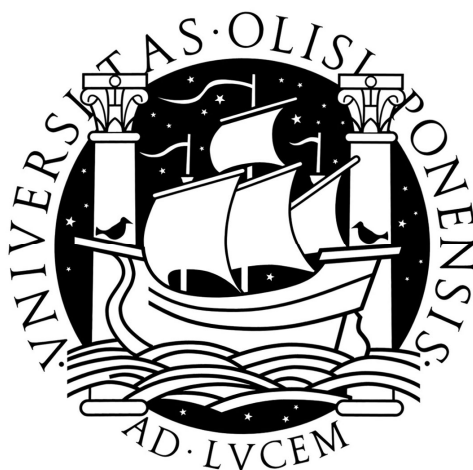


UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA

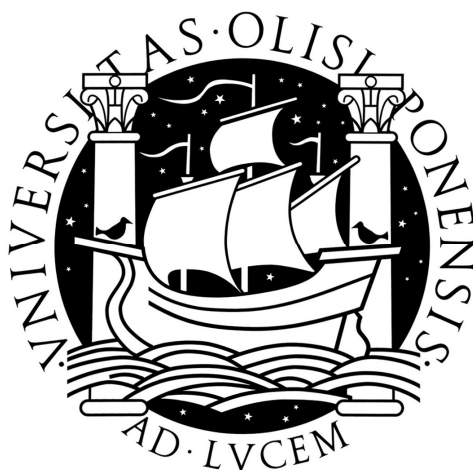


## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Mo(II)**

**Maria João Marcos Botelho Pires da Silva**

Mestrado em Química para o ensino

UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Mo(II)**

**Maria João Marcos Botelho Pires da Silva**

Mestrado em Química para o ensino

Dissertação orientada pela Prof. Doutora Maria José Calhorda

2009

*Ao meu marido e filhos,*

## **AGRADECIMENTOS**

À Professora Doutora Maria José Calhorda do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, o meu agradecimento pela orientação científica ao longo destes anos.

Ao Professor Vitor Félix da Universidade de Aveiro pela resolução das estruturas cristalinas por difração de raios-X, bem como pela descrição de algumas delas. Ao Professor Michael Drew da Universidade de Reading, UK, pela disponibilidade do difractorómetro.

Ao Professor Carlos Romão do Instituto de Tecnologia Química e Biológica da Universidade Nova de Lisboa e à sua equipa por toda a colaboração e ajuda prestada durante a minha estadia naquele Instituto.

À Conceição Almeida do Instituto de Tecnologia Química e Biológica da Universidade Nova de Lisboa pela realização das análises elementares.

Ao Nuno Conceição pela disponibilidade e apoio prestado nos primeiros tempos no laboratório.

Ao Paulo Costa e à Clara Cabrita muito obrigada pelos bons momentos passados no ITQB e na FCUL durante a realização deste trabalho.

À Susana Quintal e à Márcia Mora pela disponibilidade e ajuda durante a realização do trabalho experimental. O meu obrigada pela amizade que ficou daqueles tempos que passamos juntas.

Ao meu marido pelo seu constante incentivo e paciência nos momentos menos bons, sem os quais não teria conseguido chegar até esta etapa.

Ao Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa e ao Instituto de Tecnologia Química e Biológica da Universidade Nova de Lisboa por todas as facilidades concedidas.

LISBOA, 2009

## RESUMO

O objectivo deste trabalho é a síntese de complexos organometálicos de Mo(II) partindo do precursor  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2\text{X}]$  e substituindo dois ligandos NCMe por ligandos binucleares L-L contendo átomos doadores de azoto, derivados de  $\text{RNCH=CHNR}$ , onde os grupos R são volumosos. O ligando X, que é um halogénio, pode ser substituído por um ligando neutro e dar origem a complexos catiónicos.

Foi sintetizada uma família de complexos de Mo(II) contendo ligandos diazabutadienos com variados substituintes, que foram isolados e caracterizados por técnicas espectroscópicas (infra-vermelhos, UV-visível e RMN) e análise elementar. Sempre que possível, os complexos foram estruturalmente caracterizados por difracção de raios-X de cristal único.

A caracterização estrutural permitiu identificar dois isómeros para estes complexos, no estado sólido, o equatorial, onde os dois átomos de azoto do ligando diazabutadieno ficam no mesmo plano dos ligandos carbonilo e o axial onde apenas um dos átomos de azoto fica no mesmo plano dos ligandos carbonilo e o outro fica em posição *trans* relativamente ao ligando alilo. Os complexos com os ligandos mais volumosos apresentam sempre o isómero axial.

## ABSTRACT

This work is the synthesis of organometallic complexes of Mo(II) starting from the precursor  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2\text{X}]$  and substituting two NCMe ligands for binuclear ligands containing atoms L-L nitrogen donors derived from  $\text{RNCH} = \text{CHNR}$ , where the R groups are bulky. The ligand X, which is a halogen, can be replaced by neutral ligands and give rise to cationic complexes.

Was synthesized a family of complexes of Mo(II) containing diazabutadiene ligands with varying substituents, which were isolated and characterized by spectroscopic techniques (infrared, UV-visible and NMR) and elemental analysis. Where possible, the complexes were structurally characterized by X-ray single crystal.

Structural characterization identified two isomers for these complexes in the solid state, the equatorial, where the two nitrogen atoms of diazabutadiene ligand are on the same plane of axial carbonyl ligand and where only one of the nitrogen atoms is the same plane of carbonyl and the other is in *trans* position in relation to the allyl ligand. The complexes with more bulky ligands still show the axial isomer.

# ÍNDICE

|  |    |
|--|----|
| ABREVIATURAS   | 3  |
| CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO  | 4  |
| 1.1. QUÍMICA ORGANOMETÁLICA  | 5  |
| 1.2. COMPLEXOS $\eta^3$ -ALILO HALOCARBONILO DE MOLIBDÉNIO(II)   | 6  |
| 1.2.1. SÍNTESE DE COMPOSTOS $\eta^3$ -ALILO HALOCARBONILO DE MOLIBDÉNIO  | 6  |
| 1.2.2. REACÇÕES DOS COMPLEXOS DO TIPO $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{X}(\text{NCMe})_2]$ | 7  |
| 1.3. LIGANDOS 1,4-DIAZA-1,3-BUTADIENOS ( $\alpha$ -DIIMINAS)   | 9  |
| 1.4. APLICAÇÕES DOS COMPLEXOS  | 12 |
| 1.4.1. CATÁLISE  | 12 |
| 1.4.2. AGENTES ACTIVOS NO TRATAMENTO DO CANCRO   | 15 |
| CAPÍTULO 2 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS   | 20 |
| 2.1. SÍNTESE DOS LIGANDOS  | 21 |
| 2.2. SÍNTESE DOS COMPLEXOS   | 22 |
| 2.3. ANÁLISE ELEMENTAR   | 24 |
| 2.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL  | 24 |
| 2.5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO   | 33 |
| 2.6. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR $^1\text{H}$ E $^{13}\text{C}$                                  | 36 |
| 2.7. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DE CRISTAL ÚNICO  | 43 |
| 2.8. CONCLUSÕES  | 56 |
| CAPÍTULO 3 PARTE EXPERIMENTAL  | 58 |
| 3.1. INSTRUMENTAÇÃO  | 59 |
| 3.2. SÍNTESES  | 59 |

|   |    |
|---|----|
| 3.2.1. Síntese do 1,4-( <i>ter</i> -butil)diazabutadieno ( <i>t</i> -Bu-DAB)  | 60 |
| 3.2.2 Síntese do 1,4-(isopropil)diazabutadieno ( <i>i</i> -Pr-DAB)  | 60 |
| 3.2.3 Síntese do 1,4-(ciclo-hexil)diazabutadieno ( <i>c</i> -Hex-DAB)   | 61 |
| 3.2.4 Síntese do 1,4-( <i>p</i> -metoxi)fenildiazabutadieno ( <i>p</i> An-DAB)  | 62 |
| 3.2.5 Síntese do 1,4-(4-cloro)fenildiazabutadieno (( <i>p</i> -Cl)ph-DAB))  | 62 |
| 3.2.6 Síntese do 1,4-( <i>p</i> -metoxi)fenil-2,3-naftalenodiazabutadieno ( <i>p</i> An-BIAN)   | 63 |
| 3.2.7 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]$  | 64 |
| 3.2.8 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\textit{t}\text{-Bu-DAB})]$   | 64 |
| 3.2.9 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\textit{i}\text{-Pr-DAB})]$   | 65 |
| 3.2.10 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\textit{c}\text{-Hex-DAB})]$   | 65 |
| 3.2.11 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\textit{p}\text{An-DAB})]$   | 66 |
| 3.2.12 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(4\text{-ClPh-DAB})]$ 1   | 67 |
| 3.2.13 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{2,6\text{-}(\textit{i}\text{-Pr})_2\text{-Ph-DAB}\}]$ 12                | 67 |
| 3.2.14 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\textit{meso}\text{-DAB})]$  | 68 |
| 3.1.15 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{\text{Ph-DAB}(\text{Me},\text{Me})\}]$                                  | 69 |
| 3.2.16 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\{\text{Ph-DAB}(\text{Me},\text{Me})\}(\text{MeCN})][\text{PF}_6]$                 | 69 |
| 3.2.17 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{\textit{p}\text{-Tol-DAB}(\text{Me},\text{Me})\}]$                      | 70 |
| 3.2.18 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{2,6\text{-Me}_2\text{-Ph-DAB}(\text{Me},\text{Me})\}]$                  | 71 |
| 3.2.19 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\{2,6\text{-Me}_2\text{-Ph-DAB}(\text{Me},\text{Me})\}(\text{MeCN})][\text{PF}_6]$ | 72 |
| 3.2.20 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\textit{p}\text{An-BIAN})]$  | 72 |
| 3.2.21 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\textit{p}\text{-Cl-BIAN})]$   | 73 |
| BIBLIOGRAFIA  | 75 |
| APÊNDICE  | 79 |

## ABREVIATURAS

Apresenta-se aqui uma lista das abreviaturas mais frequentemente usadas neste manuscrito. As abreviaturas usadas esporadicamente não se encontram na lista.

BIAN bis(*N*-arilimino)acenaftaleno

*c*-Hex ciclo-hexilo

DAB diazabutadieno

dmf *N, N*-dimetilformamida

*i*-Pr isopropilo

IV infravermelho

L ligando

Me metilo

meso mesitilo

*p*-An anisilo

Ph fenilo

RMN ressonância magnética nuclear

*t*-Bu terbutilo

TBHP hidroperóxido de terbutilo

UV ultravioleta

Vis visível

$\delta$  desvio químico em RMN; vibração de deformação em IV

$\nu$  vibração de alongação

## **INTRODUÇÃO**

## **1.1. QUÍMICA ORGANOMETÁLICA**

A química organometálica é uma das áreas mais importantes e interessantes da química inorgânica moderna. O fascínio desta área resulta não só da enorme variedade estrutural e de formas de ligação destes compostos, como também no potencial de aplicação dos mesmos, que vai desde a síntese de medicamentos, perfumes, herbicidas, insecticidas e aditivos alimentares até à sua utilização em processos catalíticos a nível industrial, tais como a hidrogenação, hidroformilação, isomerização, oligomerização e polimerização de olefinas e acetilenos.

A síntese dos primeiros compostos organometálicos terá ocorrido em meados do século XIX, com a descoberta do sal de Zeise em 1827, a síntese de alquilos de zinco por Frankland em 1848 e no virar do século, em 1900, foi atribuído a Victor Grignard o prémio Nobel pela síntese de halogenetos de organomagnésio.<sup>1</sup> No entanto a determinação das estruturas destes e de outros compostos organometálicos era difícil, se não mesmo impossível, unicamente através de meios químicos, razão pela qual determinados avanços tiveram de esperar pelo desenvolvimento de técnicas que o permitissem. Foi só em meados dos anos 50 do século passado, com o aparecimento da técnica de difração de raio-X que foi possível a obtenção de informações quanto às estruturas de amostras no estado sólido, e das técnicas de espectroscopia de infravermelho e de ressonância magnética nuclear para amostras de compostos em solução.<sup>2</sup>

Os complexos organometálicos têm sido amplamente utilizados como precursores para a preparação de sólidos moleculares. A sua versatilidade sobre os precursores orgânicos mais tradicionais encontra-se no facto, entre outros, de poderem apresentar uma vasta gama de números de oxidação, que levam a diferentes preferências estruturais e número de electrões de valência, e ainda na possibilidade de provocarem alterações nos ligandos, de forma a favorecerem interacções intermoleculares, que vão desde interacções electrostáticas, passando pelas ligações de hidrogénio, até às fracas forças de van der Waals.<sup>3</sup>

## 1.2. COMPLEXOS $\eta^3$ -ALILO HALOCARBONILO DE MOLIBDÉNIO(II)

Em 1956 Piper e Wilkinson reportaram o estudo dos complexos ciclopentadienilo halocarbonilo de molibdénio  $[\text{MoX}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  (X= Cl, Br, I). Desde então a química organometálica dos complexos halocarbonilos de molibdénio tem sido extensivamente estudada.

Os complexos do tipo  $[\text{MoX}(\text{CO})_2\text{L}_2(\eta^3\text{-alilo})]$  (X= Cl, Br) são material de partida para a síntese de muitos complexos  $\eta^3$ -alilo halocarbonilo de molibdénio(II), em particular os do tipo  $[\text{MoX}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2(\eta^3\text{-alilo})]$  onde os ligandos lábeis acetonitrilo são facilmente substituídos por outros ligandos.

### 1.2.1. SÍNTESE DE COMPOSTOS $\eta^3$ -ALILO HALOCARBONILO DE MOLIBDÉNIO

Encontram-se descritas na literatura duas vias para a síntese de complexos  $\eta^3$ -alilo halocarbonilo de molibdénio(II), sendo uma delas a partir da reacção de aniões do tipo  $[\text{MoX}(\text{CO})_3\text{L}_2]^-$  (X= ligando aniónico; L= dois ligandos neutros monodentados ou um ligando neutro bidentado) com halogenetos de alilo e haloalcenos.

Em 1965, Murdoch<sup>4</sup> descreveu a síntese de uma série de complexos com halogénios em ponte do tipo  $[\text{Net}_4][\text{Mo}_2(\mu\text{-X})_3(\text{CO})_4(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$  preparados pela reacção entre o  $[\text{Net}_4][\text{MoX}(\text{CO})_5]$  e o  $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$ . Posteriormente Murdoch e Henzi<sup>5</sup> descreveram a reacção de quebra da ponte, com ligandos doadores de azoto, como a piridina e a bipyridina, originando complexos mononucleares.

Em 1978, Brisdon *et al*<sup>6</sup> descreveram a reacção do *fac*- $[\text{MoX}(\text{CO})_3(\text{L}^{\wedge}\text{L})]^-$  (X= Cl, Br;  $\text{L}^{\wedge}\text{L}$ = phen, bipy) com vários halogenetos de alilo, originando o complexo neutro  $[\text{MoX}(\text{CO})_2(\text{L}^{\wedge}\text{L})(\eta^3\text{-alilo})]$ . Foi também preparada uma série de complexos do tipo  $[\text{MoX}(\text{CO})_2\text{L}_2(\eta^3\text{-alilo})]$  {X= Cl, Br, I, NCS,  $\text{MeCO}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{PhSO}_2$ , *p*- $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ ;  $\text{L}_2$ = bipy, di(2-piridil)amina}, por quatro vias diferentes, incluindo a reacção dos aniões  $[\text{MoX}(\text{CO})_3\text{L}_2]^-$  com halogenetos de alilo. O mesmo autor descreveu também a reacção de complexos  $[\text{MoX}(\text{CO})_2\text{L}_2(\eta^3\text{-alilo})]$  com ligandos quelatos aniónicos<sup>7</sup>. Mais tarde, em 1986, Brisdon *et al*<sup>8</sup> reportam a reacção do

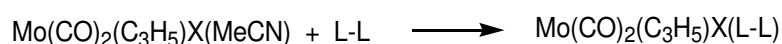
[PPh<sub>4</sub>][MoX(CO)<sub>3</sub>(bipy)] com diversos halogenetos de alilo, originando complexos neutros do tipo [MoX(CO)<sub>2</sub>(bipy)( $\eta^3$ -alilo)].

A outra via de síntese descrita para este tipo de complexos é através da reacção de complexos de carbonilo mistos de molibdénio(0), com halogenetos de alilo.

Em 1968, Hayter<sup>9</sup> descreve a oxidação do *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(NCMe)<sub>3</sub>] com halogenetos de alilo, que origina os complexos pseudo-octaédricos de molibdénio(II) do tipo [Mo(CO)<sub>2</sub>( $\eta^3$ -alilo)(MeCN)<sub>2</sub>X] (X=Cl, Br; alilo= C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, 2MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Cl). Nesse mesmo ano, tom Dieck e Friedel<sup>10</sup> descrevem uma extensa série de complexos do tipo [MoX(CO)<sub>2</sub>( $\eta^3$ -alilo)(MeCN)<sub>2</sub>]. Em 1986 Baker<sup>11</sup> descreve a reacção do *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(NCMe)<sub>3</sub>] com o CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> que origina o [MoCl(CO)<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>{ $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>(2-CH<sub>2</sub>Cl)}]. Já em 1991, foram descritas, por Shiu *et al*<sup>12</sup> e por Sarkar *et al*<sup>13</sup>, reacções do complexo de molibdénio(0) [Mo(CO)<sub>4</sub>(N<sup>^</sup>N)], {(N<sup>^</sup>N)=bis(3,5-dimetilpirazolil)metano}, com halogenetos de alilo, para dar uma série de complexos  $\eta^3$ -alilo.

### 1.2.2. REACÇÕES DOS COMPLEXOS DO TIPO [Mo(CO)<sub>2</sub>( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)X(NCMe)<sub>2</sub>]

Os compostos do tipo Mo(CO)<sub>2</sub>( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)X(NCMe)<sub>2</sub>, onde X é um halogénio, têm demonstrado ser bons precursores na síntese de complexos de molibdénio com derivados alílicos



dado os ligandos acetonitrilo serem muito lábeis e por isso ser fácil a sua substituição por ligandos de azoto, fósforo, arsénio ou carbociclos.<sup>14</sup>

#### A. Ligandos doadores de carbono

Em 1974, King e Saran descreveram a reacção do [MoCl(CO)<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)] com dois equivalentes de CNR (R= Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu, neopentilo, Cy) para dar os complexos [MoCl(CO)<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)], onde os dois ligandos nitrilo foram substituídos. A

reacção do  $[\text{MoCl}(\text{CO})_2(\text{CNt-Bu})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$  com um ou dois equivalentes de CNt-Bu origina  $[\text{MoCl}(\text{CO})(\text{CNt-Bu})_3(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$  e  $[\{\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\text{CNt-Bu})_4\}_2]$ , respectivamente.<sup>15</sup> Deaton e Walton<sup>16</sup> mostraram que o complexo  $[\text{MoCl}(\text{CO})_2(\text{CNR})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$  (R= Me, t-Bu, Cy) reage com dois equivalentes de L para dar o complexo de molibdénio(0)  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CNR})_2\text{L}_2]$  (R= Me, t-Bu, Cy; L= PEt<sub>3</sub>, PMePh<sub>2</sub>, PEtPh<sub>2</sub>).

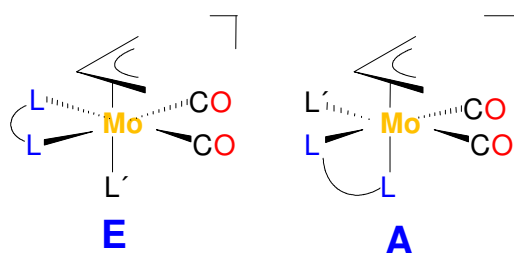
## B. Ligandos doadores de fósforo e arsénio

Brisdon<sup>17</sup> também descreveu a reacção do  $[\text{MoX}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$  com L<sup>∧</sup>L (L<sup>∧</sup>L = dpmm, dppe) para dar  $[\text{MoX}(\text{CO})_2(\text{L}^\wedge\text{L})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$  (X= Cl, Br). Brisdon e Paddick<sup>18</sup> descreveram a síntese do  $[\text{MoX}(\text{CO})_2\{\text{Ph}_2\text{As}(\text{CH}_2)_2\text{AsPh}_2\}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$  (X= Cl, Br, I) e dos dímeros  $[\{\text{MoX}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2\{\mu\text{-Ph}_2\text{As}(\text{CH}_2)_2\text{AsPh}_2\}]$  através de um método análogo.

## C. Ligandos doadores de azoto

Em 1976, Hiesh e West<sup>19</sup> descreveram a reacção do  $[\text{MoX}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})]$  com R<sup>∧</sup>N=CHCH=NR<sup>∧</sup> para dar o produto  $[\text{MoX}(\text{CO})_2\text{L}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})]$  (X= Cl, Br, I, NCS; R= Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu, Cyh, Ph, *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), onde os ligandos acetronitrilos foram substituídos. O tratamento do  $[\text{MoCl}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})]$  (R= H, Me) em água desarejada com ligandos doadores de azoto bi e tridentados origina  $[\text{MoCl}(\text{CO})_2(\text{N}^\wedge\text{N})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})]$  (N<sup>∧</sup>N= bipy, 2,2'-bipiridina), ou o complexo catiónico  $[\text{MoCl}(\text{CO})_2(\text{N}^\wedge\text{N}^\wedge\text{N})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})]^+$  {N<sup>∧</sup>N<sup>∧</sup>N= dien, bis(2-piridilmetil)amina}, respectivamente.<sup>20</sup>

Mais recentemente, em 2001, J. R. Ascenso *et al.*, descrevem a síntese de complexos catiónicos do tipo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{L-L})\text{L}^\wedge\text{L}^\wedge]\text{PF}_6$  (L-L= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, L<sup>∧</sup>= NCCH<sub>3</sub>; bipy, NCCH<sub>3</sub>; py, (NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; (NCCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, dppe, NCCH<sub>3</sub>) e os análogos neutros  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{L-L})\text{X}]$  (L-L= phen, bipy; X= Br). Foi também efectuado o estudo do processo dinâmico em solução, através de RMN, da interconversão dos dois tipos de isómeros, equatorial (E) e axial (A), que estes complexos pseudo-octaédricos apresentam, mostrados na figura abaixo, que varia consoante o tipo de ligando quelato.<sup>14</sup>



Esquema 1.1

Em 2003, P.M.F.J. Costa *et al.* reportam a síntese de uma série de complexos mono- e binucleares contendo o fragmento  $\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2$ , com ligandos bipiridilo (2,2'-bpy, 4,4'-Me<sub>2</sub>-2,2'-bipy) como quelatos e mono- (4-CNpy, 4-Mepy, NCMe, Br) ou ligandos bidentados de azoto (4,4'-bipy, biperileno, pirazina) como ligando terminal ou em ponte, assim como o estudo das suas estruturas e a fluxionalidade em solução.<sup>3</sup>

A estereoquímica, a fluxionalidade e a reactividade dos complexos que contém o fragmento  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-alilo})$  depende da natureza dos ligandos que completam a esfera de coordenação.<sup>21</sup>

### 1.3. LIGANDOS 1,4-DIAZA-1,3-BUTADIENO ( $\alpha$ -DIIMINAS)

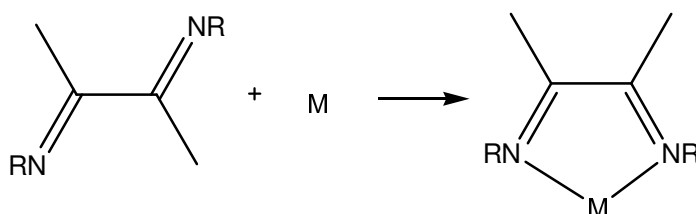
Nos últimos anos os compostos organometálicos com ligandos diazabutadienos têm sido extensivamente estudados. Têm sido descobertas várias formas de ligação destes ligandos, no entanto o modo mais observado é a formação de um anel de quelação entre os átomos de azoto da diimina e o átomo do metal. Esta estrutura da diimina conjugada origina compostos muito estáveis, especialmente quando o estado de oxidação do metal é baixo, onde a retrodoação para estes ligandos pode ocorrer.<sup>22</sup>

As moléculas que contêm o esqueleto 1,4-diaza-1,3-butadieno apresentam um modo de coordenação versátil, pelo que usualmente os seus complexos metálicos apresentam propriedades interessantes. Os ligandos 2,2'-bipiridina e fenantrolina, têm sido os mais estudados, devido à sua extensa utilização em complexos organometálicos. Relativamente aos compostos mais simples desta classe, os 1,4-disubstituídos 1,4-diazo-1,3-butadieno, cuja fórmula se pode representar por  $\text{RN}=\text{CR}'\text{-CR}''=\text{NR}$ , ou de uma forma mais abreviada R-DAB(R', R''), sendo quando  $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$  R-DAB, o fascínio reside na flexibilidade do esqueleto  $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$ . Estes compostos apresentam

propriedades doadoras e aceitadoras de electrões pouco comuns, quando comparados com a 2,2'-bipiridina e com a fenantrolina, podendo mesmo apresentar diversas formas de coordenação, e a ligação com o centro metálico não ser apenas estabelecida através do par de electrões não partilhado, mas também através da ligação  $\pi\text{C}=\text{N}$ .<sup>23</sup>

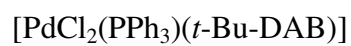
Os primeiros complexos metálicos com ligandos R-DAB reportam a 1953<sup>23</sup>, quando Krumholtz descreveu a síntese de alguns complexos de ferro  $[\text{Fe}(\text{Me-DAB})_3]\text{I}_2$ . A invulgar estabilidade, assim como a cor que estes complexos apresentam, foram explicados pela presença da ligação  $\pi$  entre o metal e o átomo de azoto. Desde então, um grande número de complexos com ligandos R-DAB tem vindo a ser sintetizado e o tipo de ligação que apresentam estudado através de métodos espectroscópico e teóricos.

Através de estudos de espectros de RMN, momentos dipolares e espectros de IV, foi possível concluir que as moléculas livres dos compostos R-DAB apresentam uma conformação *E-s-trans-E*, conformação esta em que os dois átomos de azoto se encontram em posição *trans*, um relativamente ao outro. No entanto quando este tipo de moléculas se encontram coordenadas com centros metálicos formam um anel de cinco membros plano, muito estável, assumindo assim o esqueleto  $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$  uma conformação *E-s-cis-E* de acordo com o seguinte esquema:

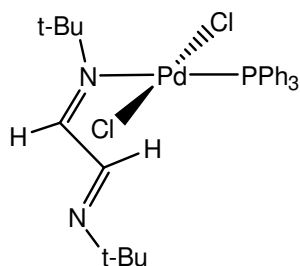
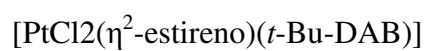


Esquema 1.2

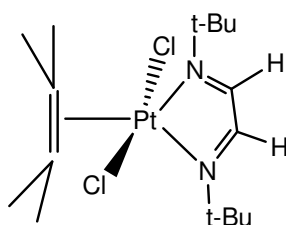
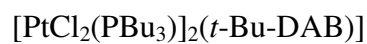
Se os grupos R ligados ao átomo de azoto forem muito volumosos, os átomos de azoto ficam bloqueados pela interacção com o protão da conformação *E-s-cis-E*. Esta influência da natureza esteroquímica dos grupos substituintes R na estabilidade da conformação do esqueleto  $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$  é um dos factores que explica os diversos tipos de interacção com o metal encontrados. Um outro factor que influencia é a própria natureza do centro metálico e dos restantes ligandos do complexo. Os vários tipos de coordenação encontrados para este tipo de ligandos encontram-se abaixo mencionados, mostrando a sua versatilidade de coordenação:

$\sigma$ -N 2e

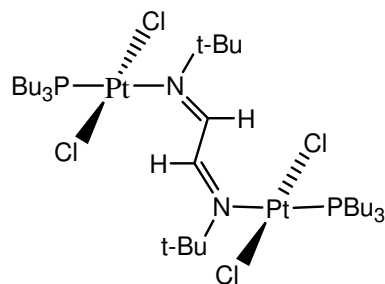
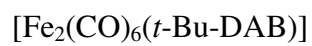
(23)

 $\sigma, \sigma$ -N,N 4e

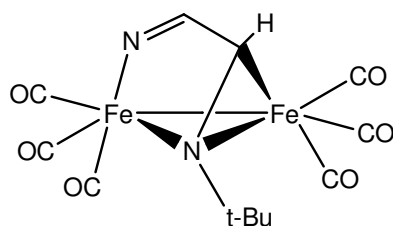
(23)

 $\sigma$ -N,  $\sigma$ -N' 2e,2e

(23)

 $\sigma$ -N,  $\mu^2$ -N,  $\eta^2$ -CN' 6e

(23)



$\sigma\text{-N}$ ,  $\sigma\text{-N}'$ ,  $\eta^2\text{-CN}$ ,  $\eta^2\text{-CN}'$  8e

$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu^2\text{-acetileno}) \sigma, \sigma - \eta^2, \eta^2 (\text{i-Pr-DAB})]$

(23)

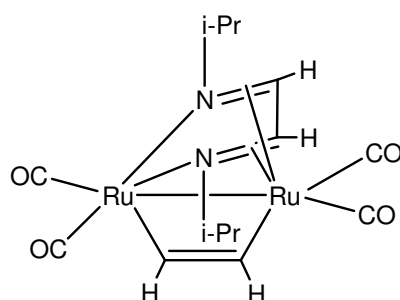


Fig. 1.1 – Diversas formas de coordenação dos ligandos R-DAB em complexos metálicos.

Os ligandos R-DAB permitem ao centro metálico ajustar a sua densidade electrónica alterando a forma de ligação ao sistema  $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$ , dada a possibilidade de doação de 2, 4, 6 ou 8 electrões.<sup>23</sup>

São também interessantes as propriedades doadoras-aceitadoras relativas das várias moléculas orgânicas que contêm o esqueleto  $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$ . O valor encontrado para as energias das orbitais LUMO, através de cálculos DFT indica que a capacidade aceitador  $\pi$  aumenta na seguinte ordem: 2,2'-bipiridina (BIPY) < 2- piridinacetaldeído – N-metilimina (PYCA) < R-DAB<sup>24</sup>

## 1.4. APLICAÇÕES DOS COMPLEXOS

Alguns dos compostos sintetizados foram testados na área da catálise como precursores catalíticos na epoxidação de olefinas e na área da medicina como agentes activos no tratamento do cancro em mamíferos. Estas aplicações dos compostos em estudo não foram realizadas no âmbito do trabalho desta dissertação.

### 1.4.1. CATÁLISE

No campo da catálise são de grande interesse científico materiais com estruturas, composição e funcionalidades controladas. Um grupo importante de materiais versáteis são os complexos organometálicos, dado que as suas propriedades podem ser alteradas pela substituição do metal (configuração electrónica, estado de oxidação, número de

coordenação e geometria) e dos ligandos (forma de ligação e propriedades electrónicas e estereoquímicas). Desde há muitos anos que os complexos organometálicos têm sido utilizados como catalisadores homogéneos na produção industrial de químicos e continuam a ter um futuro muito promissor.<sup>25</sup>

Compostos do tipo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})\text{X}(\text{CO})_2(\text{N-N})]$ , onde N-N = 2,2'-bipiridina ou 1,10-fenantrolina, que apresentam alguma tolerância ao ar e à água,<sup>26,27</sup> foram utilizados como precursores catalíticos na aziridinação de iminas,<sup>28</sup> oxidação da trifenilfosfina com oxigénio molecular,<sup>29</sup> ou como catalisadores em alquilações alílicas.<sup>30-32</sup> Estudos recentes revelaram que o complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})\text{X}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  age como iniciador na metátese da abertura do anel na polimerização do norborneno e na polimerização de acetilenos terminais<sup>33</sup> e na catálise da oligomerização do  $\text{Ph}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{Ph}$  ( $n = 1,2$ ).<sup>34</sup>

A epoxidação de olefinas com complexos de molibdénio é particularmente relevante em reacções de catálise, dado que as catálises com molibdénio são bases de importantes processos industriais, como por exemplo o ARCO-Halcon, para a epoxidação utilizando hidroperóxidos de alquilo como oxidantes.<sup>35,36</sup> Recentemente foi descoberto que os complexos halocarbonilo de Mo(II) do tipo  $\text{MoCpCl}(\text{CO})_3$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-ciclopentadienilo}$ ) reagem rapidamente com o hidroperóxido de terbutilo (TBHP) em decano para dar o correspondente complexo dioxomolibdénio(VI)  $\text{CpMoO}_2\text{Cl}$ ,<sup>37</sup> que por sua vez é activo e catalisador selectivo para a epoxidação de olefinas, utilizando hidroperóxidos de alquilo como oxidantes.<sup>38-40</sup>

Os ligandos 1,4-diaza-1,3-butadienos são ligandos de suporte favorável para os complexos da família  $[\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}]$  ( $\text{L} =$  base de Lewis), aumentando a actividade catalítica e actividade para a epoxidação de olefinas com o TBHP.<sup>41-44</sup>

Complexos do tipo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})\text{X}(\text{CO})_2(\text{N-N})]$  ( $\text{N-N} = 1,4\text{-diazabutadienos}$ ;  $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ ), um deles o  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})\text{Br}(\text{CO})_2\{1,4\text{-(4-cloro)fenil-2,3-naftalenodiazabutadieno}\}]$  sintetizado no âmbito do presente trabalho, e os seus precursores  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})\text{X}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ ), foram testados como precursores para a epoxidação catalítica de olefinas usando o cis-ciclooteno como substrato e o hidroperóxido de terbutilo, em decano, como doador de oxigénio, sem cosolvente, a  $55^\circ\text{C}$ .<sup>45</sup> Practicamente nenhuma olefina reage sem catalizador, levando a adição dos complexos de molibdénio a um processo catalítico com uma eficiência de conversão de 99% ao fim de seis horas, em ambos os casos, sendo ao fim de 24h o único produto da reacção o 1,2-epoxiciclooctano.

Na tabela 1.1 encontram-se os valores publicados para as frequências de *turnover* (TOF) e percentagem de conversão do substrato para o complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})\text{Br}(\text{CO})_2\{1,4\text{-}(4\text{-cloro})\text{fenil-2,3-naftalenodiazabutadieno}\}]$  (**A**) e o seu precursor  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})\text{Br}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  (**B**). Os valores obtidos  $307 \text{ mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  para o complexo **A** e  $222 \text{ mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  para o complexo **B**, são comparáveis aos valores de alguns dos complexos mais activos do tipo  $[\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{DAB})]$ , já reportados, usados como precursores catalíticos em condições de reacção similares<sup>41-43</sup>. Na tabela 1.1 são também apresentados os valores obtidos para o complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})\text{Cl}(\text{CO})_2\{1,4\text{-}(4\text{-cloro})\text{fenil-2,3-naftalenodiazabutadieno}\}]$  (**C**) e do seu precursor  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  (**D**), que também foram testados como precursores para a epoxidação catalítica de olefinas, apesar de não terem sido sintetizados no âmbito do trabalho da presente dissertação.

Tabela 1.1 – Epoxidação de olefinas usando o TBHP como doador de oxigénio na presença dos complexos **A - D**

| complexo | substrato   | TOF <sup>a</sup><br>( $\text{mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) | conv <sup>b</sup><br>(%) | conv <sup>c</sup> (%)<br>run 1/run 2 |
|----------|-------------|--|--------------------------|--------------------------------------|
| <b>A</b> | cicloocteno | 307  | 99/100                   | 91/78                                |
| <b>B</b> | cicloocteno | 222  | 99/100                   | 88/91                                |
| <b>C</b> | cicloocteno | 426  | 99/100                   | 93/84                                |
| <b>D</b> | cicloocteno | 472  | 99/100                   | 93/81                                |

<sup>a</sup> Frequência de *turnover* calculada a 10 min, a 55°C. <sup>b</sup> Conversão do cicloocteno após 6/24 h de reacção no primeiro ciclo, a 55°C. <sup>c</sup> Conversão do cicloocteno no 1º/2º ciclo, a 45°C.

O perfil cinético dos complexos apresenta um aumento inicial abrupto na conversão do cicloocteno, não tendo sido observados períodos de indução, após a qual a reacção diminui consideravelmente com o decorrer do tempo. Este é o comportamento típico encontrado para a epoxidação do cicloocteno com complexos do tipo  $\text{MoCp-Cl}(\text{CO})_3$  e  $\text{MoCpClO}_2$ , assim como para os vários complexos dioxomolibdénio (VI) pertencentes à família  $[\text{MoX}_2\text{O}_2\text{L}]$ , em condições similares de reacção.

A reutilizabilidade dos catalisadores foi testada a 45°C, através da iniciação de um segundo ciclo de reacções após 24 h, sem separação do catalisador e com uma recarga de quantidades equimolares de cicloocteno e TBHP. O desempenho catalítico foi bastante eficiente no segundo ciclo, com as percentagens de conversão ao fim de 24 h

aproximadamente iguais no caso do complexo **B** e no complexo **A** ligeiramente inferiores.

Os complexos  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  (**D**) e  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})\text{Cl}(\text{CO})_2\{1,4\text{-}(4\text{-cloro})\text{fenil-2,3-naftalenodiazabutadieno}\}]$  (**C**) apresentaram velocidades de reacção iniciais superiores as seus congéneres com bromo.

As características estereoquímicas e electrónicas dos ligandos X e N-N podem ser responsáveis pelas distintas reactividades.

#### 1.4.2. AGENTES ACTIVOS NO TRATAMENTO DO CANCRO

O cancro e as doenças cardiovasculares constituem a principal causa de morte nos países desenvolvidos. Apesar do cancro ser referido como uma única patologia é constituído por mais de 100 doenças diferentes, todas elas caracterizadas por um crescimento descontrolado de células anormais. A investigação básica e aplicada tem evoluído no sentido de se encontrarem novas formas de prevenção, diagnóstico e tratamento. Em princípio o cancro pode ser tratado através de cirurgia, radiação e quimioterapia.

A quimioterapia do cancro actua a nível do ciclo celular, matando ou danificando as células cancerígenas. No entanto, as células saudáveis também são afectadas pois partilham os mesmos processos celulares. Em particular as células com um crescimento acelerado, como as células sanguíneas e epiteliais, as dos folículos capilares e as do tracto intestinal, são as mais afectadas, causando efeitos secundários graves. Assim, o principal desafio da quimioterapia do cancro consiste na descoberta e desenvolvimento de novos medicamentos que danifiquem ou matem as células tumorais sem afectarem as normais. Em princípio, isto poderá ser conseguido através da identificação de alvos específicos ao funcionamento das células tumorais. Recentemente foram identificados alguns destes alvos mas ainda não surgiu nenhum medicamento.

O desenvolvimento de uma terapia sistemática do cancro através do uso de medicamentos iniciou-se há cerca de 60 anos. Até meados da década de 1970 os medicamentos utilizados eram compostos orgânicos como agentes alquilantes, antimetabolitos ou alcalóides *vinca rosea*, sendo geralmente administrados como combinações de drogas com ou sem cirurgia.<sup>46</sup> No final da década de 1970 apareceu um novo medicamento inorgânico, a cisplatina,  $\text{cis}-(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ , introduzida para uso

clínico e adicionada ao “painel” de citostáticos aprovados. A cisplatina constitui um dos medicamentos mais eficientes no tratamento do cancro, sendo única por curar a maior parte dos doentes com carcinoma nos testículos e prolongar o tempo de vida de doentes com cancro no ovário, bexiga, próstata, pulmões, cabeça e pescoço. Hoje a cisplatina e o seu análogo de segunda geração carboplatina, constituem os medicamentos mais utilizados na quimioterapia do cancro.<sup>47</sup>

Este sucesso clínico, aliado à necessidade de ultrapassar o problema da resistência e toxicidade associados à cisplatina, estimulou uma nova área de investigação em busca de novos medicamentos contendo metais. Vários tipos de complexos estruturalmente variados foram testados e muitos revelaram ser efectivos contra o crescimento de tumores experimentais em animais. Estes complexos incluem metais do grupo principal como o estanho, gálio, germânio e bismuto e elementos de transição, de localizações variadas, como o titânio, ruténio, vanádio, ferro, rénio, cobre, ouro, ródio e platina, entre outros.<sup>48</sup>

Em 1979, Köpf-Mayer e Köpf verificam que uma nova classe de metalocenos neutros  $Cp_2MX_2$  ( $Cp = C_5H_5$ ;  $M = Ti, V, Nb, Mo, Re$ ;  $X =$  halogénio ou ligando diácido) é efectiva no tratamento de tumores xenografados em ratos atómicos.<sup>49</sup> No entanto a actividade anti-tumoral não está limitada aos metalocenos neutros, tendo sido também observada para outros complexos iónicos derivados do titanoceno<sup>50</sup>, renoceno<sup>51</sup>, e outros complexos altamente oxidados de nióbio e molibdénio.<sup>52</sup>

Para além destes molibdenocenos neutros e iónicos, outros compostos de molibdénio foram já mencionados pelas suas características cancerostáticas:

- O  $Na_2MoO_4$  inibe significativamente a incidência do cancro do estômago e do esófago, induzidos pelo éster etílico da *N*-nitrososarcosina em ratos Sprague-Dawley (SD).<sup>53</sup>
- O molibdénio elementar exerce um efeito inibitório na carcinogénese mamária induzida em ratos SD pela injeção intravenosa da nitrosometilureia.<sup>54</sup>
- Os sais de heteropoliácidos de molibdénio e tungsténio foram descritos como novos agentes cancerostáticos manifestando efeitos terapêuticos significativos no tratamento de tumores sólidos.<sup>55</sup>
- Polioxomolibdatos com uma estrutura baseada em matrizes de oxigénio, contendo vários centros metálicos foram descritos como possuindo propriedades anti-tumorais, que inibem o crescimento de cancros humanos xenografados em ratos

atômicos como por exemplo, o cancro do cólon Co-4, o cancro mamário MX-1 e o cancro dos pulmões.<sup>56</sup>

- Complexos de molibdénio contendo ligandos de carbono e boro ( $C_2B_4$  ou  $C_2B_3$ ) possuem uma acção anti-proliferativa do crescimento de células tumorais humanas sendo mais eficientes contra as células em suspensão de linfomas ou leucemias, mas surpreendentemente também activas em alguns tumores sólidos.<sup>57</sup>
- Complexos octaédricos de molibdénio e tungsténio foram descritos como possuindo propriedades cancerostáticas.<sup>58</sup>

Uma outra abordagem para o tratamento do cancro consiste na prevenção da formação de novos vasos sanguíneos necessários ao crescimento do tumor, angiogénese. Neste contexto o tetratiomolibdato revelou ser um agente antiangiogénico eficiente, actuando por quelação do cobre, co-factor essencial na construção de novos vasos sanguíneos.<sup>59</sup>

O tetratiomolibdato baixa os níveis de cobre no sangue para um nível de deficiência bem definido, onde a angiogénese é inibida sem que haja outros efeitos secundários.<sup>60</sup>

O molibdénio é um elemento extremamente versátil, formando compostos numa vasta gama de estados de oxidação facilmente interconvertíveis. Nos sistemas biológicos o molibdénio integra o centro activo da xantina ou do sulfito<sup>61</sup> e a redução do nitrato ao azoto molecular.<sup>62</sup>

A importância bioquímica do molibdénio deve-se à sua capacidade de desencadear processos de transferência electrónica e de formar ligações com o azoto, oxigénio e enxofre, interagindo assim com várias biomoléculas. Na sua química geral, o molibdénio é muito diferente dos metais pesados tóxicos como o cádmio, chumbo ou mercúrio. O molibdénio é ingerido, transportado e excretado como anião  $[MoO_4]_2^-$  que é estruturalmente semelhante ao fosfato e sulfato. Assim, o molibdénio, apesar de desempenhar funções bioquímicas essenciais em vários processos redox, não se liga irreversivelmente a nenhum composto fisiologicamente importante e não causa nenhum efeito bloqueador grave nos processos metabólicos, conferindo-lhe uma baixa toxicidade.<sup>63</sup>

Na patente europeia No. PT2004000004, denominada *Composições contendo compostos organometálicos de molibdénio para o tratamento do cancro*<sup>64</sup>, foi determinado pela primeira vez que um grupo de compostos organometálicos de molibdénio(II) possui uma acção citostática contra as células tumorais. A invenção introduz um novo método para o tratamento do cancro em mamíferos que consiste na

administração de uma quantidade efectiva de um complexo de molibdénio(II) ou de uma sua composição farmacêutica.

Os compostos que possuem a fórmula geral  $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{Y}_1\text{Y}_2\text{Y}_3\text{Y}_4\text{Y}_5)(\text{CO})_2\text{L}_1\text{L}_2\text{L}_3\}^{\text{Z}^+}\text{A}^-$ , representada na figura 1.2, onde:

$\text{Y}_1$ ,  $\text{Y}_2$ ,  $\text{Y}_3$ ,  $\text{Y}_4$  e  $\text{Y}_5$  representam  $n$  substituintes que podem ser escolhidos, independentemente, entre os grupos H, alquilo, alqueno, alcoxi, arilo, halogéneo, halogeneto de alquilo, amino, organosilano,  $(\text{SiR}_3)$ ,  $\text{CO}_2\text{R}$ ,  $\text{CHR}\text{CO}_2\text{R}'$ ,  $\text{CHROH}$ , ciano ou nitro;

$\text{L}_1$  e  $\text{L}_2$  representam dois ligandos monodentados independentes coordenados pelos átomos C, N, O, P, S, Hal ou um ligando bidentado coordenado pelos átomos de C, N, O, P ou S;

$\text{L}_3$  representa um ligando monodentado coordenado pelos átomos C, N, O, P, S ou Hal;

$\text{Z}^+$  representa a carga total do complexo de Mo (II), normalmente +1 ou 0;

$\text{A}^+$  representa o contra ião adequado e farmacologicamente aceite que equilibre a carga do complexo, quando necessário;

foram patenteados como agentes activos que possuem actividade cancerostática eficazes no tratamento de células tumorais, em particular das células tumorais de rato Ehrlich-ascites e das células tumorais humanas do cólon-recto e do estômago.

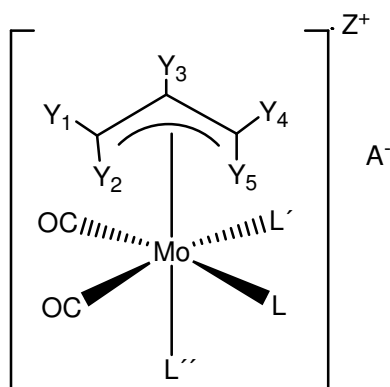


Fig. 1.2 – Fórmula geral dos complexos organometálicos de molibdénio(II) patenteados para o tratamento do cancro.

A quantidade de composição necessária para o tratamento varia não só com o composto em questão mas também com a via de administração, natureza da doença a tratar, idade, condições físicas do paciente que serão determinadas segundo opinião do médico assistente.

Os resultados obtidos nos testes de toxicidade *in vitro*, que avaliam a actividade citotóxica dos complexos de molibdénio, utilizou o ensaio do MTT, ensaio do brometo de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolo<sup>65</sup>, para medir a viabilidade celular.

O complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{1,4\text{-}(4\text{-metil})\text{fenil-2,3-dimetildiazabutadieno}\}]$  sintetizado no âmbito do presente trabalho faz parte desta patente. Os valores de  $\text{IC}_{50}$  obtidos para as diferentes células em que se realizaram os ensaios, encontram-se na tabela 1.2.

Tabela 1.2 – Valores de  $\text{IC}_{50}$  para o complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{1,4\text{-}(4\text{-metil})\text{fenil-2,3-dimetildiazabutadieno}\}]$

| Tipo de célula                  | Valor de $\text{IC}_{50}$ ( $\mu\text{M}$ ) |
|---------------------------------|---|
| Células de rato Ehrlich-ascites | $59.1 \pm 1.1$                              |
| Fibroblastos humanos MRC-5      | $103.6 \pm 1.1$                             |

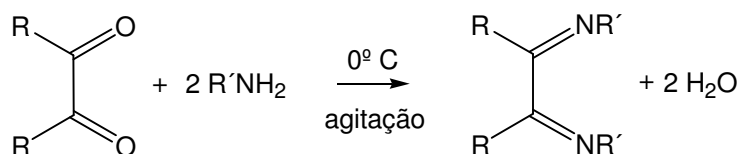
Os valores de  $\text{IC}_{50}$  demonstram que o complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{1,4\text{-}(4\text{-metil})\text{fenil-2,3-dimetildiazabutadieno}\}]$  induz uma excelente actividade citotóxica, revelando melhores resultados para as células de rato Ehrlich-ascites.

**APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS  
RESULTADOS EXPERIMENTAIS**

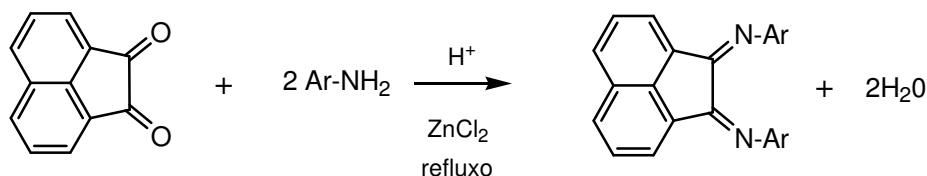
Neste capítulo são apresentados os resultados das sínteses de alguns dos ligandos utilizados e dos complexos em estudo. A discussão será feita com base nas diferentes técnicas utilizadas para a caracterização dos complexos, nomeadamente, análise elementar (C, H e N), espectroscopia de absorção no ultravioleta-vísivel (UV-Vis), espectroscopia de absorção no infravermelho (IV), espectroscopia de ressonância magnética nuclear ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) (RMN) e difracção de raio-X de cristal único.

## 2.1. SÍNTESE DOS LIGANDOS

Os ligandos 1,4-diaza-1,3-butadienos, que apresentam a estrutura  $\text{R-N}=\text{CR}'\text{-CR}'=\text{N-R}$ , geralmente designados por [R-DAB(R',R')], ou quando  $\text{R}' = \text{H}$  por R-DAB, podem ser preparados através de uma reacção de condensação entre glioxais,  $\alpha$ -acetoaldeídos, ou  $\alpha,\beta$ -dicetonas com aminas primárias<sup>23</sup>



Os ligandos bis(*N*-arilimino)acenaftaleno (Ar-BIAN) podem também ser preparados através de uma reacção de condensação entre a acenaftenoquinona e aminas primárias, em meio ácido e utilizando como catalizador cloreto de zinco anidro<sup>85</sup>



Relativamente aos ligandos sintetizados, são apresentadas na tabela 2.1 as cores dos mesmos e as abreviaturas usadas para designá-los, assim como o rendimento obtido através do método utilizado, sendo na parte experimental descrita a síntese e a respectiva caracterização segundo as diferentes técnicas utilizadas: análise elementar,

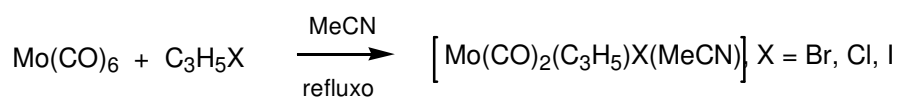
espectroscopia de absorção no infravermelho, ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ .

Tabela 2.1 - Ligandos bidentados doadores de azoto do tipo R-DAB e Ar-BIAN (abreviaturas)

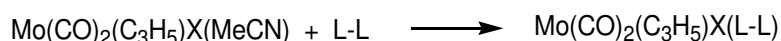
| Ligando   | Cor     | Rendimento (%) |
|---|---------|----------------|
| 1,4-( <i>ter</i> -butil)diazabutadieno ( <i>t</i> -Bu-DAB) <b>0</b>                       | Branco  | 58             |
| 1,4-(isopropil)diazabutadieno ( <i>i</i> -Pr-DAB) <b>1</b>                                | Branco  | 61             |
| 1,4-(ciclo-hexil)diazabutadieno ( <i>c</i> -Hex-DAB) <b>2</b>                             | Laranja | 72             |
| 1,4-( <i>p</i> -metoxi)fenildiazabutadieno ( <i>p</i> -MeOPh-DAB) <b>3</b>                | Amarelo | 65             |
| 1,4-(4-cloro)fenildiazabutadieno ( <i>p</i> -ClPh-DAB) <b>4</b>                           | Amarelo | 68             |
| 1,4-( <i>p</i> -metoxi)fenil-2,3-naftalenodiazabutadieno ( <i>p</i> -MeOPh-BIAN) <b>5</b> | Laranja | 78             |

## 2.2. SÍNTESE DOS COMPLEXOS

O complexo  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{MeCN})_2$  foi sintetizado como precursor para a síntese dos restantes complexos. A sua síntese encontra-se descrita na literatura<sup>86</sup>:



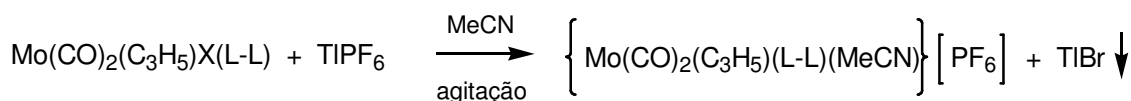
Os compostos do tipo  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{X}(\text{MeCN})_2]$ , onde X é um halogénio, têm demonstrado ser bons precursores na síntese de complexos de molibdénio com derivados alilícos:



dado os ligandos acetonitrilo serem muito lábeis e por isso ser fácil a sua substituição por ligandos de azoto, fósforo, arsénio ou carbiciclos.<sup>14</sup> No caso específico dos ligandos bidentados doadores de azoto, do tipo R-DAB, a utilização deste precursor levou à obtenção de complexos com um bom rendimento.

No complexo precursor, pseudo-octaédrico,  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{MeCN})_2$ , os ligandos acetronitrilos e carbonilos encontram-se nas posições equatorial, enquanto que os ligandos alilo e brometo se encontram *trans* um em relação ao outro. Os ligandos R-DAB e Ar-BIAN, ao substituírem os ligandos acetonitrilo, podem coordenar-se em posição equatorial ou axial, havendo neste caso deslocação do ligando brometo para a posição equatorial.

Foram também sintetizados complexos, de fórmula geral  $\{\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{MeCN})(\text{L-L})\}[\text{PF}_6]$ , em que o ligando brometo é substituído por um ligando acetonitrilo através da reacção dos complexos contendo os ligandos R-DAB com  $\text{TlPF}_6$  em acetonitrilo.



Na tabela 2.2 são indicados os complexos sintetizados, a sua cor e o rendimento obtido.

Tabela 2.2 - Complexos de molibdénio(II), dos tipos  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{L-L})]$  e  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{MeCN})(\text{L-L})][\text{PF}_6]$ , com ligandos bidentados doadores de azoto, do tipo R-DAB e Ar-BIAN

| Complexo   | Cor     | $\eta$ (%) |
|--|---------|------------|
| $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Br}(\text{MeCN})_2]$ <b>6</b>   | Amarelo | 90         |
| $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{1,4\text{-}(ter\text{-butil})\text{diazabutadieno}\}]$ <b>7</b>                                  | Azul    | 89         |
| $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{1,4\text{-}(isopropil)\text{diazabutadieno}\}]$ <b>8</b>   | Azul    | 76         |
| $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{1,4\text{-}(ciclo\text{-hexil})\text{diazabutadieno}\}]$ <b>9</b>                                | Azul    | 88         |
| $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{1,4\text{-}(p\text{-metoxi})\text{fenildiazabutadieno}\}]$ <b>10</b>                             | Verde   | 78         |
| $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{1,4\text{-}(4\text{-cloro})\text{fenildiazabutadieno}\}]$ <b>11</b>                              | Verde   | 78         |
| $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{1,4\text{-}(2,6\text{-diisopropil})\text{fenildiazabutadieno}\}]$ <b>12</b>                      | Verde   | 78         |
| $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{1,4\text{-}(2,4,6\text{-trimetil})\text{fenildiazabutadieno}\}]$ <b>13</b>                       | Verde   | 75         |
| $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{1,4\text{-}(fenil\text{-}2,3\text{-dimetil})\text{diazabutadieno}\}]$ <b>14</b>                  | Azul    | 70         |
| $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\{1,4\text{-}(fenil\text{-}2,3\text{-dimetil})\text{diazabutadieno}\}(\text{MeCN})][\text{PF}_6]$ <b>15</b> | Roxo    | 81         |

| Complexo   | Cor   | $\eta$ (%) |
|--|-------|------------|
| [Mo( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> {1,4-(4-metil)fenil-2,3-dimetildiazabutadieno}] <b>16</b>                            | Azul  | 65         |
| [Mo( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> {1,4-(2,6-dimetil)fenil-2,3-dimetildiazabutadieno}] <b>17</b>                        | Azul  | 84         |
| [Mo( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )(CO) <sub>2</sub> {1,4-(2,6-dimetil)fenil-2,3-dimetildiazabutadieno}(MeCN)}][PF <sub>6</sub> ] <b>18</b> | Roxo  | 91         |
| [Mo( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> {1,4-( <i>p</i> -metoxi)fenil-2,3-naftalenodiazabutadieno}] <b>19</b>                | Verde | 88         |
| [Mo( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> {1,4-(4-cloro)fenil-2,3-naftalenodiazabutadieno}] <b>20</b>                          | Verde | 84         |

### 2.3. ANÁLISE ELEMENTAR

Os valores calculados e os obtidos experimentalmente, através da técnica de análise elementar, para os diferentes complexos, encontram-se descritos na parte experimental, juntamente com a restante caracterização efectuada pelas diferentes técnicas.

Apenas foram determinadas as percentagens de C, H e N presentes nas amostras, diferindo em todos os complexos, à excepção dos complexos **14**, **16** e **17**, os valores calculados e os obtidos experimentalmente num valor de  $\pm 0.5$  %, pelo que confirmam as estruturas pretendidas, confirmadas nalguns casos pela técnica de difracção de raios-X de cristal único.

Relativamente aos complexos **14**, **16** e **17** o valor que diverge ligeiramente entre o calculado e o obtido experimentalmente é o relativo à percentagem de C, sendo esta variação de cerca de 1 % para os complexos **14** e **16** e de 3 % para o complexo **17**. No entanto foi possível a determinação da estrutura cristalina destes três complexos, que confirma a estrutura proposta.

### 2.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Os ligandos usualmente designados por  $\alpha$ -diiminas, como a 2,2'-bipiridina (bipy), 2,2'-bipirimidina (bpym) e os 1,4-diaza-1,3-butadienos substituídos (R-DAB), têm em comum o facto das suas LUMO serem orbitais  $\pi^*$  de baixa energia, que também correspondem às LUMO nos seus complexos. Como consequência, a transição electrónica de energia mais baixa ( $\lambda_{\text{máx.}}$ ) dos complexos de metais com estado de

oxidação baixo, onde estes ligandos estão presentes, ocorre na zona visível do espectro, e possui um carácter de transferência de carga metal-( $\alpha$ -diiminas) (TCML).<sup>87</sup>

Nas transições TCML tanto o metal como o ligando estão envolvidos e o electrão é transferido de uma orbital d do metal para uma orbital vazia  $\pi^*$  de baixa energia do ligando. A força do oscilador deste tipo de transição é normalmente grande, com o coeficiente de extinção entre  $10^3$  e  $10^5$  mol L<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.<sup>88</sup>

Os espectros de absorção de UV-Vis de alguns compostos são afectados pelas propriedades do solvente. Os efeitos do solvente nas propriedades espectroscópicas devem-se a diferente solvatação do estado fundamental e do estado excitado. O estado excitado não está em equilíbrio com as moléculas circundantes do solvente, visto que o tempo da excitação electrónica é muito curto para o reajustamento das posições dos átomos do soluto (princípio de Franck- Condon) ou para a orientação da esfera do solvente. O efeito mais notável desta influência é designado por solvatocromismo e é descrito como o deslocamento de  $\lambda_{\text{máx}}$  da banda de absorção de mais baixa energia observado em diferentes solventes.<sup>89</sup>

As bandas de absorção que correspondem a transições TCML são muitas vezes solvatocrómicas, ou seja a posição depende da polaridade do solvente. Normalmente mudam para energias mais elevadas em solventes mais polares.<sup>90</sup>

Os complexos do tipo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{X}(\text{CO})_2(\text{N}=\text{CHCH}=\text{NR})]$  (R= Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu, ciclohexilo, fenilo, *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> ou *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; X=Cl e Br) foram reportados como apresentando propriedades muito interessantes, nomeadamente cores muito intensas e espectros de absorção no UV-Vis dependentes do tipo de solvente utilizado. Nos espectros electrónicos destes complexos há a salientar em geral duas bandas de absorção, uma intensa com  $\lambda_{\text{máx}}$  na região dos 240 nm devido a transferência de carga  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligando e outra com  $\lambda_{\text{máx}} > 550$  nm, atribuída à transferência de carga metal-ligando. Foram observados alguns deslocamentos para energias de absorção mais baixas com diferentes substituintes nos átomos de azoto, assim como um desvio hipsocromático com os solventes mais polares.<sup>91</sup>

Foram traçados espectros na zona visível do espectro electromagnético para os complexos em estudo, em diclorometano e para alguns deles em acetonitrilo, apresentando-se na tabela 2.2. os valores de comprimento de onda máximo e respectivo coeficiente de extinção molar para os diferentes complexos. Indica-se ainda a diferença entre os números de onda máximo obtido no espectro em MeCN e o obtido no espectro em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, para os complexos em que tal foi efectuado.

Os diferentes grupos substituintes ligados aos átomos de azoto dos ligandos 1,4-diaza-1,3-butadienos fazem variar os valores de  $\lambda_{\text{máx}}$ . Em todos os espectros dos complexos verifica-se a existência de duas bandas, uma com  $\lambda_{\text{máx}}$  na região entre 314 e 430 nm, que é atribuída a uma transferência de carga no ligando e outra, de maior intensidade, na região compreendida entre 564 e 706 nm, atribuída a uma transferência de carga do metal para o ligando.

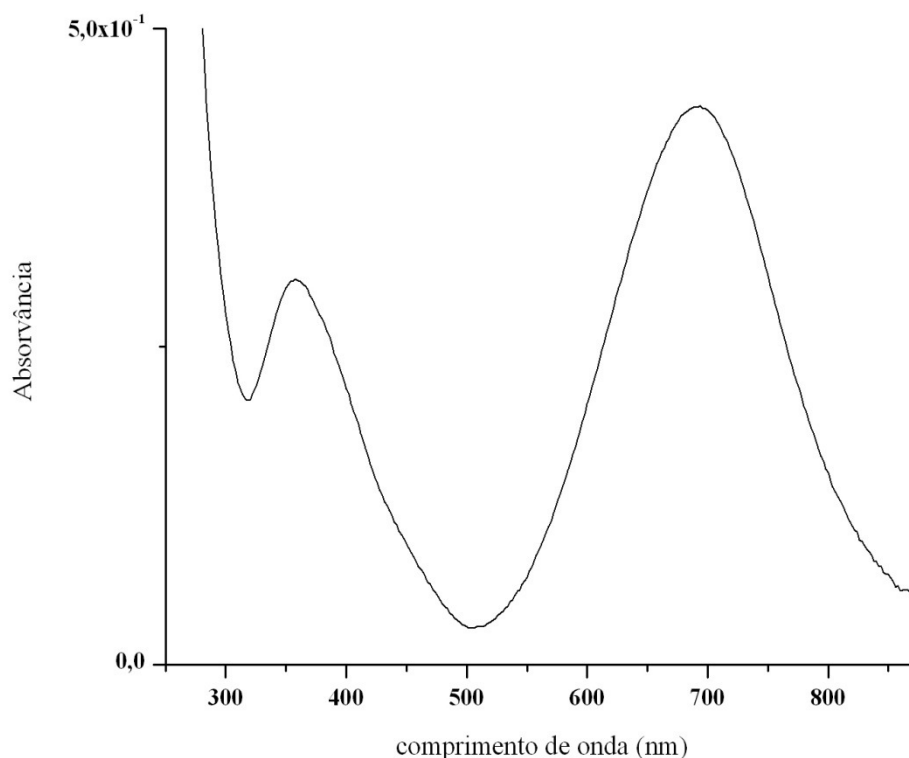


Fig. 2.1 – Espectro do complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{2,6\text{-}(i\text{-Pr})_2\text{-Ph-DAB}\}]$  **12** na zona visível do espectro eletromagnético em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

A discussão das variações de  $\lambda_{\text{máx}}$  nos diferentes complexos vai ser apenas centrada na banda atribuída à transferência de carga do metal para o ligando, por esta se encontrar directamente envolvida com o centro metálico e por isso ser de maior interesse para a caracterização dos complexos em estudo.

Os complexos em que os grupos ligados ao átomo de azoto do ligando DAB são grupos alquilo, compostos **7**, **8** e **9**, apresentam valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  inferiores aos restantes complexos onde o átomo de azoto se encontra ligado a um anel aromático, substituído ou não. Este facto está de acordo com o esperado, pois há estabilização da LUMO por

aumento do sistema  $\pi$  e como consequência a excitação electrónica ocorre para comprimentos de onda mais elevados.

Este efeito também é observado quando se comparam os valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  dos complexos **10** (627 nm) e **11** (664 nm) com os dos correspondentes complexos BIAN, **19** (688 nm) e **20** (706 nm) respectivamente, verificando-se que para estes últimos são superiores, o que se deve à presença do sistema conjugado naftalenodiazabutadieno.

Foram realizados cálculos DFT para os complexos  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(t\text{-Bu-DAB})]$  **7** e  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(c\text{-Hex-DAB})]$  **9** apresentando-se nas figuras 2.2. e 2.3, as respectivas representações tridimensionais das LUMO e HOMO, assim como a indicação do valor da energia de cada orbital. A LUMO está nos dois complexos essencialmente localizada na diimina, com pequena contribuição do Mo, enquanto que a HOMO se encontra no Mo e no Br.

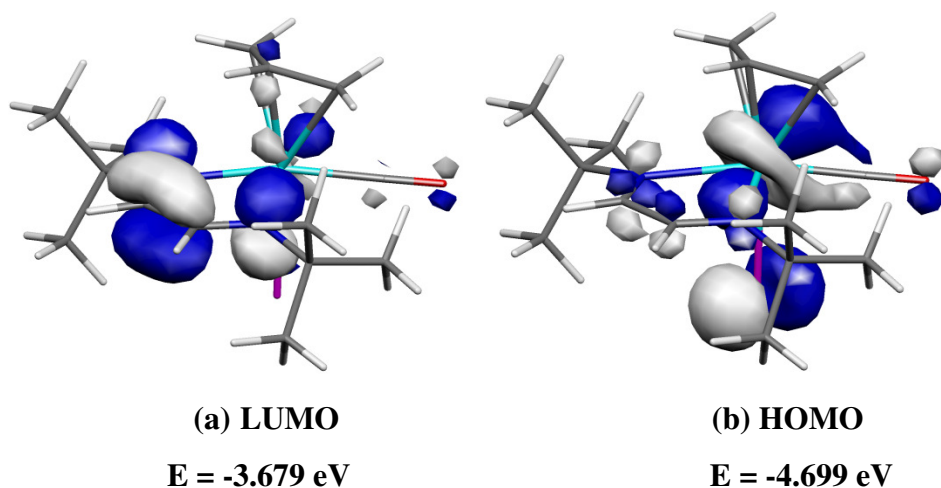


Fig. 2.2 - Representação tridimensional da LUMO (a) e da HOMO (b) do  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(t\text{-Bu-DAB})]$  (**7**) e indicação dos respectivos valores de energia. O átomo de molibdénio é indicado a cor azul claro.

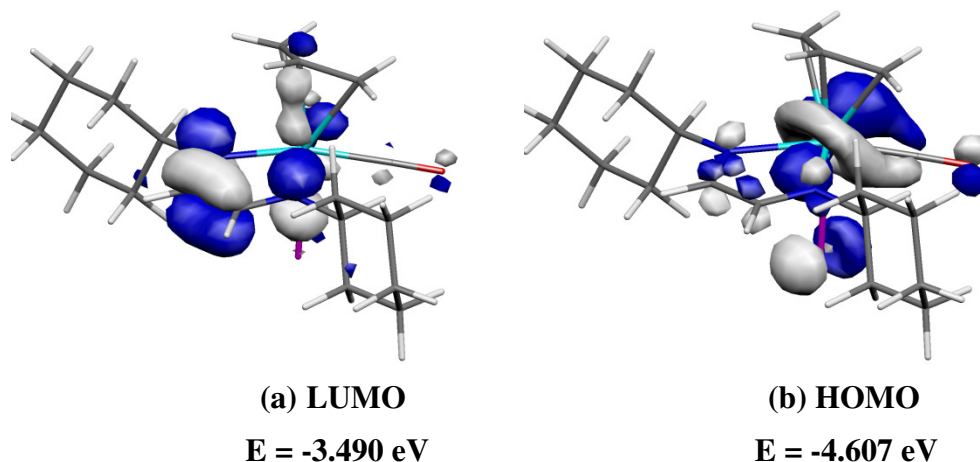


Fig. 2.3 – Representação tridimensional da LUMO (a) e da HOMO (b) do  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{c-Hex-DAB})]$  (**9**) e indicação dos respectivos valores de energia. O átomo de molibdênio é indicado a cor azul claro.

A diferença de energia entre a LUMO e a HOMO no complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{t-Bu-DAB})]$  **7** é menor do que para o complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{c-Hex-DAB})]$  **9** e por isso o valor do comprimento de onda da transição electrónica de energia mais baixa do composto **7** ( $\lambda_{\text{máx}} = 658 \text{ nm}$ ) é superior ao do composto **9** ( $\lambda_{\text{máx}} = 606 \text{ nm}$ ).

A existência e a posição de grupos substituintes no anel aromático que se encontra ligado ao átomo de azoto dos ligandos DAB também vai provocar deslocamento do  $\lambda_{\text{máx}}$ . Para o complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{\text{Ph-DAB}(\text{Me,Me})\}]$  **14** ( $\lambda_{\text{máx}} = 612 \text{ nm}$ ), anel aromático sem substituintes e para o  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{p\text{-MePh-DAB}(\text{Me,Me})\}]$  **16** ( $\lambda_{\text{máx}} = 608 \text{ nm}$ ), anel aromático com grupo metilo na posição *para*, verifica-se que a banda de absorção ocorre para comprimentos de onda menores no complexo **16**. Já comparando o complexo **14** com o  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{2,6\text{-Me}_2\text{-Ph-DAB}(\text{Me,Me})\}]$  **17** ( $\lambda_{\text{máx}} = 623 \text{ nm}$ ), em que o anel aromático tem nas posições 2 e 6 grupos metilo, verifica-se que neste o  $\lambda_{\text{máx}}$  é superior ao do complexo **14**. Com base apenas nestes valores, não é possível estabelecer nenhuma relação entre a posição e o número de grupos substituintes no anel aromático com o deslocamento do comprimento de onda da banda de absorção da TCML para o lado vermelho ou para o lado azul da zona visível do espectro electromagnético, para os ligandos em causa.

A forma como os ligandos 1,4-diaza-1,3-butadieno se encontram ligados na esfera de coordenação do molibdênio também poderá explicar estes valores de  $\lambda_{\text{máx}}$ . As estruturas cristalinas destes três complexos foram determinadas por difracção de raios-X de cristal

único e para os complexos **14** e **16**, no estado sólido, foi encontrado o mesmo isómero, o equatorial, enquanto que para o complexo **17** foi encontrado o isómero axial.

Comparando os complexos **8**, **9**, **12-18**, para os quais foram traçados espectros nos dois solventes, verifica-se que a banda de absorção na zona 500-700 nm, no espectro traçado em acetonitrilo se encontra a valores inferiores aos do espectro traçado em diclorometano. Verifica-se então um desvio hipsocromático, ou seja, para o solvente mais polar a transição electrónica requer uma energia superior à requerida para o solvente menos polar. Na figura abaixo é mostrado o efeito hipsocromático para o complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{2,6\text{-Me}_2\text{-Ph-DAB}(\text{Me,Me})\}]$  **17**.

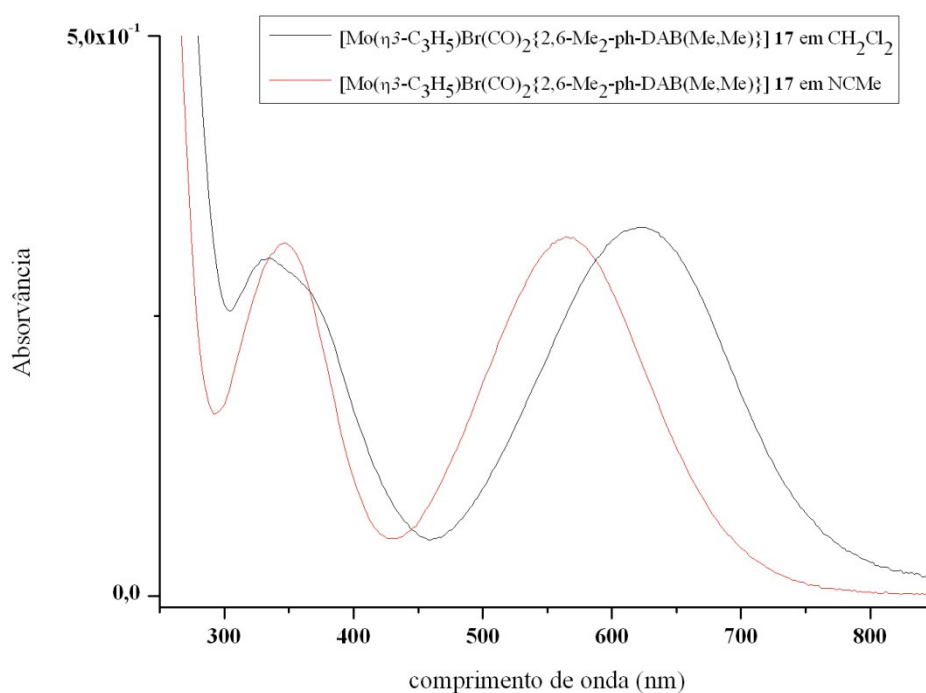


Fig. 2.4 – Efeito hipsocromático no espectro de UV/Vis do complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{2,6\text{-Me}_2\text{-Ph-DAB}(\text{Me,Me})\}]$  **17**

Verifica-se que nos compostos catiónicos ( $\lambda_{\text{máx}} = 570 \text{ nm}$ ) **15** e ( $\lambda_{\text{máx}} = 576 \text{ nm}$ ) **18** as bandas de TCML ocorrem em comprimentos de onda inferiores às correspondentes espécies neutras, complexos **14** ( $\lambda_{\text{máx}} = 612 \text{ nm}$ ) e **17** ( $\lambda_{\text{máx}} = 623 \text{ nm}$ ), respectivamente, conforme é possível observar nas figuras 2.5 e 2.6. Este efeito seria de esperar pois as HOMO das espécies catiónicas têm geralmente energias mais baixas.

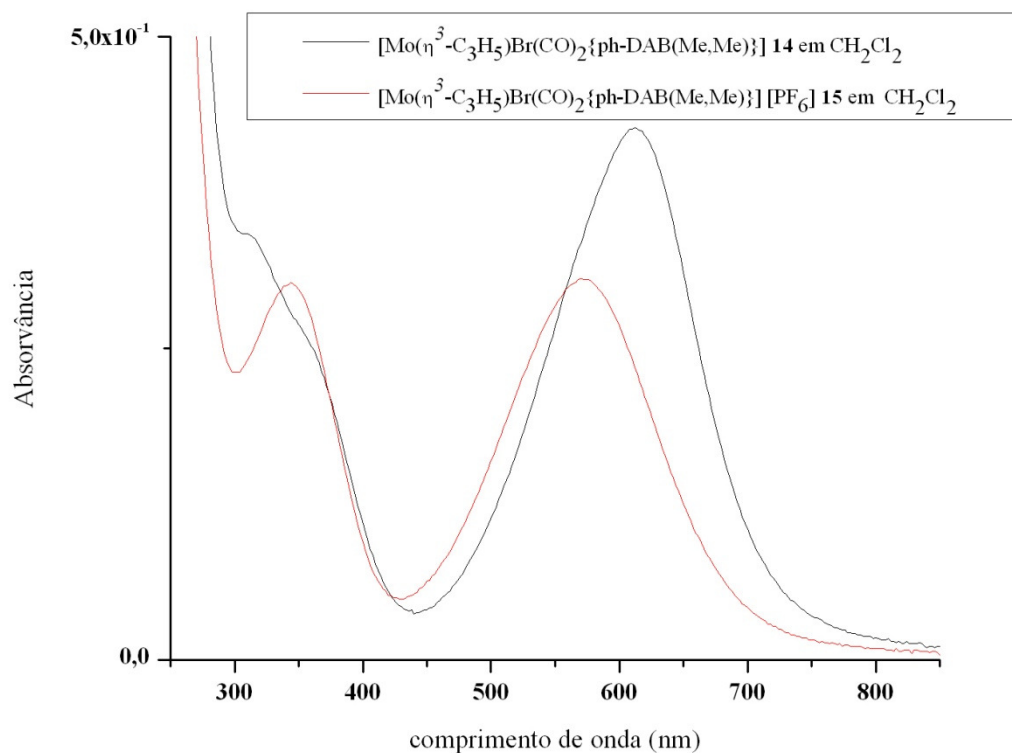


Fig. 2.5 - Sobreposição dos espectros de UV/Vis dos complexos  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{\text{Ph-DAB}(\text{Me,Me})\}]$  **14** e  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\{\text{Ph-DAB}(\text{Me,Me})\}(\text{MeCN})][\text{PF}_6]$  **15** em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

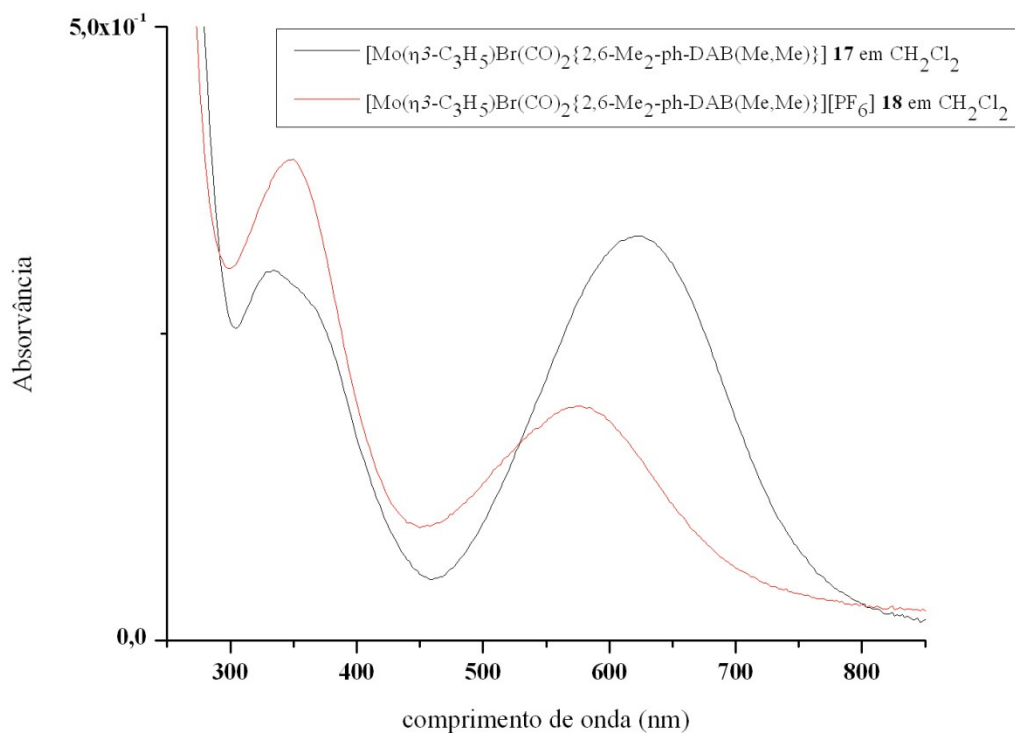


Fig. 2.6 - Sobreposição dos espectros de UV/Vis dos complexos  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{2,6\text{-Me}_2\text{-Ph-DAB}(\text{Me,Me})\}]$  **17** e  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\{2,6\text{-Me}_2\text{-Ph-DAB}(\text{Me,Me})\}(\text{MeCN})][\text{PF}_6]$  **18** em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

TABELA 2.3 – Dados de espectroscopia de absorção no UV-vis., à temperatura ambiente, para os complexos **7-20**

| Complexo  | Absorção electrónica: $\lambda_{\text{máx}}^a$ ( $\epsilon^b$ ) |         |      |        | $\Delta\nu^c$ |
|---|---|---------|------|--------|---------------|
|   | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 |         | MeCN |        |               |
| [Mo( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> ( <i>t</i> -Bu-DAB)] <b>7</b>   | 326   | (1.96)  |      |        |               |
|   | 658   | (1.82)  |      |        |               |
| [Mo( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> ( <i>i</i> -Pr-DAB)] <b>8</b>   | 318   | (1.88)  | 314  | (1.64) | 0.40          |
|   | 354   | (1.46)  | 340  | (1.49) | 1.16          |
|   | 606   | (3.69)  | 574  | (2.57) | 0.92          |
| [Mo( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> ( <i>c</i> -Hex-DAB)] <b>9</b>  | 317   | (2.15)  | 340  | (1.35) | -2.13         |
|   | 348   | (1.56)  | 352  | (1.31) | -3.26         |
|   | 606   | (4.08)  | 570  | (2.36) | 1.04          |
| [[Mo( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> ( <i>p</i> An-DAB)] <b>10</b>  | 430   | (10.76) |      |        |               |
|   | 627   | (2.48)  |      |        |               |
| [Mo( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> ( <i>p</i> -ClPh-DAB)] <b>11</b>                                      | 376   | (9.93)  |      |        |               |
|   | 664   | (3.02)  |      |        |               |
| [Mo( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> {2,6-( <i>i</i> -Pr) <sub>2</sub> -Ph-DAB}] <b>12</b>                 | 358   | (3.03)  | 360  | (2.94) | -0.15         |
|   | 694   | (4.39)  | 632  | (3.24) | 1.41          |
| [Mo( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> ( <i>meso</i> -DAB)] <b>13</b>  | 370   | (3.11)  | 368  | (2.81) | 0.15          |
|   | 674   | (5.08)  | 618  | (2.99) | 1.34          |
| [Mo( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> {Ph-DAB(Me,Me)}] <b>14</b>  | 612   | (4.27)  | 580  | (3.06) | 0.90          |
| [Mo( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )(CO) <sub>2</sub> {Ph-DAB(Me,Me)}(MeCN)][PF <sub>6</sub> ] <b>15</b>                      | 344   | (3.03)  | 336  | (3.45) | 0.69          |
|   | 570   | (3.06)  | 557  | (3.55) | 0.40          |
| [Mo( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> { <i>p</i> -MePh-DAB(Me,Me)}] <b>16</b>                               | 351   | (3.80)  | 343  | (3.89) | 0.66          |
|   | 608   | (4.86)  | 580  | (3.04) | 0.79          |
| [Mo( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> {2,6-Me <sub>2</sub> -Ph-DAB(Me,Me)}] <b>17</b>                       | 334   | (3.02)  | 347  | (3.15) | 0.33          |
|   | 623   | (3.29)  | 564  | (3.21) | 1.68          |
| [Mo( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )(CO) <sub>2</sub> {2,6-Me <sub>2</sub> -Ph-DAB(Me,Me)}(MeCN)][PF <sub>6</sub> ] <b>18</b> | 350   | (3.92)  | 345  | (3.24) | 0.41          |
|   | 576   | (1.91)  | 565  | (3.22) | 0.34          |
| [Mo( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> ( <i>p</i> An-BIAN)] <b>19</b>  | 320   | (14.55) |      |        |               |
|   | 381   | (5.63)  |      |        |               |
|   | 688   | (6.00)  |      |        |               |

| Complexo  | Absorção electrónica: $\lambda_{\text{máx}}^{\text{a}}$ ( $\epsilon^{\text{b}}$ ) |            | $\Delta\nu^{\text{c}}$ |
|---|---|------------|------------------------|
|   | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   | MeCN       |                        |
| [Mo( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> ( <i>p</i> -Cl-BIAN)] <b>20</b> | 324 (17.66)   | 706 (7.35) |                        |

<sup>a</sup> em nm, <sup>b</sup> em 10<sup>3</sup> mol L<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, <sup>c</sup>  $\Delta\nu = \nu_{\text{máx}}(\text{MeCN}) - \nu_{\text{máx}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  em 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>

## 2.5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Os compostos do tipo  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L-L})\text{Br}]$  apresentam nos seus espectros de IV as bandas características das vibrações de alongação dos carbonilos, de forte intensidade, uma por volta de  $1940\text{ cm}^{-1}$  e outra por volta de  $1850\text{ cm}^{-1}$ , as características do grupo alilo a  $1400\text{ cm}^{-1}$  (deformação C-H) e a  $1030\text{ cm}^{-1}$  (alongação C-C) e ainda as características do ligando.

Os compostos do tipo  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L-L})(\text{MeCN})][\text{PF}_6]$  apresentam ainda as bandas características do anião  $\text{PF}_6^-$  ( $840$  e  $560\text{ cm}^{-1}$ , fortes) e as do acetonitrilo  $2320$  e  $2280\text{ cm}^{-1}$  (alongação da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$ ) e a  $1370\text{ cm}^{-1}$  (deformação C-H).

As bandas de maior intensidade existentes nos espectro de IV do tipo de complexos em estudo são as duas bandas de intensidade semelhante, devidas à vibração de extensão dos grupos carbonilos. Estas bandas são de fácil observação e por isso um bom indicador da reacção de substituição dos ligandos acetonitrilo, muito lábeis, por outros ligandos, neste caso ligandos bidentados doadores de azoto, R-DAB e Ar-BIAN.

As frequências de vibração dos grupos carbonilo irão ser afectadas, porque a capacidade do metal ceder electrões aos carbonilos, retrodoação  $\pi$ , irá depender do carácter doador ou aceitador dos ligandos introduzidos no sistema.

Os grupos R e R' ligados ao esqueleto  $\text{R-N}=\text{CR}'\text{-CR}'=\text{N-R}$  irão influenciar de maneira diferente o sistema quanto à densidade electrónica em redor do centro metálico. Sendo o substituinte R' é um átomo de H ou um grupo metilo, mas o substituinte R já pode representar uma maior variedade de moléculas orgânicas, denominadamente, anéis aromáticos substituídos com grupos doadores e aceitadores em diferentes posições, ou até um simples grupo *i*-Pr ou *t*-Bu, grupos estes responsáveis pelos diferentes valores de frequência de vibração dos carbonilos nos diferentes complexos, como mostra a tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Número de onda (cm<sup>-1</sup>) das bandas de vibração dos grupos carbonilo do complexo precursor **6** e dos complexos **7-20**

| Complexos  | ν(CO) |      |
|--|-------|------|
| [Mo(CO) <sub>2</sub> (η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(MeCN) <sub>2</sub> ] <b>6</b>  | 1947  | 1851 |
| [Mo(CO) <sub>2</sub> (η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br( <i>t</i> -Bu-DAB)] <b>7</b>   | 1920  | 1846 |
| [Mo(CO) <sub>2</sub> (η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br( <i>i</i> -Pr-DAB)] <b>8</b>   | 1916  | 1852 |
| [Mo(CO) <sub>2</sub> (η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br( <i>c</i> .-Hex-DAB)] <b>9</b>                                       | 1931  | 1851 |
| [Mo(CO) <sub>2</sub> (η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br( <i>p</i> An-DAB)] <b>10</b>   | 1939  | 1862 |
| [Mo(CO) <sub>2</sub> (η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br( <i>p</i> -ClPh-DAB)] <b>11</b>                                      | 1947  | 1875 |
| [Mo(CO) <sub>2</sub> (η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(2,6-( <i>i</i> -Pr) <sub>2</sub> -Ph-DAB)] <b>12</b>                 | 1961  | 1885 |
| [Mo(CO) <sub>2</sub> (η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(meso-DAB)] <b>13</b>   | 1950  | 1842 |
| [Mo(CO) <sub>2</sub> (η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br{Ph-DAB(Me,Me)}] <b>14</b>  | 1939  | 1865 |
| [Mo(CO) <sub>2</sub> (η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ){Ph-DAB(Me,Me)}(MeCN)][PF <sub>6</sub> ] <b>15</b>                      | 1948  | 1873 |
| [Mo(CO) <sub>2</sub> (η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br{ <i>p</i> -MePh-DAB(Me,Me)}] <b>16</b>                               | 1932  | 1861 |
| [Mo(CO) <sub>2</sub> (η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br{2,6-Me <sub>2</sub> -Ph-DAB(Me,Me)}] <b>17</b>                       | 1944  | 1852 |
| [Mo(CO) <sub>2</sub> (η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ){2,6-Me <sub>2</sub> -Ph-DAB(Me,Me)}(MeCN)][PF <sub>6</sub> ] <b>18</b> | 1957  | 1875 |
| [Mo(CO) <sub>2</sub> (η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br( <i>p</i> An-BIAN)] <b>19</b>  | 1953  | 1859 |
| [Mo(CO) <sub>2</sub> (η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br( <i>p</i> -Cl-BIAN)] <b>20</b>                                       | 1946  | 1869 |

As duas bandas de intensidade semelhante sugerem que os dois grupos CO se encontram numa posição *cis* um relativamente ao outro, o que é confirmado através das estruturas cristalinas determinadas por difracção de raios-X de cristal único. Caso estivessem na posição *trans* seria esperada uma banda de baixa intensidade a uma frequência alta devido à elongação simétrica, e uma banda de intensidade forte a uma frequência baixa devido à elongação antissimétrica.<sup>91</sup>

Nos complexos **7**, **8** e **9** em que os substituintes R do DAB são grupos doadores, estando os ligandos coordenados em posição *trans* aos dois grupos CO, verifica-se que os valores das frequências dos CO (1920 e 1846 cm<sup>-1</sup> para o **7**, 1916 e 1852 cm<sup>-1</sup> para o

**8** e 1931 e 1851  $\text{cm}^{-1}$  para o **9**) são ligeiramente inferiores aos encontrados para o complexo precursor. Tal facto revela que os ligandos acetonitrilo foram substituídos por ligandos com um maior carácter doador  $\sigma$ , o que provocou um aumento na densidade electrónica do centro metálico, que leva a uma maior retrodoação  $\pi$  do metal para os ligandos carbonilo, diminuindo as frequências de vibração dos mesmos.

Um outro factor que influencia as frequências de vibração dos carbonilos é a forma como o ligando DAB se coordena, podendo formar isómeros na posição equatorial e na posição axial. Quando o ligando se coordena na posição axial o ligando brometo desloca-se para a posição equatorial, ficando *trans* relativamente a um ligando carbonilo, alterando a  $\nu_{\text{CO}}$ . Este efeito é facilmente verificado para os complexos **14**, **16** e **17**, sendo em todos eles  $\text{R}' = \text{Me}$ , e R um anel aromático no complexo **14**, um anel aromático substituído por um grupo metilo na posição *para* no complexo **16** e um anel aromático substituído por dois grupos metilo nas posições *orto* no complexo **17**. Os ligandos DAB nos complexos **14** e **16** encontram-se coordenados na posição equatorial enquanto que para o complexo **17** se encontra coordenado na posição axial. As frequências de vibração dos CO do complexo **16**, 1932 e 1861  $\text{cm}^{-1}$ , são inferiores as do complexo **14**, 1939 e 1885  $\text{cm}^{-1}$ , como seria de esperar, devido ao efeito do grupo doador substituinte no anel aromático. No entanto relativamente ao complexo **17** também seria de esperar uma diminuição das frequências de vibração, dado existirem mais grupos doadores substituídos no anel aromático, no entanto apenas se verifica a diminuição de uma das frequências, 1944 e 1852  $\text{cm}^{-1}$ , relativamente ao complexo **14**, o que é justificado pela forma de coordenação do ligando na posição axial, deslocando o ligando doador brometo para uma posição *trans* relativamente a um dos carbonilos.

É também possível constatar que os complexos com ligandos DAB que têm anéis aromáticos, substituídos ou não, **10-18**, apresentam frequências de vibração dos carbonilos ligeiramente superiores aos dos complexos que têm como substituintes grupos alquilos, **7-9**, levando a concluir que o sistema  $\pi$  deslocalizado do anel aromático provoca um aumento no carácter aceitador  $\pi$  dos ligandos DAB.

Comparando os valores de  $\nu_{\text{CO}}$  dos complexos **10** e **11** (1939 e 1862  $\text{cm}^{-1}$ ; 1947 e 1875  $\text{cm}^{-1}$ ) com o dos complexos **19** e **20** (1953 e 1859  $\text{cm}^{-1}$ ; 1946 e 1869  $\text{cm}^{-1}$ ), verifica-se que para os complexos com ligandos BIAN os valores das frequências são ligeiramente superiores aos complexos com os respectivos ligandos DAB. Estes resultados levariam a concluir que o sistema conjugado dos ligandos BIAN aumenta a capacidade doador  $\sigma$  destes relativamente aos ligandos DAB. No entanto há que ter em conta outros efeitos,

nomeadamente a forma de coordenação dos ligandos na esfera do metal. Foi determinada a estrutura para o complexo  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(p\text{-Cl-BIAN})]$  **20**, observando-se o isómero axial (A). Neste caso o ligando Br encontra-se em posição *trans* relativamente a um ligando carbonilo que também origina variações das  $\nu_{\text{CO}}$ .

Os complexos **15** e **18** resultam da substituição do ligando brometo por acetonitrilo, por reacção dos complexos **14** e **17**, respectivamente, com  $\text{TIPF}_6$ , originando complexos catiónicos. Nestes complexos verifica-se o aparecimento de duas bandas intensas a 843 e 557  $\text{cm}^{-1}$ , para o complexo **15** e a 842 e 557  $\text{cm}^{-1}$  para o complexo **18**, características do anião  $\text{PF}_6^-$ . Relativamente às bandas dos carbonilos verifica-se que os complexos catiónicos, onde se procedeu à substituição do ligando doador, Br, por um aceitador, MeCN, apresentam valores de frequências ligeiramente mais elevados que os correspondentes complexos neutros, como seria de esperar, dado que o metal se encontra electronicamente menos rico.

Em todos os espectros de IV dos diferentes complexos sintetizados observam-se alterações nas intensidades e valores das frequências de vibração características do grupo alilo, assim como nas bandas características dos ligandos. No entanto estas bandas fornecem pouca informação relativamente ao efeito provocado no sistema pela introdução dos diferentes ligandos R-DAB e Ar-BIAN, tendo-se optado por apresentar as diferentes bandas e respectiva atribuição na parte experimental.

## 2.6. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR $^1\text{H}$ E $^{13}\text{C}$

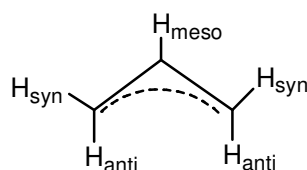
As atribuições dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  em solução dos complexos em estudo encontram-se nas tabelas 2.5 a 2.9 e foram baseadas em dados da literatura para complexos que contêm o fragmento  $\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2$ <sup>3,14,92,93</sup> e para complexos contendo ligandos R-DAB e ligandos R-BIAN<sup>85,90,91</sup>.

Todos os dados de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  são atribuídos aos correspondentes ligandos presentes na esfera de coordenação do metal dos complexos, nomeadamente,  $\eta^3$ -alilo, diazabutadienos substituídos, carbonilos e acetonitrilo.

A numeração utilizada nas atribuições dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  encontra-se no apêndice.

Nem todos os picos esperados puderam ser resolvidos devido à proximidade entre algumas ressonâncias, apesar dos espectros terem sido traçados a 400 MHz.

O ligando alilo, representado no esquema abaixo, apresenta dois dubletos, um para o próton *syn* e outro para o *anti* e um multiplete para o próton *meso*.



Esquema 2.1

Os valores de  $\delta$  para o próton *meso*, para os complexos em estudo encontram-se no intervalo de 3.17-3.98 ppm, para os complexos com ligandos DAB e de 3.72-4.77 ppm para os complexos com ligandos BIAN. Os prótons *syn* aparecem para valores de ppm mais baixos que o *meso*. Nos complexos **14**, **15** e **16**, estes dois sinais encontram-se sobrepostos a 3.28, 3.18 e 3.29 ppm, respectivamente. No complexo **13** o sinal do H<sub>syn</sub>, a 2.36 ppm, também se encontra sobreposto, mas com os prótons do grupo CH<sub>3</sub> substituinte do anel aromático. Os desvios químicos em que ocorrem os H<sub>anti</sub> são mais baixo, na região 1.12-1.46 ppm.

Os ligandos diazabutadienos substituídos utilizados apresentam desvios químicos na região 8-7 ppm, atribuídos aos prótons aromáticos e abaixo de 4 ppm atribuídos aos prótons dos grupos alquila. Observa-se ainda um valor de  $\delta$  aproximadamente a 8 ppm, que é atribuído aos prótons dos carbonos que se encontram ligados aos átomos de azoto. Como esperado, verificam-se deslocamentos dos desvios químicos dos prótons do ligando coordenado, relativamente ao ligando livre, assim como, em alguns casos, o aparecimento de dois sinais distintos para prótons equivalentes. Este desdobramento de sinal é devido ao acoplamento de spin que os prótons vão sentir, devido à proximidade com outros núcleos no novo ambiente, ou o ligando quando coordenado axialmente fica assimétrico.

Este efeito é bem visível para os ligandos diazabutadienos com substituintes mais volumosos, que habitualmente coordenam formando um isômero axial, onde apenas um dos átomos de azoto fica no mesmo plano dos ligandos carbonilos e o outro fica em posição *trans* ao ligando alilo. O anel aromático que fica acima do plano equatorial vai estar mais perto dos prótons do alilo, pelo que os seus prótons vão sentir a influência dos mesmos na sua vizinhança. Esta proximidade vai provocar desdobramentos nos sinais

dos prótons do ligando DAB e vice-versa, permitindo distinguir estes dos correspondentes prótons do anel aromático que se encontra abaixo do plano equatorial, como se verifica por exemplo no complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{2,6\text{-}(\textit{i}\text{-Pr})\text{ph-DAB}\}]$  **12**, onde se verifica a existência de dois sinais distintos para os prótons CH do *i*-Pr a 3.98 e 2.90 ppm e quatro sinais para os prótons dos prótons CH<sub>3</sub> do *i*-Pr a 1.40, 1.36, 1.12 e 1.04 ppm.

Nos espectros de RMN de <sup>13</sup>C os valores dos desvios químicos atribuídos aos carbonos também correspondem aos ligandos presentes nos complexos. Para valores de ppm mais altos, campos mais baixo, encontram-se os carbonos dos carbonilos, por volta de 200 ppm, da ligação C=N, na região 160-140 ppm e os aromáticos na região 130-120 ppm. O desvio químico do carbono *meso* encontra-se por volta dos 75 ppm, já os carbonos *anti/syn* aproximadamente a 65 ppm. Quanto aos carbonos dos grupos alquilo encontram-se a valores de ppm mais baixos (~ 20), ou seja, campos mais altos.

Só nos compostos **8**, **12**, **15** e **17** se observou o sinal do carbono do ligando carbonilo, respectivamente a 206.9, 203.9, 172.6 e 207.2 ppm.

Nos compostos **15** e **17** também se verificou o aparecimento de um sinal por volta de 125 ppm, atribuído ao carbono do ligando acetonitrilo, que não existia nos correspondentes complexos neutros, **14** e **16**, respectivamente.

Tabela 2.5. – Dados de RMN de  $^1\text{H}$  dos complexos  $\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{X}(\text{CO})_2\{\text{R-DAB}(\text{R}',\text{R}')\}$  em solução.

| Complexo                                   |    |      | solvente                   | $\delta$ ( $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ ) ppm |                  |                   | $\delta$ (ligando DAB) ppm                             |   |                  | $\delta$ (MeCN) ppm |                 |
|--|----|------|----------------------------|--|------------------|-------------------|--|---|------------------|---------------------|-----------------|
| R  | R' | X    |                            | H <sub>meso</sub>                              | H <sub>syn</sub> | H <sub>anti</sub> | H <sub>alquilo/cicloalcano/C6H5</sub>                  | H <sub>substituintes C6H5</sub>               | H <sub>DAB</sub> | H <sub>Me-DAB</sub> | H <sub>Me</sub> |
| <i>t</i> -Bu <b>7</b>                      | H  | Br   | CDCl <sub>3</sub>          | 3.17 m   | 3.41 d           | 1.21 d            | 1.53 s   |   | 8.23 s           |                     |                 |
| <i>i</i> -Pr <b>8</b>                      | H  | Br   | CDCl <sub>3</sub>          | 3.87 m   | 3.65 d           | 1.30 d            | 1.55 m   |   | 8.09 s           |                     |                 |
| <i>c</i> -Hex <b>9</b>                     | H  | Br   | CDCl <sub>3</sub>          | 3.82 m   | 3.61 d           | 1.29 d            | 4.11 m, 2.32 m, 1.93 d, 1.78 d, 1.54 m, 1.45 m, 1.25 m |   | 8.03 s           |                     |                 |
| <i>p</i> An <b>10</b>                      | H  | Br   | dmf- <i>d</i> <sub>7</sub> | 3.55 m   | 2.69 d           | 1.15 d            | 7.67 d, 7.10 d   | 3.88 s  | 8.48 s           |                     |                 |
| <i>p</i> -ClPh <b>11</b>                   | H  | Br   | dmf- <i>d</i> <sub>7</sub> | 3.82 m   | 2.70 d           | 1.24 d            | 7.67 q   |   | 8.60 s           |                     |                 |
| 2,6-( <i>i</i> -Pr) <sub>2</sub> <b>12</b> | H  | Br   | CDCl <sub>3</sub>          | 3.98 m   | 1.57 d           | 1.30 d            | 7.40-7.30 m  | 3.98 m, 2.90m, 1.40 d, 1.36 d, 1.12 d, 1.04 d | 8.13 s           |                     |                 |
| meso <b>13</b>                             | H  | Br   | CDCl <sub>3</sub>          | 3.85 m   | 2.36 ss          | 1.46 d            | 7.03 s   | 2.46 l, 2.36 ss 2.27 l                        | 8.09 s           |                     |                 |
| Ph <b>14</b>                               | Me | Br   | CDCl <sub>3</sub>          | 3.28 ss  | 3.28 ss          | 1.13 d            | 7.58 t, 7.48 m, 7.38 t, 7.21 l                         |   |                  | 2.20 s              |                 |
| Ph <b>15</b>                               | Me | MeCN | CDCl <sub>3</sub>          | 3.18 ss  | 3.18 ss          | 1.23 d            | 7.64 t, 7.57 t, 7.42 t, 7.28 l, 7.06 d                 |   |                  | 2.20 s              | 2.00 s          |
| <i>p</i> -MePh <b>16</b>                   | Me | Br   | CDCl <sub>3</sub>          | 3.29 ss  | 3.29 ss          | 1.12 d            | 7.32 m   | 2.43 s  |                  | 2.18 s              |                 |
| 2,6-Me <sub>2</sub> -Ph <b>17</b>          | Me | Br   | CDCl <sub>3</sub>          | 3.48 m   | 2.54 ss          | 1.14 d            | 7.22 m   | 2.54 ss, 2.19 l                               |                  | 2.12 s              |                 |
| 2,6-Me <sub>2</sub> -Ph <b>18</b>          | Me | MeCN | CDCl <sub>3</sub>          | 3.42 m   | 2.24 ss          | 1.24 d            | 7.28 m   | 2.24 ss                                       |                  | 2.16 s              | 2.01 s          |

s – singuleto, d – dubleto, t – tripleto, q – quarteto, m – multipeto, l – largo, ss – sinal sobreposto

Tabela 2.6. - Dados de RMN de  $^1\text{H}$  dos complexos  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{R-BIAN})]$  em solução.

| Complexo                    | Solvente                   | $\delta$ ( $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ ) (ppm) |                  |                   | $\delta$ (BIAN) (ppm)                   |   |                         |
|-----------------------------|----------------------------|--|------------------|-------------------|---|---|-------------------------|
| Ligando                     |                            | H <sub>meso</sub>                                | H <sub>syn</sub> | H <sub>anti</sub> | H <sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></sub> | H <sub>substituintes C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></sub> | H <sub>acenafteno</sub> |
| <i>p</i> An-BIAN <b>19</b>  | dmf- <i>d</i> <sub>7</sub> | 4.77 m   | 2.88 a           | 1.27 d            | 7.74 d, 7.44 d, 7.25 d                  | 3.98 s  | 8.22 d, 7.62 t, 6.97 l  |
| <i>p</i> -Cl-BIAN <b>20</b> | dmf- <i>d</i> <sub>7</sub> | 3.72 m   | 2.01 d           | 1.18 d            | 7.61 d, 7.59 d                          |   | 7.96 d, 7.46 t, 6.63 l  |

s – singuleto, d – dubleto, t – tripleto, m – multipeto, l – largo

Tabela 2.7. - Dados de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos complexos  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{X}(\text{CO})_2\{\text{R-DAB}(\text{R}',\text{R}'')\}]$  em solução.

| Complexo               | solvente |    |                   | Desvio químico (ppm) |                       |       |       |      |      |      |      |      |      |                 |
|------------------------|----------|----|-------------------|----------------------|-----------------------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|-----------------|
| R                      | R'       | X  | CO                | C <sub>meso</sub>    | C <sub>anti/syn</sub> | CO    | C1    | C2   | C3   | C4   | C5   | C6   | C7   | CH <sub>3</sub> |
| <i>t</i> -Bu <b>7</b>  | H        | Br | CDCl <sub>3</sub> | 65.1                 | 55.3                  |       | 160.7 | 32.5 |      |      |      |      |      | 27.9            |
| <i>i</i> -Pr <b>8</b>  | H        | Br | CDCl <sub>3</sub> | 72.6                 | 30.9                  | 206.9 | 154.8 | 24.1 |      |      |      |      |      | 23.6            |
| <i>c</i> -Hex <b>9</b> | H        | Br | CDCl <sub>3</sub> | 73.8                 | 60.7                  |       | 155.1 | 70.9 | 25.7 | 25.6 | 25.5 | 34.8 | 34.4 |                 |

Tabela 2.8. - Dados de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos complexos  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{X}(\text{CO})_2\{\text{R-DAB}(\text{R}',\text{R}'')\}]$  em solução.

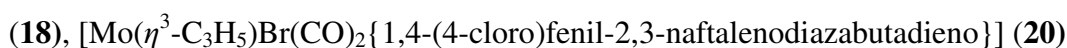
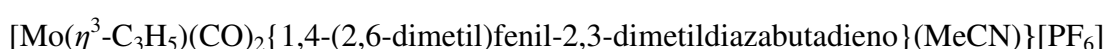
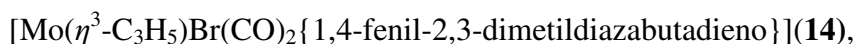
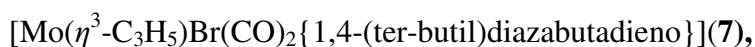
| Complexo                                   |    |      | solvente                   | Desvio químico (ppm) |                       |       |                    |                      |       |       |                    |                  |
|--|----|------|----------------------------|----------------------|-----------------------|-------|--------------------|----------------------|-------|-------|--------------------|------------------|
| R  | R' | X    |                            | C <sub>meso</sub>    | C <sub>anti/syn</sub> | CO    | CH <sub>3</sub> Ph | CH <sub>3</sub> -DAB | C2/C3 | MeCN  | CH <sub>3</sub> CN | OCH <sub>3</sub> |
| <i>p</i> An <b>10</b>                      | H  | Br   | dmf- <i>d</i> <sub>7</sub> | 81.4                 | 56.9                  |       |                    |                      | 162.3 |       |                    | 56.5             |
| <i>p</i> -ClPh <b>11</b>                   | H  | Br   | dmf- <i>d</i> <sub>7</sub> | 82.3                 | 55.6                  |       |                    |                      | 164.9 |       |                    |                  |
| 2,6-( <i>i</i> -Pr) <sub>2</sub> <b>12</b> | H  | Br   | CDCl <sub>3</sub>          | 79.2                 | 65.0                  | 203.9 |                    |                      | 159.6 |       |                    |                  |
| meso <b>13</b>                             | H  | Br   | CDCl <sub>3</sub>          | 76.9                 | 64.6                  |       | 21.6, 20.8, 18.8   |                      | 159.6 |       |                    |                  |
| Ph <b>14</b>                               | Me | Br   | CDCl <sub>3</sub>          | 74.9                 | 60.7                  |       |                    | 20.4                 | 168.9 |       |                    |                  |
| Ph <b>15</b>                               | Me | MeCN | CDCl <sub>3</sub>          | 75.8                 | 62.5                  | 172.6 |                    | 20.8                 | 149.0 | 125.6 | 20.2               |                  |
| <i>p</i> -MePh <b>16</b>                   | Me | Br   | CDCl <sub>3</sub>          | 74.9                 | 60.9                  |       | 21.0               | 20.3                 | 147.6 |       |                    |                  |
| 2,6-Me <sub>2</sub> -Ph <b>17</b>          | Me | Br   | CDCl <sub>3</sub>          | 73.6                 | 62.1                  |       | 20.6               | 18.7                 | 172.6 |       |                    |                  |
| 2,6-Me <sub>2</sub> -Ph <b>18</b>          | Me | MeCN | CDCl <sub>3</sub>          | 74.7                 | 63.1                  | 207.2 | 20.4               | 18.6                 | 175.3 | 125.5 | 31.1               |                  |

Tabela 2.9. - Dados de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos complexos  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{R-BIAN})]$  em solução.

| Complexo                  | solvente         | Desvio químico (ppm)     |                              |       |         |       |       |         |                |
|---------------------------|------------------|--------------------------|------------------------------|-------|---------|-------|-------|---------|----------------|
|                           |                  | $\text{C}_{\text{meso}}$ | $\text{C}_{\text{anti/syn}}$ | C5/C6 | C3'/C5' | C4/C7 | C3/C8 | C2'/C6' | $\text{OCH}_3$ |
| <i>p</i> An <b>19</b>     | $\text{dmf-}d_7$ | 76.7                     | 55.4                         | 131.5 | 121.9   | 128.6 | 124.6 | 123.6   | 55.4           |
| <i>p</i> -Cl-Ph <b>20</b> | $\text{dmf-}d_7$ | 77.5                     | 55.6                         | 132.8 | 130.5   | 128.7 | 124.9 | 122.3   |                |

## 2.7. DIFRACÇÃO DE RAIOS-X DE CRISTAL ÚNICO

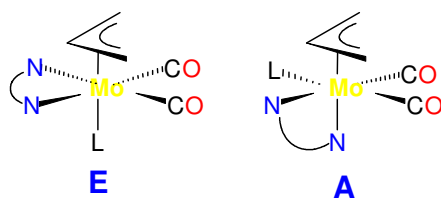
As estruturas cristalinas dos complexos



foram determinadas por difracção de raios-X de cristal único.

Todos os complexos apresentam uma geometria pseudooctaédrica em torno do centro metálico, com um rearranjo *fac* dos dois ligandos carbonilo e o centróide do ligando alilo, como já foi reportado para outros complexos similares contendo o fragmento  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ .<sup>3,14,94</sup> O ligando alilo adopta a usual conformação *endo*, com o lado aberto do anel eclipsado com os dois carbonilos, que foi demonstrado ser o arranjo espacial energeticamente mais favorável, que maximiza a retrodoação de electrões do metal para os carbonilos.<sup>14</sup>

Os ligandos 1,4-diaza-1,3-butadieno e o ligando 1,4-(4-cloro)fenil-2,3-naftalenodiazabutadieno, coordenam-se de modo bidentado, formando um anel quelação de cinco membros. Os dois átomos de azoto destes ligandos podem ocupar posições diferentes na esfera de coordenação do molibdénio, podendo ser observado dois isómeros no estado sólido, o equatorial (E), onde os dois átomos de azoto ficam no mesmo plano dos ligandos carbonilo e o axial (A) onde apenas um dos átomos de azoto fica no mesmo plano dos ligandos carbonilos e o outro fica em posição *trans* relativamente ao ligando alilo, como é mostrado no esquema abaixo:



Esquema 2.2

Nos complexos que apresentam o isómero equatorial (E), a posição *trans* relativamente ao ligando alilo é sempre ocupado pelo ligando monodentado.

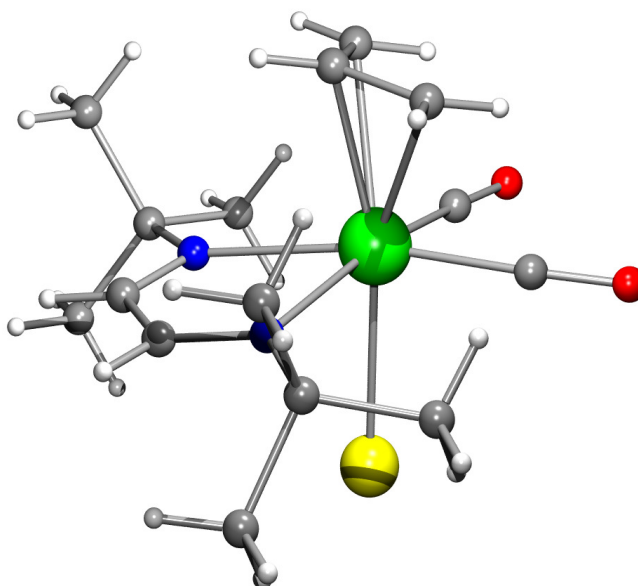
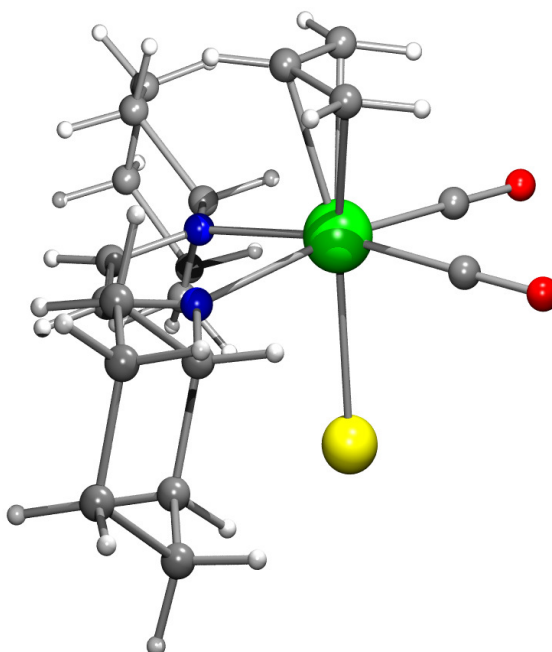


Fig. 2.7 – Estrutura molecular do complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{1,4\text{-}(\text{t-butil})\text{diazabutadieno}\}]$  (7). Esquema de cores: bromo amarelo, carbonos cinzento, hidrogénios branco, oxigénios vermelho e azotos azul. (Este esquema será usado nas restantes representações)

a)



b)

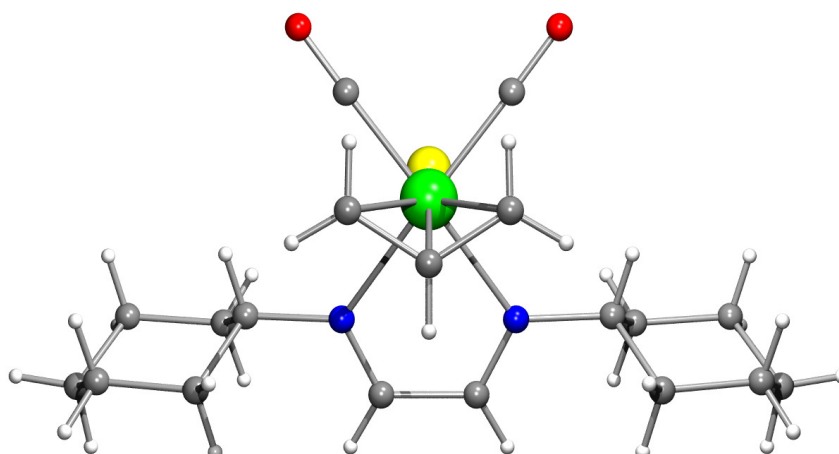


Fig. 2.8 – Estrutura molecular do complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{1,4\text{-}(\text{ciclo-hexil})\text{diazabutadieno}\}]$  (**9**) em duas perspectivas diferentes mostrando: a) a geometria de coordenação pseudo-octaédrica do complexo com o alilo adoptando a conformação endo; b) as conformações em cadeira dos anéis de ciclohexano de (ciclo-hexil)diazabutadieno e o plano de simetria cristalográfico perpendicular ao plano do alilo e passando pelo eixo definido pela ligação Mo-Br.

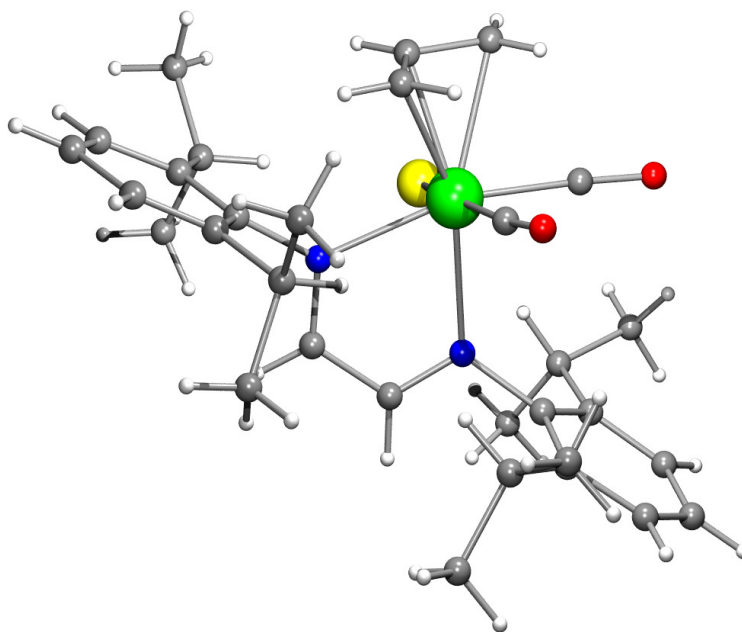


Fig. 2.9 – Estrutura molecular do complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{1,4\text{-}(2,6\text{-diisopropil})\text{fenildiazabutadieno}\}]$  (**12**).

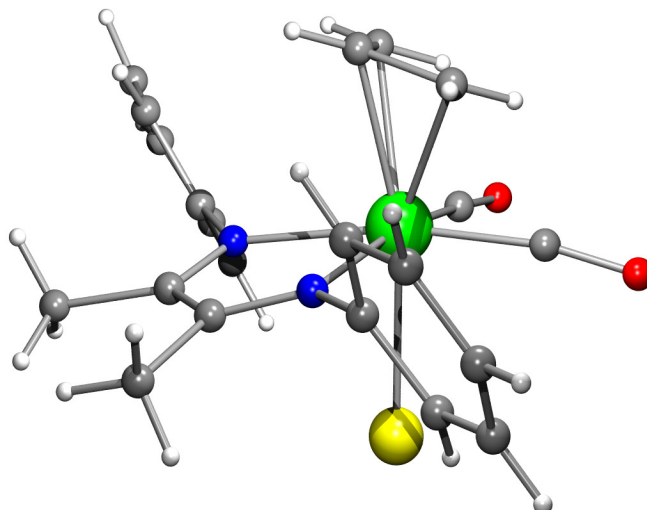


Fig. 2.10 – Estrutura molecular do complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{1,4\text{-fenil-2,3-dimetildiazabutadieno}\}]$  (**14**).

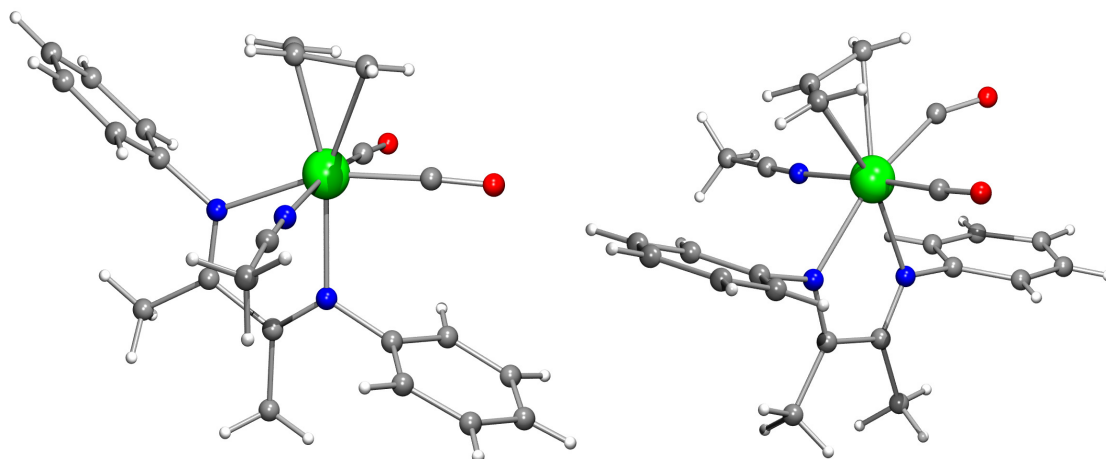


Fig. 2.11 – Estruturas moleculares dos dois isômeros ópticos do complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\{1,4\text{-fenil-2,3-dimetildiazabutadieno}\}(\text{MeCN})][\text{PF}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**15**).

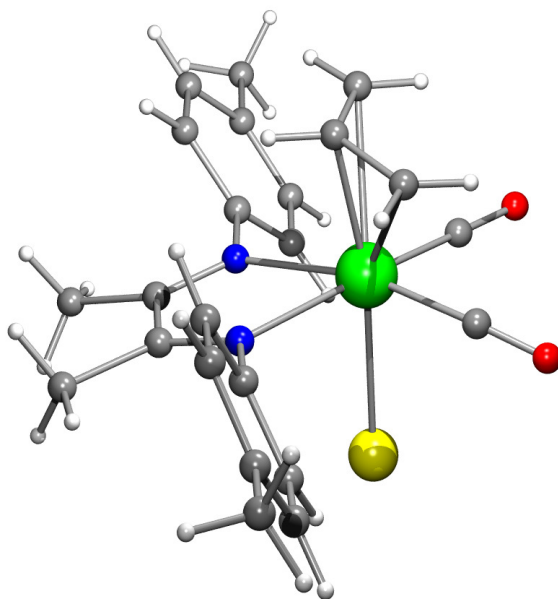


Fig. 2.12 – Estrutura molecular do complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{1,4\text{-}(4\text{-metil})\text{fenil-2,3-dimetildiazabutadieno}\}]$  (**16**).

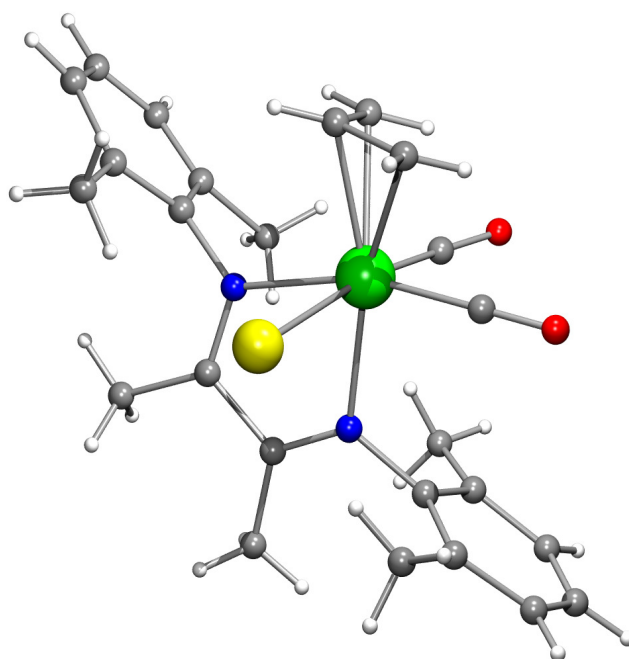


Fig. 2.13 – Estrutura molecular do  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{1,4\text{-}(2,6\text{-dimetil})\text{fenil-2,3-dimetildiazabutadieno}\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**17**). A molécula de água de solvatação não se encontra representada.

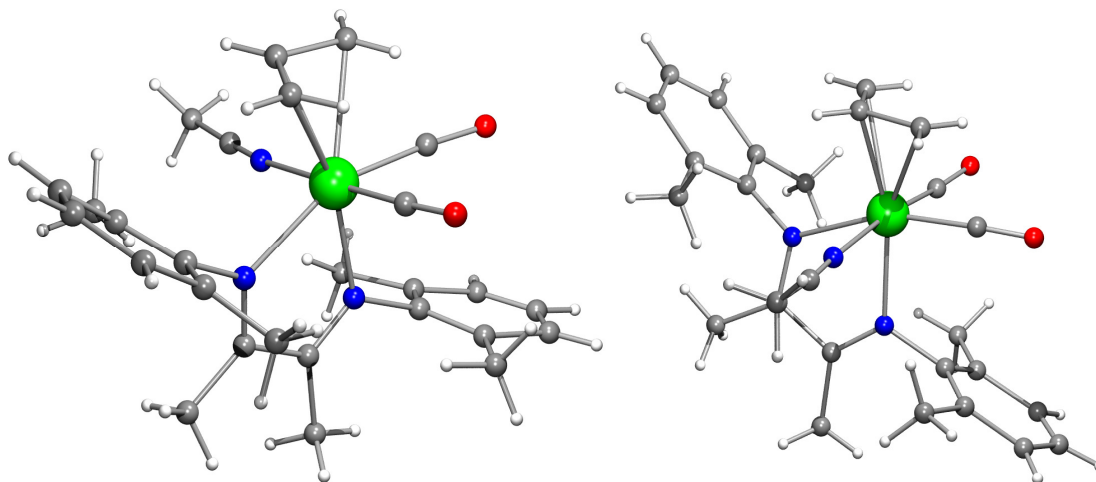


Fig. 2.14 – Estruturas moleculares dos dois isômeros ópticos do complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\{1,4\text{-}(2,6\text{-dimetil})\text{fenil-2,3-dimetildiazabutadieno}\}(\text{MeCN})][\text{PF}_6]$  (**18**).

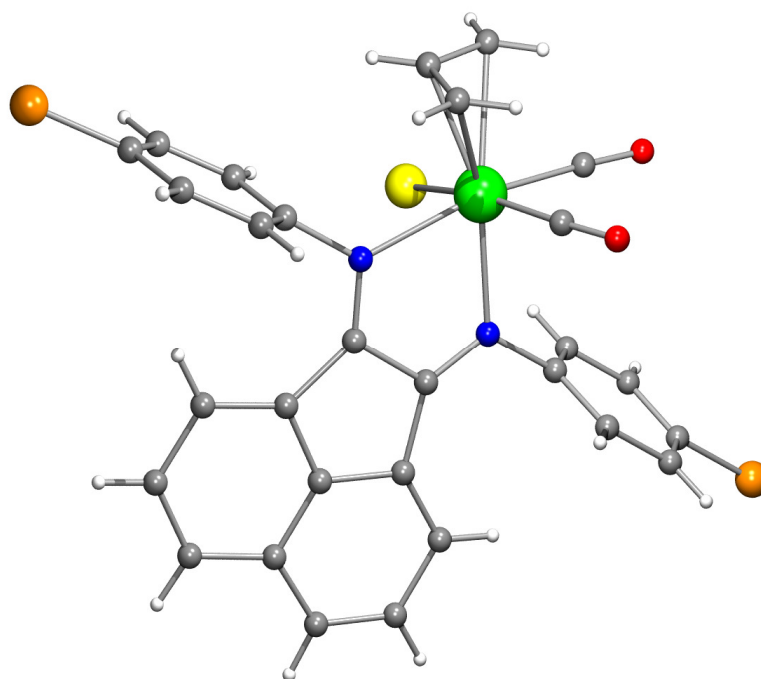


Fig. 2.15 – Estrutura molecular do complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{1,4\text{-}(4\text{-cloro})\text{fenil-2,3-nafetalenodiazabutadieno}\}]$  (**20**).

Tabela 2.10 - Comprimentos (Å) e ângulos (°) das ligação na esfera de coordenação do molibdênio dos complexos  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{(t\text{-Bu})\text{-DAB}\}]$  (**7**),  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{(c\text{-Hex})\text{-DAB}\}]$  (**9**) e  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{2,6\text{-}(i\text{-Pr})_2\text{-Ph-DAB}\}]$  (**12**)

|   | <b>7</b>                      | <b>9</b>                      | <b>12</b>                       |
|---|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Comprimentos de ligação                           |                               |                               |                                 |
| Mo-C <sub>carbonilo</sub>                         | 1.935(7)                      | 1.977(6)                      | 1.984(13), 1.880(14)            |
| Mo-C <sub>alilo</sub>                             | 2.343(7), 2.218(10), 2.343(7) | 2.349(6), 2.208(10), 2.349(6) | 2.324(11), 2.188(12), 2.351(12) |
| Mo-N  | 2.321(4)                      | 2.245(4)                      | 2.251(9), 2.238(9)              |
| Mo-Br   | 2.6494(10)                    | 2.6625(11)                    | 2.6775(16)                      |
| Ângulos de ligação                                |                               |                               |                                 |
| C <sub>carbonilo</sub> -Mo-C <sub>carbonilo</sub> | 77.3(4)                       | 78.7(3)                       | 80.8(5)                         |
| N-Mo-N  | 73.5(2)                       | 73.0(2)                       | 71.7(3)                         |
| C <sub>carbonilo,cis</sub> -Mo-N                  | 103.7(2)                      | 103.29(18)                    | 92.2(4)                         |
| C <sub>carbonilo,cis</sub> -Mo-Br                 | 88.6(2)                       | 86.78(19)                     | 88.2(3)                         |
| C <sub>carbonilo,trans</sub> -Mo-Br               | 88.6(2)                       | 86.78(19)                     | 167.3(4)                        |
| C <sub>carbonilo,trans</sub> -Mo-N                | 169.5(2)                      | 169.8(2)                      | 163.6(4)                        |
| N-Mo-Br <sub>cis</sub>                            | 80.93(11)                     | 83.38(11)                     | 87.8(2)-88.0(2)                 |
| N-Mo-Br <sub>trans</sub>                          | 80.93(11)                     | 83.38(11)                     |                                 |

Tabela 2.11 - Comprimentos (Å) e ângulos (°) das ligação na esfera de coordenação do molibdênio dos complexos  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{\text{Ph-DAB}(\text{Me,Me})\}]$  (**14**),  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\{\text{Ph-DAB}(\text{Me,Me})\}(\text{MeCN})][\text{PF}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**15**) e  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{p\text{-Me-Ph-DAB}(\text{Me,Me})\}]$  (**16**)

|   | <b>14</b><br><b>X = Br</b>      | <b>15</b><br><b>Molécula 1</b><br><b>X = MeCN</b> | <b>Molécula 2</b>           | <b>16</b><br><b>X = Br</b>      |
|---|---------------------------------|---|-----------------------------|---------------------------------|
| <b>Comprimentos de ligação</b>                    |                                 |   |                             |                                 |
| Mo-C <sub>carbonilo</sub>                         | 1.933(16)                       | 1.974(9), 1.954(9)                                | 1.934(11), 2.03(2)          | 1.908(9), 1.989(11)             |
| Mo-C <sub>alilo</sub>                             | 2.347(13), 2.307(16), 2.322(13) | 2.371(12), 2.237(10), 2.363(10)                   | 2.58(3), 2.17(2), 2.375(15) | 2.491(16), 2.162(13), 2.320(11) |
| Mo-N  | 2.249(10), 2.168(10)            | 2.276(8), 2.21(7)                                 | 2.237(8), 2.248(9)          | 2.238(7), 2.262(7)              |
| Mo-X  | 2.6538(14)                      | 2.232(7)  | 2.257(8)                    | 2.6635(12)                      |
| <b>Ângulos de ligação</b>                         |                                 |   |                             |                                 |
| C <sub>carbonilo</sub> -Mo-C <sub>carbonilo</sub> | 80.9(6)                         | 83.0(4)   | 92.5(7)                     | 86.5(6)                         |
| N-Mo-N  | 71.8(4)                         | 70.5(3)   | 70.1(3)                     | 70.5(3)                         |
| C <sub>carbonilo,cis</sub> -Mo-N                  | 101.4(5)-103.7(5)               | 90.0(4)-93.9(3)                                   | 90.7(4)-97.0(4)             | 99.8(5)-102.0(4)                |
| C <sub>carbonilo,cis</sub> -Mo-X                  | 84.7(4)-88.6(4)                 | 94.4(4)   | 89.4(6)                     | 84.79(16)-88.4(3)               |
| C <sub>carbonilo,trans</sub> -Mo-X                |                                 | 172.3(5)  | 177.4(5)                    |                                 |
| C <sub>carbonilo,trans</sub> -Mo-N                | 166.4(4)-169.5(5)               | 160.3(4)  | 162.8(6)                    | 166.7(4)-170.3(3)               |
| N-Mo-X <sub>cis</sub>                             | 81.5(3)-82.6(2)                 | 81.9(4)-86.1(3)                                   | 81.2(3)-89.4(6)             | 84.13(17)-84.79(16)             |
| N-Mo-X <sub>trans</sub>                           |                                 |   |                             |                                 |

Tabela 2.12 - Comprimentos (Å) e ângulos (°) das ligações na esfera de coordenação do molibdênio dos complexos  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{2,6\text{-Me}_2\text{-Ph-DAB}(\text{Me,Me})\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**17**),  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\{2,6\text{-Me}_2\text{-Ph-DAB}(\text{Me,Me})\}(\text{MeCN})][\text{PF}_6]$  (**18**) e  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(p\text{-Cl-BIAN})]$  (**20**)

|   | <b>17</b><br><b>X = Br</b>      | <b>18</b><br><b>Molécula 1</b><br><b>X = MeCN</b> | <b>Molécula 2</b>               | <b>20</b><br><b>X = Br</b>   |
|---|---------------------------------|---|---------------------------------|------------------------------|
| <b>Comprimentos de ligação</b>                    |                                 |   |                                 |                              |
| Mo-C <sub>carbonilo</sub>                         | 1.837(13), 1.931(11)            | 1.915(12), 1.949(12)                              | 1.959(12), 1.9658(12)           | 1.957(6), 1.983(3)           |
| Mo-C <sub>alilo</sub>                             | 2.397(17), 2.254(12), 2.337(14) | 2.375(11), 2.442(13), 2.400(13)                   | 2.368(13), 2.212(15), 2.456(15) | 2.320(6), 2.222(5), 2.362(5) |
| Mo-N  | 2.291(7), 2.271(7)              | 2.295(7), 2.237(7)                                | 2.269(17), 2.244(8)             | 2.277(4), 2.229(4)           |
| Mo-X  | 2.7159(15)                      | 2.256(10)   | 2.273(10)                       | 2.6989(7)                    |
| <b>Ângulos de ligação</b>                         |                                 |   |                                 |                              |
| C <sub>carbonilo</sub> -Mo-C <sub>carbonilo</sub> | 82.3(6)                         | 80.6(5)   | 82.7(5)                         | 79.2(2)                      |
| N-Mo-N  | 70.8(3)                         | 69.9(3)   | 70.0(3)                         | 72.7(1)                      |
| C <sub>carbonilo,cis</sub> -Mo-N                  | 89.1(6)-98.7(5)                 | 87.8(4)-95.8(4)                                   | 91.31(4)-98.4(3)                | 86.0(2)-104.6(2)             |
| C <sub>carbonilo,cis</sub> -Mo-X                  | 92.9(4)                         | 96.4(4)   | 94.1(4)                         | 89.3(2)                      |
| C <sub>carbonilo,trans</sub> -Mo-X                | 171.8(5)                        | 176.9(4)  | 173.9(4)                        | 162.7(2)                     |
| C <sub>carbonilo,trans</sub> -Mo-N                | 163.5(4)                        | 156.7(4)  | 161.3(4)                        | 165.5(2)                     |
| N-Mo-X <sub>cis</sub>                             | 84.0(2)-84.47(18)               | 83.1(3)-87.4(3)                                   | 82.9(3)-83.0(3)                 | 82.0(1)-83.6(1)              |
| N-Mo-X <sub>trans</sub>                           |                                 |   |                                 |                              |

As estruturas encontradas para os complexos **7**, **9**, **14** e **16** confirmam que o isómero encontrado no estado sólido é o equatorial. O plano de coordenação equatorial é determinado pelos dois carbonilos e os dois átomos de azoto dos ligandos bidentados 1,4-diaza-1,3-butadienos, enquanto que as posições axiais são ocupadas pelo ligando brometo e pelo centróide do fragmento  $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>. Já as estruturas encontradas para os restantes complexos **12**, **15**, **17**, **18** e **20** revelam que o isómero encontrado no estado sólido é o axial. Neste caso as posições equatoriais são ocupadas pelos dois carbonilos, pelo brometo e por um dos azotos doadores do ligando bidentado, 1,4-diaza-1,3-butadienos ou 1,4-(4-cloro)fenil-2,3-naftalenodiazabutadieno; o outro átomo de azoto destes ligandos e o centróide do ligando alilo ocupam as posições axiais.

A unidade assimétrica dos complexos [Mo( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>{1,4-fenil-2,3-dimetildiazabutadieno}(MeCN)]<sup>+</sup> **15** e [Mo( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>{1,4-(2,6-dimetil)fenil-2,3-dimetildiazabutadieno}(MeCN)]<sup>+</sup> **18** é constituída por duas moléculas independentes. Em ambos os casos, os dois catiões independentes correspondem no estado sólido a isómeros ópticos, como se pode observar nas figuras 2.5.5 e 2.5.8.

Os dois rearranjos geométricos encontrados para os complexos em estudo podem ser facilmente caracterizados através do valor de um parâmetro  $\Omega$ , que é o ângulo entre a linha definida pelo centróide do fragmento alilo e o átomo de molibdénio com a ligação Mo-X, onde X representa o átomo doador do ligando monodentado. Este parâmetro  $\Omega$  dá a orientação do ligando monodentado relativamente ao fragmento alilo e determina inequivocamente a posição do ligando bidentado na esfera de coordenação do metal. Desta forma nos complexos **7**, **9**, **14** e **16** o ligando bidentado encontra-se na posição equatorial e os valores de  $\Omega$  são próximos de 180°. Em contraste, nos complexos **12**, **15**, **17**, **18** e **20** o ângulo  $\Omega$  tem um valor aproximado de 90° e a coordenação dos ligandos bidentados ocorre através das posições axial e equatorial. Além disso, os dados da tabela 2.5.3 mostram que não existe relação estrutural entre a distância Mo-X (X = átomo doador do ligando monodentado) e o isómero encontrado, dado que os complexos com o ligando 2,6-dimetilfenil-2,3-dimetildiazabutadieno **17** com uma distância Mo-Br de 2.7159(15) Å e o **18** com uma distância Mo-NCCH<sub>3</sub> de 2.273(10) e 2.256(10) Å (dois isómeros ópticos) exibem a mesma estereoquímica. Em outros complexos octaédricos do tipo *fac*-[Mo( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>Br] contendo outros ligandos bidentados reportados na literatura, cujas estruturas de cristal único se encontram disponíveis na Cambridge Data Base<sup>14</sup>, o ligando brometo por vezes encontra-se na posição equatorial e outras na axial, não parecendo existir qualquer preferência

estrutural. No entanto da observação das estruturas obtidas para os complexos em estudo, o isómero axial ocorre sempre para os ligandos bidentados mais volumosos.

O complexo catiónico **15** e o seu análogo neutro **14** apresentam estruturas isoméricas, sugerindo que o rearranjo geométrico do ligando em redor do centro metálico pode ser afectado pelo efeito electrónico e/ou pelo efeito de empacotamento do cristal. Tal facto já tinha sido reportado para o complexo  $[\text{Mo(II)}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(4,4'\text{-Me}_2\text{-2,2-bpy})\text{Br}]$ .<sup>3</sup> Nos complexos em estudo, os valores dos ângulos de quelação N-Mo-N encontram-se dentro do intervalo 69.8(3)-73.5(2)°, sendo substancialmente mais pequenos que o valor ideal de 90° esperado para um octaedro ideal. Como seria de esperar, os valores observados para o ângulo de pinça são ditados pelas exigências estereoelectrónicas dos ligandos bidentados diazabutadienos.

Todas as dimensões moleculares encontradas para os complexos em estudo são comparáveis com as encontradas para complexos relacionados<sup>3,14,95</sup>

No complexo **20** os planos dos anéis fenilo com o plano do fragmento 2,3-naftalenodiazabutadieno apresentam uma disposição espacial aproximadamente perpendicular, fazendo ângulos entre si de 88.8(2) e 79.0(19)°. Para além disso, no estado sólido, os anéis de naftalenodiazabutadieno de duas moléculas vizinhas encontram-se aproximadamente paralelos a uma distância de 3.8 Å, o que é indicativo que se encontram envolvidos em interações  $\pi$ - $\pi$ , como se mostra na figura 2.5.10.

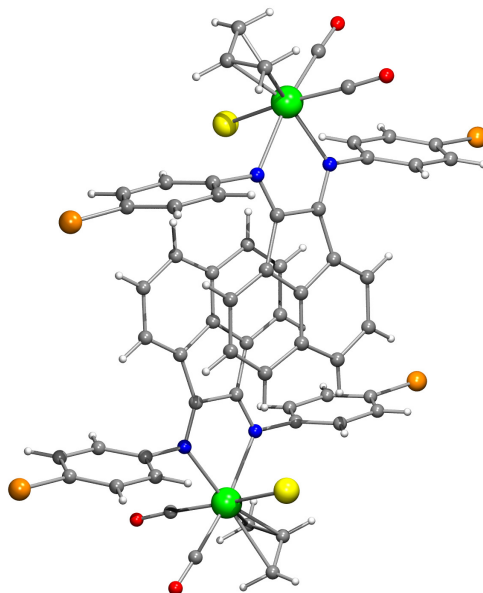


Fig. 2.16 – Diagrama de empacotamento do cristal que ilustra as interações  $\pi$ - $\pi$  na célula unitária do fragmento naftalenodiazabutadieno de duas moléculas do complexo **20**.

Tabela 2.13 – Dados cristalográficos mais relevantes para os complexos [Mo( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>2</sub>{(t-Bu)-DAB}] (**7**), [Mo( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>2</sub>{(c-Hex)-DAB}] (**9**), [Mo( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>2</sub>{2,6-(i-Pr)<sub>2</sub>-ph-DAB}] (**12**) e [Mo( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>2</sub>{Ph-DAB(Me,Me)}] (**14**)

| Complexo   | <b>7</b>  | <b>9</b>  | <b>12</b>   | <b>14</b>   |
|--|---|---|---|---|
| Fórmula empírica   | C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> BrMoN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> BrMoN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | C <sub>31</sub> H <sub>41</sub> BrMoN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | C <sub>42</sub> H <sub>42</sub> Br <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> |
| Massa molecular  | 441.22  | 493.29  | 649.51  | 1018.50   |
| Sistema cristalino   | Monoclínico   | Ortorrômbico  | Monoclínico   | Monoclínico   |
| Grupo espacial   | <i>P2<sub>1</sub>/m</i>   | <i>Pnam</i>   | <i>P2<sub>1</sub>/c</i>   | <i>C2/c</i>   |
| <i>a</i> / Å   | 6.765(1)  | 12.591(1)   | 10.339(3)   | 30.570(3)   |
| <i>b</i> / Å   | 18.900(1)   | 8.371(2)  | 14.521(4)   | 6.820(2)  |
| <i>c</i> / Å   | 7.558(2)  | 19.610(1)   | 20.633(2)   | 21.910(3)   |
| $\beta$ / °  | 104.92(1)   | (90)  | 93.38(1)  | 110.77(1)   |
| <i>V</i> / Å <sup>3</sup>  | 933.8   | 2066.9  | 3092.3  | 4271.0  |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub><br>[ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | 0.0553, 0.1179  | 0.0550, 0.1216  | 0.1024, 0.1956  | 0.0843, 0.1887  |

Tabela 2.14 – Dados cristalográficos mais relevantes dos complexos  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\{\text{Ph-DAB}(\text{Me,Me})\}(\text{MeCN})][\text{PF}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**15**),  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{4\text{-Me-Ph-DAB}(\text{Me,Me})\}]$  (**16**),  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{2,6\text{-Me}_2\text{-Ph-DAB}(\text{Me,Me})\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**17**),  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\{2,6\text{-Me}_2\text{-Ph-DAB}(\text{Me,Me})\}(\text{MeCN})][\text{PF}_6]$  (**18**) e  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(p\text{-Cl-BIAN})]$  (**20**)

| Complexo                            | 15   | 16   | 17   | 18   | 20  |
|-------------------------------------|--|--|--|--|---|
| Fórmula empírica                    | $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{MoN}_3\text{O}_3\text{P}$ | $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{BrMoN}_2\text{O}_2$ | $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{BrMoN}_2\text{O}_3$ | $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{MoN}_3\text{O}_2\text{P}$ | $\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{BrCl}_2\text{MoN}_2\text{O}_2$ |
| Massa molecular                     | 631.36   | 537.30   | 583.37   | 671.47   | 674.21  |
| Sistema cristalino                  | Ortorrômbico   | Monoclínico  | Monoclínico  | Monoclínico  | Triclínico  |
| Grupo espacial                      | $Pna2_1$   | $P2_1/n$   | $P2_1/c$   | $P2_1/n$   | $P\bar{1}$  |
| $a / \text{Å}$                      | 29.340(1)  | 11.193(1)  | 19.150   | 16.220(2)  | 9.705(1)  |
| $b / \text{Å}$                      | 19.050(2)  | 12.101(1)  | 12.980   | 19.480(2)  | 10.499(1)   |
| $c / \text{Å}$                      | 10.130(1)  | 17.700(1)  | 9.915  | 20.540(3)  | 13.612(1)   |
| $\beta / ^\circ$                    | (90)   | 106.47(1)  | 95.63  | 103.00(1)  | 87.16(1)  |
| $V / \text{Å}^3$                    | 5661.9   | 2299.0   | 2452.6   | 6323.6   | 1335.2  |
| $R_1, wR_2$<br>[ $I > 2\sigma(I)$ ] | 0.0703, 0.1675   | 0.0632, 0.1375                                       | 0.0944, 0.1885                                       | 0.0974, 0.2520   | 0.0514, 0.0970  |

## 2.8. CONCLUSÕES

Foram preparados os complexos  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(t\text{-Bu-DAB})]$  **7**,  
 $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(i\text{-Pr-DAB})]$  **8**,  
 $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(c\text{-Hex-DAB})]$  **9**,  
 $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(p\text{An-DAB})]$  **10**,  
 $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(p\text{-ClPh-DAB})]$  **11**,  
 $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{2,6\text{-}(i\text{-Pr})_2\text{-Ph-DAB}\}]$  **12**,  
 $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{meso-DAB})]$  **13**,  
 $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{Ph-DAB}(\text{Me,Me}))]$  **14**,  
 $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\{(\text{Ph-DAB}(\text{Me,Me}))(\text{MeCN})\}[\text{PF}_6].\text{H}_2\text{O}]$  **15**,  
 $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{p\text{-MePh-DAB}(\text{Me,Me})\}]$  **16**,  
 $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{(2,6\text{-Me}_2\text{-Ph-DAB}(\text{Me,Me}))\}]$  **17**,  
 $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\{2,6\text{-Me}_2\text{-Ph-DAB}(\text{Me,Me})\}(\text{MeCN})][\text{PF}_6].\text{H}_2\text{O}]$  **18**,  
 $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(p\text{An-BIAN})]$  **19**,  
 $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(p\text{-Cl-BIAN})]$  **20**.

Os ligandos diazabutadienos substituídos coordenam de modo bidentado em quelato – *NC* nos complexos **7**, **9**, **12**, **14**, **15**, **16**, **17**, **18** e **20** como mostram, inequivocamente, as estruturas cristalinas destes complexos. A maneira como estes ligandos se ligam ao átomo do metal pode ocorrer de duas formas, ocorrendo dois isómeros, o equatorial e o axial. Não foi possível estabelecer uma razão preferencial para a ocorrência de um ou de outro isómero, mas constatou-se que os complexos com os ligandos mais volumosos e os catiónicos apresentam, no estado sólido, o isómero axial **12**, **15**, **17**, **18** e o **20**.

As fórmulas propostas para os complexos **8**, **10**, **11**, **13** e **19** baseiam-se na análise elementar, nos dados espectroscópicos e em complexos análogos descritos na literatura com outros ligandos bidentados doadores de azoto. É o caso dos complexos  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{L-L})]$  ( $\text{L} = 4,4'\text{-Me}_2\text{-2,2'\text{-bipy}}^3$ ;  $2,2'\text{-bipy}$ ;  $\text{phen}^{14}$ )

Verificou-se que este tipo de complexos tem um vasto e importante campo de aplicações, nomeadamente em catálise e em medicina. Alguns dos complexos foram testados nestas áreas, mas estes trabalhos foram realizados fora do âmbito desta tese, como descrito na introdução. Deste modo o complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(p\text{-Cl-BIAN})]$  **20**, foi testado como precursor catalítico para a epoxidação de olefinas, usando o cis-ciclooteno como substrato e o hidroperóxido de terbutilo como doador de oxigénio, revelando bons resultados<sup>45</sup>. O complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{p\text{-MePh-$

DAB(Me,Me)}] **16** foi testado e patenteado (Patente Europeia No. PT2004000004 - *Composições contendo compostos organometálicos de molibdénio*) como substância activa para o tratamento do cancro<sup>64</sup>.

Foi iniciado o estudo do comportamento electroquímico através da técnica de voltametria cíclica, de alguns dos complexos sintetizados, no âmbito de outro projecto. Optou-se por não incluir os dados obtidos no presente manuscrito, pelo facto do estudo ter ficado muito incompleto.

**PARTE EXPERIMENTAL**

### 3.1. INSTRUMENTAÇÃO

Os espectros de IV foram traçados em pastilhas de KBr num aparelho Mattson 7000 FTIR Spectrometer. As bandas indicadas são em números de onda ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ ) com as seguintes intensidades: FF (muito forte), F (forte), M (médio), f (fraco).

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram traçados num NMR Spectrometer Bruker Avance-400 (400 Hz). Os solventes utilizados foram clorofórmio e N,N'-dimetilformamida deuterados. Os desvios químicos expressos em ppm foram medidos utilizando como referência os picos dos solventes. As multiplicidades são indicadas como: s (singuleto), d (dubleto), t (tripleto), q (quarteto), m (multiplete), l (largo).

Os espectros de UV-Vis foram traçados num UV-Vis Spectrometer UV4. Os solventes utilizados foram diclorometano e acetonitrilo.

As análises elementares foram efectuadas num aparelho Elementar Vario EL pela técnica Maria da Conceição Almeida do Instituto de Tecnologia Química e Biologia da Universidade Nova de Lisboa.

Os dados cristalograficos foram medidos no sistema "Mar Research Image System", com radiação monocromática de molibdénio ( $\text{Mo K}\alpha = 0,71073$ ), na Universidade de Reading, no laboratório do Prof. Michael Drew. As estruturas foram resolvidas pelo Prof. Doutor Vitor Félix da Universidade de Aveiro.

### 3.2. SÍNTESES

Descrevem-se em seguida as preparações dos complexos organometálicos, apresentando-se os dados referentes à sua caracterização. Dos ligandos utilizados na preparação dos complexos foram sintetizados os seguintes: 1,4-(*ter*-butil)diazabutadieno (*t*-Bu-DAB), 1,4-(isopropil)diazabutadieno (*i*-Pr-DAB), 1,4-(ciclo-hexil)diazabutadieno (*c*-Hex-DAB), 1,4-(*p*-metoxi)fenildiazabutadieno (*p*An-DAB), 1,4-(4-cloro)fenildiazabutadieno (*p*-Cl-Ph-DAB), 1,4-(*p*-metoxi)fenil-2,3-naftalenodiazabutadieno (*p*An-BIAN), seguindo-se a descrição da sua preparação e dos dados referentes à sua caracterização. Os ligandos 1,4-fenil-2,3-dimetildiazabutadieno (Ph-DAB(Me,Me)), 1,4-(4-metil)fenil-2,3-dimetildiazabutadieno (*p*-Me-DAB(Me,Me)), 1,4-(2,6-dimetil)fenil-2,3-dimetildiazabutadieno (2,6-Me<sub>2</sub>-Ph-DAB(Me,Me)), 1,4-(2,6-

diisopropil)fenildiazabutadieno (2,6-(*i*-Pr)<sub>2</sub>-Ph-DAB), foram gentilmente cedidos pelo Prof. Doutor Carlos Romão do Instituto de Tecnologia Química e Biológica da Universidade Nova de Lisboa. Os ligandos 1,4-(2,4,6-trimetil)fenildiazabutadieno (meso-DAB) e 1,4-(4-cloro)fenil-2,3-naftalenodiazabutadieno (*p*-Cl-BIAN), foram gentilmente cedidos pelo Doutor František Hartl da Universidade de Amesterdão.

### 3.2.1. Síntese do 1,4-(*ter*-butil)diazabutadieno (*t*-Bu-DAB) 0

A síntese do *t*-Bu-DAB encontra-se descrita na literatura.<sup>76</sup> A *ter*butilamina (14,6 g; 0,2 mol) foi adicionada a uma mistura de água destilada (300 ml) e acetona (50 ml) a 0 °C. O glioxal em solução aquosa a 40% (14,5 g; 0,1 mol) foi diluído em água destilada (50 ml) a 0 °C e adicionado lentamente à solução da amina, sob agitação. A solução ficou a 0 °C durante aproximadamente 2 horas, sendo agitada ocasionalmente. Os cristais brancos obtidos foram isolados por filtração a vácuo, lavados com água destilada, e purificados por dissolução em dietil éter anidro (50 ml), desprezando a fase aquosa e evaporando a fracção orgânica obtendo-se cristais brancos. Rendimento: 9,76 g; 58%

Análise elementar (%exp.(%calc.)): **C**, 70.23 (71.37); **N**, 16.41 (16.65); **H**, 11.71 (11.98)

IV (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 2968 M, 2870 f ( $\nu_{\text{CH}_3}$ , CH<sub>3</sub>); 1631 FF ( $\nu_{\text{C=N}}$ , N=C-C=N); 1475 F, 1361 FF ( $\delta_{\text{CH}_3}$ , CH<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, temperatura ambiente);  $\delta$  ppm: 7.80 (s, 2H, H1), 1.12 (m, 18H, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, temperatura ambiente);  $\delta$  ppm: 157.63 (C1); 57.94 (C2); 28.98 (CH<sub>3</sub>)

### 3.2.2 Síntese do 1,4-(isopropil)diazabutadieno (*i*-Pr-DAB) 1

A síntese do *i*-Pr-DAB foi a descrita na literatura,<sup>76</sup> com as algumas alterações. A isopropilamina (28,05 g; 0,2 mol) foi adicionada a uma mistura de água destilada (300 ml) e acetona (50 ml) a 0 °C. O glioxal em solução aquosa a 40% (14,5 g; 0,1 mol) foi diluído em água destilada (50 ml) a 0 °C e adicionado lentamente à solução da amina, sob agitação. A solução ficou a 0 °C durante aproximadamente 2 horas, sendo agitada ocasionalmente. Os cristais brancos obtidos foram isolados por filtração a vácuo, lavados com água destilada, e purificados por dissolução em dietil éter anidro (50 ml),

desprezando a fase aquosa e evaporando a fracção orgânica obtendo-se cristais brancos amarelados. Rendimento: 8,55 g; 61%

Análise elementar (%exp.(%calc.)): **C**, 64.14 (68.52); **N**, 18.31 (19.98); **H**, 10.83 (11.50)

IV (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 2969 F, 2927 F, 2872 F ( $\nu_{\text{CH}_3}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1619 F ( $\nu_{\text{C=N}}$ ,  $\text{N=C-C=N}$ ); 1460 M, 1380 F ( $\delta_{\text{CH}_3}$ ,  $\text{CH}_3$ )

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm: 7.85 (s, 2H, H1), 3.43 (m, 2H, H2), 1.13 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm: 159.52 (C1); 51.03 (C2); 23.57 ( $\text{CH}_3$ )

### 3.2.3 Síntese do 1,4-(ciclo-hexil)diazabutadieno (c-Hex-DAB) 2

A síntese do ciclo-hexil-DAB foi a descrita na literatura,<sup>76</sup> com algumas alterações. A ciclohexilamina (21,8 g; 0,1 mol) foi adicionada a uma mistura de água destilada (300 ml) e acetona (50 ml) a 0 °C. O glioxal em solução aquosa a 40% (7,25 g; 0,05 mol) foi diluído em água destilada (50 ml) a 0 °C e adicionado lentamente à solução da amina, sob agitação. A solução ficou a 0 °C durante aproximadamente 2 horas, sendo agitada ocasionalmente. Os cristais brancos obtidos foram isolados por filtração a vácuo, lavados com água destilada, e purificados por dissolução em dietil éter anidro (50 ml), desprezando a fase aquosa e evaporando a fracção orgânica obtendo-se um precipitado laranja claro. Rendimento: 7,86 g; 72%

Análise elementar (%exp.(%calc.)): **C**, 75.74 (76.31); **N**, 12.56 (12.71); **H**, 10.89 (10.98)

IV (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 2923 FF, 2853 FF ( $\nu_{\text{CH}}$ , chexil); 1621 FF ( $\nu_{\text{CN}}$ ,  $\text{N=C-C=N}$ ); 1449 F ( $\delta_{\text{CH}}$ , chexil)

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm: 7.91 (s, 2H, H1); 3.14 (m, 2H, H2); 1.78 (m, 4H, H4), 1.68 (m, 4H, H3), 1.63 (t, 2H, H5), 1.48 (q, 4H, H3'), 1.32 (q, 4H, H4'), 1.20 (q, 2H, H5')

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm: 159.99 (C1), 69.32 (C2), 33.83 (C3), 25.37 (C5), 24.46 (C4)

### 3.2.4 Síntese do 1,4-(*p*-metoxi)fenildiazabutadieno (*p*An-DAB) 3

A síntese do *p*An-DAB foi a descrita na literatura,<sup>76</sup> com algumas alterações. A *p*-anisolina (6,16 g; 0,05 mol) foi adicionada a uma mistura de água destilada (100 ml) e metanol (150 ml) a 0 °C. O glioxal em solução aquosa a 40% (3,62 g; 0,025 mol) foi diluído em água destilada (50 ml) a 0 °C e adicionado lentamente à solução da amina, sob agitação. A solução ficou a 0 °C durante aproximadamente 2 horas, sob agitação. Os cristais amarelos obtidos foram isolados por filtração a vácuo, lavados com água destilada, e purificados por dissolução em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 ml), desprezando a fase aquosa e evaporando a fracção organica, previamente seca sob MgSO<sub>4</sub>, obtendo-se cristais amarelos. Rendimento: 4,36 g; 65%

Análise elementar (%exp.(%calc.)): **C**, 71.56 (71.62); **N**, 10.58 (10.44); **H**, 6.53 (6.01)

IV (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 2964 f e 2835 f ( $\nu_{C-H}$ , CH<sub>3</sub>); 1607 FF ( $\nu_{CN}$ , N=C-C=N); 1500 FF ( $\nu_{C-C}$ , C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 1249 F, 1028 F ( $\nu_{C-O-C}$ , C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>3</sub>), 825 F ( $\delta_{C-H}$ , C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, temperatura ambiente);  $\delta$  ppm: 8.41 (s, 2H, H-DAB); 7.33 (d, 4H, H<sub>2</sub>’); 6.95 (d, 4H, H<sub>3</sub>’); 3.84 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, temperatura ambiente);  $\delta$  ppm: 159.72 (C<sub>4</sub>’), 157.54 (C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>), 142.78 (C<sub>1</sub>’), 123.01 (C<sub>2</sub>’), 114.56 (C<sub>3</sub>’), 55.49 (OCH<sub>3</sub>)

### 3.2.5 Síntese do 1,4-(4-cloro)fenildiazabutadieno (*p*-Cl-Ph-DAB) 4

A síntese do (*p*-Cl)ph-DAB foi a descrita na literatura,<sup>76</sup> com algumas alterações. A 4-cloroanilina (6,43 g; 0,05 mol) foi adicionada a uma mistura de água destilada (100 ml) e metanol (150 ml) a 0 °C. O glioxal em solução aquosa a 40% (3,62 g; 0,025 mol) foi diluído em água destilada (50 ml) a 0 °C e adicionado lentamente à solução da amina, sob agitação. A solução ficou a 0 °C durante aproximadamente 2 horas, sob agitação. Os cristais branco sujo obtidos foram isolados por filtração a vácuo, lavados com água destilada, e purificados por dissolução em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 ml), desprezando a fase aquosa e evaporando a fracção organica, previamente seca sob MgSO<sub>4</sub>, obtendo-se cristais amarelos. Rendimento: 4,71 g; 68%

Análise elementar (%exp.(%calc.)): **C**, 58.96 (60.67); **N**, 9.76 (10.11); **H**, 1.83 (3.64)

IV (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1597 F ( $\nu_{\text{CN}}$ , N=C-C=N); 1493 FF ( $\nu_{\text{C-C}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1091 F ( $\nu_{\text{C-Cl}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cl}$ ); 814 F ( $\delta_{\text{C-H}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )

$^1\text{H}$  RMN (dmf- $d_7$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm: 8.45 (s, 2H, H-DAB), 7.53 (d, 4H, H3'), 7.46 (d, 4H, H2')

$^{13}\text{C}$  RMN (dmf- $d_7$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm: 162.35 (C2/C3), 150.52(C5'), 134.22(C2'), 131.00 (C4'), 124.88 (C3')

### 3.2.6 Síntese do 1,4-(*p*-metoxi)fenil-2,3-naftalenodiazabutadieno (*p*An-BIAN) 5

A síntese do *p*An-BIAN foi a descrita na literatura,<sup>68</sup> com algumas alterações. Uma mistura de acenaftenoquinona (2,0 g; 11 mmol), cloreto de zinco anidro (1,7 g; 12 mmol) e *p*-anisolina (2,96 g; 24 mmol) em ácido acético glacial (30 ml) foi aquecida sob refluxo durante 30 minutos, ao fim dos quais a suspensão foi arrefecida até à temperatura ambiente e filtrado o sólido. O produto foi lavado com ácido acético (2 x 10 ml) e seco ao ar, dando origem a um sólido laranja avermelhado, o (*p*-An-BIAN) $\text{ZnCl}_2$ . O complexo foi dissolvido em 100 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  adicionando-se seguidamente uma solução de 7 g de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  em 200 ml de água, após o qual o sistema foi vigorosamente agitado numa ampola de decantação a fim de se proceder à extração da fase orgânica de cor vermelha. A fracção aquosa foi novamente agitada com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 x 50 ml) após o qual a fase orgânica foi seca sob  $\text{MgSO}_4$ , filtrada e levada até à *secura* dando origem ao *p*An-BIAN, sólido cristalino laranja avermelhado. Rendimento: 3,36 g; 78%

Análise elementar (%exp.(%calc.)): **C**, 79.94 (79.57); **N**, 6.96 (7.14); **H**, 5.37 (5.14)

IV (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3044 f, 3000 f ( $\nu_{\text{C-H}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2938 f, 2834 f ( $\nu_{\text{CH}_3}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1600 M ( $\nu_{\text{CN}}$ , N=C-C=N); 1502 FF ( $\nu_{\text{C-C}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1031 F, 1237 FF ( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ ), 835 F ( $\delta_{\text{C-H}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 7.79 (d, 2H, H5), 7.29 (t, 2H, H4), 7.01 (m, 2H, H2'), 6.95 (s, 2H, H3), 6.93 (m, 2H, H3'), 3.80 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ )

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 161.50 (C1/C2), 128.76 (C5/C6), 127.48 (C4/C7), 123.57 (C3/C8) 119.71 (C2'/C6'), 114.52 (C3'/C5'), 55.41 (C  $\text{OCH}_3$ )

### 3.2.7 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]$ 6

A síntese do  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]$  encontra-se descrita na literatura.<sup>67</sup> A uma solução de hexacarbonilo de molibdênio (2,46 g; 10 mmol) em 30 ml de acetonitrilo seco, sob atmosfera inerte e agitação, foi adicionado brometo de alilo (1,7 ml; 20 mmol). A mistura, inicialmente incolor, foi refluxada durante 7 horas, originando uma solução laranja escura. A solução foi concentrada sob vácuo e seguidamente arrefecida a  $-18\text{ }^\circ\text{C}$ , tendo-se obtido uma fracção de cristais, que foram filtrados e lavados com éter (2x 20 ml). A solução foi novamente concentrada a vácuo e arrefecida para obtenção de nova fracção de cristais. Rendimento: 3,195 g; 90%

IV (KBr,  $\nu\text{ cm}^{-1}$ ): 2984 M ( $\nu_{\text{C-H}}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5$ ); 2921 M ( $\nu_{\text{C-H}}$ ,  $\text{NCCH}_3$ ); 2320 M, 2287 F ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ,  $\text{NCCH}_3$ ); 1946 FF, 1852 FF ( $\nu_{\text{C=O}}$ , CO); 1413 F ( $\delta_{\text{HCH}}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5$ ); 1368 M ( $\delta_{\text{HCH}}$ ,  $\text{NCCH}_3$ ); 1030 M ( $\nu_{\text{C-C}}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5$ )

### 3.2.8 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(t\text{-Bu-DAB})]$ 7

A uma suspensão de  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]$  (0,710 g; 2 mmol) em etanol (30 ml), sob atmosfera inerte e agitação, adicionou-se *t*-Bu-DAB (0,431 g; 2,56 mmol), após o qual a solução que inicialmente era laranja se tornou azul muito escuro. Deixou-se em agitação aproximadamente 5 horas. A solução foi concentrada sob vácuo e arrefecida para obtenção do produto, precipitado de cor azul muito escuro, que foi filtrado e lavado com hexano (2x 20 ml). Foram obtidos cristais de boa qualidade para determinação da estrutura do composto por difração de raios-X, através de difusão em hexano do precipitado dissolvido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Rendimento: 786 mg; 89%

Recristalização em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexano

Análise elementar (%exp.(%calc.)): **C**, 40.47 (40.83); **N**, 6.23 (6.35); **H**, 5.65 (5.71)

IV (KBr,  $\nu\text{ cm}^{-1}$ ): 2980 M, 2871 f ( $\nu_{\text{CH}_3}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1920 FF, 1846 FF ( $\nu_{\text{C=O}}$ , CO); 1476 M, 1369 M ( $\delta_{\text{CH}_3}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1397 f ( $\delta_{\text{HCH}}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5$ ); 1034 f ( $\nu_{\text{C-C}}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5$ )

UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 326, 658 nm

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 8.23 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 3.41 (d, 2H, H<sub>syn</sub>), 3.17 (m, 1H, H<sub>meso</sub>), 1.53 (s, 18H, CH<sub>3</sub>), 1.21 (d, 2H, H<sub>anti</sub>)

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 160.75 (C1), 65.14 ( $\text{C}_{\text{meso}}$ ), 55.30 ( $\text{C}_{\text{anti/syn}}$ ), 32.53 (C2), 27.92 ( $\text{CH}_3$ )

### 3.2.9 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(i\text{-Pr-DAB})]$ 8

A uma suspensão de  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]$  (0,710 g; 2 mmol) em etanol (30 ml), sob atmosfera inerte e agitação, adicionou-se *i*-Pr – DAB (0,382 g; 2,56 mmol), após o qual a solução que inicialmente era laranja se tornou azul muito escuro. Deixou-se em agitação aproximadamente 5 horas. A solução foi concentrada sob vácuo e arrefecida para obtenção do produto, precipitado de cor azul muito escuro, que foi filtrado e lavado com hexano (2x 20 ml). Rendimento: 629 mg; 76%

Recristalização:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexano}$

Análise elementar (%exp.(%calc.)): **C**, 37.84 (37.79); **N**, 6.57 (6.78); **H**, 5.30 (5.12)

IV (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 2975 M, 2872 f ( $\nu_{\text{CH}_3}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1916 FF, 1852 FF ( $\nu_{\text{C=O}}$ , CO); 1463 f, 1364 f ( $\delta_{\text{CH}_3}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1409 f ( $\delta_{\text{HCH}}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5$ ); 1040 f ( $\nu_{\text{C-C}}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5$ )

UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 318, 354, 606 nm; (MeCN): 314, 340, 574 nm

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 8.09 (s, 2H, H1), 4.58 (m, 2H, H2), 3.87 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{meso}}$ ), 3.65 (d, 2H,  $\text{H}_{\text{syn}}$ ), 1.55 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.30 (d, 2H,  $\text{H}_{\text{anti}}$ )

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 206.98 (C CO), 154.85 (C1), 72.62 ( $\text{C}_{\text{meso}}$ ), 30.94 ( $\text{C}_{\text{anti/syn}}$ ), 24.15 (C2), 23.64 ( $\text{CH}_3$ )

### 3.2.10 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(c\text{-Hex-DAB})]$ 9

A uma suspensão de  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]$  (0,710 g; 2 mmol) em etanol (30 ml), sob atmosfera inerte e agitação, adicionou-se *c*-Hex-DAB (0,559 g; 2,56 mmol), após o qual a solução que inicialmente era laranja se tornou azul muito escuro. Deixou-se em agitação aproximadamente 5 horas. A solução foi concentrada sob vácuo e arrefecida para obtenção do produto, precipitado de cor azul muito escuro, que foi filtrado e lavado com hexano (2x 20 ml). Foram obtidos cristais de boa qualidade para determinação da estrutura do composto por difração de raios-X, através de difusão em hexano do precipitado dissolvido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Rendimento: 866 mg; 88%

Análise elementar (%exp.(%calc.)): **C**, 46.36 (46.45); **N**, 5.46 (5.70); **H**, 6.15 (5.54)

IV (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 2943 F, 2852 M ( $\nu_{\text{CH}_2}$ , *c*-Hex); 1931 FF, 1851 FF ( $\nu_{\text{C=O}}$ , CO); 1451 M ( $\delta_{\text{CH}_2}$ , *c*-Hex); 1409 f ( $\delta_{\text{HCH}}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5$ ); 1030 f ( $\nu_{\text{C-C}}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5$ )

UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 317, 348, 606 nm; (MeCN): 340, 352, 570 nm

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 8.03 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 4.11 (m, 2H, H<sub>2</sub>), 3.82 (m, 1H, H<sub>meso</sub>), 3.61 (d, 2H, H<sub>syn</sub>), 2.32 (m, 4H, H<sub>3</sub>), 1.93 (d, 4H, H<sub>4</sub>), 1.78 (d, 2H, H<sub>5</sub>), 1.54 (m, 4H, H<sub>3'</sub>), 1.45 (m, 4H, H<sub>4'</sub>), 1.29 (d, 2H, H<sub>anti</sub>), 1.25 (m, 2H, H<sub>5'</sub>)

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 155.15 (C<sub>1</sub>), 73.81 (C<sub>meso</sub>), 70,86 (C<sub>2</sub>), 60.75 (C<sub>anti/syn</sub>), 34.78 (C<sub>6</sub>), 34.38 (C<sub>7</sub>), 25.75 (C<sub>3</sub>), 25.62 (C<sub>4</sub>), 25.47 (C<sub>5</sub>)

### 3.2.11 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(p\text{An-DAB})]$ **10**

A uma suspensão de  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]$  (0,710 g; 2 mmol) em etanol (30 ml), sob atmosfera inerte e agitação, adicionou-se *p*An-DAB (0,697 g; 2,6 mmol), após o qual a solução que inicialmente era laranja se tornou verde muito escuro. Deixou-se em agitação aproximadamente 48 horas. A solução foi concentrada sob vácuo e arrefecida para obtenção do produto, precipitado de cor verde muito escuro, que foi filtrado e lavado com hexano (2x 20 ml). Rendimento: 920 mg; 78%

Análise elementar (%exp.(%calc.)): **C**, 45,11 (45.10); **N**, 5.09 (5.01); **H**, 4.32 (4.14)

IV (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 2955 f, 2836 f ( $\nu_{\text{CH}_3}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1939 FF, 1862 FF ( $\nu_{\text{C=O}}$ , CO); 1611 F ( $\nu_{\text{CN}}$ ,  $\text{N=C-C=N}$ ), 1507 F ( $\nu_{\text{C-C}}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_6$ ); 1259 FF, 1029 M ( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ,  $\text{OCH}_3$ )

UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 430, 664 nm

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{dmf-}d_7$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 8.48 (s, 2H, H-DAB), 7.67 (d, 4H, H<sub>2'</sub>), 7.10 (d, 4H, H<sub>3'</sub>), 3.88 (s, 6H, OMe), 3.55 (m, 1H, H<sub>meso</sub>), 2.69 (d, 2H, H<sub>syn</sub>), 1.15 (d, 2H, H<sub>anti</sub>)

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{dmf-}d_7$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 162.32 (C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>), 162.18 (C<sub>4'</sub>), 145.97 (C<sub>1'</sub>), 125.24 (C<sub>3'</sub>), 115.75 (C<sub>1'</sub>), 81.42 (C<sub>meso</sub>), 56.97 (C<sub>anti/syn</sub>), 56.49 (C  $\text{OCH}_3$ )

### 3.2.12 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(4\text{-Cl-Ph-DAB})]$ 11

A uma suspensão de  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]$  (0,710 g; 2 mmol) em etanol (30 ml), sob atmosfera inerte e agitação, adicionou-se 4-Cl-Ph-DAB (0,720 g; 2,6 mmol) após o qual a solução que inicialmente era laranja se tornou azul muito escuro. Deixou-se em agitação aproximadamente 48 horas. A solução foi concentrada sob vácuo e arrefecida para obtenção do produto, precipitado de cor azul muito escuro, que foi filtrado e lavado com hexano (2x 20 ml). Rendimento: 858 mg; 78%

Análise elementar (%exp.(%calc.)): **C**, 41.17 (41.49); **N**, 5.04 (5.09); **H**, 3.15 (2.75)

IV (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3063 f ( $\nu_{\text{C-H}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1947 FF, 1875 FF ( $\nu_{\text{C=O}}$ , CO); 1483 F ( $\nu_{\text{C-C}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1097 M ( $\nu_{\text{C-Cl}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cl}$ ); 815 f ( $\delta_{\text{C-H}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )

UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 376, 664 nm

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{dmf-}d_7$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 8.60 (s, 2H, H-DAB), 7.67 (q, 8H,  $\text{H}2'/\text{H}3'$ ), 3.82 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{meso}}$ ), 2.70 (d, 2H,  $\text{H}_{\text{syn}}$ ), 1.24 (d, 2H,  $\text{H}_{\text{anti}}$ )

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{dmf-}d_7$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 164.86 ( $\text{C}2/\text{C}3$ ), 151.82 ( $\text{C}4'$ ), 135.52 ( $\text{C}1'$ ), 130.79 ( $\text{C}3'$ ), 125.26 ( $\text{C}2'$ ), 82.32 ( $\text{C}_{\text{meso}}$ ), 55.60 ( $\text{C}_{\text{anti/syn}}$ )

### 3.2.13 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{2,6\text{-}(i\text{-Pr})_2\text{-Ph-DAB}\}]$ 12

A uma suspensão de  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]$  (0,710 g; 2 mmol) em etanol (30 ml), sob atmosfera inerte e agitação, adicionou-se 2,6-(*i*-Pr)<sub>2</sub>-Ph-DAB (0,964 g; 2,56 mmol), após o qual a solução que inicialmente era laranja se tornou verde escuro. Deixou-se em agitação aproximadamente 5 horas. A solução foi concentrada sob vácuo e arrefecida para obtenção do produto, precipitado de cor verde escuro, que foi filtrado e lavado com hexano (2x 20 ml). Foram obtidos cristais de boa qualidade para determinação da estrutura do composto por difração de raios-X, através de difusão em hexano do precipitado dissolvido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Rendimento: 1,014 g; 78%

Análise elementar (%exp.(%calc.)): **C**, 57.89 (57.33); **N**, 4.41 (4.31); **H**, 7.17 (6.36)

IV (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3066 f ( $\nu_{\text{C-H}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 2962 F, 2866 M ( $\nu_{\text{CH}_3}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1961 FF, 1885 FF ( $\nu_{\text{C=O}}$ , CO); 1464 F, 1362 M ( $\delta_{\text{CH}_3}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1168 M ( $\delta_{\text{C-H}}$  no plano,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1042 f ( $\nu_{\text{C-C}}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5$ ); 798 M, 754 M ( $\delta_{\text{C-H}}$  fora do plano,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )

UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 358, 694 nm; (MeCN): 360, 632 nm

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 8.13 (s, 2H, H-DAB), 7.40-7.30 (m, 6H, H3-H5), 3.98 (m, 3H,  $\text{CH}^i\text{Pr}+\text{H}_{\text{meso}}$ ), 2.90 (m, 2H,  $\text{CH}^i\text{Pr}'$ ), 1.57 (d, 2H,  $\text{H}_{\text{syn}}$ ), 1.40 (d, 6H,  $\text{CH}_3^i\text{Pr}'$ ), 1.36 (d, 6H,  $\text{CH}_3^i\text{Pr}$ ), 1,30 (d, 2H,  $\text{H}_{\text{anti}}$ ), 1.12 (d, 6H,  $\text{CH}_3^i\text{Pr}'$ ), 1.04 (d, 6H,  $\text{CH}_3^i\text{Pr}$ )

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 203.9 (CO) 159.57 (C2/C3), 141.03 (C2',C6'), 139.47 (C1'), 128.33, 124.75, 123.78 (C3',C5'), 79.20 ( $\text{C}_{\text{meso}}$ ), 65.05 ( $\text{C}_{\text{anti/syn}}$ ), 28.54 ( $\text{CH}^i\text{Pr}$ ), 27.20 ( $\text{CH}^i\text{Pr}'$ ), 26.41, 22.64 ( $\text{CH}_3^i\text{Pr}$ )

### 3.2.14 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{meso-DAB})]$ 13

A uma suspensão de  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]$  (0,710 g; 2 mmol) em etanol (30 ml), sob atmosfera inerte e agitação, adicionou-se meso-DAB (0,749 g; 2,56 mmol), após o qual a solução que inicialmente era laranja se tornou verde escuro. Deixou-se em agitação aproximadamente 22 horas. A solução foi concentrada sob vácuo e arrefecida para obtenção do produto, precipitado de cor verde muito escuro, que foi filtrado e lavado com hexano (2x 20 ml). Rendimento: 849 mg; 75%

Análise elementar (%exp.(%calc.)): **C**, 52.93 (53.11); **N**, 4.75 (4.95); **H**, 5.19 (5.17)

IV (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 2985 f, 2919 f ( $\nu_{\text{CH}_3}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1950 FF, 1842 FF ( $\nu_{\text{C=O}}$ , CO); 1492 M, 1385 M ( $\delta_{\text{CH}_3}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1021 f ( $\nu_{\text{C-C}}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5$ ); 850 M ( $\delta_{\text{C-H}}$  fora do plano,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )

UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 370, 674 nm; (MeCN): 368, 618 nm

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 8.09 (s, 2H, H-DAB), 7.03 (s, 4H, H3'), 3.85 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{meso}}$ ), 2.46 (br, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.36 (br, 8H,  $\text{CH}_3/\text{H}_{\text{syn}}$ ), 2.27 (br, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.46 (d, 2H,  $\text{H}_{\text{anti}}$ )

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 159.65 (C2/C3), 137.13 (C2'/C6'), 130.19 (C3'), 129.98 (C5'), 129.26 (C4'), 128.36 (C1'), 76.93 ( $\text{C}_{\text{meso}}$ ), 64.64 ( $\text{C}_{\text{anti/syn}}$ ), 21.60, 20.77, 18.85 ( $\text{CH}_3\text{-DAB}$ )

### 3.1.15 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{\text{Ph-DAB}(\text{Me,Me})\}]$ 14

A uma suspensão de  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]$  (0,710 g; 2 mmol) em etanol (30 ml), sob atmosfera inerte e agitação, adicionou-se Ph-DAB(Me,Me) (0,605 g; 2,56 mmol), após o qual a solução que inicialmente era laranja se tornou azul muito escuro. Deixou-se em agitação aproximadamente 5 horas. A solução foi concentrada sob vácuo e arrefecida para obtenção do produto, precipitado de cor azul muito escuro, que foi filtrado e lavado com hexano (2x 20 ml). Foram obtidos cristais de boa qualidade para determinação da estrutura do composto por difração de raios-X, através de difusão em hexano do precipitado dissolvido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Rendimento : 714 mg; 70%

Análise elementar (%exp.(%calc.)): C, 50.50 (49.53); N, 5.64 (5.50); H, 4.72 (4.16)

IV (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3051 f ( $\nu_{\text{C-H}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 2923 f ( $\nu_{\text{CH}_3}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1939 FF, 1885 FF ( $\nu_{\text{C=O}}$ , CO); 1590 M, 1482 F ( $\nu_{\text{C-C}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1448 M, 1372 M ( $\delta_{\text{CH}_3}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1319 F, 1234 F ( $\delta_{\text{C-H}}$  no plano,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1028 f ( $\nu_{\text{C-C}}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5$ ); 736 F, 695 F ( $\delta_{\text{C-H}}$  fora do plano,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )

UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 612 nm; (MeCN): 580 nm

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 7.58 (t, 2H, H5'), 7.48 (m, 4H, H2'+H3'), 7.38 (t, 2H, H4'), 7.21 (l, 2H, H6'), 3.28 (m, 3H,  $\text{H}_{\text{meso}}/\text{H}_{\text{syn}}$ ), 2.20 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{-DAB}$ ), 1.13 (d, 2H,  $\text{H}_{\text{anti}}$ )

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 168.95 (C2/C3), 149.92 (C1'), 129.86 (C3'), 129.34 (C5'), 127.12 (C4'), 120.84 (C2'), 120.28 (C6'), 74.91 ( $\text{C}_{\text{meso}}$ ), 60.70 ( $\text{C}_{\text{anti/syn}}$ ), 20.36 ( $\text{CH}_3\text{-DAB}$ )

### 3.2.16 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\{\text{Ph-DAB}(\text{Me,Me})\}(\text{MeCN})][\text{PF}_6]$ 15

A uma suspensão de  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{\text{ph-DAB}(\text{Me,Me})\}]$  (0,615 g; 1mmol) em acetonitrilo seco (30 ml), sob agitação e em atmosfera inerte, adicionou-se  $\text{TIPF}_6$  (0,439 g; 1 mmol), verificando-se a formação de um precipitado branco, brometo de tálio.

Deixou-se a mistura sob agitação e atmosfera inerte durante 24 horas. Cobriu-se o TlBr com celite e procedeu-se à filtração da solução, após o qual foi evaporada até à secura, dissolvida em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, adicionado hexano, e deixado à temperatura ambiente para formação de fracção cristalina. Foram obtidos cristais de boa qualidade para determinação da estrutura do composto por difração de raios-X, através de difusão em hexano do precipitado dissolvido em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Rendimento: 499 mg; 81%

Análise elementar (%exp.(%calc.)): **C**, 44.34 (44.89); **N**, 7.41 (6.83); **H**, 3.84 (3.93)

IV (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 2941 f ( $\nu_{C-H}$ , NCCH<sub>3</sub>); 2310 f, 2283 f ( $\nu_{C=C}$ , NCCH<sub>3</sub>); 1948 FF, 1873 FF ( $\nu_{C=O}$ , CO); 1592 M, 1487 M ( $\nu_{C-C}$ , C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 1451 f, 1384 f ( $\delta_{CH_3}$ , CH<sub>3</sub>); 1324 f, 1239 M ( $\delta_{C-H}$  no plano, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 1030 f ( $\nu_{C-C}$ , C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>); 843 FF ( $\nu_{P-F}$ , PF<sub>6</sub>); 743 F, 698 F ( $\delta_{C-H}$  fora do plano, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 557 FF ( $\delta_{P-F}$ , PF<sub>6</sub>)

UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 344, 570 nm; (MeCN): 336, 557 nm

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 7.64 (t, 2H, H5'), 7.57 (t, 2H, H3'), 7.42 (t, 2H, H4'), 7.28 (l, 2H, H6'), 7.06 (d, 2H, H2'), 3.18 (m, 3H, H<sub>meso</sub>/H<sub>syn</sub>) 2.20 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-DAB), 2.00 (s, 3H, MeCN), 1.23 (d, 2H, H<sub>anti</sub>)

<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 172.6 (CO), 149.0 (C2/C3), 129.9 (C3'), 129.4 (C5'), 127.5 (C4'), 125.6 (MeCN), 120.7 (C2'), 119.6 (C6'), 75.8 (C<sub>meso</sub>), 62.5 (C<sub>anti/syn</sub>), 20.8 (CH<sub>3</sub>-DAB), 20.2 (CH<sub>3</sub>CN)

### 3.2.17 Síntese do [Mo( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>2</sub>{*p*-MePh-DAB(Me,Me)}] 16

A uma suspensão de [Mo( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] (0,710 g; 2 mmol) em etanol (30 ml), sob atmosfera inerte e agitação, adicionou-se *p*-Tol-DAB(Me,Me) (0,677 g; 2,56 mmol), após o qual a solução que inicialmente era laranja se tornou azul muito escuro. Deixou-se em agitação aproximadamente 5 horas. A solução foi concentrada sob vácuo e arrefecida para obtenção do produto, precipitado de cor azul muito escuro, que foi filtrado e lavado com hexano (2x 20 ml). Foram obtidos cristais de boa qualidade para determinação da estrutura do composto por difração de raios-X, através de difusão em hexano do precipitado dissolvido em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Rendimento: 699 mg; 65%

Análise elementar (%exp.(%calc.)): **C**, 52.37 (51.41); **N**, 5.34 (5.21); **H**, 5.36 (4.69)

IV (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3035 f ( $\nu_{\text{C-H}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 2996 f, 2919 f ( $\nu_{\text{CH}_3}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1951 FF, 1861 FF ( $\nu_{\text{C=O}}$ , CO); 1504 F ( $\nu_{\text{C-C}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1445 f, 1378 M ( $\delta_{\text{CH}_3}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1235 M, 1102 f ( $\delta_{\text{C-H}}$  no plano,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1027 f ( $\nu_{\text{C-C}}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5$ ); 840 m, 787 F ( $\delta_{\text{C-H}}$  fora do plano,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )

UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 351, 608 nm; (MeCN): 343, 580 nm

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 7.32 (m, 8H,  $\text{H}2'+\text{H}3'$ ) 3.29 (m, 3H,  $\text{H}_{\text{meso}}/\text{H}_{\text{syn}}$ ), 2.43 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Ph}$ ), 2.18 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{-DAB}$ ), 1.12 (d, 2H,  $\text{H}_{\text{anti}}$ )

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 147.62 ( $\text{C}2/\text{C}3$ ), 136.80 ( $\text{C}4'$ ), 130.29 ( $\text{C}1'$ ), 129.78 ( $\text{C}3'$ ), 120.64 ( $\text{C}2'$ ), 120.13 ( $\text{C}6'$ ), 74.91 ( $\text{C}_{\text{meso}}$ ), 60.86 ( $\text{C}_{\text{anti/syn}}$ ), 21.05( $\text{CH}_3\text{Ph}$ ), 20.33 ( $\text{CH}_3\text{-DAB}$ )

### 3.2.18 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{2,6\text{-Me}_2\text{-Ph-DAB}(\text{Me,Me})\}]$ 17

A uma suspensão de  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]$  (0,710 g; 2 mmol) em etanol (30 ml), sob atmosfera inerte e agitação, adicionou-se 2,6-Me<sub>2</sub>-Ph-DAB(Me,Me) (0,749 g; 2,56 mmol), após o qual a solução que inicialmente era laranja se tornou azul muito escuro. Deixou-se em agitação aproximadamente 5 horas. A solução foi concentrada sob vácuo e arrefecida para obtenção do produto, precipitado de cor azul muito escuro, que foi filtrado e lavado com hexano (2x 20 ml). Foram obtidos cristais de boa qualidade para determinação da estrutura do composto por difração de raios-X, através de difusão em hexano do precipitado dissolvido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Rendimento: 950 mg; 84%

Análise elementar (%exp.(%calc.)): **C**, 50.49 (53.11); **N**, 4.91 (4.95); **H**, 5.34 (5.71)

IV (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 2989 f, 2907 f ( $\nu_{\text{CH}_3}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1943 FF, 1852 FF ( $\nu_{\text{C=O}}$ , CO); 1588 f, 1524 f ( $\nu_{\text{C-C}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1463 M, 1376 M ( $\delta_{\text{CH}_3}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1312 M, 1208 F ( $\delta_{\text{C-H}}$  no plano,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1035 f ( $\nu_{\text{C-C}}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5$ ); 775 M ( $\delta_{\text{C-H}}$  fora do plano,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )

UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 334, 623 nm; (MeCN): 347, 564 nm

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 7.22 (m, 6H,  $\text{H}3'\text{-H}5'$ ), 3.48 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{meso}}$ ), 2.54 (l, 5H,  $\text{H}_{\text{syn}}+\text{CH}_3\text{Ph}$ ), 2.19 (l, 9H,  $\text{CH}_3\text{Ph}$ ), 2.12 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{-DAB}$ ) 1.14 (d, 2H,  $\text{H}_{\text{anti}}$ )

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 172.60 (C2/C3), 129.87 (C3' ou C5'), 129.55 (C1'), 128.85 (C3' ou C5'), 127.21 (C2'/C6'), 127.06 (C4'), 73.65 ( $\text{C}_{\text{meso}}$ ), 62.08 ( $\text{C}_{\text{anti/syn}}$ ), 20.61 ( $\text{CH}_3\text{Ph}$ ), 18.68 ( $\text{CH}_3\text{-DAB}$ )

### 3.2.19 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\{2,6\text{-Me}_2\text{-Ph-DAB(Me,Me)}\}(\text{MeCN})][\text{PF}_6]$ 18

A uma suspensão de  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\{2,6\text{-Me}_2\text{-Ph-DAB(Me,Me)}\}]$  (0,671 g; 1 mmol) em acetonitrilo seco (30 ml), sob agitação e em atmosfera inerte, adicionou-se  $\text{TlPF}_6$  (0,439 g; 1 mmol), verificando-se a formação de um precipitado branco, brometo de tálio. Deixou-se a mistura sob agitação e atmosfera inerte durante 24 horas. Cobriu-se o  $\text{TlBr}$  com celite e procedeu-se à filtração da solução, após o qual foi evaporada até à secura, dissolvida em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , adicionado hexano, e deixado à temperatura ambiente para formação de fracção cristalina. Foram obtidos cristais de boa qualidade para determinação da estrutura do composto por difração de raios-X, através de difusão em hexano do precipitado dissolvido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Rendimento: 612 mg; 91%

Análise elementar (%exp.(%calc.)): **C**, 48.73 (48.30); **N**, 6.37 (6.26); **H**, 5.20 (4.61)

IV ( $\text{KBr}$ ,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 2992 f, ( $\nu_{\text{CH}_3}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 2320f, 2288M ( $\nu_{\text{C=N}}$ ,  $\text{NCCH}_3$ ) 1957 FF, 1875 FF, ( $\nu_{\text{C=O}}$ ,  $\text{CO}$ ); 1590 f ( $\nu_{\text{C-C}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1467 M, 1385 M ( $\delta_{\text{CH}_3}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1314 M, 1212 M ( $\delta_{\text{C-H}}$  no plano,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1032 f ( $\nu_{\text{C-C}}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5$ ); 842 FF ( $\nu_{\text{P-F}}$ ,  $\text{PF}_6$ ); 772 M ( $\delta_{\text{C-H}}$  fora do plano,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 557 FF ( $\delta_{\text{P-F}}$ ,  $\text{PF}_6$ )

UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 350, 576 nm; ( $\text{MeCN}$ ): 345, 565 nm

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 7.28 (m, 6H,  $\text{H}_3'\text{-H}_5'$ ), 3.42 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{meso}}$ ), 2.24 (m, 15H,  $\text{H}_{\text{syn}}+\text{CH}_3\text{Ph}$ ), 2.16 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{-DAB}$ ), 2.01 (s, 3H,  $\text{NCCH}_3$ ), 1.24 (d, 2H,  $\text{H}_{\text{anti}}$ )

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 207.2 ( $\text{CO}$ ), 175.3 (C2/C3), 129.8 (C3' ou C5'), 129.40 (C1'), 128.4 (C3' ou C5'), 127.6 (C2'/C6'), 127.5 (C4'), 125.5 ( $\text{MeCN}$ ), 74.7 ( $\text{C}_{\text{meso}}$ ), 63.1 ( $\text{C}_{\text{anti/syn}}$ ), 31.1 ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 20.4 ( $\text{CH}_3\text{Ph}$ ), 18.6 ( $\text{CH}_3\text{-DAB}$ )

### 3.2.20 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(p\text{An-BIAN})]$ 19

A uma suspensão de  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]$  (0,710 g; 2 mmol) em etanol (30 ml), sob atmosfera inerte e agitação, adicionou-se  $p\text{An-BIAN}$  (1,020 g; 2,6 mmol), após

o qual a solução que inicialmente era laranja se tornou verde muito escuro. Deixou-se em agitação aproximadamente 48 horas. A solução foi concentrada sob vácuo e arrefecida para obtenção do produto, precipitado de cor verde muito escuro, que foi filtrado e lavado com hexano (2x 20 ml). Rendimento: 1,172 g; 88%

Análise elementar (%exp.(%calc.)): **C**, 55.69 (55.96); **N**, 4.23 (4.21); **H**, 4.05 (3.79)

IV (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1953 FF, 1859 FF ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , CO); 1604 M, 1504 F ( $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1298 M ( $\delta_{\text{C}-\text{H}}$  no plano,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1245 M, 1034 M ( $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OMe}$ ); 830 M, 782 f ( $\delta_{\text{C}-\text{H}}$  fora do plano,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )

UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 320, 381, 688 nm

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{dmf-}d_7$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 8.22 (d, 2H, H5/H6), 7.74 (d, 4H, H2'/H6'), 7.62 (t, 2H, H4/H7), 7.44 (d, 2H, H3' ou H5'), 7.25 (d, 2H, H3 ou H5'), 6.97 (l, 2H, H3/H8), 4.77 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{meso}}$ ), 3.98 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.88 ( $\text{H}_{\text{syn}}$  sobreposto com o sinal do solvente) 1.27 (d, 2H,  $\text{H}_{\text{anti}}$ )

$^{13}\text{C}$  RMN (HMQC,  $\text{dmf-}d_7$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm : 131.5 ( $\text{C}_5/\text{C}_6$ ), 128.59 ( $\text{C}_4/\text{C}_7$ ), 124.6 ( $\text{C}_3/\text{C}_8$ ), 123.6 ( $\text{C}_2'/\text{C}_6'$ ), 121.9 ( $\text{C}_3'/\text{C}_5'$ ), 115.8 ( $\text{C}_3'/\text{C}_5'$ ), 76.7 ( $\text{C}_{\text{meso}}$ ), 55.4 ( $\text{OCH}_3$ ,  $\text{C}_{\text{anti/syn}}$ )

### 3.2.21 Síntese do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(p\text{-Cl-BIAN})]$ 20

A uma suspensão de  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]$  (0,710 g; 2 mmol) em etanol (30 ml), sob atmosfera inerte e agitação, adicionou-se *p*-Cl-BIAN (1,027 g; 2,56 mmol), após o qual a solução que inicialmente era laranja se tornou verde muito escuro. Deixou-se em agitação aproximadamente 48 horas. A solução foi concentrada sob vácuo e arrefecida para obtenção do produto, precipitado de cor verde muito escuro, que foi filtrado e lavado com hexano (2x 20 ml). Foram obtidos cristais de boa qualidade para determinação da estrutura do composto por difração de raios-X, através de difusão em hexano do precipitado dissolvido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Rendimento: 1,132 g; 84%

Análise elementar (%exp.(%calc.)): **C**, 50.94 (51.66); **N**, 4.04 (4.15); **H**, 3.08 (2.84)

IV (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3035 f ( $\nu_{\text{C-H}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1946 FF, 1869 FF ( $\nu_{\text{C=O}}$ , CO); 1603 M, 1484 F ( $\nu_{\text{C-C}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1302 M ( $\delta_{\text{C-H}}$  no plano,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1086 M ( $\nu_{\text{C-Cl}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cl}$ ); 830 F, 779 F ( $\delta_{\text{C-H}}$  fora do plano,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )

UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 324, 706 nm

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm: 7.96 (d, H5/H6, 2H), 7.61 (d, H3'/H5', 4H), 7.59 (d, H2'/H6', 4H), 7.46 (t, H4/H7, 2H), 6.63 (l, H3/H8, 2H), 3.72 (m,  $\text{H}_{\text{meso}}$ ), 2.01 (d,  $\text{H}_{\text{syn}}$ , 2H), 1.18 (d,  $\text{H}_{\text{anti}}$ , 2H)

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{dmf-}d_7$ , temperatura ambiente);  $\delta$  ppm: 132.8 (C5/C6), 130.5 (C3'/C5'), 128.7 (C4/C7), 124.9 (C3/C8), 122.3 (C2'/C6'), 77.5  $\text{C}_{\text{meso}}$ , 55.6 ( $\text{C}_{\text{anti/syn}}$ )

## BIBLIOGRAFIA

1. Purcell, K. F.; Kotz, J. C.; *An Introduction to Inorganic Chemistry*, Saunders College Publishing, Philadelphia, **1980**.
2. Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H. *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, **1991**.
3. Costa, P. M. F. J.; Mora, M.; Calhorda, M. J.; Félix, V.; Ferreira, P.; Drew, M. G.B.; Wadepohl, H. *J. Organomet. Chem.*, 687 **2003**, 57-68.
4. Colton, R. *Coor. Chem. Rev.* **1971**, 6, 269.
5. Drew, M.G.B. *Prog. Inorg. Chem.* **1977**, 23, 67.
6. Melník, M.; Sharrock, P. *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 65, 49.
7. Mayr, A.; Hoffmeister, H. *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 227.
8. Brisdon, B.J.; Walton, R.A. *Polyhedron* **1995**, 14, 1259.
9. Hieber, H.; Romberg, E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1935**, 221, 321.
10. Klemm, W.; Steinberg, H.Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1936**, 227, 193.
11. Cook, C. D.; Nyholm, R.S.; Tobe, M. L. *J. Chem. Soc.* **1965**, 4194 and references cited therein.
12. Colton, R.; Tomkins, I. B. *Aust. J. Chem.* **1966**, 19, 1143.
13. Colton, R.; Tomkins, I. B. *Aust. J. Chem.* **1966**, 19, 1519.
14. Ascenso, J. R.; Azevedo, C. G.; Calhorda, M. J.; Carrondo, M. A. A. F. C. T.; Costa, P.; Dias, A. R.; Drew, M. G. B.; Galvão, A. M.; Romão, C. C.; Félix, V. *J. Organomet. Chem.*, 632 **2001**, 197 e suas referências.
15. Colton, R.; Tomkins, I. B. *Aust. J. Chem.* **1967**, 20, 13.
16. Colton, R.; Scollary, G. R.; Tomkins, I.B. *Aust. J. Chem.* **1968**, 21, 15.
17. Colton, R.; Rix, C. J. *Aust. J. Chem.* **1969**, 22, 2535.
18. Colton, R.; Rix, C. J. *Aust. J. Chem.* **1970**, 23, 441.
19. Anker, M. W.; Colton, R.; Tomkins, I.B. *Aust. J. Chem.* **1968**, 21, 1143.
20. Brisdon, B.J.; Cartwright, M.; Hodson, A. G. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 277, 85.
21. Brisdon, B. J.; Day, A. *J. Organomet. Chem.*, 221 **1981**, 279-285.
22. Herrick, R. S.; Ziegler, C. J.; Bohan, H.; Corey, M.; Eskander, M.; Giguere, J.; McMicken, N.; Wrona, I. E. Brisdon, 687 **2003**, 178-184.

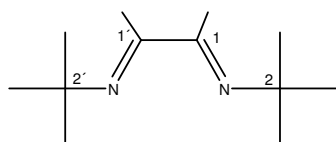
23. Koten, G. V.; Vrieze, K. *Adv. Organomet. Chem.*, Vol. 21, Academic Press, Inc., **1982**.
24. Calhorda, M. J.; Hunstock, E.; Veiros, L. F.; Harte, F.; *J. Inorg. Chem.* **2001**, 223, 231.
25. Blaser, H. U.; Indolese, A.; Schnyder A. *Curr. Sei.* **2000**, 78, 1336.
26. Brisdon, B. J.; Cartwright, M.; Hodson, A. G. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 277, 85.
27. Baker, P. K.; Jenkins, A. E. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545 – 546, 125.
28. Morales, D.; Péres, J.; Riera, V.; Corzo-Suárez, R.; Garcia-Granda, S.; Miguel, D. *Organometallics* **2002**, 21, 1540.
29. Joshi, V. S.; Nandi, M.; Zhang, H.; Haggerty, B. S.; Sarkar, A. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1301.
30. Trost, B. M.; Lautens, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5543.
31. Trost, B. M.; Lautens, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1469.
32. Trost, B. M.; Merlie, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9590.
33. Yamaguchi, Y.; Fujita, A.; Suzuki, N.; Ito, T. *J. Mol. Catal., A: Chem.* **2005**, 240, 226.
34. Goodyear, J. W.; Hemingway, C. W.; Harrington, R. W.; Wiseman, M. R.; Brisdon, B. J. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 664, 176 and references therein.
35. Brégeault, J. M. *Dalton Trans.* **2003**, 3289.
36. Jrgensen, K. A. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 431.
37. Abrantes, M.; Santos, A. M.; Mink, J.; Kuhn, F.E.; Romão, C. C. *Organometallics* **2003**, 22, 2112.
38. Trost, M. K.; Bergman, R. G. *Organometallics* **1991**, 10, 1172.
39. Martins, A. M.; Romão, C. C.; Abrantes, M.; Azevedo, M.C.; Cui, J.; Dias, A. R.; Duarte, M. T.; Lemos M. A.; Lourenço, T.; Poli, R. *Organometallics* **2005**, 24, 2582.
40. Valente, A. A.; Seixas, J. D.; Gonçalves, I. S.; Abrantes, M.; Pillinger, M.; Romão, C. C. *Catal. Lett.* **2005**, 101, 127.
41. Valente, A. A.; Moreira, J.; Lopes, A. D.; Pillinger, M.; Nunes, C. D.; Romão, C. C.; Kuhn, F. E.; Gonçalves, I. S. *New J. Chem.* **2004**, 28, 308.
42. Nunes, C. D.; Pillinger, M.; Valente, A. A.; Lopes, A. D.; Gonçalves, I. S. *Inorg. Chem. Commun* **2003**, 6, 1228 and references therein.

43. Kuhn, F. E.; Lopes, A. D.; Santos, A. M.; Hertweek, E.; Haider, J. J.; Romão, C. C. Santos, A. G. *J. Mol. Catal., A: Chem.* **2000**, 151, 147.
44. Kuhn, F. E.; Santos, A. M.; Lopes, A. D.; Gonçalves, I. S.; Herdtweek, E.; Romão, C. C.; *J. Mol. Catal., A: Chem.* **2000**, 164, 25.
45. Alonso, J. C.; Neves, P.; Silva, M. J. P.; Quintal, S.; Vaz, P. D.; Silva, C.; Valente, A. A.; Ferreira, P.; Calhorda, M. J.; Félix, V., Drew, M. G. B. *Organometallics*, **2007**, 26, 5548-5556.
46. Köpf-Maier, P.; Köpf, H. *Structure and Bonding*, **1988**, 70, 105-185.
47. Harrap, K. R. *Cancer Tret Rev.* **1985**, supl. A, 21-33.
48. Keppler, B. *Metal complexes in cancer chemotherapy*, VCH: Basel, **1993**.
49. Köpf-Maier, P.; Köpf, H. US Patent number, 4, 608, 387, 26/8/**1986**.
50. Köpf-Maier, P.; Neuse, E.; Klapötke, T.; Köpf, H. *Cancer Chemeother. Pharmacol.* **1989**, 24, 23-27
51. Köpf-Maier, Klapötke, T. *Cancer Chemeother. Pharmacol* **1992**, 29, 361-366
52. Köpf-Maier, Klapötke, T. *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* **1992**, 118, 216-221
53. Luo, X.; Wei, H. J.; Yang, S. P. *J. Natl. Cancer Inst.*, **1983**, 71, 75
54. Wei, H.; Luo; X.; Yang, X., *Chem. Abstr.*, **1988**, 108, 1995
55. European patent, **1988**, application number 88905227.0
56. Fujita, H.; Fujita, T.; Sakurai, T.; Yamase, T.; Seto, Y. *Tohoku J. Exp. Med.* **1992**, 168, 421-426
57. Hall, I. H.; Lackey, C.B.; Kistler T. D.; Durham, R. W.; Russell, J. M.; Grimes, R. N. *Anticancer Res.* **2000**, 20, 4245-4254
58. Shuncheng, L.; Xiaoming, L.; Jingrong, C.; Patent number CN1321644, 14/11/**2001**
59. Brewer, G. J.; Dick, R. D.; Grover, D. K.; Le Claire V.; Tseng, M.; Wicha, M.; Pienta, K.; Redman, B. G.; Jahan, T.; Sondak, V. K.; Strawderman, M.; LeCarpentier, G.; Merajver, S. D. *Clin. Cancer Res.* **2000**, 6, 1-10
60. Redman, B. G.; Esper, P.; Pan, Q.; Dunn, R. L.; Hussain, H. K.; Chenevert, T.; Brewer, G. J.; Merajver, S. D. *Clin. Cancer Res.*, **2003**, 9, 1666-1672
61. Kisker, C.; Schindelin, H.; Rees, D. C. *Annu. Rev. Biochem.* **1997**, 66, 233-267
62. Sellmann, D. *Angew. Chem.* **1993**, 32, 64-67
63. Vyskocil, A.; Viau, C. *J. Appl. Toxicology*, **1999**, 19, 185-192

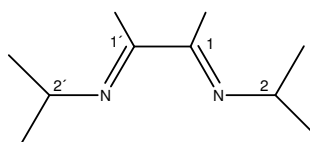
64. Matos, M. R. P. N.; Romão C. C.; Pereira, C. C. L.; Rodrigues, S. S.; Mora M.; Silva, M. J. P.; Alves, P. M.; Reis, C. A. *European patent*, **2004**, application number 04721748.4.
65. Mosmann, T. *J. Immunol. Methods*, **1983**, 65, 55-63)
66. Vergeer, F. *Tese de Doutorado*, Universidade de Amesterdão, Amesterdão, **2003**.
67. tom Dieck, H.; Friedel, H. *J. Organomet. Chem.*, 14 **1968**, 375-385.
68. Bakker, M. J. *Tese de Doutorado*, Universidade de Amesterdão, Amesterdão, **2001**.
69. Harwood, L. M.; Claridge, T. D. W. *Introduction to Organic Spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford, **2003**.
70. Maia, A. C. S. *Tese Mestrado*, F.C.U.P., **2000**.
71. Slageren, J. V. *Tese de Doutorado*, Universidade de Amesterdão, Amesterdão, **2000**.
72. Hsieh, A. T. T.; West, B. O. *J. Organomet. Chem.*, 112 **1976**, 285-296.
73. Pinto, P.; Barranco, E.; Calhorda, M. J.; Félix, V.; Drew, M. G. D. *J. Organomet. Chem.*, 601 **2000**, 34-42.
74. Quintal, S.; Matos, J.; Fonseca, I.; Félix, V.; Drew, M. G. B.; Trindade, N.; Meireles, M.; Calhorda, M. J. *Inorg. Chim. Acta*, 361 **2008** 1584-1596.
75. Martinho, P. N.; Quintal, S.; Costa, P. J.; Losi, S.; Félix, V.; Gimeno, M. C.; Laguna, A.; Drew, M. G. B.; Zanello, P.; Calhorda, M. J. *J. Inorg. Chem.* **2006**, 4096-4103.
76. Schadt, M. J.; Gresalfi, N. J.; Lees, A. *J. Inorg. Chem.*, vol.24. No. 19, **1985**.

## APÊNDICE

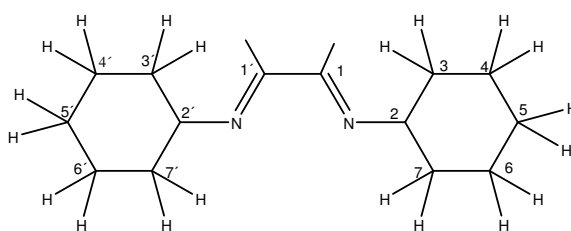
Apresenta-se neste apêndice a representação dos ligandos utilizados nas sínteses, assim como a numeração utilizada para as atribuições de RMN



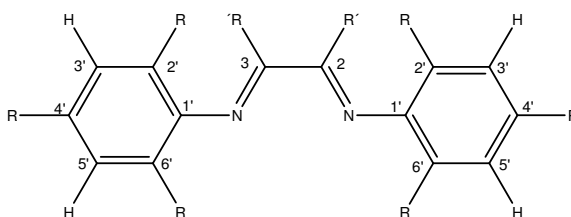
***t*-Bu-DAB**



***i*-Pr-DAB**



***c*-Hex-DAB**



$R' = H$ ;  $(2' \text{ e } 6')R = H$ ;  $(4')R = OMe$

$R' = H$ ;  $(2' \text{ e } 6')R = H$ ;  $(4')R = Cl$

$R' = H$ ;  $(3', 4' \text{ e } 5')R = H$ ;  $(2' \text{ e } 6')R = i\text{-Pr}$

$R' = H$ ;  $(3' \text{ e } 5')R = H$ ;  $(2', 4' \text{ e } 6')R = Me$

$R' = Me$ ;  $(2', 4', 6')R = H$

$R' = Me$ ;  $(2', 4')R = H$ ;  $(4')R = Me$

$R' = Me$ ;  $(3', 4' \text{ e } 5')R = H$ ;  $(2' \text{ e } 6')R = Me$

***p*-An-DAB**

***p*-ClPh-DAB**

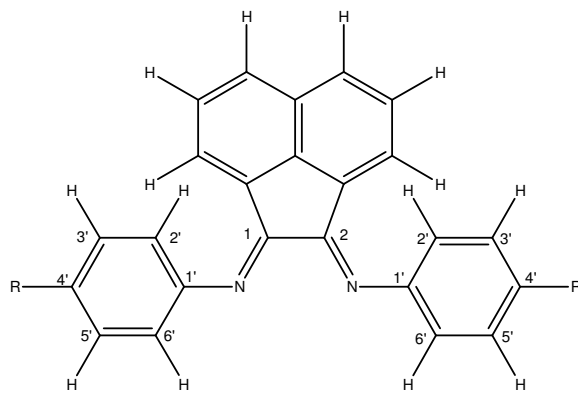
**2,6-(*i*-Pr)<sub>2</sub>-Ph-DAB**

**meso-DAB**

**Ph-DAB(Me,Me)**

***p*-MePh-DAB(Me,Me)**

**2,6-Me<sub>2</sub>-Ph-DAB(Me,Me)**



R = OMe     *p*An-BIAN

R = Cl        *p*-Cl-BIAN