M), 1094 (M), 1027 (mf), 999 (mf), 926 (mf), 841 (mF), 740 (M), 697 (M), 555 (M), 529 (M), 508 (M), 494 (f), 427 (f).

**UV ( $\lambda_{max}/nm$ ) ( $\epsilon/M^{-1}.cm^{-1}$ ):** ( $CHCl_3$ ) 265 (35232), 376 (19270), 497 (10285).

**NLO:**  $\beta$ :  $1026 \times 10^{-30}$  esu ( $\pm 10\%$ ).

### 6.5.7 - Síntese do composto $[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(\text{NCCH}_3)_2][\text{PF}_6]_2$ (83)

A síntese deste complexo foi efectuada segundo o procedimento descrito para a síntese de  $[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(\text{NCCH}_3)_2][\text{I}]_2$  descrita na literatura.<sup>23</sup>

Assim, a 0,64 g de  $\text{FeCl}_2$  (5,05 mmol) e 3,98 g (10,10 mmol) de DPPE (74), adicionou-se 80 mL de acetonitrilo e a mistura foi agitada durante 18 h à temperatura ambiente. Adicionou-se 3,26 g (20,20 mmol) de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  e deixou-se em agitação durante 24 h. Filtrou-se a solução vermelha, removeu-se o solvente e lavou-se o sólido com éter. Recristalizou-se de acetona/éter obtendo-se um sólido cristalino vermelho escuro. Rendimento: 73%.

p.f. 158,9-159,9 °C.

**Análise Elementar** para  $\text{C}_{56}\text{H}_{54}\text{F}_{12}\text{FeN}_2\text{P}_6$ : Experimental (Calculado) C 54,72 (54,92), H 4,27 (4,44), N 2,13 (2,29).

$^1\text{H}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 2,24 (s, 8H,  $\text{PCH}_2$ ), 3,22 (s, 6H,  $\text{NCCH}_3$ ), 7,14 (s, 16H,  $\text{PPh:H}_{\text{orto}}$ ), 7,39 (t, 16H,  $J=4,8$ ,  $\text{PPh:H}_{\text{meta}}$ ), 7,58 (t, 16H,  $J=4,8$ ,  $\text{PPh:H}_{\text{para}}$ ).

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): -142,38 (h,  $^1J_{\text{PF}}=705,1$ ,  $\text{PF}_6$ ), 52,74 (s,  $\text{P}_{\text{P-P}}$ ).

### 6.5.8 - Síntese do composto $[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2](\text{PF}_6)_2$ (85)

#### 6.5.8.1 - Tentativa de síntese

Numa mistura etanol/diclorometano (1:1), dissolveu-se  $[\text{FeH}(\text{DPPE})_2(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)][\text{PF}_6]$  (76) e adicionou-se excesso de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  e de 4-nitrobenzonitrilo (56). A mistura foi deixada em agitação durante 18 h. Após repouso, ocorreu deposição de um sólido e a solução apresentou uma coloração mais clara. O sólido foi dissolvido em diclorometano e ambas as soluções foram levadas à secura. A análise espectroscópica mostra que o sólidos obtidos são idênticos aos reagentes.



### 6.5.8.2 - Síntese a partir de $[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(\text{NCCH}_3)_2](\text{PF}_6)_2$ (**83**)

Dissolveu-se 1,62 g (1,31 mmol) de  $[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(\text{NCCH}_3)_2](\text{PF}_6)_2$  (**83**) em diclorometano e adicionou-se 1,94 g (13,0 mmol) de 4-nitrobenzonitrilo (**56**). A mistura foi deixada em agitação durante 70 h. Após repouso, filtrou-se a solução e concentrou-se, obtendo-se grande quantidade de ligando livre que se desprezou. Levou-se à secura e lavou-se com éter. Obteve-se um sólido laranja claro.

*Nota:* Não foi possível fazer a sua caracterização pois o composto degrada-se no tubo de RMN não permitindo a obtenção do seu espectro de  $^1\text{H}$  RMN com qualidade. Também, mostra vários sinais no espectro de  $^{31}\text{P}$  RMN. O espectro de IV também não é conclusivo.

### 6.5.9 - Síntese do composto $\{\text{Fe}(\text{DPPE})_2[4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}(\text{PF}_6)_2$ (**84**)

Em diclorometano, dissolveu-se 0,90 g (0,74 mmol) de  $[\text{Fe}(\text{DPPE})_2(\text{NCCH}_3)_2](\text{PF}_6)_2$  (**83**) e adicionou-se 1,07 g (7,32 mmol) de 4-(*N,N*-dimetilamino)benzonitrilo (**58**). A solução foi deixada em agitação à temperatura ambiente, durante 18 h. Filtrou-se a solução e levou-se à secura obtendo-se um sólido púrpura. Lavou-se com éter e obteve-se um sólido púrpura (0,98 g; rendimento: 93%) do composto **84**.

p.f. 139,5-141,0 °C (diclorometano/éter)

**Análise Elementar** para  $\text{C}_{70}\text{H}_{68}\text{F}_{12}\text{FeN}_4\text{P}_6$ : Experimental (Calculado) C 57,54 (58,59), H 5,04 (4,78), N 3,74 (3,90);  $\text{C}_{70}\text{H}_{68}\text{F}_{12}\text{FeN}_4\text{P}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$  requer C 57,31, H 4,71, N 3,79.

$^1\text{H}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 2,99 (s, 8H,  $\text{PCH}_2$ ), 3,10 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 6,43 (d, 4H,  $J=9,0$ , H3,H5), 6,54 (d, 4H,  $J=9,0$ , H2,H6), 7,03 (s, 16H,  $\text{PPh:H}_{\text{orto}}$ ), 7,14 (t, 16H,  $J=7,5$ ,  $\text{PPh:H}_{\text{meta}}$ ), 7,45 (t, 8H,  $J=7,5$ ,  $\text{PPh:H}_{\text{para}}$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 29,25 (qt,  $J_{\text{CP}}=10,4$ ,  $\text{PCH}_2$ ), 40,09 ( $\text{NCH}_3$ ), 93,98 (C1), 111,82 (C3,C5), 129,86 ( $\text{PPh:C}_{\text{meta}}$ ), 130,32 (m,  $\text{PPh:C}_{\text{ipso}}$ ), 131,89 ( $\text{PPh:C}_{\text{para}}$ ), 133,09 ( $\text{PPh:C}_{\text{orto}}$ ), 133,76 (C2,C6), 143,66 (NC), 153,97 (C4).

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  RMN,  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): -143, 50 (h,  $^1J_{\text{P,F}}=708,3$ ,  $\text{PF}_6$ ), 51,48 (s,  $\text{P}_{\text{P-P}}$ ).

IV ( $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): 3063 (f), 2924 (f), 2206 (M), 1977 (mf), 1907 (mf), 1601 (F), 1534 (M), 1485 (f), 1435 (M), 1385 (M), 1315 (f), 1234 (f), 1171 (F), 1129 (f), 1094 (M), 1069 (f), 1029 (mf), 999 (f), 944 (f), 928 (mf), 842 (mF), 803 (M), 748 (M), 699 (M), 668 (f), 646 (f), 618 (mf), 558 (M), 527 (M), 510 (M), 480 (f), 453 (f).

UV ( $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ) ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 298 (74502), 362 (83741), 517 (456).

## 6.6 - Bibliografia

- 1 - D. F. Shriver, "The Manipulation of Air-Sensitive Compounds", McGraw-Hill, New York, 1969.
- 2 - D. D. Perrin, W. L. F. Armarego e D. R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 2ª edição, Pergamon Press, New York, 1980.
- 3 - P. E. Hanna, R. E. Gammans, R. D. Sehon e M.-K. Lee, *J. Med. Chem.*, 1980, **23**, 1038-1044.
- 4 - S. B. Lokhande e D. W. Rangnekar, *Indian J. Chem.*, 1986, **25B**, 485-488.
- 5 - S. Thorand e N. Krause, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 8551-8553.
- 6 - B. K. Blackburn, A. Lee, M. Baier, B. Kohl, A. G. Olivero, R. Matamoros, K. D. Robarge e R. S. McDowell, *J. Med. Chem.*, 1997, **40**, 717-729.
- 7 - K. Okumura, T. Shimazaki, Y. Aoki, H. Yamashita, E. Tanaka, S. Banba, K. Yazawa, K. Kibayashi e H. Banno, *J. Med. Chem.*, 1998, **41**, 4036-4052.
- 8 - L. M. Harwood, C. J. Moody e J. M. Percy, "Experimental Organic Chemistry - Standard and Microscale", 2ª edição, Blackwell Science, Oxford, 1998.
- 9 - B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith e A. R. Tatchell, "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry", 5ª edição, Longman Scientific & Technical, UK, 1989 (1991 reprint).
- 10 - W. F.-X. Ding e X.-K. Jiang, *J. Phys. Org. Chem.*, 1998, **11**, 809-818.
- 11 - T. S. Piper e G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1956, **2**, 38-45.
- 12 - R. B. King e F. G. Stone, in "Inorganic Synthesis", Volume VII, J. Kleinberg (Editores), McGraw-Hill Book Company, New York, 1963, pp. 99-115.
- 13 - E. Mocellin, M. Ravera, R. A. Russell e T. Hynson, *J. Chem. Ed.*, 1996, **73**, A99-A102.
- 14 - C. E. Zybail, in "Transition Metals Part 2", in "Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry Herrmann/ Brauer", Volume 8, W. A. Herrmann (Editor), Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1997, pp. 108-109.
- 15 - A. N. Nesmeyanov, Yu. A. Chapovsky e Yu. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.*, 1967, **9**, 345-353.
- 16 - T. C. Flood, F. J. DiSanti e D. L. Miles, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 1910-1918.
- 17 - J. E. Shade e A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.*, 1987, **319**, 391-406.
- 18 - T. C. Forschner e A. R. Cutler, *Inorg. Chim. Acta*, 1985, **102**, 113-120.
- 19 - H. H. Hammud e G. M. Moran, *J. Organomet. Chem.*, 1986, **307**, 255-261.
- 20 - S. G. Davies, K. S. Holland, K.-H. Sutton e J. P. McNally, *Israel J. Chem.*, 1991, **31**, 25-32.
- 21 - D. J. Jones e R. J. Mawby, *Inorg. Chim. Acta*, 1972, **6**, 157-160.
- 22 - P. Giannoccaro e A. Sacco, "Inorganic Synthesis", Volume XVII, A. G. MacDiarmid (Editor), McGraw-Hill Book Company, USA, 1977, pp. 69-70.
- 23 - J. E. Barclay, G. J. Leigh, A. Houlton e J. Silver, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1988, 2865-2870.

# **ADENDA**

## **DECLARAÇÃO**

Esta tese, com o título "**Síntese de Compostos Derivados de Ferro(II) com Potenciais Propriedades em Óptica Não Linear**", não contém errata.

*Antônio Paulo de Lira Teixeira*