

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
UNICAMP

Complexos Derivados de 1,1-Bis
DIFENILFOSFINA Ferroceno

Gerbase, Annelise Angel

as-chave: organometálicos, heterobimetálicos
caracterização espectroscópica,
Mössbauer, eletroquímica,
polibutadieno, polimerização
catálise homogênea, nitrosilas.

17
546.
G 362 G

**COMPLEXOS DERIVADOS DE
1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES
CATALÍTICAS**

Annelise Engel Gerbase

TESE DE DOUTORADO

Orientador: Prof.Dr.Eduardo J.S.Vichi

1994

RESUMO

Uma parte importante da química de organometálicos atual centra-se no estudo de compostos heterobimetálicos com o propósito de avaliar de que modo as possíveis interações entre os metais podem alterar a reatividade dos centros metálicos presentes na molécula.

Os ligantes ferrocenilas tem sido bastante utilizados para obter-se compostos desta natureza. Dentro desta classe de ligantes destaca-se o 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno (dppf). Muitos trabalhos surgiram na literatura nos últimos dez anos descrevendo a síntese, caracterização estrutural, no estado sólido ou em solução, de novos complexos metálicos derivados deste metaloligante, bem como o estudo de suas propriedades catalíticas.

O objetivo deste trabalho foi sintetizar novos compostos derivados do 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno (dppf) e estudá-los no estado sólido ou em solução. Desta forma, foram pela primeira vez sintetizados os compostos dppfFe(NO)_2 (1), $[\text{dppfCo(NO)}_2][\text{SbF}_6]$ (2) e dppfNiCOD (3) e $[\text{dppfNi(MeCN)}_4][\text{BF}_4]_2$ (4) os quais foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, análise elementar de C, H e N, condutividade molar no caso do composto catiônico (2) e difração de Raios-X de monocristal, no caso do composto (1).

A espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe constitui-se uma técnica adequada para a análise deste metaloligante, que contém um átomo de Fe na sua molécula, pois pode fornecer informações estruturais e evidenciar eventuais efeitos interativos que ocorram entre os centros metálicos quando o ligante encontra-se complexado a outros metais. Foram, então, estudados por espectroscopia Mössbauer, à baixa temperatura, os compostos (1), (2), (3), (4) e dppfFe(CO)_3 (5) e os resultados obtidos comparados com os apresentados na literatura para compostos análogos contendo o ligante dppf.

Os complexos derivados do dppf exibem um processo de oxidação centrado no ferroceno além dos processos de oxiredução presentes nos outros centros metálicos da molécula. O estudo das alterações que podem ocorrer neste processo devido à presença de um segundo metal de transição ou dos outros ligantes é importante pois pode fornecer informações sobre como modular o potencial redox centrado no ligante ferrocenila, permitindo assim um controle de sua reatividade. Sendo assim, neste trabalho foi realizado um estudo eletroquímico, por voltametria cíclica, dos compostos (1), (2) e (5).

Compostos de Ni(0) ou Ni(II) são conhecidos catalisadores em reações de oligomerização e polimerização de olefinas e dienos. Compostos ferrodinitrosilas e cobaltodinitrosilas, na presença de redutores, apresentam alta seletividade em reações de ciclodimerização de dienos. Nestes sistemas catalíticos a atividade e seletividade dos

compostos está intimamente relacionada com a natureza dos ligantes unidos ao metal de transição do precursor catalítico. Devido às características dos compostos sintetizados e estudados neste trabalho, decidiu-se verificar a possível influência do ligante dppf, na atividade e seletividade das reações com dienos, escolhendo-se o butadieno como substrato modelo. Estudou-se, então, a atividade catalítica dos compostos (1), (2), (3), (4), (5) e dppfNiCl_2 (6) frente ao butadieno, na ausência e presença do cocatalisador, AlEt_2Cl .

No **capítulo I**, deste trabalho, será apresentada uma revisão bibliográfica sobre: i) estrutura, síntese e caracterização de derivados do dppf e de compostos metaldinitrosilas, ii) espectroscopia Mössbauer e voltametria cíclica aplicadas a compostos desta natureza e iii) polimerização e oligomerização do butadieno.

No **capítulo II** será descrita a parte experimental do trabalho, compreendendo o material, métodos e equipamentos utilizados.

Finalmente, no **capítulo III**, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas sínteses e caracterizações dos compostos, no estudo por espectroscopia Mössbauer, no estudo eletroquímico e nos testes catalíticos com butadieno.

Constam deste trabalho quatro anexos. No **anexo 1** estão compilados os principais ângulos e comprimentos de ligação de compostos derivados do dppf em diferentes modos de coordenação. No **anexo 2** estão tabelados dados de ressonância magnética nuclear de ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para complexos quelatos do dppf. No **anexo 3** são apresentados os parâmetros cristalográficos referentes à estrutura de Raios-X do composto (1) e no **anexo 4** estão tabelados os parâmetros eletroquímicos obtidos em diferentes velocidades de varredura.

ABSTRACT

An important part of the organometallic chemistry has focused on the study of heterobimetallic compounds with the purpose of evaluating how the possible interactions between the two metal atoms can modify the reactivity of the metallic centers in the molecule. In this sense, the two metal centers could act in a cooperative fashion to activate organic substrates.

The ferrocenyl ligand have been utilized to obtain such compounds, in particular, the 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene (dppf). Many papers have been published recently describing the synthesis, solid state and solution characterization of new metal derivatives of this compound as well as their catalytic properties.

The aim of this work was to synthesize new complexes with dppf and to study them in the solid state and solution. In this way, four new compounds derivatives of dppf were synthesized: dppfFe(NO)_2 (1), $[\text{dppfCo(NO)}_2][\text{SbF}_6]$ (2), $\text{dppfNi}(\eta^4\text{-cod})$ (3), $[\text{dppfNi}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4). They were characterized by infrared spectroscopy, ^1H and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ nuclear magnetic resonance, elemental analysis, molar conductivity in the case of compound (2) and X-ray diffraction of single crystal, in the case of compound (1).

The ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy is a suitable technique to analyse this metaloligand that contains an iron atom in its molecule. This technique provides structural information and shows the eventual interactive effects that can occur between the metallic centers, when the ligand complexes other metals. In this work, the compounds (1), (2), (3), (4) and dppfFe(CO)_3 (5) were studied by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, at low temperature, and the data obtained for these species were compared with those of analog complexes.

Complexes that incorporate the dppf ligand are expected to exhibit a ferrocene-centered oxidative process, besides the redox processes due to other metallic centers present in the molecule. The study of the extend to which the former process is perturbed by the presence of either a second transition metal or the ligands attached to the metal is important, since it may provide insight into the ways of systematically "tuning" the redox potential of the ferrocene/ferrocenium couple. With this aim, the electrochemical behavior of the compounds (1), (2) and (5) were studied by cyclic voltammetry.

Ni(0) and Ni(II) are well known catalysts in olefins and dienes oligomerization and polymerization reactions. Iron dinitrosyls and cobalt dinitrosyls, in the presence of reductive compounds, show high selectivity in dienes oligomerization reactions. In these catalytic systems the activity and selectivity are straightly related to the nature of the ligand coordinated to the transition metal. In this work, the catalytic activities of the compounds (1), (2), (3), (4),

(5) and dppfNiCl_2 (6) were essayed with 1,3-butadiene, in the presence of a cocatalyst, AlEt_2Cl .

Chapter I, describes briefly the following topics: i) structure, synthesis and characterization of dppf derivatives and of metalnitrosyls compounds, ii) Mössbauer spectroscopy and cyclic voltammetry applied to dppf derivatives and metalnitrosyls complexes, and iii) 1,3-butadiene oligomerization and polymerization reactions.

Chapter II, describes the experimental part: material, methods and equipment used in this work.

Chapter III, presents and discuss the synthesis and characterization of the compounds, the Mössbauer and electrochemical study and the catalytic performance of the complexes.

This work has four annexes. In Annex 1, the principal angles and bonding lengths are presented for many dppf complexes in different coordination modes. In Annex 2, ^1H and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR data for dppf chelate compounds are tabulated. In Annex 3, the crystallographic parameters related with the X-ray structure of that compound (1) are shown, and finally, in Annex 4, the electrochemical parameters, obtained at different scans velocities, were presented.

ÍNDICE

Lista de Abreviações	xi
Lista de figuras	xv
Lista de Tabelas	xix
CAPÍTULO I: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	01
1 - Compostos Heterobimetálicos	02
1.1 - Compostos derivados do 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno	04
2 - Compostos metálicos nitrosilados	13
2.1 - Compostos dinitrosilados	14
3 - Espectroscopia Mossbauer	22
3.1 - Espectroscopia Mössbauer aplicada a complexos metálicos dinitrosilados	23
3.2 - Espectroscopia Mössbauer aplicada a complexos derivados do dppf	24
4 - Eletroquímica de compostos organometálicos	28
4.1 - Voltametria Cíclica aplicada a compostos metálicos nitrosilados e metálicos carbonilados	32
4.2 - Voltametria Cíclica aplicada a derivados do dppf	33
✓ 5 - Polimerização e Oligomerização do butadieno	36
CAPÍTULO II - MATERIAL E MÉTODOS	45
1 - Reagentes e Solventes	45
2 - Equipamentos	47
3 - Síntese dos compostos	53
3.1 - dppfFe(NO)_2	53

3.2 - dppeFe(NO)_2	55
3.3 - $[\text{dppfCo(NO)}_2][\text{SbF}_6]$	55
3.4 - $[\text{dppeCo(NO)}_2][\text{SbF}_6]$	56
3.5 - $\text{dppfNi}(\eta^4\text{-cod})$	56
3.5.1 - Reação do $\text{dppfNi}(\eta^4\text{-cod})$ com P(OEt)_3	57
3.6 - $[\text{dppfNi(MeCN)}_4][\text{BF}_4]_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$	58
3.7 - dppfNiCl_2	58
3.8 - dppfFe(CO)_3	58
✓ 4 - Testes catalíticos	59
4.1 - Na ausência de cocatalisador	60
4.2 - Na presença de cocatalisador	60
4.3 - Análise do polímero	61
4.4 - Teste em branco	61

CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO 62

1 - Síntese e Caracterização	62
1.1 - dppfFe(NO)_2	67
1.1.1 - Estrutura cristalina de dppfFe(NO)_2	70
1.2 - $[\text{dppfCo(NO)}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$	77
1.3 - $\text{dppfNi}(\eta^4\text{-cod})$	81
1.3.1 - Reação com P(OEt)_3	84
1.4 - $[\text{dppfNi(MeCN)}_4][\text{BF}_4]_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$	87
2- Espectroscopia Mössbauer:	90
2.1 - dppfFe(NO)_2	90
2.2 - $[\text{dppfCo(NO)}_2][\text{SbF}_6]$	91
2.3 - $\text{dppfNi}(\eta^4\text{-cod})$	91
2.4 - $[\text{dppfNi(MeCN)}_4][\text{BF}_4]_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$	91
2.5 - dppfFe(CO)_3	92

3 - Estudo Eletroquímico:	99
3.1 - dppfFe(NO)_2	99
3.2 - $[\text{dppfCo(NO)}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$	104
3.3 - dppfFe(CO)_3	109
✓ 4 - Atividade catalítica em reações com butadieno.	115
4.1 - Testes catalíticos	115
4.2 - Análise do polibutadieno	118
CONCLUSÃO GERAL	128
BIBLIOGRAFIA	130
ANEXOS	141
Anexo 1 - Principais comprimentos de ligação e ângulos de complexos derivados do dppf em diferentes modos de coordenação	142
2 - Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento nos espectros de RMN $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ e RMN ^1H de complexos quelatos do dppf	148
3 - Tabelas dos parâmetros cristalográficos referentes à estrutura de Raios-X do composto dppfFe(NO)_2	151
4 - Tabelas com os parâmetros eletroquímicos obtidos em diferentes velocidades de varredura	158