

REAÇÕES DE $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnPPH}_2\text{H}$ COM CH_3COCl E $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{Cl}$ EM THF/TRIETILAMINA: EVIDÊNCIAS DA PRIMEIRA ESTABILIZAÇÃO POR COMPLEXAÇÃO DE UM FÓSFORO-HOMÓLOGO DAS SULFONAMIDAS
Gelson Manzoni de Oliveira* e **Milton Seiffert**

 Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Maria - UFSM - Campus - Camobi - 97105-900 - Santa Maria - RS
Ingo-Peter Lorenz

Institut für Anorganische Chemie - Ludwig-Maximilians - Universität München - Meiserstr. 1, D-80333 - München - Germany

Recebido em 2/6/97; aceito em 22/4/98

REACTIONS OF $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnPPH}_2\text{H}$ WITH CH_3COCl AND $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{Cl}$ IN THF/TRIETHYLAMINE: EVIDENCES OF THE FIRST COMPLEX STABILISATION OF A PHOSPHORUS-HOMOLOGOUS OF THE SULFONAMIDES. $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_3$ ($\text{Cp}' = \text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CH}_3$) reacts with $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}$ in THF to give $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnPPH}_2\text{H}$ ($\text{Ph} = \text{Phenyl}$) (1), by substitution of one CO ligand. The reaction of 1 with CH_3COCl and $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{Cl}$ in the presence of triethylamine occurs under electrophilic substitution on the diphenylphosphane ligand to yield the acetyl- and sulfonylphosphane complexes of manganese(I) $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnPPH}_2\text{COCH}_3$ (2) and $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnPPH}_2\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3$ (3). The complex stabilisation of these molecules, which are hitherto unknown in the free state, is only accomplished by blocking the free electron pair on phosphorus by coordination. The new complexes 1, 2 and 3 were analysed by IR, $^1\text{H-NMR}$ and $^{31}\text{P-MNR}$ spectroscopy and their similar structures are discussed.

Keywords: complex stabilisation of acyl- and sulfonylphosphanes; sulfonylphosphane complexes; substitution reactions on phosphane ligands.

1. INTRODUÇÃO

Espécies orgânicas instáveis ou reativas podem ser estabilizadas mediante a formação de complexos organometálicos, procedimento de larga aplicação na síntese inorgânica mais recente. Exemplos clássicos representam os π -complexos de $\text{Fe}(\text{CO})_3$ com ciclobutadieno, trimetilenometano, ciclopentadienona, e outras espécies semelhantes^{1,2,3}. Tais moléculas apresentam em comum o fato de que, devido à facilidade com que sofrem transformações internas (internal rearrangement) no estado livre, não podem ser isoladas em condições normais^{4,5}. Além do fato de atuarem como ligantes formando complexos organometálicos, e com isto serem estabilizadas, estas espécies, em geral, conservam no complexo a sua individualidade - por exemplo, ciclobutadieno, no complexo $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_4)$. Isto torna possível, também, o estudo das suas propriedades¹.

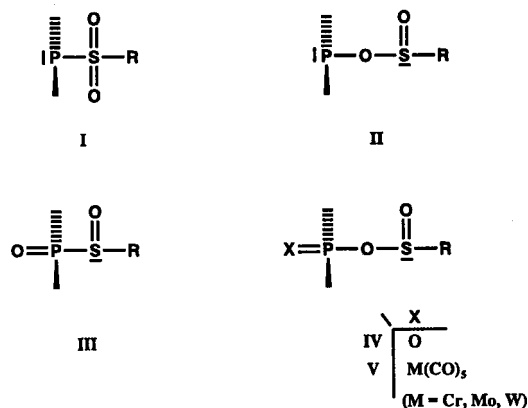
Pertencem a esta classe de moléculas, além de algumas fosfanos ligadas a grupamentos acila (*acilfosfanos*), as *sulfinil-* e as *sulfonyl-fosfanos*.

Ao contrário das suas homólogas - as sulfinamidas e sulfonamidas - estas moléculas até o momento são desconhecidas. Inúmeras tentativas de síntese resultaram infrutíferas^{6,7,8}, possivelmente devido a reações redox intra-moleculares, do tipo Arbusov-Michaelis^{9,10}. Resultados obtidos por Lorenz et al.^{11,12}, indicam que tais espécies podem atuar como ligantes em complexos organometálicos, o que permite a sua estabilização.

A síntese de compostos de fósforo e fosforila análogos às sulfonamidas, do tipo $\text{R}(\text{O})_2\text{SPR}'_2$ e $\text{R}(\text{O})_2\text{SP}(\text{O})\text{R}'_2$, foi tentada¹³ pela reação de cloretos de fosfinila $\text{R}'_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ ($\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$), com sulfinatos de prata RSO_2Ag ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$). Foram detectados espectroscopicamente, no produto de reação, sulfinilfosfinatos do tipo $\text{RS}(\text{O})\text{OP}(\text{O})\text{R}'_2$, isômeros do desejado óxido de sulfonylfosfano $\text{R}(\text{O})_2\text{SP}(\text{O})\text{R}'_2$, porém apenas os anidridos dos ácidos fosfínico e sulfínico, respectivamente $[\text{R}'_2\text{P}(\text{O})]_2\text{O}$ e $[\text{RS}(\text{O})]_2\text{O}$, puderam ser isolados.

Com base nestes resultados, foram feitas tentativas¹¹ de fixar sulfinilfosfinatos, extremamente instáveis (tipo V, Esquema 1),

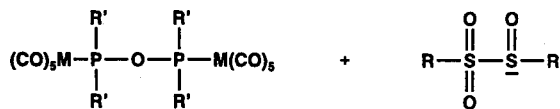
na esfera de coordenação protetora de um átomo metálico complexado, a partir da reação de $(\text{CO})_5\text{M}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), com o cloreto de organilsulfonyl RSO_2Cl ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), em trietilamina. Esperava-se, com isto, além de se poder investigar a estabilidade e reatividade da espécie, chegar-se a isômeros (tipo II) da sulfonylfosfano (tipo I), estabilizados por complexação.



Esquema 1

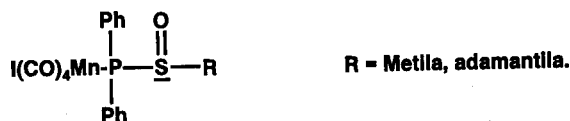
Experimentalmente, no entanto, verificou-se que o sulfinilfosfinito-complexo forma-se apenas como produto intermediário, decompondo-se em um difosfoxano-complexo e sulfinilsulfona (Esquema 2).

Mesmo não tendo atingido o objetivo proposto, a reação possibilitou a síntese de difosfoxano-complexos em apenas uma etapa, processo até então desconhecido. Compostos análogos de fósforo pentavalente, na forma dos igualmente instáveis óxidos de sulfinilfosfanos e sulfinilfosfinatos (tipos III e IV, respectivamente, Esquema 1), já foram detectados pelo mesmo grupo de trabalho^{13,14}.



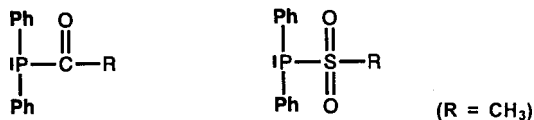
Esquema 2

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 sulfínico, respectivamente $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ e $\text{RS}(\text{O})\text{Cl}$ (R = metila, adamantila), em tolueno, a temperatura ambiente¹². 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)sulfonila isolou-se o produto:

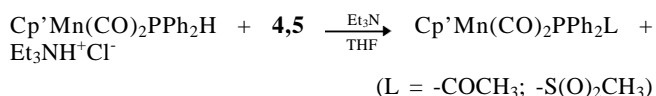


Neste caso, a ocorrência de reações paralelas originou uma mistura de complexos, e os compostos acima somente puderam ser isolados por cromatografia em coluna, e em quantidades insuficientes para um estudo posterior detalhado.

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 ¹H-RMN e ³¹P-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**) (Cp' = p-C₅H₄CH₃). 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 CH_3COCl (**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°C.

CH_3COCl foi preparado a partir de ácido acético glacial e tricloreto de fósforo¹⁷, em ausência de ar e umidade. Para a preparação do cloreto de metanosulfonila, $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{Cl}$, foi empregado o método descrito por Hearst¹⁸, 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^{16,19,20}.

Medições por infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro BRUKER IFS 28, com comprimento de onda entre 4000 e 400 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 ¹H-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 CDCl_3 anidro) e fechadas em atmosfera de argônio, no interior de tubos de Schlenk. Espectros de ³¹P-RMN foram obtidos no equipamento BRUKER DPX 400, com frequência de detecção de ³¹P igual a 400 MHz. Como referência utilizou-se o sinal do H_3PO_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. (η^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, dilui-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°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°C, à pressão de 1×10^{-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. (η^5 -Metil-ciclopentadienil)-dicarbonil-acetildifenilfosfano-Manganês(I) (**2**)

Em um balão evacuado de 100 ml com torneira para Ar e funil de adição, dilui-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°C, utilizando-se uma coluna termostaticável 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. (η^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 (ν) e 888,6 cm^{-1} (δ). Absorções de intensidades médias, correspondentes aos estiramentos e deformações dos grupos metila, ocorrem em 2975,5 (ν_{as}), 2903,4 (ν_s), 1461,3 (δ_{as}), 1362,9 (δ_s), e 928,2 (δ_{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 aromáticos²¹. As vibrações Cp-H ocorrem em 3090,3 (ν , m), 1032,5 (δ , m), e 830,6 cm^{-1} (δ , m); os estiramentos e deformações C=C do anel ciclopentadienila situam-se em 1480,3 (ν , s), 1067,6 (ν , s), 669,5 (δ_{as} , m), e 639,3 cm^{-1} (δ_s , s). Em 1067,6 cm^{-1} ocorre a absorção correspondente ao estiramento P-Ph (s). Em virtude da relativamente baixa frequência²² 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)¹⁵: 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^{15,23} 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 -fósforo/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 Hz²³, e em 254 e 330 Hz¹⁵. Sabe-se, porém, que compostos complexos apresentam casos especiais^{23,24,25}, tanto com respeito ao deslocamento químico (δ) dos sinais, como com relação aos valores de constantes de acoplamento ^{31}P -fósforo/hidrogênio. Para o ligante PPh_2H , o sinal do átomo de ^{31}P -fósforo (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 (ν) e 888,6 cm^{-1} (δ), 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 trifluoroacetilfosfana²⁶, 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 mutiplete 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 Lorenz¹² 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 fósforo²⁵, o valor de δ obtido por Lorenz parece corroborar nosso resultado, quando se considera que 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 (ν) e 888,6 cm^{-1} (δ). 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 cm^{-1} (w), e que correspondem, respectivamente, aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo 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 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 ($^3J_{\text{PMnCH}} = 10,4$ 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 Lorenz¹² 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 δ para compostos sulfurados de fósforo com número de coordenação 4, relacionados na literatura^{12,23}.

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:

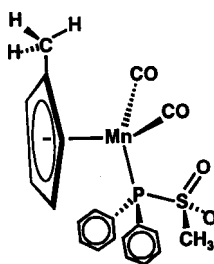


Figura 1. Estrutura provável de $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnPPh}_2\text{H}$ (**1**)

Por reação de **1** com CH_3COCl em presença de trietilamina, ocorrem simultaneamente cisão do próton no ligante difenilfosfano, e abstração do íon cloreto em CH_3COCl , 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 CH_3COCl /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 R_3NH^+ dos sais de amônio alifáticos, estas na região entre 2760 e 2250 cm^{-1} .

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

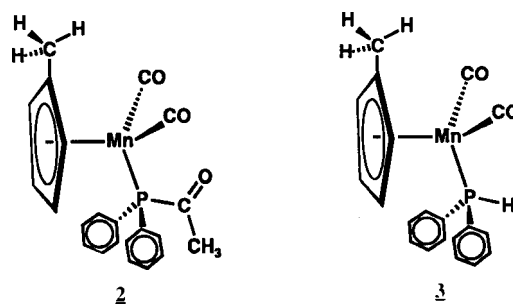
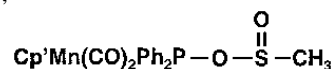


Figura 2. Estruturas propostas para $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnPPh}_2\text{COCH}_2$ (**2**) e $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnPPh}_2\text{S(O)}_2\text{CH}_3$ (**3**)

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 P-O-S(O)R , e, embora de menor significado diagnóstico, são muito raras as informações sobre as absorções do grupo O-S(O)R . Para o grupamento O-S(O)R , os dados disponíveis na literatura são específicos para compostos representativos. É possível, no entanto, relacionar as absorções dos grupos S-O e O-S(O)R , descritas na literatura^{21,22,27}, com algumas bandas situadas na região entre 1300 e 900 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 acetilfosfano e metanosulfonylfosfano 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 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* 3ª edição, Academic Press, Inc., San Diego, CA, 1990.
22. Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4ª Edição, John Wiley & Sons, New York, 1986.
23. Grupo de trabalho Prof. Dr. I.-P. Lorenz, *³¹P-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.