

## 2 – A Química nos meus últimos vinte anos

MARIA JOSÉ CALHORDA \*

### Introdução

A minha vida científica teve início no Instituto Superior Técnico, onde fui integrada no grupo de J. J. R. Fraústo da Silva e associada a um projecto de Fixação de Azoto em condições suaves. Este projecto tinha uma componente maioritária de Química Organometálica, o que levou à colaboração de A. Romão Dias, com quem acabei por ficar a trabalhar. No final, o meu trabalho de doutoramento incidiu sobre a síntese e caracterização de *Complexos bisciclopentadienilo de molibdénio, tungsténio e titânio com ligandos azotados*. Nessa altura, 1980, havia um grande grupo de químicos preparativos e era necessário evoluir.

### Os anos de 1980 a 1987

A evolução traduziu-se por um ano de pós-doutoramento na Universidade de Oxford, UK, com D. M. P. Mingos, a quem devo a iniciação no estudo teórico de complexos organometálicos, usando o método de Hückel alargado. Os primeiros trabalhos incidiram em carboranos, sendo um deles dedicado à distorção de escorregamento em carba-  
platinoboranos.[1] O regresso foi acompanhado das dificuldades imagináveis, neste caso a adaptação de programas para um vetusto IBM usando ainda cartões e diferente do computador de Oxford. Uma das novas limitações era o número de átomos máximo admissível numa molécula, o que restringia fortemente os sistemas passíveis de estudo. Durante vários anos, estudaram-se os

bisciclopentadienilos de molibdénio (também titânio e tungsténio),  $[M(\eta^5-C_5H_5)_2]$ , em colaboração com outros colegas, em particular termoquímicos e cristalógrafos. Entre muitos outros aspectos, tentámos, apesar das limitações inerentes ao método teórico, estimar energias de reorganização de fragmentos,[2] calculando as energias dum dado fragmento com a geometria que possuía na molécula em estudo e após atingir a sua geometria de equilíbrio. Outro tema relevante consistiu na tentativa de racionalizar as preferências estruturais dos complexos  $[M(\eta^5-C_5H_5)_2]$ . O estudo mais completo incidiu sobre os derivados de Mo e W com tiolatos ( $L=SR$ ). Com efeito, como se pode observar em 1, quando  $L=C_3H_7$  a conformação dos tiolatos é *exo* (a) enquanto para um grupo menos volumoso como  $L=CH_3$  a conformação preferida é *endo* (b). O arranjo do anéis ciclopentadienilo depende do tipo de conformação e esta é determinada pelo balanço de repulsões Cp-Cp, Cp-L e L-L.

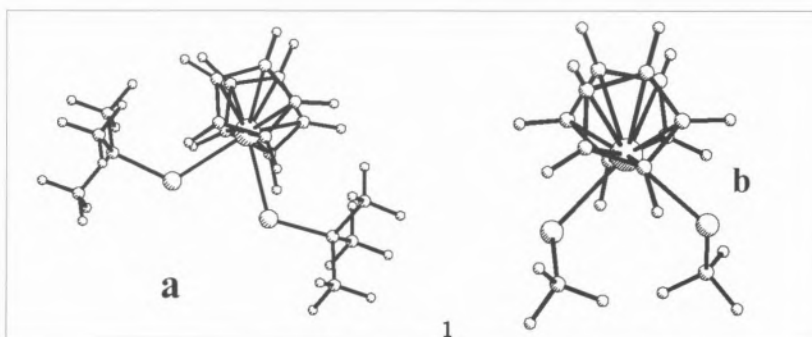
Para L volumoso, a repulsão L-L é dominante, obrigando ao arranjo *exo* dos ligandos L; para minimizar a repulsão

Cp-L, muito forte neste caso, os anéis Cp orientam-se como indicado em a, que corresponde à máxima repulsão Cp-Cp, mas que é a componente mais fraca das várias repulsões. Para L pouco volumoso, o arranjo *endo* é possível e os anéis Cp podem adquirir a conformação preferida.

A importância das ligações agósticas foi abordada também nesta época em vários contextos.[4]

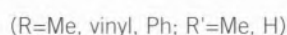
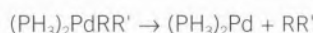
### De 1987 a 1990

A possibilidade de trabalhar um ano na Universidade de Cornell, USA, com R. Hoffmann surgiu em 1987/1988, durante uma licença sabática, permitindo uma expansão para outras áreas e temas, nomeadamente sólidos [5] e superfícies [6], através do cálculo de bandas, com a aproximação "tight-binding" do método de Hückel alargado. Teve também origem em Cornell, numa estadia curta anterior, o primeiro trabalho de reactividade [7], em que se interpretou a competição entre a formação dum complexo  $\pi$  do fragmento  $Cp^*Ir(PR_3)$  com etileno e a activação duma ligação



C-H do etileno para formar o complexo vinilhidreto. O aspecto intrigante deste sistema consistia na sua reactividade anómala, uma vez que a activação duma ligação C-H do etileno precedia a formação do complexo  $\pi$ , sendo considerado na época que a activação de ligações C-H em alcenos ocorria após a complexação destes.

Na sequência deste estudo, foi abordado, em colaboração com J. Brown da Universidade de Oxford, o mecanismo da eliminação redutiva, de grande importância em Química Orgânica. O mecanismo clássico consistia na eliminação redutiva concertada que não permitia explicar a maior facilidade de ocorrência desta reacção nos casos em que os grupos a eliminar eram insaturados (vinilo, fenilo, etc). Estudou-se a reacção **2** admitindo a possibilidade de um mecanismo alternativo (migração) em que, no primeiro passo, um dos grupos R' migrava para o grupo R insaturado, seguindo-se a descoordenação de RR'.

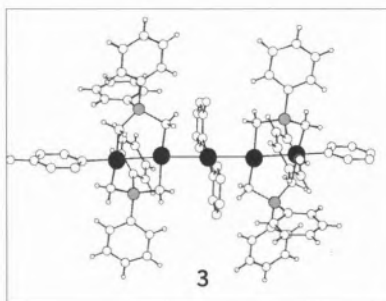


**2**

Verificou-se, usando, apesar de todas as limitações, o método de Hückel alargado, que a energia de activação deste mecanismo era inferior sempre que pelo menos um dos grupos R era insaturado.[8] Este tema foi retomado mais tarde, tendo-se estudado com métodos *ab initio* os mecanismos competitivos na

eliminação redutiva de RR' induzida por CO em complexos de Rh(III) do tipo  $\text{CpRh}(\text{CO})\text{RR}'$ . [9]

O estudo de reacções em superfícies foi continuado, em colaboração com C. M. Friend, [10] mas praticamente abandonado, em virtude de ser impossível realizar cálculos *ab initio* e os métodos semiempíricos serem manifestamente inadequados.[11] Destino semelhante tiveram os estudos teóricos de sólidos, após algumas incursões pelos polímeros condutores unidimensionais.[12]



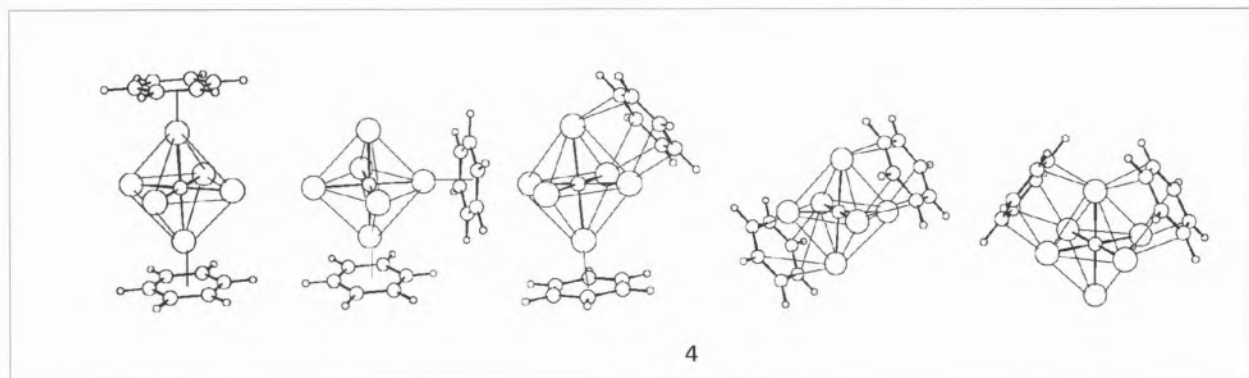
### Desde 1990

Na última década, para além da continuação natural dos temas já referidos, os interesses multiplicaram-se. A explicação do aparecimento dum composto de Au(I), aparentemente estranho, numa família de condutores unidimensionais levou ao interesse pela química do ouro e a uma colaboração com um dos grupos mais activos na sua síntese, na Universidade de Saragoça (A. Laguna). Com o objectivo de perceber qual a diferença entre uma ligação ouro-ouro com pontes e uma não suportada estudou-se a cadeia de com cinco átomos de ouro representada em **3**, em que há exemplos dos dois tipos de ligações.[13]

Os problemas têm sido variados e ao longo dos anos passámos do método de Hückel alargado para cálculos *ab initio* de vários tipos, tentando interpretar estados de oxidação formais de átomos de ouro não equivalentes em estruturas várias; o primeiro exemplo de interacção  $\pi$  entre Au(I) e dois átomos de carbono de um ciclopentadienilo; as interacções fracas Au(I)-Au(I).[14]

Uma frutuosa colaboração com D. Braga e F. Grepioni em Bolonha teve como objectivo o estudo da competição entre ligações intra e intermoleculares, ou seja, até que ponto uma dada molécula poderá alterar a sua geometria preferida de modo a maximizar as interacções entre moléculas e otimizar o seu empacotamento. Com este objectivo, estudámos variados sistemas, geralmente agregados polimetálicos, tendo verificado que as ligações internas (covalentes) duma molécula são sempre muito mais fortes do que quaisquer ligações intermoleculares, sejam elas ligações de hidrogénio ou interacções de van der Waals e determinam a estrutura final.[15] O primeiro exemplo estudado foi o dos agregados do tipo  $\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{11}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , para os quais são possíveis vários isómeros (**4**; carbonilos omitidos).

Rapidamente chegámos a uma questão muito interessante e que surgia nos agregados de carbonilos: quais as razões que determinam a preferência dos carbonilos por uma coordenação terminal ou em ponte? Um dos casos mais simples em que se põe esta questão é o dos agregados  $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ , com  $\text{M}=\text{Fe, Ru, Os}$ , cujas estruturas estão indicadas em **5**.



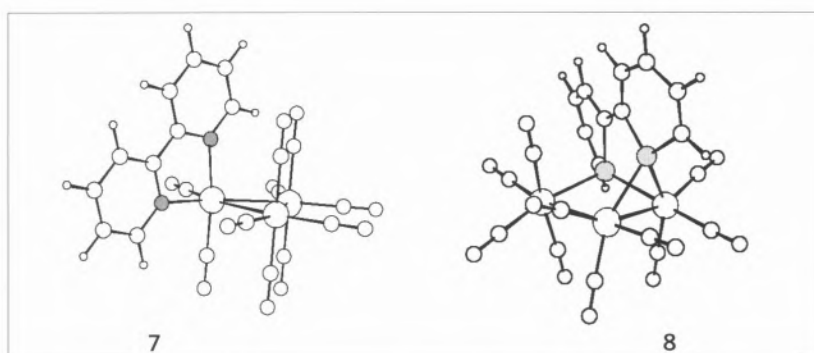
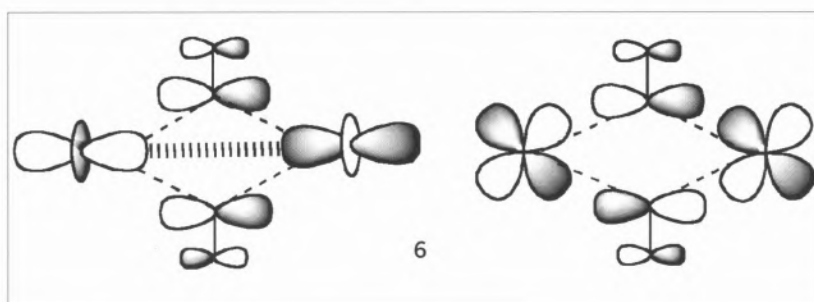
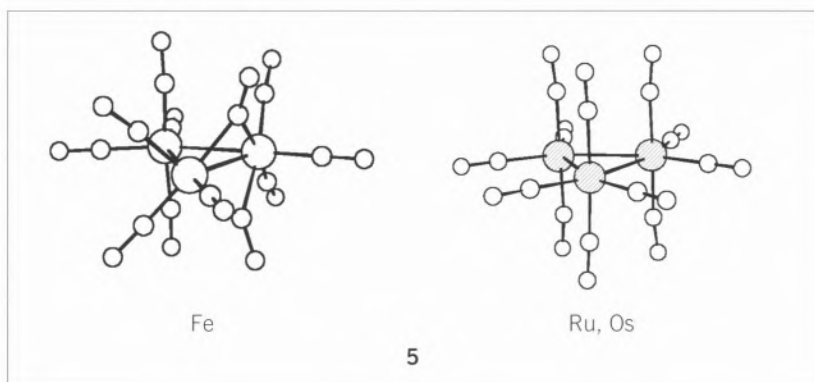
Para  $M=Fe$ , há preferência por uma estrutura de simetria  $C_{2v}$  com dois carbonilos em ponte, ao passo que tanto para Ru como Os a geometria de simetria  $D_{3h}$ , contendo apenas carbonilos terminais é a observada (e mais estável de acordo com todos os cálculos teóricos). A explicação reside na componente de retrodoação metal→carbonilo. A nova orbital ligante M-CO é antiligante entre os dois metais. No caso dum metal 3d, as orbitais d são muito contraídas e a repulsão M-M é desprezável; para elementos 4d e 5d, esta repulsão torna-se cada vez mais forte, levando à inexistência de carbonilos em ponte (6).[15,16]

Estes assuntos foram abordados posteriormente à luz de cálculos *ab initio* e expandidos para outros tipos de agregados (os mais interessantes contendo vários metais).[17]

A química dos agregados evoluiu em várias direcções, ainda activas. Uma delas envolve, geralmente, o fragmento  $Co_3$  e uma colaboração com H. Wadepohl, em Heidelberg.[16a, 18] Na fase actual, estuda-se a electroquímica e a decomposição dos agregados tetranucleares de  $Co_4$  contendo anéis Cp, ciclooctatetraeno e cicloheptatrienilo.

Outra derivação conduziu ao estudo da reactividade electroquímica e fotoquímica de agregados  $Os_3(CO)_{10}(L-L)$ , onde L-L é um ligando bidentado com dois átomos doadores de azoto, numa colaboração com F. Hartl, da Universidade de Amsterdão.[19] Entretanto, os ligandos de azoto foram substituídos pelos de fósforo (análogo de 2,2'-bipy, 7, mas conduzindo a uma estrutura diversa, 8) ou um dos ósmios por ruténio, e surgiu uma nova área de interesse, que consiste na determinação de energias de excitação (métodos TD-DFT), de modo a prever e explicar espectros electrónicos.

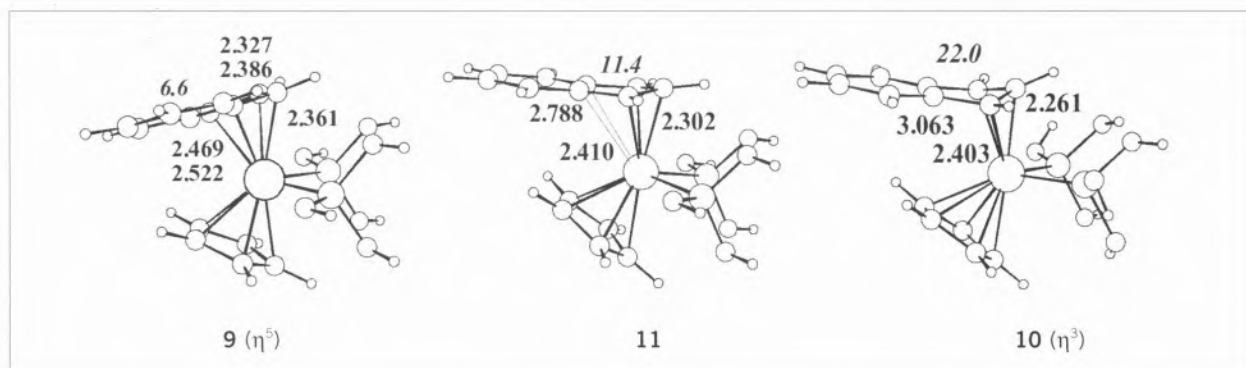
O problema das interacções entre moléculas e iões nos sólidos abriu as portas ao estudo de ligações de hidrogénio não convencionais, em particular as do tipo M-H...H-X ( $X=N, O$ ), tendo-se analisado muitas estruturas e salientado o papel do contra-íão no caso de complexos catiónicos.[20]



A colaboração com C. Mealli, de Florença, tem sido uma constante, com uma grande componente no estudo de espécies polinucleares [17a,21] incluindo, mais recentemente, o mecanismo da activação de  $H_2$  num complexo binuclear de ródio.

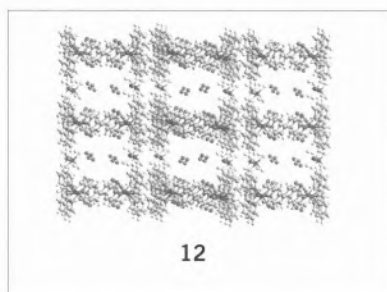
Nos últimos anos e na sequência da química desenvolvida no grupo de C. C. Romão (ITQB), estudou-se extensamente a química dos complexos de indenilo

(com L. F. Veiros, IST) e conseguiu-se interpretar uma série de estudos experimentais e racionalizar o chamado "efeito indenilo".[22] O estudo do escorregamento do indenilo induzido electro-quimicamente nos compostos  $[M(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-C_9H_7)L_2]^{2+}$ , 9, para dar  $[M(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-C_9H_7)L_2]$ , 10, colocou o problema da natureza do intermediário  $[Mo(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-C_9H_7)L_2]^+(L=CO, P(OMe)_3)$ , 11, paramagnético, e do modo de coordenação do indenilo. Neste, como em



alguns outros compostos, o indenilo exibe uma coordenação entre  $\eta^5$  e  $\eta^3$ . [22f]

Finalmente, nos últimos anos e na sequência do trabalho de natureza teórica, houve um reactivar da química preparativa, na perspectiva da engenharia de cristais, com ênfase na química do Mo(II), mas também de Cu(I) e Ag(I). [23] Até agora, o resultado mais



interessante consistiu na estrutura organizada do  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(2,2'\text{-bipy})]_2(\mu\text{-4,4'-bipy})][\text{PF}_6]_2$  (**12**)

## Conclusões

Como tentei mostrar, cada trabalho "concluído" tem produzido ramificações. Temas como as ligações de hidrogénio não clássicas e as interações Au(I)-Au(I) reúnem-se no problema das interações fracas: ainda há imensos sistemas interessantes pouco estudados. Além disso, as novas possibilidades computacionais permitem "revisitar" problemas a uma nova luz. A associação entre química preparativa e teórica, permitindo explorar assuntos de modo muito complementar, traz cada dia novos desafios. Na parte teórica mantém-se o interesse nos mecanismos

reaccionais, continuando estudos já iniciados (oxidação de olefinas, enantioselectividade em substituições alílicas, activação de  $\text{H}_2$ ) e enveredando por outros. Analisam-se, por exemplo, compostos paramagnéticos, um tema muito actual em vários ramos, e as suas propriedades, tirando partido das possibilidades dos actuais métodos teóricos. A nível sintético gostaria de contribuir para o conhecimento dos factores que determinam a formação de sólidos, usando blocos organometálicos para construir novas estruturas, agrupando-os de modo a tirar partido de ligações de hidrogénio, interações catião-ânion, efeitos de empilhamento de anéis.

## Agradecimentos

Primeiro, a A. Romão Dias que me despertou o gosto pela Química Organometálica e a todos aqueles com quem tenho aprendido ao longo dos anos, com um destaque particular para R. Hoffmann; a C. C. Romão, M. A. Carrondo e J. A. Martinho Simões, em Portugal, e uma lista muito longa por esse mundo fora, pelo gosto do trabalho em conjunto, nalguns casos ao longo de muitos anos; a A. M. Galvão, L. F. Veiros e P. E. M. Lopes, pela sua imensa contribuição na aventura de estabelecer, com sucesso, um grupo de estudos teóricos aplicados a compostos de elementos de transição; ao grupo da "fundação" da síntese, em especial P. Pinto, P. Costa, H. Liu; finalmente, a V. Félix, pela sua ajuda e entusiasmo nos problemas de análise de estruturas, e aos actuais colaboradores para que prossigamos esta actividade sempre nova e cada vez mais interessante.

## Bibliografia

- [1] M.J. Calhorda, D.M.P. Mingos, A.J. Welch, *J. Organomet. Chem.* **228**, 309 (1980).
- [2] (a) M.J. Calhorda, R. Gomes da Costa, A.R. Dias, J.A. Martinho Simões, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2327 (1982)  
(b) M.J. Calhorda, C.F. Frazão, J.A. Martinho Simões, *J. Organomet. Chem.* **262**, 305 (1984)
- (c) M.J. Calhorda, M.A.A.F. de C.T. Carrondo, A.R. Dias, A.M.T.S. Domingos, J.A. Martinho Simões, C. Teixeira, *Organometallics*, **5**, 660 (1986).
- [3] (a) M.J. Calhorda, A.R. Dias, C. Teixeira, J.A. Martinho Simões, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2659 (1984).  
(b) M.J. Calhorda, M.A.A.F. de C.T. Carrondo, M.H. Garcia, M.B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.* **342**, 209 (1988)
- (c) M.J. Calhorda, M.A.A.F. de C.T. Carrondo, A.R. Dias, C.F. Frazão, M.B. Hursthouse, J.A. Martinho Simões, C. Teixeira, *Inorg. Chem.* **27**, 2513 (1988)
- (d) C.G. Azevedo, M.J. Calhorda, M.A.A.F. de C.T. Carrondo, A.R. Dias, V. Félix, C.C. Romão, *J. Organomet. Chem.* **391**, 345 (1990)
- [4] (a) M.J. Calhorda, J.A. Martinho Simões, *Organometallics*, **6**, 1188 (1987)  
(b) M.J. Calhorda, M.A.A.F. de C.T. Carrondo, A.R. Dias, A.M. Galvão, M.H. Garcia, A.M. Martins, M.E. Minas da Piedade, C.I. Pinheiro, C.C. Romão, J.A. Martinho Simões, L.F. Veiros, *Organometallics*, **10**, 483 (1991).
- [5] M.J. Calhorda, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 8376 (1988).
- [6] M.J. Calhorda, R. Hoffmann, C. M. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 50 (1990).
- [7] J. Silvestre, M.J. Calhorda, R. Hoffmann, P.O. Stoutland, R.G. Bergman, *Organometallics*, **5**, 1841 (1986).
- [8] M.J. Calhorda, J.M. Brown, N.A. Cooley, *Organometallics*, **10**, 1431 (1991).



- [9] P. E. M. Lopes, Tese de Doutorado, ITQB, 2000.
- [10] M. J. Calhorda, P. E. M. Lopes, C. M. Friend, *J. Mol. Cat.* **97A**, 157 (1995).
- [11] M. J. Calhorda, L. F. Veiros, L. Niinistö, *Acta Chem. Scand.* **50**, 862 (1996).
- [12] (a) V. Gama, R. T. Henriques, M. Almeida, L. Veiros, M. J. Calhorda, A. Meetsma, J. L. de Boer, *Inorg. Chem.* **32**, 3705 (1993).
- (b) L. F. Veiros, M. J. Calhorda, E. Canadell, *Inorg. Chem.* **33**, 4290 (1994).
- (c) J. Morgado, I. C. Santos, R. T. Henriques, M. Fourmigué, P. Matias, L. F. Veiros, M. J. Calhorda, M. T. Duarte, L. Alcácer, M. Almeida, *Chem. Mat.* **6**, 2309 (1994).
- [13] M. J. Calhorda, L. F. Veiros, *J. Organomet. Chem.* **478**, 37 (1994).
- [14] (a) M. J. Calhorda, L. F. Veiros, *J. Organomet. Chem.* **510**, 71 (1996).
- (b) M. J. Calhorda, F. Canales, M. C. Gimeno, J. Jiménez, P. G. Jones, A. Laguna, L. F. Veiros, *Organometallics*, **16**, 3837 (1997).
- (c) M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, C. Sarroca, M. J. Calhorda, L. F. Veiros, *Chem. Eur. J.* **4**, 2308 (1998).
- (d) M. J. Calhorda, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, J. L. Perez, M. A. Ramón, Luis Veiros, *Inorg. Chem.* **39**, 4280 (2000).
- [15] (a) D. Braga, P. J. Dyson, F. Grepioni, B. F. G. Johnson, M. J. Calhorda, *Inorg. Chem.* **33**, 3218 (1994).
- (b) F. Grepioni, D. Braga, P. J. Dyson, B. F. G. Johnson, F. M. Sanderson, M. J. Calhorda, L. F. Veiros, *Organometallics*, **14**, 121 (1995).
- (c) D. Braga, F. Grepioni, M. J. Calhorda, L. F. Veiros, *Organometallics*, **14**, 1992 (1995).
- [16] (a) D. Braga, F. Grepioni, H. Wadepohl, S. Gebert, M. J. Calhorda, L. F. Veiros, *Organometallics*, **14**, 5350 (1995).
- (b) F. Grepioni, D. Braga, J. Byrne, M. J. Calhorda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3287 (1995).
- (c) D. Braga, F. Grepioni, E. Tedesco, M. J. Calhorda, P. E. M. Lopes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3297 (1995).
- [17] (a) E. Hunstock, C. Mealli, M. J. Calhorda, J. Reinhold, *Inorg. Chem.* **38**, 5053 (1999).
- (b) E. Hunstock, M. J. Calhorda, P. Hirva, T. A. Pakkanen, *Organometallics*, **19**, 4624 (2000).
- [18] (a) H. Wadepohl, M. J. Calhorda, M. Herrmann, C. Jost, P. E. M. Lopes, H. Pritzkow, *Organometallics*, **15**, 5622 (1996).
- (b) H. Wadepohl, U. Arnold, H. Pritzkow, M. J. Calhorda, L. F. Veiros, *J. Organomet. Chem.* **587**, 233 (1999).
- [19] (a) J. Nijhoff, F. Hartl, J. W. M. van Oosterterp, D. J. Stufkens, M. J. Calhorda, L. F. Veiros, *J. Organomet. Chem.*, **573**, 121 (1999).
- (b) M. J. Calhorda, E. Hunstock, L. F. Veiros, F. Hartl, *Eur. J. Inorg. Chem.* 223-231 (2001).
- [20] (a) D. Braga, P. DeLeonardis, F. Grepioni, E. Tedesco, M. J. Calhorda, *Inorg. Chem.* **37**, 3337 (1998).
- (b) D. Braga, F. Grepioni, E. Tedesco, M. J. Calhorda, P. E. M. Lopes, *New J. Chem.* **23**, 129 (1999).
- (c) M. J. Calhorda, *Chem. Comm.* 801 (2000).
- (d) M. J. Calhorda, P. E. M. Lopes, *J. Organomet. Chem.* 609, 53 (2000).
- [21] (a) C. Mealli, J. A. López, Y. Sun, M. J. Calhorda, *Inorg. Chim. Acta*, **213**, 199 (1993).
- (b) C. Mealli, J. A. López, M. J. Calhorda, C. C. Romão, W. A. Herrmann, *Inorg. Chem.* **33**, 1139 (1994).
- (c) C. Mealli, S. S. M. C. Godinho, M. J. Calhorda, *Organometallics*, **20**, 1734 (2001).
- [22] (a) M. J. Calhorda, C. A. Gamelas, I. S. Gonçalves, E. Herdtweck, C. C. Romão, L. F. Veiros, *Organometallics*, **17**, 2597 (1998).
- (b) M. J. Calhorda, L. F. Veiros, *Coord. Chem. Rev.* **185-186**, 37 (1999).
- (c) M. J. Calhorda, I. S. Gonçalves, E. Herdtweck, C. C. Romão, B. Royo, L. F. Veiros, *Organometallics*, **18**, 3956 (1999).
- (d) M. J. Calhorda, C. A. Gamelas, C. C. Romão, L. F. Veiros, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 331 (2000).
- (e) M. J. Calhorda, L. F. Veiros, *J. Organomet. Chem.* **635**, 197-203 (2001).
- (f) M. E. Stoll, P. Belanzoni, M. J. Calhorda, M. G. B. Drew, V. Félix, W. E. Geiger, C. A. Gamelas, I. S. Gonçalves, C. C. Romão, L. F. Veiros, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 10595-10606 (2001).
- [23] (a) P. Pinto, E. Barranco, M. J. Calhorda, V. Félix, M. G. B. Drew, *J. Organomet. Chem.* **601**, 34 (2000).
- (b) P. Pinto, M. J. Calhorda, V. Félix, T. Avilés, M. G. B. Drew, *Monat. Chem.* **131**, 1253-1265 (2000).
- (c) H. Liu, M. J. Calhorda, V. Félix, M. G. B. Drew, *J. Organomet. Chem.* **632**, 175-187, (2001).

## O que importa

Quem não realiza descobertas científicas, pouco ou nada é em ciência, por muito que leia e escreva sobre esta. Os escolares das humanidades também fazem descobertas, mas a sua contribuição mais original e valiosa está normalmente na interpretação e compreensão de conhecimento pré-existente. Um cientista sem descobertas científicas próprias pode ser

um verdadeiro arcanjo entre os intelectuais, envolvendo a ciência nas suas longas asas, mas nem por isso pertencerá ao círculo. O verdadeiro e decisivo teste de uma carreira científica está na forma como se pode completar a seguinte afirmação: Ele (ou ela) descobriu que... Nas ciências exactas e da natureza há assim uma diferença fundamental entre processo

e produto. Tal diferença permite compreender o facto de muitos cientistas bem sucedidos serem pessoas desinteressantes e de vistas estreitas, enquanto que muitos escolares eruditos são cientistas apagados.

Edward Wilson, Consilience: The unit of knowledge (1998)