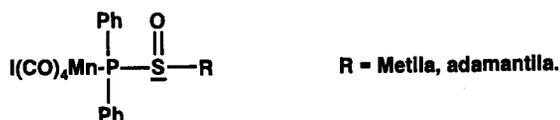


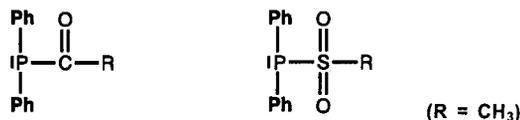
Esquema 2

Os primeiros resultados que sinalizaram a real possibilidade de ocorrência destas reações de estabilização, foram obtidos a partir da reação entre o complexo  $\text{I}(\text{CO})_4\text{MnPPH}_2\text{SiMe}_3^{15}$  (Ph = fenila; Me = metila) e derivados do ácido carboxílico e do ácido sulfônico, respectivamente  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  e  $\text{RS}(\text{O})\text{Cl}$  (R = metila, adamantila), em tolueno, a temperatura ambiente<sup>12</sup>. A primeira reação levou à obtenção de  $\text{I}(\text{CO})_4\text{MnPPH}_2\text{COCF}_3$ , complexo instável ao ar (hidrólise), e solúvel em solventes polares. Da reação com o cloreto de metil(adamantil)sulfinila isolou-se o produto:

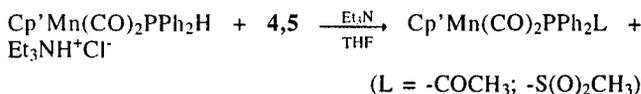


Neste caso, a ocorrência de reações paralelas originou uma mistura de complexos, e os compostos acima somente puderam ser isolados por cromatografia em coluna, e em quantidades insuficientes para um estudo posterior detalhado.

Estes resultados motivaram novas tentativas de viabilizar a estabilização das espécies



na esfera de coordenação do átomo de manganês, mediante a utilização de novos materiais de saída, em substituição aos complexos  $\text{X}(\text{CO})_4\text{MnPPH}_2\text{SiMe}_3^{15}$  (X = Cl, Br, I). A seguir, serão abordadas a síntese e a caracterização por espectroscopia no IV, de  $^1\text{H}$ -RMN e  $^{31}\text{P}$ -RMN, dos novos complexos organometálicos  $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PPh}_2\text{H}$  (**1**),  $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PPh}_2\text{COCH}_3$  (**2**), e  $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PPh}_2\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3$  (**3**) ( $\text{Cp}' = p\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ). O primeiro foi obtido pela substituição fotoquímica de uma carbonila por um ligante difenilfosfano, em  $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_3^{16}$ . Os demais, através da reação de (**1**) com  $\text{CH}_3\text{COCl}$  (**4**) e  $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{Cl}$  (**5**), em presença de trietilamina, segundo:



## 2. EXPERIMENTAL

Todas as reações (incluindo a síntese dos ligantes), e técnicas de tratamento dos produtos reacionais, foram realizadas em atmosfera de argônio. Solventes e reagentes foram previamente submetidos a processos de secagem e desoxigenação. Filtrações e cromatografias foram realizadas sobre sílica-gel, previamente submetida a secagem em alto vácuo, a  $170^\circ\text{C}$ .

$\text{CH}_3\text{COCl}$  foi preparado a partir de ácido acético glacial e tricloreto de fósforo<sup>17</sup>, em ausência de ar e umidade. Para a preparação do cloreto de metanosulfonyla,  $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{Cl}$ , foi empregado o método descrito por Hearst<sup>18</sup>, que consiste na reação do ácido metanosulfônico com cloreto de tionila sob

refluxo, segundo a equação:  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + \text{SOCl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl} + \text{SO}_2 + \text{HCl}$ . O produto é purificado por destilação a vácuo, e o rendimento é de cerca de 75%.  $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_3$  e  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}$  foram sintetizados empregando-se as técnicas descritas na literatura organometálica<sup>16,19,20</sup>.

Medições por infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro BRUKER IFS 28, com comprimento de onda entre 4000 e  $400\text{ cm}^{-1}$ . Os filmes (janela de KBr) foram preparados em atmosfera de argônio, as medições foram realizadas imediatamente após a preparação dos mesmos; alguns minutos antes, e durante as medições, a câmara de irradiação da amostra era mantida sob um fluxo de argônio. Os espectros de  $^1\text{H}$ -RMN foram obtidos em um aparelho BRUKER DPX 200, com frequência para a detecção dos prótons igual a 200 MHz; como referência tomou-se o sinal do TMS, em  $\delta = 0$  ppm. As amostras foram preparadas (em  $\text{CDCl}_3$  anidro) e fechadas em atmosfera de argônio, no interior de tubos de Schlenk. Espectros de  $^{31}\text{P}$ -RMN foram obtidos no equipamento BRUKER DPX 400, com frequência de detecção de  $^{31}\text{P}$  igual a 400 MHz. Como referência utilizou-se o sinal do  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a 85% (padrão externo), em  $\delta = 0$  ppm. As amostras foram preparadas em tolueno absoluto, em tubos de 10 mm de diâmetro, igualmente em atmosfera inerte.

### 2.1. ( $\eta^5$ -Metil-ciclopentadienil)-dicarbonil-difenilfosfano-Manganês(I) (**1**)

Em um balão de 250 ml com funil de adição, torneira para conexão de Ar e sistema para medição do gás despreendido, diluiu-se 2,45 g (11,2 mmol) de  $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_3$  em 100 ml de THF. A solução, inicialmente amarela, é irradiada com UV (usou-se uma lâmpada de iluminação mista de 160 W) durante 4h30min, sob agitação e à temperatura de  $50^\circ\text{C}$ . Durante este período a solução adquire coloração vermelha, ocorrendo liberação de cerca de 68,5% do CO calculado. A medição aproximada do volume gasoso pode ser feita conectando-se ao ventíl de sobre-pressão uma pipeta volumétrica imersa em água, e medindo-se o volume de água deslocado. Imediatamente após cessada a evolução de gás adiciona-se lentamente 2,2 g (11,8 mmol) de difenilfosfina, agitando-se por mais 1/2h, tempo suficiente para nova mudança de cor da mistura, para amarelo. O solvente é extraído cuidadosamente a vácuo, e o produto é purificado por destilação fracionada em alto vácuo.  $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PPh}_2\text{H}$  é separado a  $90^\circ\text{C}$ , à pressão de  $1 \times 10^{-3}$  mbar. Rendimento: 62% em relação a  $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_3$ . Propriedades: líquido oleoso amarelo, de odor característico, instável ao ar;  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{MnPO}_2$  (377,284).

### 2.2. ( $\eta^5$ -Metil-ciclopentadienil)-dicarbonil-acetildifenilfosfano-Manganês(I) (**2**)

Em um balão evacuado de 100 ml com torneira para Ar e funil de adição, diluiu-se 2,07 g (5,5 mmol) de **1** em 50 ml de THF. Sob agitação, adiciona-se lentamente, durante 20 min, 0,63 g (6,22 mmol) de trietilamina. A seguir goteja-se, em um tempo não inferior a 20 min, 0,6 g (7,6 mmol) de cloreto de acetila diluído em THF, notando-se a flocculação de uma grande quantidade de cloreto de trietilamônio na reação exotérmica, ao mesmo tempo em que ocorre alteração da cor alaranjada da mistura para amarelo claro. A seguir, filtra-se para separar o precipitado branco, e extrai-se o solvente e parte do excesso dos reagentes em alto-vácuo. A purificação do complexo é realizada por cromatografia em coluna sobre sílica-gel em tolueno, a  $-15^\circ\text{C}$ , utilizando-se uma coluna termostatazível de 2 cm de largura por 20 cm de comprimento. O produto separa-se em uma única zona eluída com tolueno, de forte coloração laranja.

Propriedades: Líquido oleoso amarelo-esverdeado, de odor característico, bastante instável ao ar;  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{MnPO}_3$  (419,321).

### 2.3. ( $\eta^5$ -Metil-ciclopentadienil)-dicarbonil- metanosulfonildifenilfosfano-Manganês(I) (**3**)

A síntese de **3** é realizada segundo o procedimento anterior, com 1,72 g (4,57 mmol) de **1**, 0,54 g (5,33 mmol) de trietilamina, e 0,57 g (5 mmol) de cloreto de metanosulfonila, notando-se igualmente a formação de precipitado branco, com mudança de cor do meio reacional de amarelo para laranja. Evita-se a adição de grande excesso de reagentes, devido à impossibilidade de separação cromatográfica da mistura (o produto decompõe-se na coluna). Após a filtração da mistura extrai-se o solvente a vácuo. O isolamento de **3**, do pequeno excesso de trietilamina e metanosulfonila, é realizado cuidadosamente em alto-vácuo, evitando-se manter o vácuo prolongadamente.

Propriedades: Líquido oleoso vermelho, de odor característico, decompõe-se instantaneamente ao ar;  $C_{21}H_{21}MnPO_4S$  (455,369).

### 3. AVALIAÇÃO DOS DADOS ESPECTROSCÓPICOS DE **1**, **2** E **3**

O espectro de infravermelho do complexo  $Cp^*Mn(CO)_2PPh_2H$  (**1**, filme) apresenta duas bandas intensas que correspondem aos estiramentos das carbonilas, em 2017,9 e 1912,9  $cm^{-1}$ . As absorções do grupo P-H, menos intensas, ocorrem em 2285,3 (v) e 888,6  $cm^{-1}$  ( $\delta$ ). Absorções de intensidades médias, correspondentes aos estiramentos e deformações dos grupos metila, ocorrem em 2975,5 ( $\nu_{as}$ ), 2903,4 ( $\nu_s$ ), 1461,3 ( $\delta_{as}$ ), 1362,9 ( $\delta_s$ ), e 928,2 ( $\delta_{as}$ ). Bandas de intensidades variáveis, correspondentes às deformações (C-H; C=C) dos anéis fenila, ocorrem entre 1572,5 e 695,5  $cm^{-1}$ ; entre 3100 e 3050  $cm^{-1}$  ocorrem as bandas associadas aos estiramentos C-H, simétricos e assimétricos, dos anéis aromáticos<sup>21</sup>. As vibrações Cp-H ocorrem em 3090,3 (v, m), 1032,5 ( $\delta$ , m), e 830,6  $cm^{-1}$  ( $\delta$ , m); os estiramentos e deformações C=C do anel ciclopentadienila situam-se em 1480,3 (v, s), 1067,6 (v, s), 669,5 ( $\delta_{as}$ , m), e 639,3  $cm^{-1}$  ( $\delta_s$ , s). Em 1067,6  $cm^{-1}$  ocorre a absorção correspondente ao estiramento P-Ph (s). Em virtude da relativamente baixa frequência<sup>22</sup> em que ocorre o estiramento Mn-P (entre 300 e 200  $cm^{-1}$ ), o mesmo não é detectável na região espectral analisada (4000 – 400  $cm^{-1}$ ). O espectro de IV do eduto  $Cp^*Mn(CO)_3$  (filme) apresenta duas bandas intensas para os estiramentos carbonila, em 2025 e 1910  $cm^{-1}$ , conforme esperado para uma molécula com simetria local  $C_{3v}$  para o grupo  $-M(CO)_3$ , e nenhuma banda na região de absorção do grupo P-H.

O espectro de  $^1H$ -RMN de **1** complementa de forma bastante conclusiva o espectro de infravermelho anteriormente discutido. O intenso sinal dos prótons metila do anel ciclopentadienila aparece em 1,95 ppm. Podem também ser observados no espectro, os seguintes acoplamentos com o núcleo de fósforo-31, já observados em fosfônio-complexos de ferro(II)<sup>15</sup>: do hidrogênio (próton) ligado ao átomo de fósforo, e dos 4 prótons do anel ciclopentadienila. O duplete do próton P-H situa-se em 6,02 e 4,72 ppm, e apresenta uma constante de acoplamento  $J_{PH}$  igual a 260,2 Hz. A ressonância dos prótons ciclopentadienila desdobra-se igualmente em duplete, entre 4,59 e 4,55 ppm ( $^3J_{PMnCH} = 8,9$  Hz). O valor da constante de acoplamento do próton ligado ao átomo de fósforo em  $Cp^*Mn(CO)_2PPh_2H$  ( $J_{PH} = 260,2$  Hz), está de acordo com aqueles descritos na literatura<sup>15,23</sup> para o acoplamento hidrogênio-fósforo em compostos de fósforo com número de coordenação 4. Um modelo de sinais situado entre 7,5 e 7,2 ppm corresponde às ressonâncias dos prótons dos grupos fenila, as quais coincidem parcialmente com o sinal do solvente ( $CDCl_3$ ), em  $\delta = 7,27$ . No espectro de  $^1H$ -RMN do ligante  $PPh_2H$ , o duplete do próton P-H ocorre em 5,77 e 4,68 ppm, com uma constante de acoplamento  $J_{PH}$  igual a 218,3 Hz.

No espectro de  $^{31}P$ -RMN de **1**, o duplete do átomo de fósforo ocorre em 73,68 e 71,63 ppm. O valor da constante de acoplamento  $J_{PH}$  é de 331,7 Hz, cerca de 1,3 vezes maior do que o valor de  $J_{PH}$  obtido no espectro de  $^1H$ -NMR discutido anteriormente. Devido à reciprocidade do acoplamento  $^{31}P$ -hidrogênio, valores de constantes de acoplamento  $J_{PH}$  obtidos em medições por espectroscopia de  $^{31}P$ - e  $^1H$ -RMN não devem, em princípio, ser diferentes. Dados da literatura de  $^{31}P$ -RMN situam valores de  $J_{PH}$ , para compostos de fósforo tetracoordenado, entre 250 e 730  $Hz^{23}$ , e em 254 e 330  $Hz^{15}$ . Sabe-se, porém, que compostos complexos apresentam casos especiais<sup>23,24,25</sup>, tanto com respeito ao deslocamento químico ( $\delta$ ) dos sinais, como com relação aos valores de constantes de acoplamento  $^{31}P$ -hidrogênio. Para o ligante  $PPh_2H$ , o sinal do átomo de  $^{31}P$  (duplete), no espectro de  $^{31}P$ -RMN, ocorre em -39,28 e -40,60 ppm; a constante  $J_{PH}$  mede 214,7 Hz.

Análises por IV do complexo  $Cp^*Mn(CO)_2PPh_2COCH_3$  (**2**, filme) mostram que a estrutura básica da molécula de **1** permanece inalterada, com exceção das absorções do grupo P-H, em 2285,3 (v) e 888,6  $cm^{-1}$  ( $\delta$ ), não mais observadas no espectro de **2**. Importantes para a definição estrutural são: a banda de alta intensidade situada em 1670,7  $cm^{-1}$  (inexistente no espectro de **1**), e que corresponde ao estiramento da carbonila do grupo acetila, e a modificação das bandas correspondentes aos estiramentos e às deformações do grupo metila.

No espectro de  $^1H$ -RMN de **2** verifica-se a ocorrência de dois sinais distintos na região de ressonância do grupo metila: um singlete em 1,94 ppm, correspondente à absorção dos prótons  $CH_3$ -Cp, e um duplete em 2,23 e 2,20 ppm, do grupo metila do ligante  $-PPh_2COCH_3$  ( $^3J_{PCC} = 6,0$  Hz). Uma comparação com dados do ligante no estado livre é dificultada em razão da inexistência desta espécie, e apenas possível com relação à conhecida trifluoroacetilfosfana<sup>26</sup>, cuja constante de acoplamento,  $^3J_{PCCF}$ , é igual a 16 Hz. O sinal dos prótons  $CH_3$ - $C_5H_4$  ocorre em 4,59 e 4,54 ppm, desdobrado por acoplamento com o núcleo de fósforo. Como esperado, não há ocorrência das ressonâncias do próton P-H. O multiplete dos prótons fenila ocorre entre 7,69 e 7,17 ppm, coincidindo parcialmente com o singlete do solvente não deuterado, em 7,27 ppm.

O espectro de  $^{31}P\{^{13}C\}$ -RMN de **2** mostra um sinal intenso em 17,69 ppm, e que corresponde à ressonância do átomo de fósforo do ligante  $-PPh_2COCH_3$ . Em virtude da amplitude da escala de  $^{31}P$ -RMN, um sinal referente ao acoplamento  $^3J_{PCC}$ , da ordem de 6 Hz, não deve apresentar desdobramento. Conforme já foi mencionado anteriormente, valores comparativos são muito raros. No espectro de  $^{31}P\{^1H\}$ -RMN do complexo  $IMn(CO)_4PPh_2COCF_3$ , sintetizado por Lorenz<sup>12</sup> et al., a ressonância do átomo de fósforo do ligante  $-PPh_2COCF_3$  também não apresenta desdobramento, indicativo do acoplamento  $^3J_{PCCF}$ , e ocorre com deslocamento em 60,2 ppm. Embora não se possa estabelecer relações lineares simples, com respeito à influência de grupos eletronegativos sobre o deslocamento químico em compostos de fósforo<sup>25</sup>, o valor de  $\delta$  obtido por Lorenz parece corroborar nosso resultado, quando se considera a substituição do átomo de flúor por hidrogênio, no ligante  $-PPh_2COCF_3$ , deve aumentar a blindagem paramagnética no átomo de fósforo, causando um deslocamento do sinal para campo magnético mais alto (17,69 ppm), para o átomo de fósforo de  $Cp^*Mn(CO)_2PPh_2COCH_3$ .

O espectro de infravermelho de **3**,  $Cp^*Mn(CO)_2PPh_2S(O)_2CH_3$ , apresenta as mesmas bandas correspondentes à estrutura básica do material de saída  $Cp^*Mn(CO)_2PPh_2H$ , com exceção das bandas correspondentes às vibrações P-H, em 2285,3 (v) e 888,6  $cm^{-1}$  ( $\delta$ ). Nota-se também modificação nas bandas correspondentes aos estiramentos e deformações  $CH_3$ , também observadas no espectro de **2**. Além das alterações citadas, o espectro de **3** apresenta também duas bandas de diferentes

intensidades, em 1312,8 (m) e 1116,7  $\text{cm}^{-1}$  (w), e que correspondem, respectivamente, aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo  $\text{SO}_2$  (sulfonila).

O espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de **3** mostra o singlete dos prótons metila do anel  $\text{CH}_3\text{-Cp}$ , em 1,96 ppm. O sinal dos prótons  $\text{CH}_3$  do ligante  $\text{PPh}_2\text{S(O)}_2\text{CH}_3$  aparece em 2,35 ppm, e as integrais das áreas dos dois singletos mostram uma relação 1:1 entre os dois grupos de prótons. A ressonância dos prótons  $\text{CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4$  aparece em 4,63 e 4,56 ppm, desdobrada por acoplamento com o núcleo de fósforo ( $^3J_{\text{PMoCH}} = 10,4$  Hz). Um modelo de sinais com deslocamento entre 7,50 e 7,18 ppm corresponde à ressonância dos anéis fenila, coincidindo com o singlete do solvente, em 7,27 ppm. O sinal atribuído à ressonância do grupo metila do ligante  $\text{-PPh}_2\text{S(O)}_2\text{CH}_3$  de **3** ( $\delta = 2,35$  ppm), não apresenta desdobramento indicativo do acoplamento  $^3J_{\text{PSCH}}$ . No espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do *sulfinilfosfano-complexo*  $\text{IMn(CO)}_4\text{PPh}_2\text{S(O)CH}_3$ , Effinger e Lorenz<sup>12</sup> também não detectaram evidências de acoplamento  $^3J_{\text{PSCH}}$ ; observaram a ocorrência de apenas um singlete, em 2,7 ppm, para o grupo metila do ligante  $\text{PPh}_2\text{S(O)CH}_3$ .

No espectro de  $^{31}\text{P}$ -RMN de **3** a ressonância do átomo de fósforo ocorre com deslocamento em 32,33 ppm. Este resultado está de acordo com valores de  $\delta$  para compostos sulfurados de fósforo com número de coordenação 4, relacionados na literatura<sup>12,23</sup>.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em virtude das características físicas dos complexos sintetizados, todos líquidos de consistência oleosa, não é possível a sua caracterização estrutural por difratometria de raios-X. Os resultados das análises elementares (C, H, P), deixam de ser apresentados, em razão da acentuada discordância entre os valores medidos e aqueles calculados, resultante, provavelmente, da inadequação dos complexos aos métodos analíticos, em consequência da sua particular instabilidade. Os dados espectroscópicos discutidos anteriormente permitem, no entanto, concluir que as estruturas de **1**, **2** e **3** derivam-se provavelmente da estrutura do eduto  $\text{Cp}'\text{Mn(CO)}_3$ ; a substituição de uma carbonila pelo ligante difenilfosfano leva à formação de **1**, cuja estrutura encontra-se representada na figura 1:

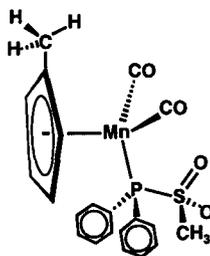


Figura 1. Estrutura provável de  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnPPh}_2\text{H}$  (**1**)

Por reação de **1** com  $\text{CH}_3\text{COCl}$  em presença de trietilamina, ocorrem simultaneamente cisão do próton no ligante difenilfosfano, e abstração do íon cloreto em  $\text{CH}_3\text{COCl}$ , mediante formação do sal  $\text{Et}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$  e do complexo **2**, este, por ataque eletrofílico do íon  $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$  ao íon ligante  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]^-$ . Idêntico mecanismo de substituição eletrofílica pode ser formulado para a reação de **1** com  $\text{CH}_3\text{S(O)}_2\text{Cl}$ /trietilamina, para a formação de **3**.

Espectros de infravermelho (KBr) do precipitado branco (secado em alto-vácuo), formado em grande quantidade durante as reações de **1** com  $\text{CH}_3\text{COCl}$ /trietilamina, e com  $\text{CH}_3\text{S(O)}_2\text{Cl}$ /trietilamina, foram comparados com o espectro de um padrão de cloreto de trietilamônio: verificou-se que os espectros destes sólidos são absolutamente idênticos. Além dos estiramentos e deformações dos grupos metila e metileno, podem ser observadas as intensas bandas características das

vibrações  $\text{R}_3\text{NH}^+$  dos sais de amônio alifáticos, estas na região entre 2760 e 2250  $\text{cm}^{-1}$ .

A figura 2 apresenta as prováveis estruturas dos complexos **2** e **3**.

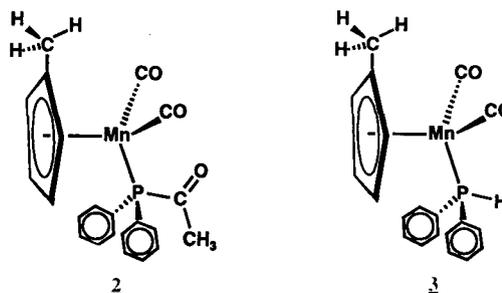
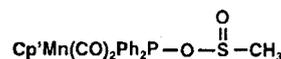


Figura 2. Estruturas propostas para  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnPPh}_2\text{COCH}_2$  (**2**) e  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnPPh}_2\text{S(O)}_2\text{CH}_3$  (**3**)

Com relação à estrutura de **3**, deve-se também considerar a possibilidade de haver se formado o sulfinilfosfinito complexo abaixo,



análogo ao tipo II do esquema 1. No entanto, devido à instabilidade do agregado atômico  $\text{R}_2\text{P-O-S(O)-R}'$  (sulfinilfosfinitas), o mesmo ainda não foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho. Desta forma, inexistem dados sobre bandas de absorção do grupo  $\text{P-O-S(O)R}$ , e, embora de menor significado diagnóstico, são muito raras as informações sobre as absorções do grupo  $\text{O-S(O)}$ . Para o grupamento  $\text{O-S(O)R}$ , os dados disponíveis na literatura são específicos para compostos representativos. É possível, no entanto, relacionar as absorções dos grupos  $\text{S-O}$  e  $\text{O-S(O)R}$ , descritas na literatura<sup>21,22,27</sup>, com algumas bandas situadas na região entre 1300 e 900  $\text{cm}^{-1}$ , no espectro de infravermelho de **3**. Todavia, esta ordenação não é conclusiva, devido à ampla faixa de abrangência das absorções citadas na literatura.

Finalmente, deve-se acrescentar que os complexos acima obtidos representam os primeiros representantes da sua classe, na qual as espécies acetilfosfana e metanosulfinilfosfana puderam ser estabilizadas como ligantes na esfera de coordenação de um átomo metálico. Reações análogas realizadas em nosso grupo, a partir do complexo  $\text{Br(CO)}_4\text{MnPPh}_2\text{H}$ , por nós sintetizado, levaram igualmente à formação de compostos que se acredita serem estruturalmente equivalentes a **2** e **3**. Tais reações, no entanto, não se processam com a mesma velocidade, e os produtos formados são extremamente instáveis, comprovando que também a estabilidade da ligação  $\text{P-R}$  ( $\text{R} = \text{Acetila, sulfonila}$ ) depende da estrutura molecular do complexo de saída utilizado. Reações com  $\text{Cp}'\text{Mn(CO)}_2\text{PPh}_2\text{H}$  ocorrem mais rapidamente, e os produtos apresentam estabilidade relativamente maior, do que aquelas com  $\text{Br(CO)}_4\text{MnPPh}_2\text{H}$ . Acreditamos que este fato está relacionado com o favorecimento estereoquímico do complexo **1** às citadas reações de substituição, possivelmente como consequência do sinergismo eletrônico da ligação  $\pi\text{-Cp}'\text{-Mn}$ .

#### AGRADECIMENTOS

DAAD, FAPERGS, e Universidade Ludwig-Maximilians (Munique), pelo suporte financeiro.

#### REFERÊNCIAS

- Pearson, A. J.; in "Organoirón Compounds in Stoichiometric Organic Synthesis", *Comprehensive Organometallic Chemistry* **1980**, 8, 939.

2. Emerson, G. F.; Watts, L.; Pettit, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 132.
3. Ehrlich, K.; Emerson, G. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2464.
4. Sheppard, W. A.; Dickmann, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 19893.
5. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry* John Wiley & Sons, 1988.
6. Kunzek, H.; Braun, M.; Nesener, E.; Rühlmann, K.; *J. Organomet. Chem.* **1973**, *49*, 149.
7. Segal, Y.; Casida, E.; *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 139.
8. Sinn, E.; Naumann, E.; *Z. Chem.* **1986**, *6*, 338.
9. Arbusov, B. A.; *Pure Appl. Chem.* **1964**, *9*, 307; *Z. Chem.* **1974**, *14*, 41.
10. Bhattacharya, A. K.; Thyagarajan, G.; *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 415.
11. Zeiher, C.; Mohyla, J.; Lorenz, I.-P.; Hiller, W.; *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 159.
12. Effinger, G.; Lorenz, I.-P.; *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1990**, *47*, 335.
13. Lorenz, I.-P.; Thekumparampil, J. K.; Zeiher, C.; *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *79b*, 197.
14. Thekumparampil, J. K.; *Dr. rer. nat.-Thesis* Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1980.
15. Effinger, G.; Hiller, W.; Lorenz, I.-P.; *Z. Naturforsch.* **1987**, *42b*, 1315.
16. Fischer, E. O.; Jira, R.; *Z. Naturforsch.* **1954**, *B9*, 618.
17. Bossert, R. G.; Brode, W. R.; *Laboratory Text and Notebook for Organic Chemistry*, 223-225, 1968.
18. Hearst, P. J.; Noller, C. R.; *Organic Syntheses* Vol. 4, John Wiley & Sons, 1967.
19. Brunner, H.; Herrmann, W. A.; *Anorganisch-Chemisches Praktikum für Fortgeschrittene - Metalorganische Chemie* Universität Regensburg, 1979.
20. Appel, R.; Geisler, K.; *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, 61.
21. Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E.; *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* 3<sup>rd</sup> edição, Academic Press, Inc., San Diego, CA, 1990.
22. Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4<sup>th</sup> Edição, John Wiley & Sons, New York, 1986.
23. Grupo de trabalho Prof. Dr. I.-P. Lorenz, *<sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie*, Institut für Anorganische Chemie, Universität München, 1994.
24. Gorenstein, G. (Editor); *Phosphorus-31 NMR - Principles and Applications*, Academic Press, Inc., San Diego, CA, 1984.
25. Letcher, J. H.; Van Wazer, J. R., *Topics Phos. Chem.* **1967**, *5*, 75.
26. Lindner, E.; Ebert, H.-D.; Lesiecki, H.; Vordermeier, G.; *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 276; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 269.
27. Thomas, L. C.; *Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds*, Heyden, London, 1974.