

ESTUDO QUANTITATIVO DA REATIVIDADE
DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS
DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Maria Lourdes Maroso



COORDENAÇÃO DOS CURSOS DE PÓS-GRADUAÇÃO

UNICAMP AUTORIZAÇÃO PARA QUE A UNICAMP POSSA FORNECER, A PREÇO DE CUSTO, CÓPIAS DA TESE A INTERESSADOS

Nome do Aluno: MARIA LOURDES MAROSO

Nº de Identificação: 745073

Endereço para Correspondência: Instituto de Química da UNICAMP

Curso: Pós-Graduação em Química

Nome do Orientador: Joseph Miller

Título da Dissertação ou Tese: "ESTUDO QUANTITATIVO DA REATIVIDADE DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO".

Data proposta para a Defesa: 23 de novembro de 1977

(O Aluno deverá assinar um dos 3 itens abaixo)

1) Autorizo a Universidade Estadual de Campinas a partir desta data, a fornecer, a preço de custo, cópias de minha Dissertação ou Tese a interessados.

1/1
Data

assinatura do aluno

2) Autorizo a Universidade Estadual de Campinas, a fornecer, a partir de dois anos após esta data, a preço de custo, cópias de minha Dissertação ou Tese a interessados.

7/1
Data

assinatura do aluno

3) Solicito que a Universidade Estadual de Campinas se consulte, dois anos após esta data, quanto à minha autorização para o fornecimento de cópias de minha Dissertação ou Tese, a preço de custo, a interessados.

27/10/77
Data

Maria Lourdes Maroso
assinatura do aluno

UNICAMP

Instituto de Química

"ESTUDO QUANTITATIVO DA REATIVIDADE DE COMPOSTOS
ORGANOMETÁLICOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO"

Maria Lourdes Maroso

Tese de Mestrado

Orientador : Prof. Dr. Joseph Miller

Campinas

- 1977 -

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A

minha mãe, a meus irmãos, ao Ale
xandre e à memória de meu pai .

Agradeço

À

Direção do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho.

À

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de S. Paulo (FAPESP) pelas bolsas concedidas.

À

Evanise, Renato, Sergio e Ronaldo pela ajuda na confecção final deste trabalho.

Aos

colegas e funcionários do Instituto que de uma ou outra maneira auxiliaram nas mais diversas tarefas.

De

modo especial agradeço ao prof. Dr. Eduardo J. S. Vichi pela sugestão do tema e pelo estímulo à realização do trabalho e ao prof. Dr. Joseph Miller pela orientação segura e amiga.

ÍNDICE

I - INTRODUÇÃO TEÓRICA	1
1. Metalocenos	2
1.a. Reações Eletrofílicas	2
1.a.1..Mecanismo das Reações de Metalocenos com Eletrófilos	6
1.b. Reações de Metalocenos com Nucleófilos	8
1.b.1. Reações com Cianeto	8
1.b.2. Substituição de Halogênio	11
2. Arenos-complexos	11
2.a. Adição Nucleofílica a Arenos-Complexos	11
2.b. Reações de Arenos-Complexos com Nucleófilos	14
3. Caráter da Ligação Ligante-Átomo Central em Complexos de Metais de Transição	22
II- OBJETIVOS DO TRABALHO	25
III- PARTE EXPERIMENTAL	29
1. Aparelhagem Empregada	29

2. Síntese e Purificação de Reagentes, Substra	
tos e Solventes.....	30
2.a. Reagentes.....	30
2.a.1. Reagentes Nucleofílicos	30
2.b. Substratos	31
2.c. Solventes	32
2.d. Purificação de N ₂	33
3. Procedimento Geral para as Determinações Ci	
néticas	34
3.a. Método Geral	34
3.b. Determinação das Constantes de Veloci-	
dade Da Reação G a partir do Ion Clore	
to Produzido	35
3.c. Cálculo dos Parâmetros Cinéticos da	
Reação	36
4. Determinação dos Parâmetros Cinéticos	38
4.a. Reações do tetrafluorborato de cloro-	
benzenociclopentadienil ferro II	38
4.a.1. Reação de tetrafluorborato de	
clorobenzenociclopentadienil fer	
ro II com metóxido de sódio em	
metanol	38
4.a.2. Reação de tetrafluorborato de	
clorobenzenociclopentadienil fer	
ro II com tiofenóxido de sódio	
em metanol	39

4.a.3. Reação de tetrafluorborato de clorobenzenociclopentadienil fer ro II com azoteto de sódio com metanol	49
4.a.4. Reação de tetrafluorborato de clorobenzenociclopentadienil fer ro II com sulfito de sódio em 60% MeOH:H ₂ O	60
4.a.5. Reação de tetrafluorborato de clorobenzenociclopentadienil fer ro II com anilina em metanol	77
4.a.6. Reação de tetrafluorborato de clorobenzenociclopentadienil fer ro II com tiouréia em metanol	77
4.a.7. Reação de tetrafluorborato de clorobenzenociclopentadienil fer ro II com uréia em metanol	77
4.b. Reações do tetrafluorborato de p-diclo rociclopentadienil ferro II	78
4.b.1. Reação do tetrafluorborato de p-diclorobenzenociclopentadienil ferro II com metóxido de sódio em metanol	78
IV- DISCUSSÃO	85

V- RESUMO :100

SUMMARY102

Referências Bibliográficas104

I - INTRODUÇÃO TEÓRICA

Os compostos organometálicos, entendidos genericamente como constituídos por uma ou mais moléculas orgânicas ligadas a um átomo de metal, incluem uma grande variedade de compostos. Além dos compostos em que a ligação entre metal e carbono é σ , podemos citar também os complexos do tipo sanduíche, por exemplo o ferroceno (Figura 1) e complexos relacionados, por exemplo os tricarbonilhalogenobenzeno cromo (Figura 2). Nesses complexos a ligação entre o metal central e o ligante envolve todos os átomos do anel (1).

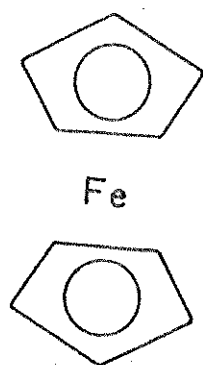


Figura 1 - Estrutura do ferroceno.

Os compostos organometálicos, em geral, sempre foram alvo de interesse, pois a simples ligação de um metal a um fragmento orgânico altera substancialmente as propriedades da parte orgânica e do metal. Assim, por exemplo, os haletos de alquila reagem com nucleófilos, enquanto os reagentes de Grignard e compostos organometálicos semelhantes reagem com eletrófilos (2). Os complexos do tipo citado acima, por sua vez, despertam grande interesse por causa da natureza "sui generis" da ligação entre o metal central e o fragmento aromático.

Nos últimos vinte anos as propriedades físicas e químicas desse tipo de compostos tem sido intensamente estudados, mas apesar desses esforços muitos aspectos não estão

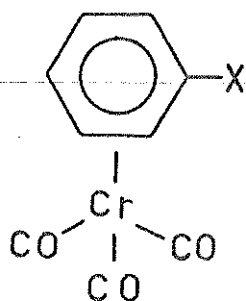


Figura 2 - Estrutura do tricarbonylhalogenobenzeno cromo.

X = Cl, F

definitivamente esclarecidos. Entre eles incluímos tanto o problema da distribuição da densidade eletrônica no complexo como os efeitos eletrônicos e a transmissão desses efeitos, produzidos pela coordenação, através do metal central, para os ligantes.

Por outro lado, é possível prever que, em consequência da coordenação, a densidade eletrônica no anel aromático será menor que a densidade do mesmo sistema não coordenado e por isso serão dificultadas as reações com eletrófilos enquanto as reações com nucleófilos serão facilitadas. Naturalmente o nível da reatividade no anel coordenado dependerá tanto da densidade eletrônica no ligante como do caráter acceptor do metal (inclusive de variações de valência).

É interessante discutir esses efeitos, do ponto de vista do ligante, comparando-se as propriedades do sistema coordenado e não coordenado.

1. METALOCENOS

1.a. Reações Eletrofílicas

O primeiro metalloceno a ser sintetizado foi o ferroceno, em 1951, por Kealy e Pauson (3). Por isso e por sua extraordinária estabilidade o ferroceno e seus derivados são provavelmente os metallocenos mais intensamente estudados,

Nos metallocenos, o ligante é o ciclopentadieneto, uma espécie de densidade eletrônica extremamente alta, que mesmo quando diminuída pela coordenação com um metal mantém a fa-

cilidade de reagir com eletrófilos. De fato, o ferroceno comporta-se como um composto aromático bastante ativado (4), sofrendo facilmente diversas reações eletrofílicas. O fato de que algumas reações comuns desse tipo não sejam conhecidas não está relacionado com a baixa reatividade do substrato, mas com a oxidação do ferroceno e derivados ao íon ferricínio nas condições em que essas reações se realizam, por exemplo, nas condições de nitração.

A deuteração e a acilação de Friedel-Crafts são as únicas reações eletrofílicas de substituição de hidrogênio do ferroceno cineticamente estudadas. Em consequência, os dados disponíveis, para a proposição de um mecanismo para esse tipo de reação são escassos.

O ferroceno é deuturado tanto em meio ácido como em meio básico. Os ácidos usados na deuteração são o deuteracético, deuterofosfórico, deuteroclorídrico e deuterotri-fluoracético. Este último é o mais conveniente por sua alta acidez. Com o ácido deuterossulfúrico anidro embora a troca isotópica ocorra rapidamente, ocorre também a oxidação ao cátion ferricínio, o qual não participa da troca isotópica, pois além da diminuição da densidade eletrônica sobre os anéis ciclopentadienil, causada pela coordenação, a carga positiva também afeta desfavoravelmente esse tipo de reação.

Ferroceno e ácido deuterotrifluoracético reagem na presença de benzeno (proporção de 1:3:20) a 25°C. A constante de velocidade dessa reação é $1,6 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$. Nessas condições o benzeno não sofre troca isotópica de hidrogênio e a constante de velocidade da mesma reação para o tolueno é somente $3 \times 10^{-8} \text{ seg}^{-1}$.

Em meio básico a reação ocorre entre ferroceno deuturado ou tritiado e amônia líquida na presença de amideto de potássio. A velocidade de troca isotópica do ferroceno é 25-30 vezes maior que a do benzeno nas mesmas condições.

Dois aspectos devem ser ressaltados na reação de

troca isotópica do ferroceno em meio básico. O primeiro deles é a própria ocorrência da reação, já que o anel tem ainda considerável caráter " π -excedente". Além disso, o ferroceno nas condições acima reage 25 a 30 vezes mais rapidamente que o benzeno. Estas observações estão de acordo com a hipótese de Miller (2), segundo a qual o átomo de metal de transição ligado à parte orgânica é um acceptor de eletrons que pode aumentar sua capacidade acceptora para ajudar uma reação. Este comportamento é típico de substituintes comuns com efeito -R. Normalmente as duas partes desse efeito (permanente e devido a reação) chamam-se efeitos mesoméricos (M) e eletroméricos (E).

A introdução de substituintes nos ligantes ciclo pentadienil do ferroceno modifica sua reatividade (5). Nas reações de substituição eletrofílicas de hidrogênio a reatividade diminui muito quando os substituintes são "eletron-atraentes" (electron-withdrawing) e aumenta com substituintes eletron-doadores. A tabela 1 resume os dados da reação de troca isotópica de hidrogênio dos derivados mono-substituídos do ferroceno com ácido deutero-trifluoracético.

Esses dados sugerem que os efeitos de substituintes no ferroceno assemelham-se aos verificados no benzeno, embora sejam mais fracos. Por exemplo, um grupo metila aumenta a velocidade de troca isotópica do ferroceno 10,7 vezes, mas no benzeno aumenta 155 vezes. Mais marcante é o efeito do grupo metoxi. A velocidade de deuteração do metoxiferroceno é 6,7 vezes maior que no ferroceno, enquanto no anisol é 2×10^4 vezes maior que no benzeno. Embora o mecanismo eletrônico de conjugação no ferroceno seja desconhecido, os dados referentes a essa reação do metoxiferroceno sugerem que apesar da conjugação do grupo metoxi com o núcleo do ferroceno ser mais fraca que o efeito correspondente na série do benzeno, ainda supera o efeito indutivo negativo do substituinte.

Embora os dados da tabela 1 não esclareçam a habilidade direcional dos substituintes estudados, os resulta-

dos obtidos por Benkeser e colaboradores (6) a respeito da distribuição dos produtos da acetilação de uma série de alquil ferrocenos indicam que a posição 3 é ativada em relação a posição 1' (substituição heteroanular) (tabela 2).

Tabela 1 :- Velocidades relativas de troca isotópica de hidrogênio em ferrocenos monossustituídos.

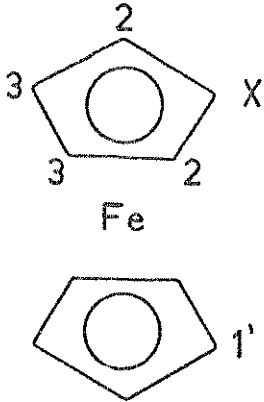
substrato	X	velocidade relativa ao ferroceno
	CH_3	10,7
	CH_2CH_3	10,7
	OCH_3	6,7
	H	1,0
	C_6H_5	0,6
	Cl	0,025
	CO_2CH_3	0,001

Tabela 2 :- "Sítios" de velocidades relativas para a acetilação de alquil ferrocenos .

substituente	posição 1'	posição 2	posição 3
CH_3	1,0	1,2	1,6
CH_2CH_3	1,0	0,85	1,9
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1,0	0,58	2,4
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1,0	0,26	3,3

As diferenças observadas nas posições 2 e 3 são fundamentalmente devidas a impedimentos estéricos fracos. É interessante notar ainda que a atividade do anel não substituído é muito semelhante a do anel substituído quando o substituinte é metila. Provavelmente a maior doação eletrônica ao metal reflete-se numa menor solicitação do metal em relação ao anel não substituído. Em consequência sua densidade eletrônica é aumentada e também sua afinidade a reagentes eletrofílicos.

Na tabela 2 estão relacionados os resultados da acetilação de uma série de alquil ferrocenos empregando anidrido acético e BF_3 eterato.

1.a.1. Mecanismo das Reações de Metalocenos com Eletrófilos.

Nas reações de substituição eletrofílica dos metalocenos foi sugerido que há dois centros nucleofílicos: o átomo de metal e os átomos de carbono, portanto do ponto de vista mecanístico é essencial determinar qual destes centros sofre o ataque inicial do eletrófilo. Os dados cinéticos disponíveis para as reações de substituição eletrofílica, nas quais o metaloceno é o substrato, são escassos e insuficientes para estabelecer definitivamente o centro inicial do ataque e por isso o assunto ainda é controvertido.

Alguns pesquisadores como Richards(7) consideram que o átomo de metal desempenha um papel importante nessas reações. Essa é a idéia básica do mecanismo das reações de substituição eletrofílicas dos metalocenos desenvolvido por Rosenblum (8) e representado na Figura 3.

De acordo com esse mecanismo a primeira etapa é uma adição rápida, reversível, do eletrófilo ao átomo do metal. Durante a segunda etapa, lenta, o eletrófilo transfere-se ao anel formando um complexo σ endocíclico, estruturalmente semelhante aos complexos σ formados nas reações dos derivados do

benzeno. Na terceira etapa o próton é rapidamente abstraído formando-se o ferroceno substituído.

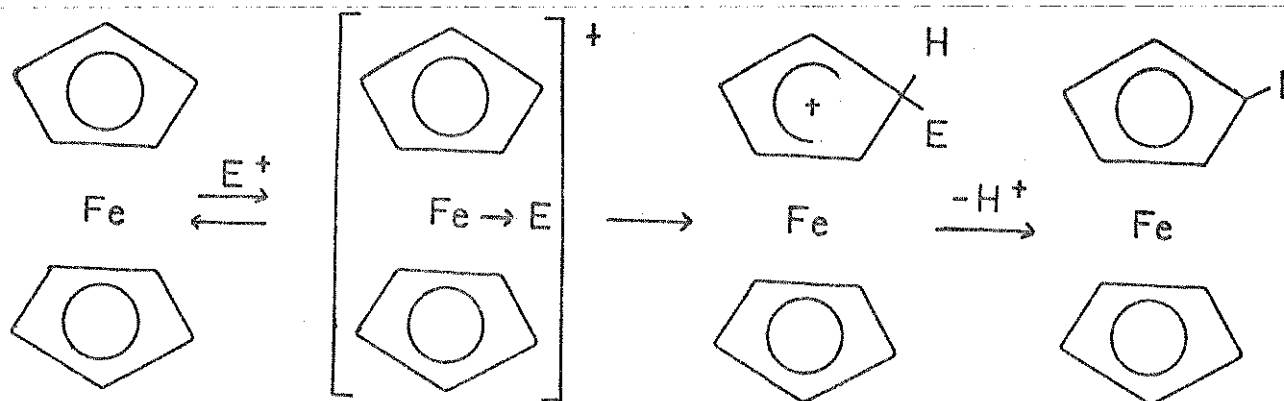


Figura 3 - Mecanismo das reações de substituição eletrofílicas em metalocenos, considerando o átomo do metal participando efetivamente da substituição.

Um aspecto importante desse mecanismo é que a transferência do eletrófilo, via metal, ocorre apenas de maneira endo, ou seja, o ataque exo não é favorecido. Uma evidência desse mecanismo é a detecção de uma espécie protonada derivada de ferroceno e rutenoceno, representada na Figura 4 (9), (10).

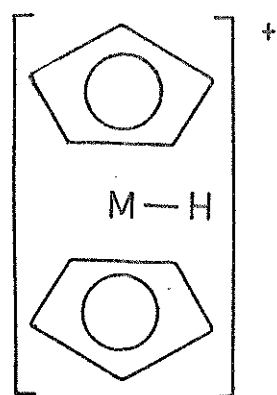


Figura 4 - Espécie protonada.

M= Fe, Ru.

Nesmeyanov propõe um mecanismo semelhante para a deuteração do ferroceno e o denomina de "reação de ricochete" (4).

Por outro lado, Traylor e Mangravite (11) discutem um mecanismo alternativo proposto por Ware e Traylor (12). Segundo esse mecanismo o papel desempenhado pelo metal nas reações de substituição eletrofílicas nos metalocenos não é importante. Estas reações podem ser explicadas, segundo eles, através da formação direta de um complexo σ ,

sem participação do metal. as etapas desse mecanismo estão representadas na Figura 5. Consideramos, no entanto, que as reações discutidas por estes autores diferem essencialmente daquelas discutidas por Richards, Rosenblum e outros, pois são reações de substituição eletrofílicas na cadeia lateral e não diretamente sobre o anel.

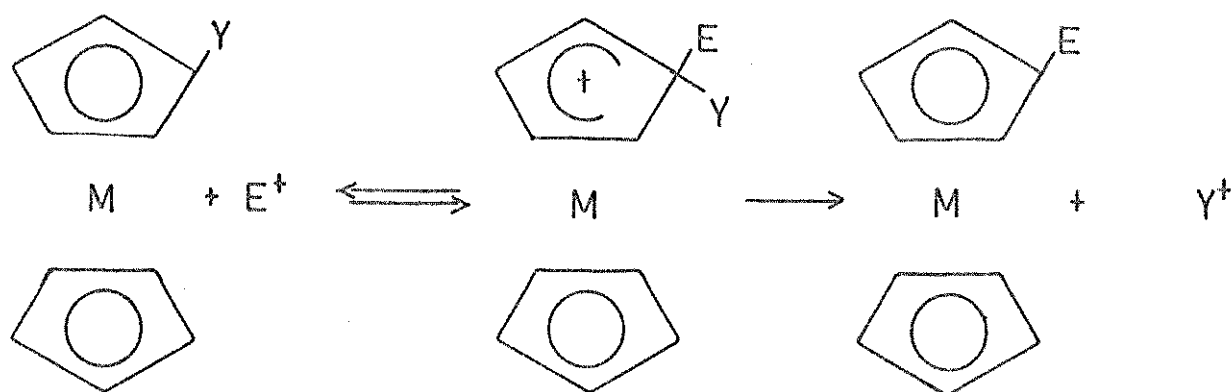


Figura 5 - Mecanismo proposto para as reações de substituição eletrofílicas dos metalocenos, sem intervenção direta do metal.

1.b. Reações de Metalocenos com Nucleófilos

1.b.1. Reação com Cianeto

Nesmeyanov e colaboradores (4) estudaram a reação nucleofílica entre o íon cianeto e o cátion ferricínio $[(C_5H_5)_2Fe^+]$. O melhor rendimento para essa reação foi obtido substituindo o cátion ferricínio por uma mistura de ferroceno ou derivado e cloreto de ferro III anidro, em excesso numa solução de ácido cianídrico em tetrahidrofurano anidro. Esse método e algumas de suas variações foram empregadas principalmen

te para sintetizar ferrocenonitrilas e não com o intuito de esclarecer o mecanismo da reação. Mesmo assim os autores propõe um mecanismo para a substituição nucleofílica com base em suas observações experimentais.

De acordo com esse mecanismo a primeira etapa da reação é a coordenação do íon cianeto ao átomo de ferro, em seguida ocorre a migração intramolecular do íon para o anel de cinco membros. As etapas do mecanismo proposto para essa reação, que é exclusivamente do ferroceno e seus derivados, estão representadas na Figura 6.

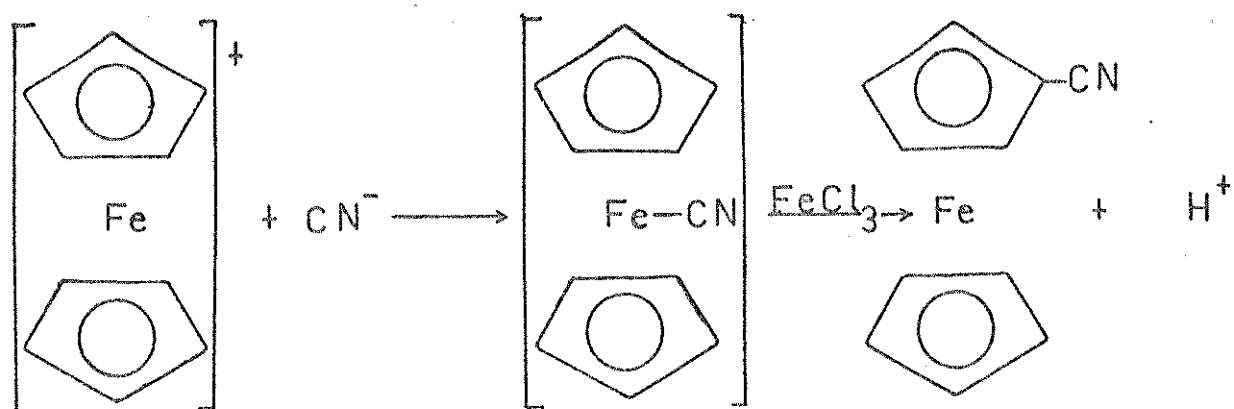


Figura 6 - Etapas do mecanismo proposto para a reação do íon ferricínio com o íon cianeto.

O ferricínio não pertence à série de compostos na qual estamos diretamente interessados, pois naquele o número de oxidação do ferro é 3, enquanto nos derivados que estudamos é 2. Apesar disso, discutiremos brevemente essa reação devido à semelhança entre o mecanismo desta reação e aquele proposto para as reações eletrofílicas.

Os autores do estudo indicam que a reação é afetada pelos substituintes do mesmo modo que nas reações de substituição eletrofílicas, isto é, substituintes elétron-atraen -

tes dificultam a reação e favorecem predominante ou exclusivamente a formação de isômeros heteroanulares, enquanto que substituintes elétron-doadores favorecem a reação e predominam os isômeros homoanulares. O grupo fenila nas condições da reação comporta-se como um grupo elétron-doador. Baseando-se nessas observações os autores afirmam que a cianação "não é uma substituição S_N2 de átomos de hidrogênio sobre o cátion ferricínio" (4). Desde que eles não explicam os efeitos dos substituintes nem a formação de H^+ , consideramos discutível o mecanismo proposto.

Em nossa opinião, deve ser considerado que em reações de adição-eliminação S_N2 aromáticas ativadas há dois estados de transição (representados na Figura 7) e que o grupo substituinte afeta simultaneamente a quebra da ligação grupo abandonador-carbono ativado e a formação da ligação carbono ativado-nucleófilo, assim por exemplo, um substituinte elétron-doador dificulta o ataque do nucleófilo, mas facilita a saída do grupo abandonador e vice-versa para um substituinte elétron-atraente.

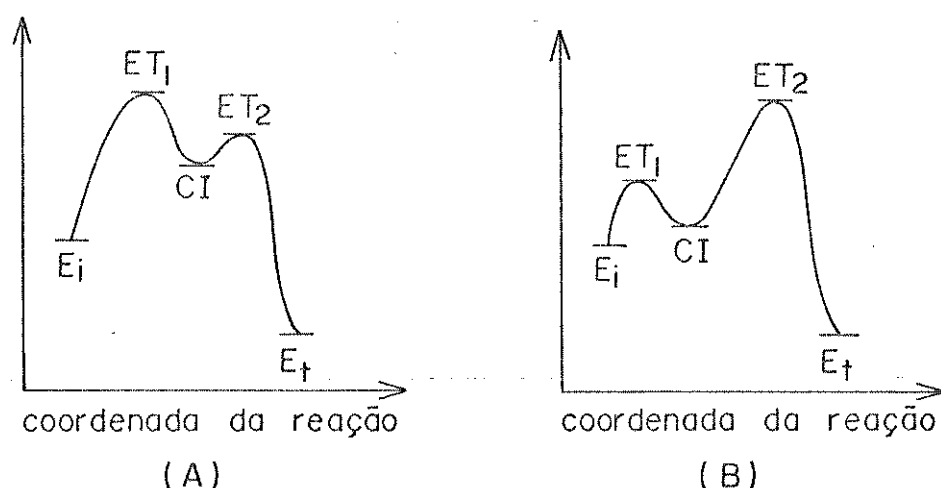


Figura 7 - Representação das reações de adição-eliminação S_N2 aromáticas ativadas. Em (A) a formação do ET_1 é a etapa determinante: formação da ligação substrato nucleófilo. Em (B) a formação do ET_2 é a etapa determinante: quebra da ligação carbono ativado-grupo abandonador.

Assim, sugerimos que o ataque ao anel é facilitado pelo átomo do metal, de modo que a etapa determinante é a saída do grupo abandonador. Esta idéia é reforçada porque neste caso o grupo abandonador é hidreto. Outro aspecto a ser analisado é que a influência do metal deve neutralizar os efeitos dos substituintes sobre o ataque do nucleófilo no próprio anel, ou seja, o que se observa é o efeito dos substituintes no deslocamento do hidreto. Raramente esta espécie é encontrada em condições livres. Normalmente é transferido a outra espécie, em geral eletrófilo ou oxidante. Neste caso a oxidação deve estar sendo utilizada tanto pelo caráter do complexo, onde o metal é Fe III, ou dando melhores rendimentos, com Fe III adicionado para este fim.

1.b.2. Substituição de Halogênio.

O próprio Nesmeyanov estudou outras reações de substituição nucleofílicas com metallocenos deslocando halogênio. Seus estudos revelam que a substituição de halogênios por acetoxi, ftalimido, fenilacetileno e outros grupos só ocorre na presença de sais de cobre que catalizam a troca.(4).

Essas observações indicam que a diminuição da densidade eletrônica sobre o ciclopentadieneto, provocada pela coordenação, não é suficiente para elevar significativamente a tendência dos metallocenos de reagir com nucleófilos.

2. ARENO-COMPLEXOS

2.a. Adição Nucleofílica a Areno-Complexos

Entre os complexos organometálicos conhecidos,

destacam-seos chamados complexos π que apresentam um ou mais arenos coordenados ao metal (Figura 8). A coordenação feita pelos anéis aromáticos reduz efetivamente sua densidade eletrônica , tornando-os π -deficientes. Assim, por exemplo, o dibenzenocromo não reage com eletrófilos nas condições em que esse composto é estável, ao contrário espera-se que um anel benzenico coordenado ao metal de transição deve ser susceptível às reações com nucleófilos,

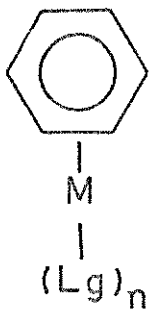
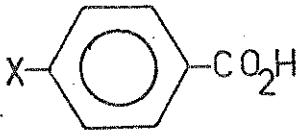
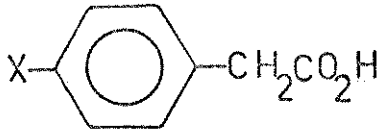


Figura 8 - Representação geral de um areno complexo .

- M = Cr, Fe, etc.
- Lg = Ar, CO, Cp, etc.
- R = H, halogênio, etc

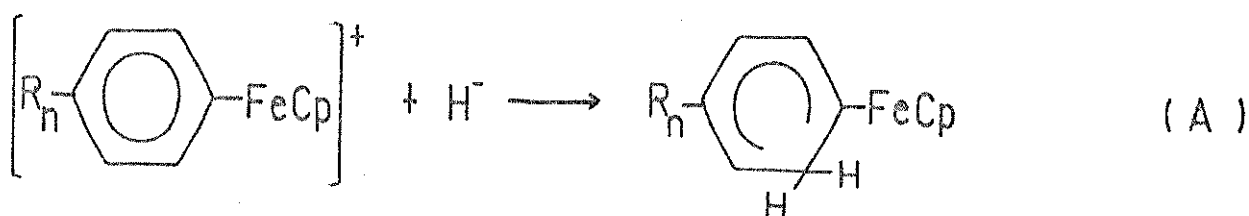
Nicholls e Whiting (17) verificaram também a baixa reatividade dos derivados do tricarbonilbenzeno cromo (M=Cr, Lg=CO, n=3, Figura 8) com eletrófilos. Esse comportamento era esperado, pois as medidas do pKa dos derivados dos ácidos benzóico e fenilacético mostraram que o grupo tricarbonil cromo tem um efeito atraente de elétrons sobre o anel aromático semelhante a um p-nitro-grupo (tabela 3).

Tabela 3 :- Efeito de substituintes sobre o valor da constante de dissociação (pKa) de alguns ácidos.

 			
X	pKa	X	pKa
H	5,68	H	5,64
π -Cr(CO) ₃	4,77	π -Cr(CO) ₃	5,02
p-NO ₂	4,48	p-NO ₂	5,01

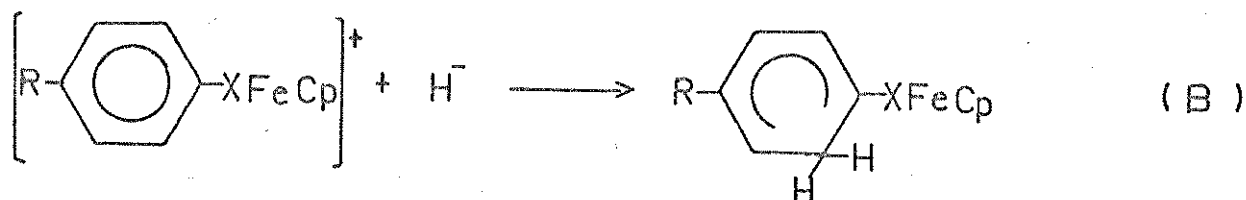
De fato, os cátions complexos derivados do ferroceno pela substituição do ligante ciclopentadienil por anéis benzênicos ($M=Fe$, $Ln=C_6H_5$, $n=1$, na Figura 8) são susceptíveis a reações de adição nucleofílica. Pauson, Kand e Watts (13), (14) sintetizaram uma série desses cátions complexos e estudaram sua interação com hidreto.

Na primeira série de reações estudadas, representadas pela equação (A), o substrato é o cátion complexo com substituinte metila.



Nas condições citadas a adição ocorre exclusivamente no anel de seis membros e o substituinte metila dirige a adição de hidreto para posições não substituídas.

Posteriormente esses mesmos pesquisadores observaram que numa série de halogenoarenos a adição ocorre também exclusivamente no anel de seis membros, mas a posição orto ao halogênio é favorecida (equação B).



A adição de hidreto a metoxi derivados do areno ciclopentadienil ferro II ocorre apenas no anel de seis membros mas preferencialmente em posição meta ao grupo metoxi(15). Tanto os halogênios como o grupo metoxi tem caráter eletrônico semelhante ($-I, +R$), portanto pode-se supor que nos halogenoarenos

prevalece o efeito indutivo, enquanto que nos metoxiarenos o efeito de ressonância tem uma importância relativa maior (Figura 9).

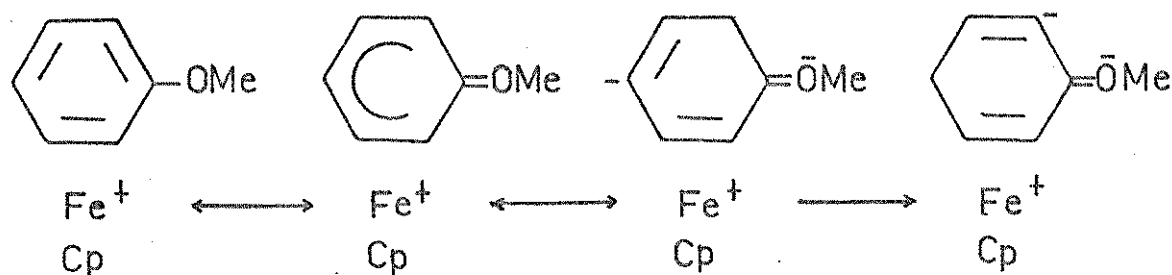


Figura 9 - Efeito de ressonância nos metoxi derivados do ferroceno. A posição meta ao grupo metoxi é favorecida na adição de hidreto.

Em todas as adições de hidreto estudadas (16) o ataque do nucleófilo ao cátion ocorre estereoespecificamente a partir da posição exo ao ligante. Essa estereoespecificidade pode ser devida a uma blindagem estérica da face endo do ligante pelo metal e outros grupos ligados. Uma explicação alternativa supõe uma distribuição assimétrica da densidade eletrônica com relação ao plano dos átomos de carbono ligados ao metal. A maior concentração estaria na face adjacente ao metal, favorecendo portanto a captura do ânion na posição exo.

Essas observações parecem indicar que o metal central, neste caso não é o centro inicial do ataque do nucleófilo. Não há determinações cinéticas que confirmem o mecanismo proposto.

2.b. Reações de Arenos-Complexos com Nucleófilos

Do ponto de vista mecanístico os areno-complexos tem sido pouco estudados, inexistindo estudos sistemáticos que permitam estabelecer um mecanismo mais ou menos geral para sua reatividade. Nesse sentido, as reações de substituição nos derivados halogenados de tricarbonilbenzeno cromo ($M=Cr$; $R=Cl$, F ; $L=CO$; $n=3$, Figura 8) foram discutidas por Brown (18) em termos da teoria do orbital molecular.

Supondo que as reações de substituição ocorram

através de intermediários nos quais o átomo que sofre a substituição é efetivamente removido do sistema conjugado, o qual incorpora cinco átomos de carbono do anel e três átomos de carbono. Brown calculou a energia de ativação relativa para substituições nos complexos areno-metálicos. Os intermediários propostos são os mesmos para as substituições do benzeno que são chamados intermediários do tipo Wheland (Figura 10).

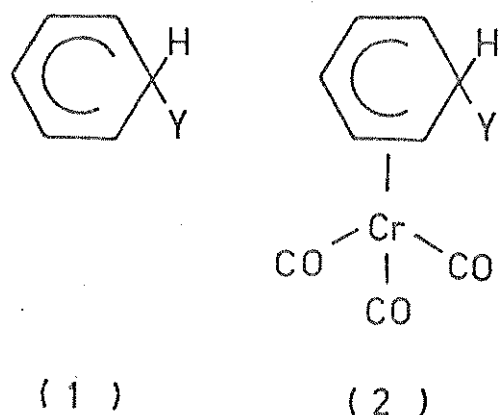


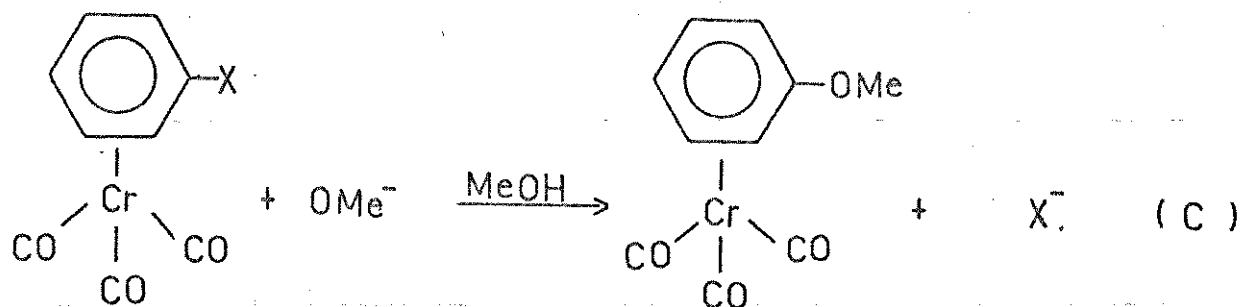
Figura 10 - Estados de transição de Wheland para reações de substituição de derivados do benzeno (1) e do tricarbonilbenzeno cromo (2).

Os cálculos da energia de ativação relativa baseados nesse modelo indicam que a energia de ativação para o benzeno é maior que a energia de ativação nas reações de substituição nucleofílicas do complexo.

Para outros tipos de substituição eletrofílica ou radical, por exemplo, as conclusões não são tão evidentes. Também de acordo com esse tratamento as considerações de que o fragmento $\text{Cr}(\text{CO})_3$ é elétron-atraente e que o efeito é da ordem

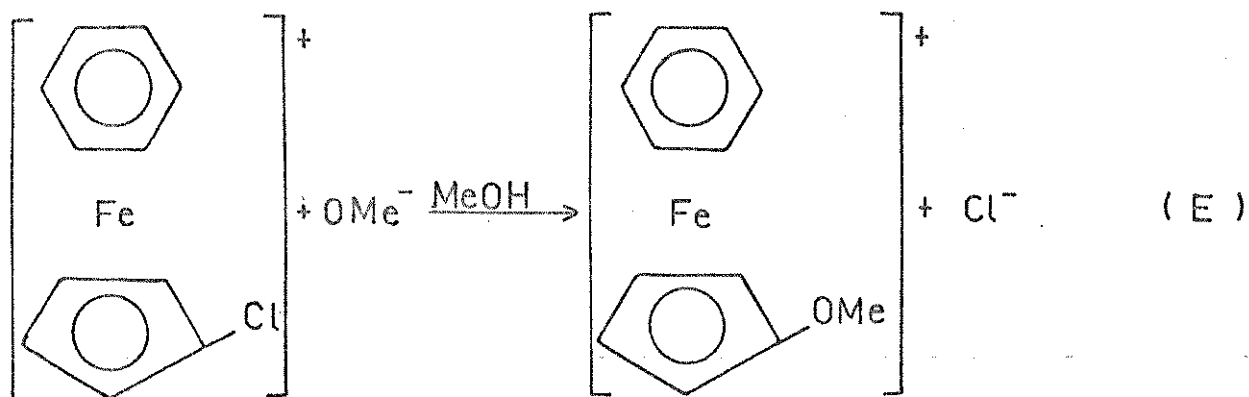
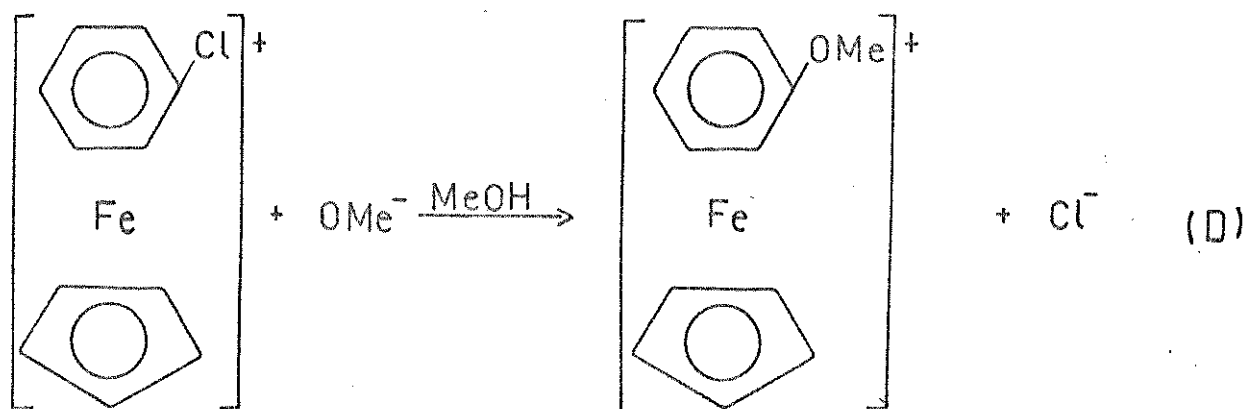
de grandeza de um nitro-grupo devem ser revistas.

Posteriormente Raju e Brown (19) estudaram o comportamento de dois derivados halogenados de tricarbonilbenzeno cromo em presença do íon metóxido, em metanol (Equação C).



Nesmeyanov e colaboradores, por sua vez, estudaram a mesma reação empregando os complexos tetrafluorborato de

clorobenzenociclopentadienil ferro II e tetrafluorborato de benzenoclorociclopentadienil ferro II como substrato (20) (Equações D e E).



É evidente que são necessários muitos outros estudos envolvendo não apenas outros nucleófilos, mas também substratos diferentes, com outros metais e outros grupos abandonados para traçar um perfil da influência da coordenação ao metal sobre a densidade eletrônica dos ligantes nos arenos complexos, no entanto, os dados disponíveis já permitem algumas considerações gerais, supondo, como sugere Miller (2) que o fragmento metálico é um substituinte do anel aromático.

Em primeiro lugar pode-se verificar que para os cromo derivados a mobilidade do fluor é maior que a mobilidade do cloro, isto é, a ordem é a mesma observada para os halogenobenzenos não complexados com este reagente e solvente (tabela 4).

Raju e Brown (19) assinalaram algumas dificuldades relacionadas com a oxidação dos substratos. Essas dificuldades agravam-se com o cloro derivado devido as altas temperaturas nas quais a reação deve ser realizada, consequência da ainda pequena mobilidade do cloreto nesse composto. Por isso a reação foi estudada em condições de pseudo primeira ordem, isto é, em presença de excesso do nucleófilo.

Tabela 4 :- Comparação entre a mobilidade do fluor e do cloro nos halogenobenzenotricarbonil cromo, a 0°C, com MeO^- , em metanol

substrato	$k_2^* (1.\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1})$	mobilidade relativa do Cl
$\pi\text{C}_6\text{H}_5\text{ClCr(CO)}_3$	$6,72 \times 10^{-9}$	1
$\pi\text{C}_6\text{H}_5\text{FCr(CO)}_3$	$1,18 \times 10^{-4}$	1756

* calculado a partir dos dados de Raju e Brown (19)

Considerando-se o clorobenzeno como padrão na tabela 5, verifica-se que a coordenação diminui a energia de ativação nas reações entre areno-complexos e nucleófilos, confirmando assim a hipótese de Brown. No entanto, o aumento da mobilidade do grupo abandonador não é devido apenas a menor energia de ativação em relação ao padrão, pois em ambos os casos (areno-cromo e areno-ferro) há também um aumento do valor de $\log B$, idto é, fator de frequência relacionado com os fatores entrópicos que afetam a reatividade. Esse efeito destaca-se, particularmente sobre o cátion complexo clorobenzenociclopentadienil ferro II ($\Delta \log B = 2,2$ na reação representada pela equação D), em que a reação é do tipo substrato catiônico-nucleófilo aniônico.

Os efeitos sobre a reatividade, devidos à coordenação, nos areno-complexos podem ser comparados aos efeitos produzidos por substituintes elétron-atraentes no halogenobenzeno. A tabela 5 contém os dados cinéticos de halogenonitrobenzenos para facilitar a comparação.

A mobilidade do cloreto no p-cloronitrobenzeno e no clorobenzenotricarbonil cromo são comparáveis, como se observa pelos dados da tabela 5. Em ambos os casos a mobilidade é muito maior que a mobilidade do cloreto no clorobenzeno. Tanto o p-nitro-grupo como o fragmento tricarbonil cromo diminuem a energia de ativação da reação em relação ao clorobenzeno, sendo o efeito do nitro-grupo um pouco mais acentuado. Por outro lado, o fator entrópico favorece a reação com o complexo organometálico ($\Delta \log B = 1,0$) enquanto a variação provocada pelo p-nitro-grupo é desprezível ($\Delta \log B = 0,1$).

Tabela 5 :- Parâmetros de Arrhenius das reações de cloro-areno complexos e de cloro-arenos não complexados com íon metóxido em metanol.

substrato	T(°C)	k_2 (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	logB	ΔE_a (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta \log B$
C_6H_5Cl (1)	50	$9,55 \times 10^{-17}$	166,8	11,1	0,0	0,0
	200	$3,38 \times 10^{-8}$				
$\pi C_6H_5ClCr(CO)_3$ (19)	0	$6,72 \times 10^{-9}$	105,3	12,1	-61,5	1,0
	50	$8,83 \times 10^{-6}$				
	75	$1,46 \times 10^{-4}$				
	85	$4,09 \times 10^{-4}$				
$\pi C_6H_5ClFeC_5H_5^+$ (20)	0	$4,83 \times 10^{-3}$	81,5	13,3	-85,3	2,2
	9,0	$14,70 \times 10^{-3}$				
	24,6	$94,04 \times 10^{-3}$				
	50	$1,24 \times 10^1$				
$p-ClC_6H_4NO_2$ (21)	0	$8,9 \times 10^{-9}$	100,5	11,2	-66,3	0,1
	50	$8,47 \times 10^{-6}$				
	75	$1,58 \times 10^{-4}$				
	85	$4,14 \times 10^{-4}$				
$2,4(NO_2)_2C_6H_3Cl$ (22)	0	$2,0 \times 10^{-3}$	72,7	11,3	-94,1	0,15
	25	$2,96 \times 10^{-2}$				
	50	$2,88 \times 10^{-1}$				

O fragmento ferrociclopentadienil, por sua vez, exerce um efeito, sobre a energia de ativação da reação com o íon metóxido, comparável ao de dois nitro-grupos nas posições 2,4, favorecendo ligeiramente o substrato não coordenado. A reação com o complexo é, neste caso, do tipo substrato catiônico nucleófilo aniônico, favorecida também pelo fator entrópico ($\Delta \log B=2,2$).

Tomando como padrão o fluorbenzeno na tabela 6 assinalamos que a energia de ativação da reação entre o areno-complexo e o nucleófilo é menor que a energia do halogenobenzeno, não substituído, na mesma reação. A mobilidade extremamen-

te grande do grupo abandonador em relação ao padrão está relacionada à entalpia de ativação, pois como se vê na tabela 6 a entropia de ativação favorece a reação com o composto não coordenado ($\Delta \log B = -1,8$).

Tabela 6 :- Parâmetros de Arrhenius das reações de fluorarenos complexos e de fluorarenos não complexados com íons metóxido em metanol.

substrato	T (°C)	k_2 (l.mol. ⁻¹ s. ⁻¹)	E_a (kJ.mol. ⁻¹)	logB	E_a (kJ.mol. ⁻¹)	logB
C_6H_5F (23)	0	$1,06 \times 10^{-16}$				
	50	$2,19 \times 10^{-12}$	145,9	12,0	0	0
	200	$6,65 \times 10^{-5}$				
$\pi C_6H_5FCr(CO)_3$	0	$1,18 \times 10^{-4}$				
	35	$5,16 \times 10^{-3}$				
	42	$9,80 \times 10^{-3}$	73,9	10,2	-72,0	-1,8
	50	$1,97 \times 10^{-2}$				
$p-FC_6H_4NO_2$ (21)	0	$6,26 \times 10^{-6}$				
	35	$5,87 \times 10^{-4}$	88,6	11,8	-57,3	-0,25
	40	$1,04 \times 10^{-3}$				
$2,4(NO_2)_2C_6H_3F$	0	1,74				
	50	$2,49 \times 10^4$	56,4	11,05	-89,5	-0,95

Em relação a introdução de grupos eletrôn-atraentes sobre o fluorbenzeno, verifica-se que o efeito de um nitro-grupo sobre a energia de ativação é bastante reduzido em relação a esse efeito produzido pela coordenação ao metal tricarbonila. Já o efeito de dois nitro-grupos, nas posições 2,4, sobre a energia de ativação da reação é muito mais acentuada.

A mobilidade do fluoreto no fluorbenzenotricarbonil cromo é 190 vezes maior que a mobilidade no mononitrobenzeno, a 0°C. Neste caso, embora o fator de frequência favoreça o composto não coordenado, a energia de ativação favorece a reação com o complexo organometálico. Por outro lado, em relação ao 2,4-dinitrofluorbenzeno, o complexo organometálico é duplamente desfavorecido, pois além da energia de ativação ser menor quando o dinitrofluorbenzeno é o substrato, o fator de frequência também favorece esta reação. Em consequência, a 0°C, a mobilidade do fluoreto no composto não coordenado é aproximadamente 10^4 vezes maior que no areno-complexo.

Em relação a reação entre o cátion complexo benzenoclorociclopentadienil ferro II e o íon metóxido (reação E) cabe ressaltar dois aspectos: o primeiro deles indica que, embora não existam cálculos quantitativos sobre a distribuição da densidade eletrônica entre os ligantes nesse cátion complexo, o anel ciclopentadienil possui maior densidade, pois a mobilidade do cloreto é, a 0°C, cerca de 1000 vezes menor que a do cloro no cátion clorobenzenociclopentadienil ferro II (tabela 7). Em segundo lugar a alteração da densidade eletrônica é de tal ordem que torna o anel ciclopentadienil susceptível ao ataque de nucleófilos, o que não ocorre nos metallocenos, pois nestes a deficiência eletrônica provocada pela coordenação não é suficiente para superar a tendência do anel de reagir com eletrófilos. A troca de halogênio no halogenoferroceno só ocorre cataliticamente.

Embora nenhuma outra reação com o cátion complexo citado tenha sido estudada, sabe-se (24) que os compostos

dessa série trocam rapidamente seus halogênios por AlkO^- , ArO^- , AlkO^- , NHR^- , etc.

Tabela 7 :- Comparação entre a mobilidade do cloreto na reação com MeO^- a 0°C .

substrato	$k_2(\text{l.mol}^{-1}\text{s}^{-1})$	mobilidade do cloreto
$\text{ClC}_6\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5^+$	$4,83 \times 10^{-3}$	1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{Cl}^+$	$4,17 \times 10^{-6}$	$0,86 \times 10^{-3}$

3. CARÁTER DA LIGAÇÃO LIGANTE-ÁTOMO CENTRAL EM COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

De acordo com Cotton e Wilkinson (25) os aspectos qualitativos básicos da ligação nos compostos sanduíche, particularmente no ferroceno e outros complexos de simetria elevada, podem ser considerados bem entendidos. Por outro lado, ainda é necessário muito esforço para esclarecer os aspectos quantitativos dessa ligação.

A aproximação LCAO-MO considera, para compostos do tipo $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$, cinco MO para cada anel de cinco membros, tomado como um pentágono regular. Desses cinco MO, um é fortemente ligante (a); um par degenerado é fracamente ligante (e_1) e o outro par degenerado é fortemente antiligante (e_2). Embora a discussão sobre a ligação não dependa da orientação rotacional preferida no composto, se aceitarmos que a simetria é D_{5d} , que corresponde a forma não eclipsado (staggered) haverá combinações simétricas (g) e antisimétricas (u). Portanto, tomando-se

juntos os dois anéis haverá dez orbitais π interagindo com os orbitais do metal (3d,4s,4p).

Para o ferroceno, $(C_5H_5)_2Fe$, há dezoito elétrons a serem acomodados: cinco elétrons de cada anel e oito elétrons de valência do ferro. Há exatamente nove orbitais ligantes e não ligantes e dez orbitais antiligantes. Isso implica que esses elétrons podem acomodar-se nos orbitais moleculares ligantes e não ligantes.

Um tipo particularmente importante de interação ocorre entre os orbitais d, tipo $e_1(d_{xz}, d_{yz})$ do metal e os orbitais π do tipo e_1 dos anéis, devido ao excelente recobrimento (overlap) entre eles. A figura 11 representa essa interação.

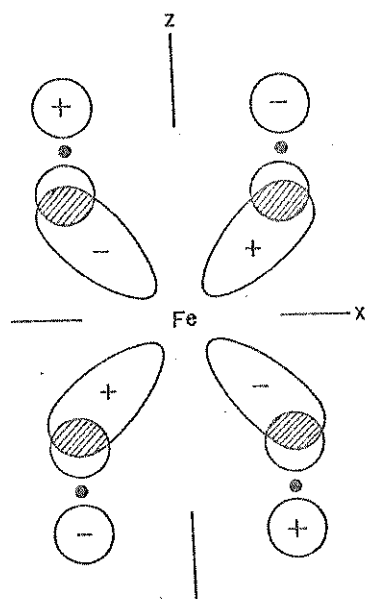


Figura 11 - Recobrimento dos orbitais d tipo e_1 e orbitais π tipo e_1 do anel.

Green, Coates e Wade (26), concordam com os aspectos fundamentais apresentados por Cotton e Wilkinson.

No entanto, estudos mais recentes da transmissão de efeitos de substituintes em anéis aromáticos coordenados sugerem que não há redução significativa dos efeitos de ressonância em arenos coordenados com $Cr(CO)_3$ (27).

Essa observação levou diversos pesquisadores a sugerir, com base em evidências experimentais, que esse modelo simples não é necessariamente correto e que é possível um envolvimento dos orbitais σ dos anéis aromáticos na doação eletrônica ao metal. Kandkarova e colaboradores (28) interpretaram os resultados do espectro de NMR de ^{19}F de alguns fluor-arenotricarbonil cromo, em termos de um aumento da carga positiva sobre os orbitais σ do anel aromático, em consequência da coordenação. Drago e colaboradores (29), por sua vez, fizeram um estudo teórico tanto da delocalização eletrônica quanto da ligação numa série de -

bis-arenos complexos. Nesse estudo os autores estabeleceram que há um envolvimento significativo dos orbitais σ do anel na ligação ao metal. Os dados de NMR de ^{13}C obtidos por Bodner e Todd (30) são explicados através da diminuição da densidade eletrônica dos orbitais σ e sem redução simultânea da densidade eletrônica π . McGlinchey e colaboradores (31)(32) observaram, através de estudos de NMR de ^{19}F , em derivados meta-e para- de fluor-arenotricarbonil cromo que a transmissão dos efeitos de ressonância no anel diferem muito pouco dos arenos não coordenados. Os efeitos indutivos, no entanto, são grandemente diminuídos. Esses resultados são interpretados em termos de diminuição da densidade eletrônica sobre os orbitais σ do anel.

Em nosso trabalho, alguns dados preliminares de reatividade em areno-complexos do tipo sanduiche sugerem que tanto os orbitais σ como os orbitais π são envolvidos na ligação entre o ligante e o átomo central.

II - OBJETIVOS DO TRABALHO

A partir de 1963 Nesmeyanov e colaboradores (33) sintetizaram uma série de derivados do ferroceno pela interação do ferroceno ou de ferrocenos substituídos com anéis benzênicos na presença de cloreto de alumínio anidro e alumínio em pó, em atmosfera inerte (Equação F).



Os complexos assim obtidos são cátions de fórmula geral $[\text{CpFeAr}]^+$ nos quais $\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$ e $\text{Ar}=\text{benzeno}$, mesetileno ou tetralina (Figura 12).

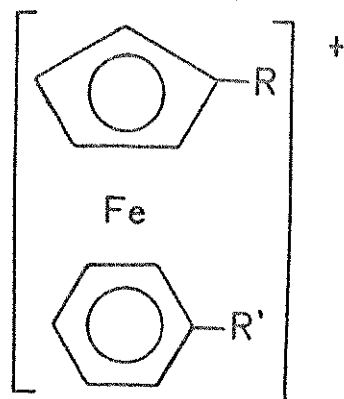


Figura 12 - Estrutura geral dos cátions complexos obtidos na reação de troca de ligante entre ferroceno ou derivados e anéis benzênicos.

Os primeiros estudos quantitativos com tais complexos indicam que a interação entre ferrocenos substituídos e anéis benzênicos é afetada pela natureza dos substituintes ligados ao anel ciclopentadienil: grupos atraentes de elétrons dificultam a interação enquanto grupos doadores de elétrons facilitam-na. Assim, diacetil ferroceno é menos ativo na substituição e dietilferroceno é mais ativo na substituição que o ferroceno (34), (35). Posteriormente foram obtidos cátions complexos com substituintes em que ambos os anéis ciclopentadienil foram substituídos (36).

Estudos estruturais detalhados dos compostos dessa série foram realizados nos anos subsequentes a sua síntese, através de análise dos espectros obtidos em várias regiões. Assim, a análise do espectro Mössbauer para os areno-complexos de ferro indica que o efeito dos substituintes no anel benzênico, nessa série, é muito maior que o efeito produzido pelos mesmos substituintes no anel ciclopentadienil dos ferrocenos - propriamente ditos (37).

Considerando apenas a série de areno-complexos, mono ou di-substituídos, o desdobramento quadrupolar, ΔE_Q , é dependente muito mais do tipo de substituinte que do ânion e, ao menos aparentemente, é determinado pela estrutura do cátion. A natureza do substituinte afeta diferentemente ΔE_Q : quanto mais acentuado o caráter atraente de elétrons do substituinte, maior será ΔE_Q , se o substituinte estiver ligado ao anel ciclopentadienil, e menor será ΔE_Q se o mesmo estiver ligado ao anel de seis membros. O desdobramento quadrupolar e as constantes indutiva e de ressonância do substituinte são linearmente dependentes (38).

Os espectros de infravermelho desses cátions - ($R=H, R'=Cl, C_2H_5, OC_2H_5, NH_2$, etc. e $R'=H, R=Cl, C_2H_5, OC_2H_5, NH_2$, etc., na figura 12) foram analisados por Nesmeyanov e colaboradores (39). Apesar da complexidade desses espectros foi possível determinar que as vibrações são praticamente independentes do ânion associado ao complexo. Além disso, a introdução de substituintes no anel benzênico afeta muito pouco as vibrações produzidas pelo anel ciclopentadienil, e vice-versa, sendo possível portanto analisar separadamente as vibrações devidas a cada anel.

Substituintes no anel benzênico ou no ciclopentadienil nos areno complexos afetam a redução polarográfica desses compostos. No entanto, esses efeitos são da mesma natureza e da mesma ordem de grandeza, independentemente do anel onde se localiza o substituinte. A correlação entre $E_{1/2}$ (V),

onda catódica observada no polarograma, e σ_p^0 , constantes do substituinte, indica que do efeito polar total do substituinte, somente a componente indutiva foi transmitida ao metal ou ao outro anel (40). O espectro de PMR de areno-complexos contendo diversos substituintes foram obtidos e os deslocamentos químicos foram correlacionados com os parâmetros σ de Hammett-Taft. Os resultados foram comparados com os obtidos para arenos não coordenados (41).

Existe atualmente um número enorme de trabalhos sobre complexos π , mas apesar disso, não existem dados quantitativos suficientes para a elaboração teórica, tanto do mecanismo das reações de troca de ligante, quanto do mecanismo da substituição de substituintes nos anéis aromáticos para a obtenção de novos compostos e um pequeno número trata dos aspectos quantitativos da troca.

A cinética da substituição do íon cloreto por metóxido, em metanol, no tetrafluorborato de clorobenzenociclopentadienil ferro II ($R=H$, $R'=Cl$, na figura 12) foi estudada por Nesmeyanov e colaboradores (20). Os resultados obtidos nessa reação indicam que o grupo Fe-Cp ativa o anel benzênico em reações de substituição nucleofílicas e que o efeito desse grupo assemelha-se ao efeito produzido por dois nitro-grupos sobre o anel aromático não coordenado. Essas observações são coerentes com os resultados de Raju e Brown na substituição de íon fluoreto e cloreto por metóxido, no tricarbonilhalogenobenzeno cromo ($X=F, Cl$, figura 2) (19).

O objetivo de nosso trabalho é verificar se essas observações podem ser generalizadas, ou seja, verificar se esse comportamento é extensivo a outros nucleófilos e, em caráter especulativo, a areno-complexos dissustituídos, contribuindo, dessa maneira para a determinação do mecanismo das reações de substituição nucleofílica nos ligantes dos complexos π dos metais de transição.

Tendo em vista esse objetivo estudamos as rea-

ções do tetrafluorborato de clorobenzenociclopentadienil ferro II com reagentes nucleófilos já conhecidos como reagentes nas substituições aromáticas nucleófilicas dos compostos aromáticos não coordenados, a saber, os íons sulfito, azoteto e tiofenóxido, além de estabelecer a baixa reatividade desse substrato com anilina e tiouréia e a não ocorrência da reação quando o nucleófilo é uréia. A reação de tetrafluorborato de p-diclorobenzenociclopentadienil ferro II com metóxido foi estudada. Todos os estudos foram realizados em metanol ou numa mistura 60% de metanol-água.

III - PARTE EXPERIMENTAL

1. APARELHAGEM EMPREGADA

Termostatos

Termostato Masterline 2095, intervalo de temperatura -20°C a 70°C , precisão 0,02, foi utilizado para as medidas cinéticas entre 10°C e 50°C , com banho de água destilada.

Termostato Thermomix 1460 da B. Brown Melsungen A.G., intervalo de temperatura 40°C a 200°C , precisão $0,1^{\circ}\text{C}$, foi utilizado para as medidas cinéticas acima de 50°C , com banho de óleo (Rotella Oil da Shell).

Titulador

As titulações dos íons cloreto e metóxido foram feitas com buretas automáticas E436D acopladas ao potenciômetro E436 e com eletrodos conjugados "Metrohm, Herisau" .

Pipetas

Pipetas comuns e pipetas a volume constante, com duas saídas, calibradas a diversas temperaturas e com cada solvente utilizado.

2. SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DE REAGENTES, SUBSTRATOS E SOLVENTES

2.a. Reagentes

Bis-ciclopentadienil ferro II (ferroceno)

O composto foi preparado pela adição, sob nitrogênio e agitação, de uma solução de cloreto de ferro II tetrahidratado (0,065 moles) em dimetilsulfóxido sobre uma mistura de hidróxido de potássio em pó (0,893 moles) e ciclopentadieno (0,134 moles) em 1,2-dimetoxietano (42). O ferroceno, precipitado com ácido clorídrico 6M e purificado por sublimação a baixa pressão em linha de vácuo, apresentou ponto de fusão 173-174°C.

Rendimento : 79,1%

Ciclopentadieno

Ciclopentadieno foi obtido pela quebra de dicitoclopentadieno. Este foi lentamente destilado numa coluna de fraacionamento e recolhida apenas a fração que destila abaixo de 44°C (42).

2.a.1. Reagentes Nucleofílicos

Anilina

Foi utilizada anilina Merck, p.a., tratada com zinco e destilada, para eliminar os produtos de oxidação do ar.

Azoteto de Sódio

Foi utilizado azoteto de sódio p.a. da Merck ~ 99%.

Metóxido de Sódio ~ 2,00M

Sódio metálico (0,2 moles) foi lavado três vezes em metanol p.a., seco, para eliminar o solvente em que o metal é mantido e outras impurezas superficiais. Em seguida, foi dissolvido em metanol até 100 ml. Esta solução foi armazenada em recipiente fechado com cal sodada para evitar a entrada de dióxido de carbono. A concentração exata da solução foi determinada através da titulação com ácido clorídrico padronizado.

Sulfito de Sódio

Foi utilizado sulfito de sódio anidro p.a., ACS, da Ecibra.

Tiofenol

Foi utilizado tiofenol p.a. da Aldrich 97%.

Tiouréia

Foi utilizada tiouréia p.a. da Fisher.

Uréia

Foi utilizada uréia p.a., ACS, da Baker.

2.b. Substratos

Tetrafluorborato clorobenzenociclopentadienil ferro II

O composto foi preparado por refluxo de ferroce no (0,054 moles) com clorobenzeno em presença de tricloreto de alumínio anidro (0,109 moles) e alumínio em pó (0,056 moles) sob atmosfera de N_2 (36). A mistura foi hidrolisada a baixa temperatura e a fase aquosa tratada com hidróxido de amônia 25% até pH básico, de modo a precipitar todo o alumínio como o hidróxido correspondente. Este foi separado por filtração. Após es

sa etapa foi adicionado tetrafluorborato de sódio(0,091 moles) e a mistura evaporada. O composto foi extraído como sal de tetrafluorborato com dicloroetano e precipitado com éter etílico seco. O produto recristalizado e seco em linha de vácuo decompõe a 217-220°C (literatura 217-218°C).

Rendimento : 17%

Tetrafluorborato de p- diclorobenzenociclopentadienil ferro II

O composto foi obtido refluxando-se uma solução de ferroceno (0,054 moles) em p-diclorobenzeno a 110°C, durante 6 horas, em presença de tricloreto de alumínio anidro (0,109 - moles) e alumínio em pó (0,056 moles), de modo análogo ao tetrafluorborato de clorobenzenociclopentadienil ferro II. O sal obtido, depois de seco em linha de vácuo, decompõe a 188-191°C (literatura 189-192°C).

Este método é uma modificação do método descrito por Sirotkina e colaboradores, de acordo com Chemical Abstracts, 71, (1969), 404.

2.c. Solventes

Metanol

Metanol p.a. foi refluxado com magnésio e iodo e recolhido por destilação fracionada, para eliminar possíveis traços de água.

60% Metanol:água (60% MeOH:H₂O)

Solução estoque metanol-água foi preparada com 600 ml de metanol p.a. e 400 ml de água.

60% Etanol-água (60% EtOH:H₂O)

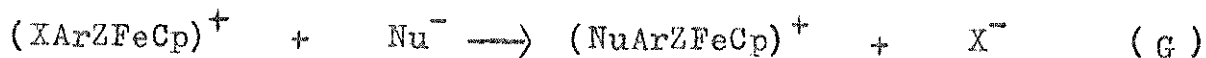
Foi preparada de modo análogo ao anterior.

2.d. Purificação de N₂

Os complexos organometálicos em estudo neste - trabalho sofrem oxidação quando em presença de oxigênio. Para evitar esse efeito as medidas foram realizadas em atmosfera inerte, utilizando nitrogênio gasoso, livre de eventuais traços de O₂. A purificação de nitrogênio foi feita, de acordo com Tomma (43), borbulhando-se N₂ através de uma solução de cromo II contendo ácido perclórico. A solução de perclorato é mantida - em contato com zinco amalgamado, de modo a se regenerar constantemente. O gás é posteriormente lavado em água destilada e secado com sílica.

3. PROCEDIMENTO GERAL PARA AS DETERMINAÇÕES CINÉTICAS

Os sistemas estudados neste trabalho podem ser descritos pela equação geral (G)



onde Nu = nucleófilo atacante

X⁻ = cloro

Z = p-cloro ou hidrogênio

3.a. Método Geral

As determinações cinéticas da reação foram realizadas segundo os métodos indicados a seguir. Pequenas variações foram introduzidas obedecendo as características do nucleófilo empregado e serão discutidas em cada caso específico.

Nas determinações realizadas a temperaturas até 50°C o substrato e o nucleófilo, termostatizados separadamente durante vinte minutos à temperatura de reação e sob nitrogênio, foram misturados. O volume foi completado com solvente previamente termostatizado e livre de oxigênio. A partir desse momento o tempo passou a ser contado. Alíquotas retiradas em tempos pré-determinados foram recebidas em ácido nítrico aproximadamente 0,1 M para parar a reação.

A temperatura acima de 50°C a mistura de reação foi preparada em balão volumétrico, a baixa temperatura e em seguida transferida, com pipeta a volume constante, para tubos de vidro previamente resfriados. Esses foram selados e termostatizados durante dez minutos à temperatura de reação. Após esse período, e em tempos pré determinados, os tubos foram retirados um a um do termostato, resfriados, e a alíquota recebida em ácido nítrico aproximadamente 0,1 M.

Em ambos os casos a concentração de íon cloreto

em cada amostra foi determinada potenciométricamente com nitrato de prata padronizado e esse valor foi utilizado na determinação das constantes de velocidades para cada uma das reações estudadas.

3.b. Determinação das Constantes de Velocidade da Reação G a Partir do Ion Cloreto Produzido.

Se os reagentes, na reação G, são adicionados em quantidades equimoleculares, ou seja, numa concentração de a moles.l⁻¹ e se a reação é de primeira ordem em relação a cada reagente e de segunda ordem total, então, a lei de velocidade para essa reação, num tempo t , após o x moles.l⁻¹ dos reagentes terem reagido será dada por:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2$$

onde x corresponde à quantidade de reagentes que reagiu no tempo t e k_2 é a constante de velocidade da reação.

A equação acima, depois de integrada, torna-se:

$$\frac{1}{a-x} = k_2 \cdot t + C$$

O valor de k_2 corresponde à inclinação da curva obtida do gráfico $\frac{1}{a-x}$ contra t .

Por outro lado, se as concentrações de substrato e nucleófilo são diferentes, por exemplo, a e b moles.l⁻¹, a lei de velocidade será dada por:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x) \cdot (b-x)$$

onde x corresponde a quantidade de substrato e nucleófilo que reagiram no tempo t e k_2 é a constante de velocidade da reação.

Integrando novamente, temos:

$$\frac{1}{b-a} \cdot \ln \frac{(b-x)}{(a-x)} = k_2 t + C$$

O valor de k_2 corresponde a inclinação da curva obtida de $\frac{1}{b-a} \cdot \ln \frac{(b-x)}{(a-x)}$ contra t .

A quantidade x que reagiu num tempo t é determinada a partir da concentração do íon cloreto que se forma durante a reação, da maneira indicada anteriormente.

3.c. Cálculo dos Parâmetros Cinéticos da Reação

Em nosso trabalho as constantes foram determinadas em pelo menos quatro temperaturas, num intervalo de mais ou menos 30°C.

A partir dos valores de k_2 determinados é possível calcular os parâmetros de Arrhenius da reação em estudo. Se a equação de Arrhenius:

$$k_2 = B \cdot e^{-E_a/RT}$$

onde : E_a = energia de ativação ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

B = fator de frequência

T = temperatura absoluta (K)

R = constante universal dos gases ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

k_2 = constante de velocidade de segunda ordem ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

for expressa por: $\log k_2 = \frac{-E_a}{2,303RT} + \log B$, um gráfico de

$\log k_2$ contra $\frac{1}{T}$ permite calcular E_a e $\log B$.

Conhecendo-se k_2 e E_a , a energia livre de ativação ($\Delta G^\ddagger$) pode ser calculada, pois :

$$k_2 = \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad \text{e} \quad \Delta G^\ddagger = \left| -\ln k_2 + \ln \left(\frac{k \cdot T}{h} \right) \right| RT$$

onde : k = constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$)

h = constante de Planck ($J.s$)

O fator de frequência B está relacionado com a entropia de ativação ($\Delta S^\ddagger$), pela expressão:

$$B = \frac{k.T}{h} \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad \text{Logo:} \quad \Delta S^\ddagger = \left| \ln B - \ln \left(\frac{kT}{h} \right) \cdot R \right|$$

A entalpia de ativação ($\Delta H^\ddagger$) foi calculada por:

$$\Delta H^\ddagger = \Delta E_a - RT$$

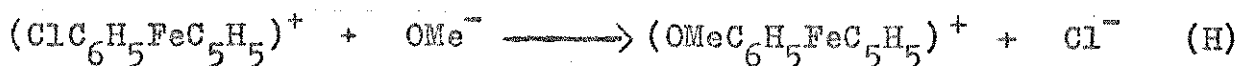
Tanto as constantes de velocidade como os demais parâmetros cinéticos foram determinados através de um programa de mínimos quadrados, sendo que o erro percentual em cada caso não excedeu 4,5%.

4. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

4.a. Reações do tetrafluorborato de clorobenzenociclopentadienil ferro II.

4.a.1. Reação de tetrafluorborato de clorobenzenociclopentadienil ferro II com metóxido de sódio em metanol.

A reação de tetrafluorborato de clorobenzenociclopentadienil ferro II com metóxido de sódio em metanol, representada pela equação H, foi estudada por Nesmeyanov e colaboradores (20). No entanto, considerando a importância dos resultados obtidos por esse pesquisador com esse reagente, nas comparações com os resultados obtidos neste trabalho decidimos



determinar a constante de velocidade dessa reação a uma dada temperatura, verificando dessa maneira a reprodutibilidade dos dados disponíveis.

Substrato e nucleófilo foram adicionados em quantidades equimoleculares, de acordo com o processo já descrito, a 13,5°C. A reação foi interrompida com ácido nítrico (0,1M) e o cloro deslocado foi titulado potenciométricamente com nitrato de prata padronizado.

Seguem-se os resultados obtidos nessa determinação e o valor da constante de velocidade obtido (tabela 8 e gráfico 0).

Tabela 8 :- Temperatura $(13,50 \pm 0,05)^{\circ}\text{C}$

$$a^* = 0,0200 \text{ mol.l}^{-1} \quad (\text{gráfico 0})$$

t(s)	V _{AgNO₃} (ml)	x.10 ³ (M)	(a-x) ⁻¹ (M ⁻¹)
630	0,430	4,67	65,05
1050	0,618	6,71	75,01
1530	0,781	8,48	86,49
1710	0,830	9,02	90,67
1890	0,880	9,56	95,37
2070	0,925	10,06	100,14
2445	0,997	10,83	108,52
3210	1,121	12,18	127,09

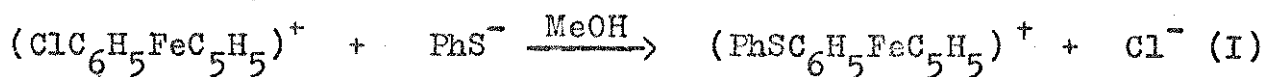
$$k_2 = 24,09 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{e.p}^* = 0,51 \quad \text{c.c.} = 0,9999$$

k_2 calculado a partir dos dados de Nesmeyanov = $24,85 \times 10^{-3} \text{ l/mol.s}$

Dada a excelente concordância de nossa determinação, com os valores obtidos por Nesmeyanov e colaboradores, prosseguimos com o estudo das reações que se seguem.

4.a.2. Reação de tetrafluorborato de clorobenzenociclopentadienil ferro II com tiofenóxido de sódio em metanol.

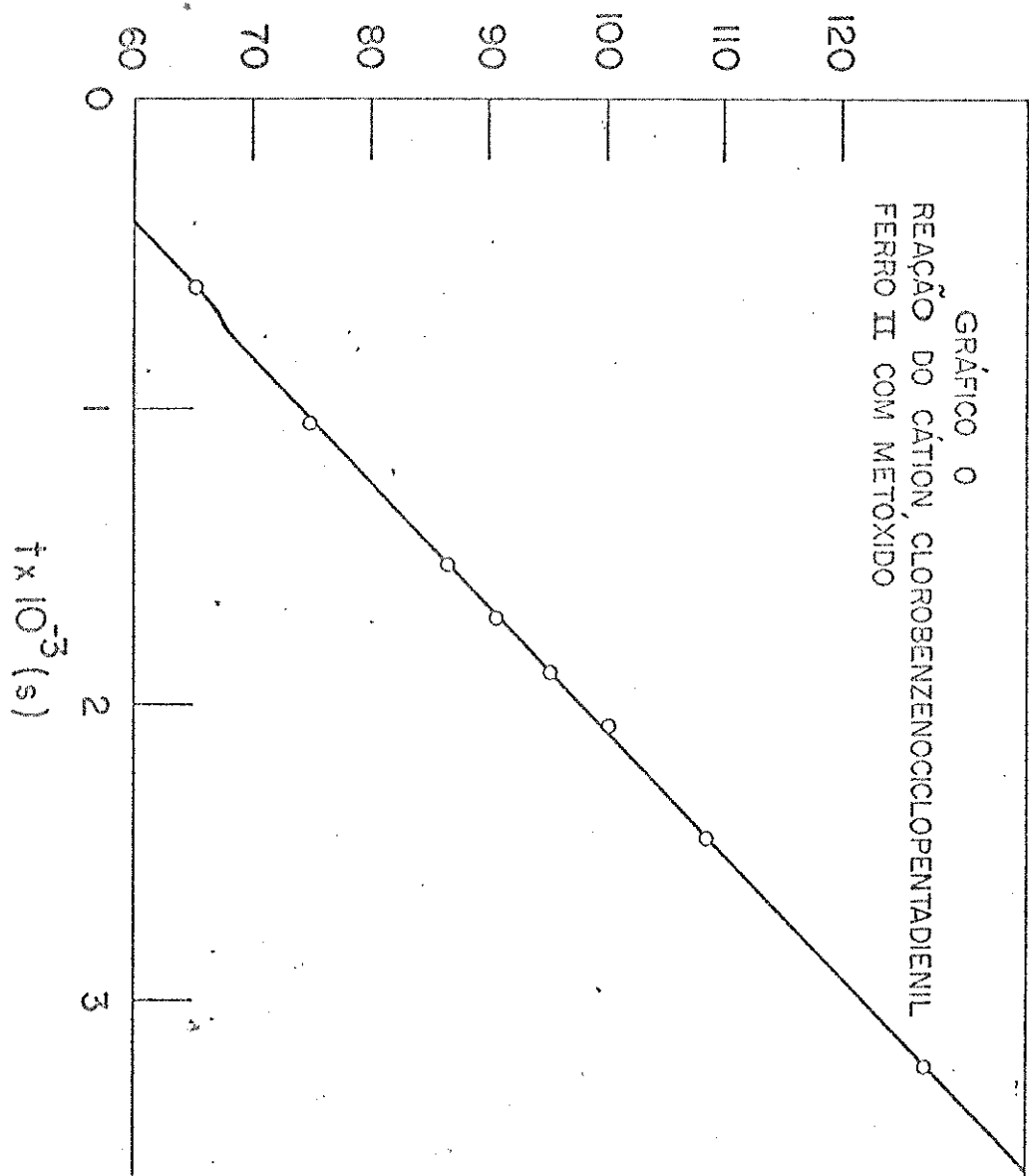
A reação representada pela equação I foi realizada de acordo com o processo geral já indicado.



Soluções de tiofenóxido de sódio foram preparados a partir de tiofenol e solução metanólica padrão de metóxido de sódio, de modo a garantir um pequeno excesso de tiofenol (1%), já que o substrato e metóxido de sódio poderiam reagir, nas condições da reação (I). Substrato e nucleófilo foram adicionados em quantidades equimolares e as determinações realiza

* a=concentração do substrato ; x=concentração do cloreto

** c.c.=coeficiente de correlação ; e.p.=erro porcentual

$I_t - (I_t - I_\infty)$ 

das entre 10,2°C e 29,9°C até cerca de 60% da reação.

As amostras foram recebidas numa solução de permanganato de potássio (2M) e ácido nítrico (6M). Essa mistura além de parar a reação, evita a interferência de enxofre : nas titulações de cloreto com nitrato de prata.

As constantes de velocidade e parâmetros de Arrhenius para esse sistema foram determinados pelo método descrito anteriormente.

Apresentamos a seguir, os resultados obtidos nessas determinações (tabelas 9 a 13) e os valores correspondentes das constantes de velocidade . A partir desses valores foi determinada a energia de ativação da reação (tabela 14). Os gráficos de 1 a 5 de $(a-x)^{-1}$ contra $t(s)$ para cada temperatura e o gráfico 6 de Arrhenius ilustram os resultados obtidos para essa reação nesse solvente.

Tabela 9 :- Temperatura $(10,25 \pm 0,05)^{\circ}\text{C}$

$$a = 0,049_7 \text{ mol.l}^{-1} \quad (\text{gráfico 1})$$

$t(s)$	$V_{\text{AgNO}_3}(\text{ml})$	$x.10^3(M)$	$(a-x)^{-1}(M^{-1})$
1595	0,170	5,22	22,49
2428	0,240	7,37	23,63
3325	0,320	9,83	25,09
4238	0,380	11,68	26,31
5428	0,456	14,01	28,03
6624	0,532	16,35	29,99
7832	0,585	17,98	31,53
9632	0,665	20,43	34,18
10800	0,727	22,33	36,56

$$k_2 = 1,46 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{e.p.} = 0,83 \quad \text{c.c.} = 0,9998$$

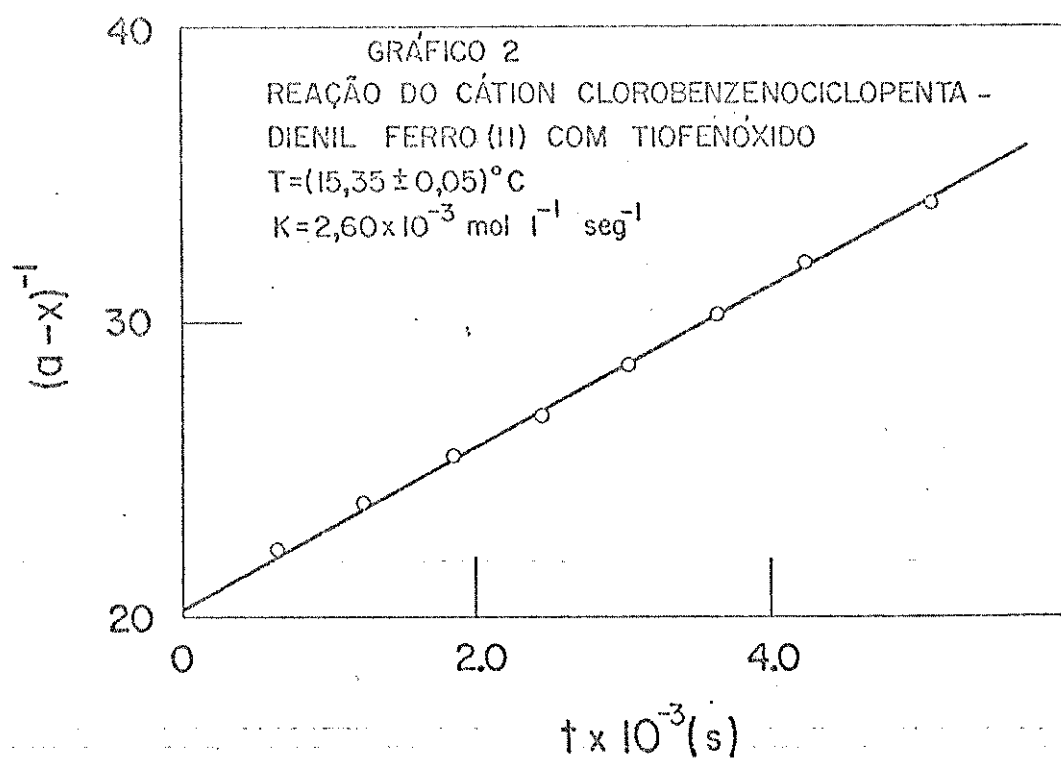
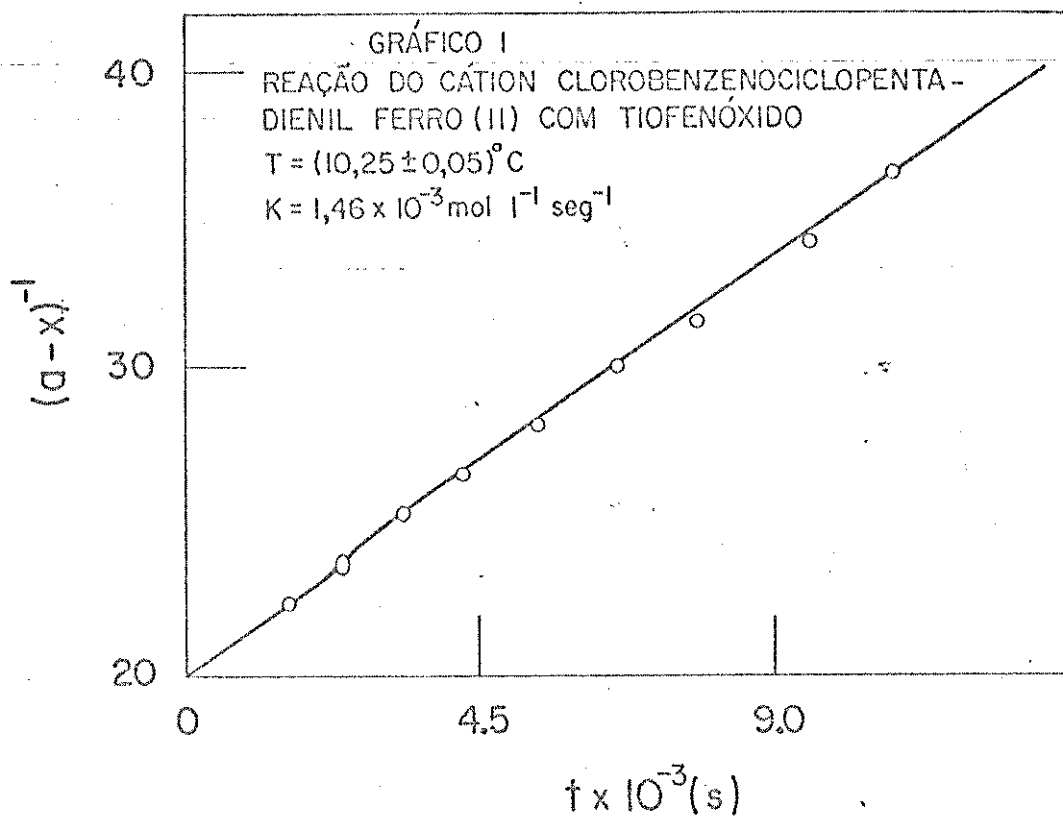


Tabela 10:- Temperatura $(15,35 \pm 0,05)^{\circ}\text{C}$

$$a = 0,049_8 \text{ mol.l}^{-1} \quad (\text{gráfico 2})$$

$t(\text{s})$	$V_{\text{AgNO}_3}(\text{ml})$	$x.10^3(\text{M})$	$(a-x)^{-1}(\text{M}^{-1})$
620	0,187	5,75	22,70
1222	0,254	7,81	23,82
2420	0,403	12,38	26,73
3019	0,476	14,63	28,44
3649	0,550	16,90	30,40
4219	0,595	18,28	31,74
6020	0,730	22,43	36,55
6920	0,780	23,97	38,72
$k_2 = 2,60 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$		e.p. = 1,48	c.c. = 0,9993
$k_2 = 2,73 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$		(duplicata)	c.c. = 0,9998
		e.p. = 0,80	

Tabela 11 :- Temperatura $(20,43 \pm 0,05)^{\circ}\text{C}$

$$a = 0,050_5 \text{ mol.l}^{-1} \quad (\text{gráfico 3})$$

$t(\text{s})$	$V_{\text{AgNO}_3}(\text{ml})$	$x.10^3(\text{M})$	$(a-x)^{-1}(\text{M}^{-1})$
322	0,142	4,36	21,68
1223	0,361	11,09	25,38
2422	0,595	18,28	31,04
3025	0,670	20,59	33,43
3630	0,745	22,89	36,23
4233	0,805	24,74	38,82
6151	0,950	29,19	46,93
$k_2 = 4,36 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$		e.p. = 0,83	c.c. = 0,9998

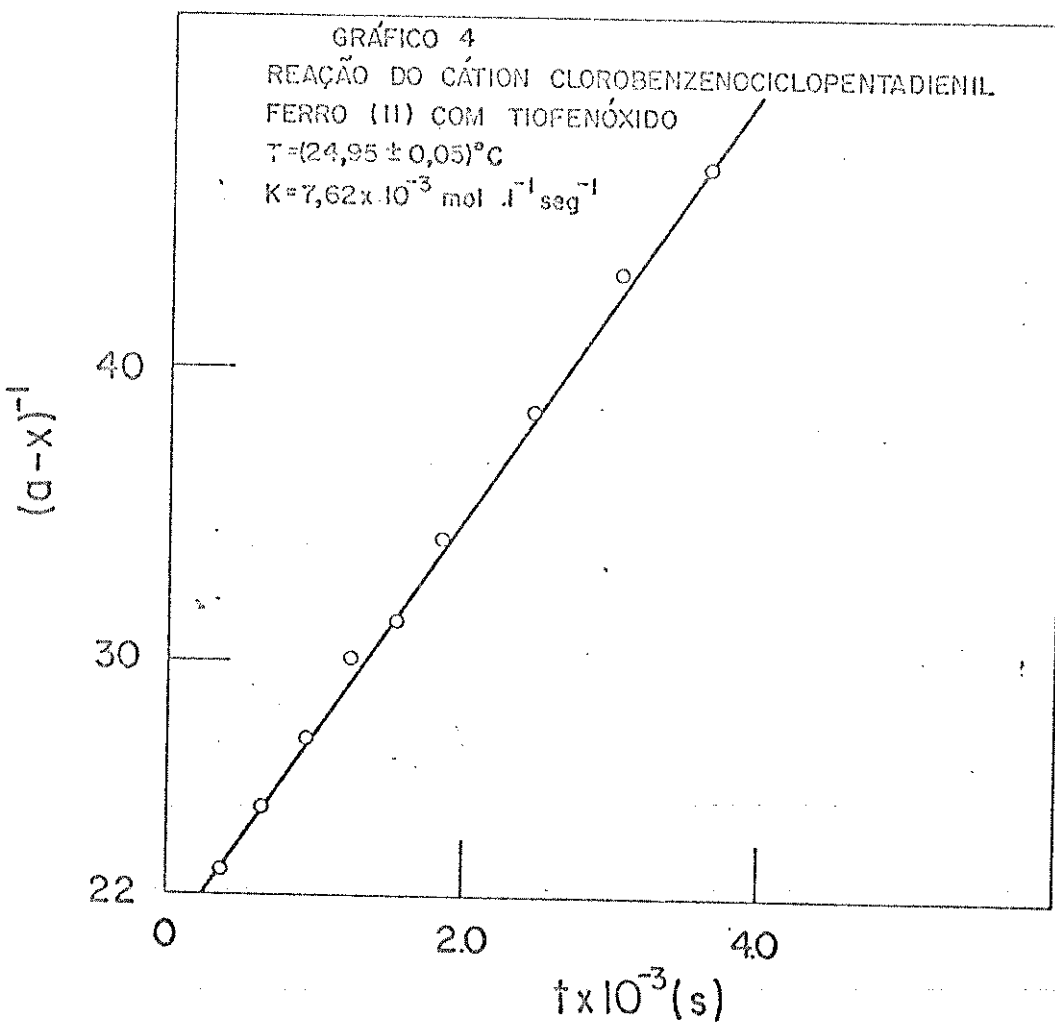
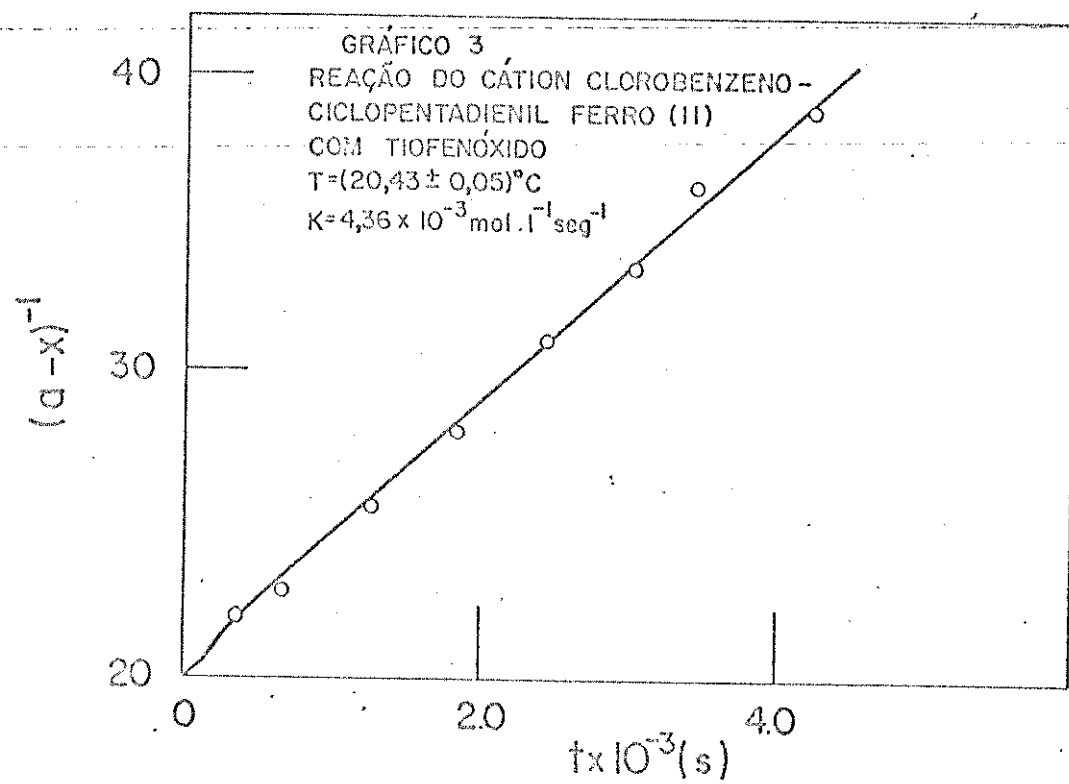


Tabela 12 :- Temperatura $(24,95 \pm 0,05)^{\circ}\text{C}$

$$a = 0,049_5 \text{ mol.l}^{-1} \quad (\text{gráfico 4})$$

$t(\text{s})$	$V_{\text{AgNO}_3}(\text{ml})$	$x.10^3(\text{M})$	$(a-x)^{-1}(\text{M}^{-1})$
355	0,205	6,30	22,92
625	0,325	9,99	25,04
929	0,440	13,52	27,47
1820	0,673	20,68	34,19
2420	0,780	23,97	38,52
3020	0,873	26,82	43,28
4240	1,007	30,94	52,67
4400	1,020	31,34	53,80

$$k_2 = 7,62 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{e.p.} = 0,9 \quad \text{c.c.} = 1,0000$$

Tabela 13 :- Temperatura $(29,92 \pm 0,05)^{\circ}\text{C}$

$$a = 0,049_4 \text{ mol.l}^{-1} \quad (\text{gráfico 5})$$

$t(\text{s})$	$V_{\text{AgNO}_3}(\text{ml})$	$x.10^3(\text{M})$	$(a-x)^{-1}(\text{M}^{-1})$
202	0,172	5,23	22,66
384	0,315	9,68	25,17
758	0,512	15,73	29,26
1221	0,699	21,48	35,79
1816	0,863	26,52	43,67
2440	0,980	30,11	51,80
3331	1,095	33,65	63,41

$$k_2 = 1,30 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{e.p.} = 0,34 \quad \text{c.c.} = 1,0000$$

$$k_2 = 1,29 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{duplicata}) \quad \text{c.c.} = 0,9995$$

$$\text{e.p.} = 1,46$$

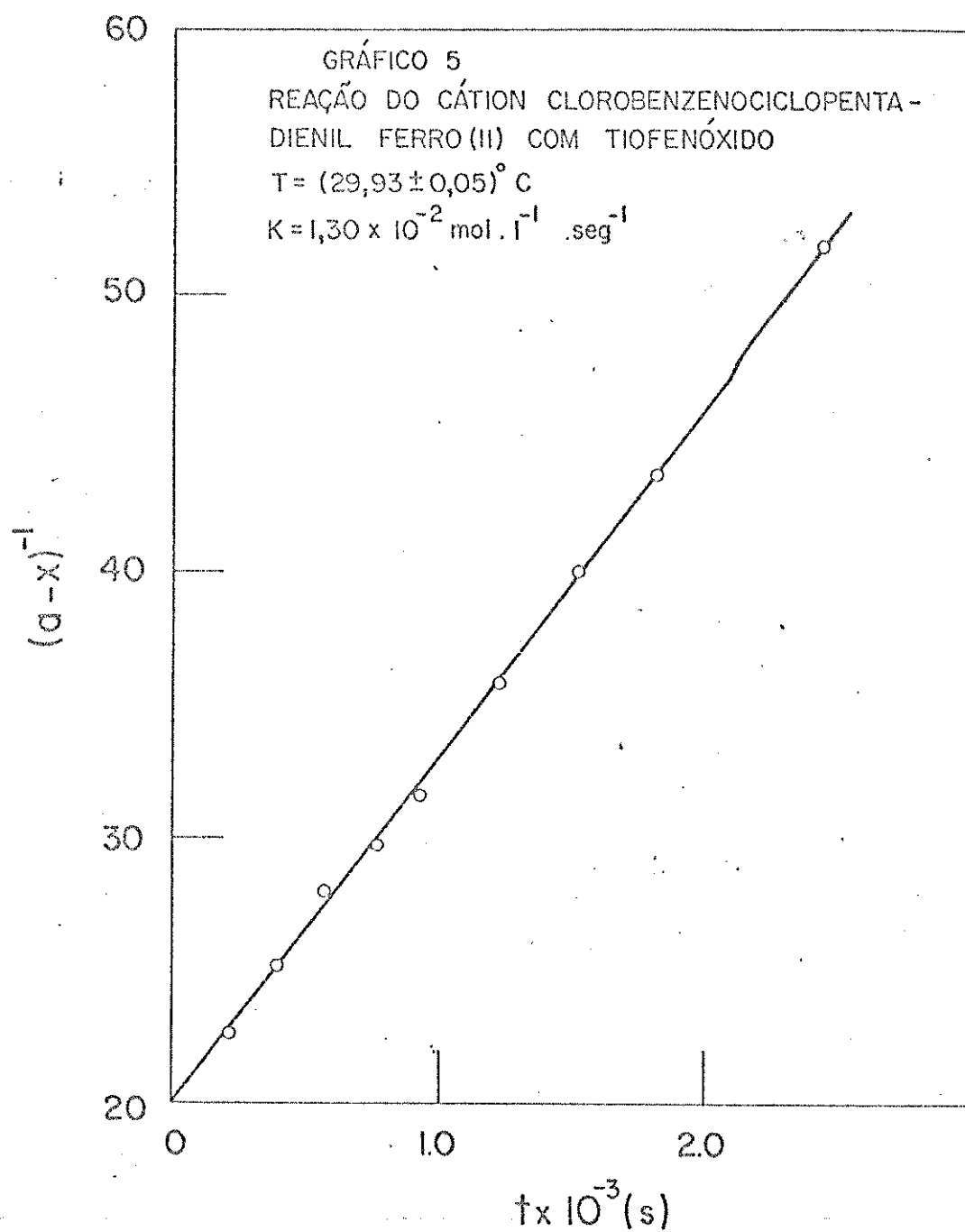


Tabela 14 :- Constante de velocidade e energia de ativação
(gráfico 6)

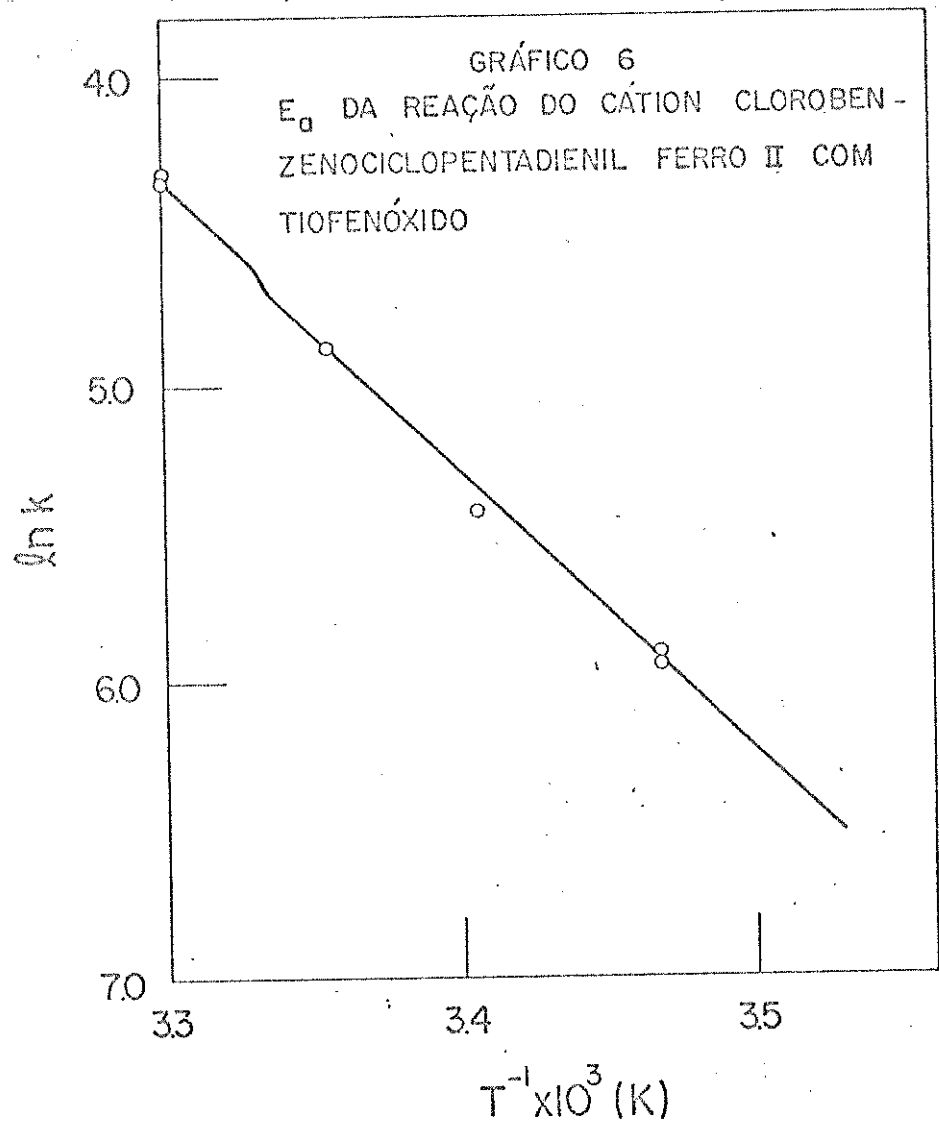
$T(^{\circ}\text{C})$	$k_2(\text{l.mol}^{-1}\text{s}^{-1})$	$E_a(\text{kJ.mol}^{-1})$	$\log B$
10,25	$1,46 \times 10^{-3}$	85,1	11,7
15,35	$2,60 \times 10^{-3}$		
15,35	$2,73 \times 10^{-3}$		
20,43	$4,36 \times 10^{-3}$		
24,95	$7,62 \times 10^{-3}$		
29,92	$1,30 \times 10^{-2}$		
29,92	$1,29 \times 10^{-2}$		
e.p.=1,69	c.c.=0,9993		

As constantes de velocidade da reação em cada temperatura foram determinadas através de um programa de mínimos quadrados. Esses valores foram então utilizados para a determinação dos parâmetros cinéticos da reação, também através de um programa. A energia de ativação e $\log B$, assim determinados estão indicados na tabela 14, os outros parâmetros cinéticos calculados por esse método são indicados a seguir.

$$\Delta S^{\ddagger} = -28,5 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta H^{\ddagger} = 76,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G^{\ddagger} = 85,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

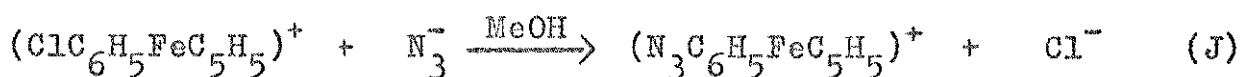


Constantes de Velocidade Calculadas

$T(^{\circ}\text{C})$	$k_2(\text{l.mol}^{-1}\text{s}^{-1})$
-20	$2,63 \times 10^{-5}$
0	$4,12 \times 10^{-4}$
50	$9,00 \times 10^{-2}$
100	4,65
150	$9,44 \times 10^1$

4.a.3. Reacção de tetrafluorborato de clorobenzenociclopentadienil ferro II com azoteto de sódio com metanol.

A reacção representada pela equação J foi realizada de acordo com o processo geral já descrito.



Substrato e nucleófilo em quantidades equimoleculares foram dissolvidos em metanol, misturados e o volume completado em balão volumétrico. Essas operações foram realizadas a baixa temperatura e sob nitrogênio. Alíquotas da mistura foram transferidas para tubos de vidro e as determinações realizadas entre 81°C e 100°C . A reacção foi acompanhada até cerca de 20%, pois a partir desse ponto há um desvio acentuado da linearidade.

A reacção foi interrompida pelo resfriamento de cada tubo. As amostras foram recebidas em ácido nítrico (0,1M) e a concentração de cloreto em cada uma delas determinada em nitrato de prata. O ácido nítrico, adicionado em excesso, converte o íon azoteto presente na mistura a ser titulada em HN_3 impedindo a formação de azoteto de prata que interferiria nos resultados.

As constantes de velocidade e parâmetros de Arrhenius para esse sistema foram determinados pelo método descrito anteriormente.

Seguem-se os resultados obtidos nas determinações de k_2 (tabelas 15 a 19). A energia de ativação e $\log B$, calculada a partir desses valores estão indicados na tabela 20. Os gráficos de 7 a 11 de $(a-x)^{-1}$ contra $t(s)$ para cada temperatura e o gráfico 12 de Arrhenius ilustram os resultados obtidos para esse sistema nesse solvente.

Tabela 15 :- Temperatura $(81,08 \pm 0,05)^\circ\text{C}$

$$a = 0,048_4 \text{ mol.l}^{-1} \quad (\text{gráfico 7})$$

$t(s)$	$V_{\text{AgNO}_3}(\text{ml})$	$x.10^3(M)$	$(a-x)^{-1}(M^{-1})$
0	0,089	0,88	25,71
932	0,186	1,84	26,39
2131	0,258	2,56	26,87
5442	0,466	4,62	28,44
7232	0,552	5,47	29,15
9030	0,647	6,41	29,97
$k_2 = 4,60 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{e.p.} = 2,75 \quad \text{c.c.} = 0,9985$			

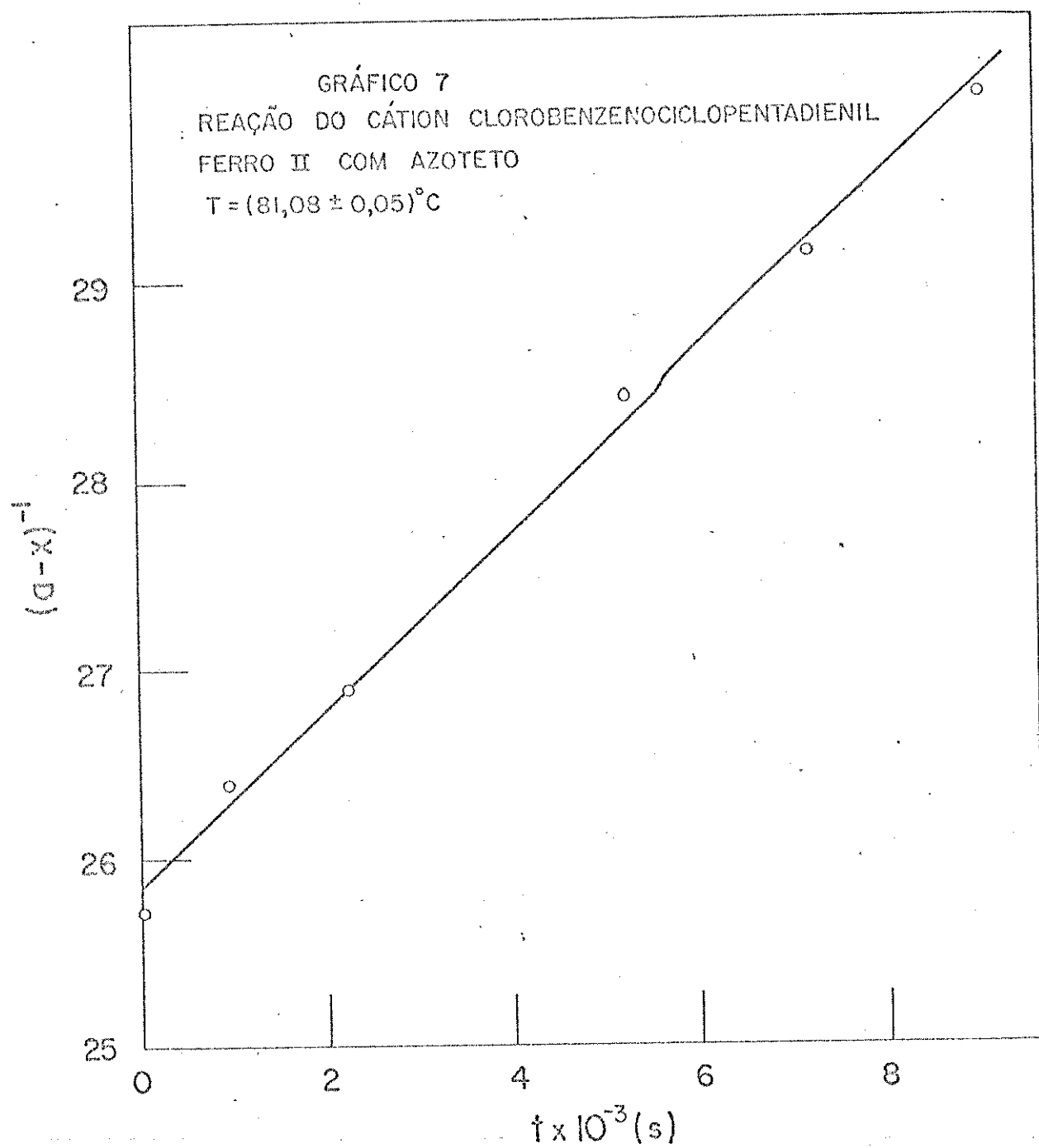


Tabela 16 :- Temperatura $(81,10 \pm 0,05)$

$$a = 0,048_7 \text{ mol.l}^{-1} \quad (\text{gráfico 8})$$

t(s)	$V_{\text{AgNO}_3}(\text{ml})$	$x \cdot 10^3(\text{M})$	$(a-x)^{-1}(\text{M}^{-1})$
0	0,119	1,17	25,71
942	0,190	1,86	26,18
2140	0,295	2,89	26,90
3347	0,364	3,57	27,40
4541	0,453	4,44	28,07
5735	0,508	4,98	28,50
7241	0,589	5,77	29,16
8745	0,675	6,61	29,89

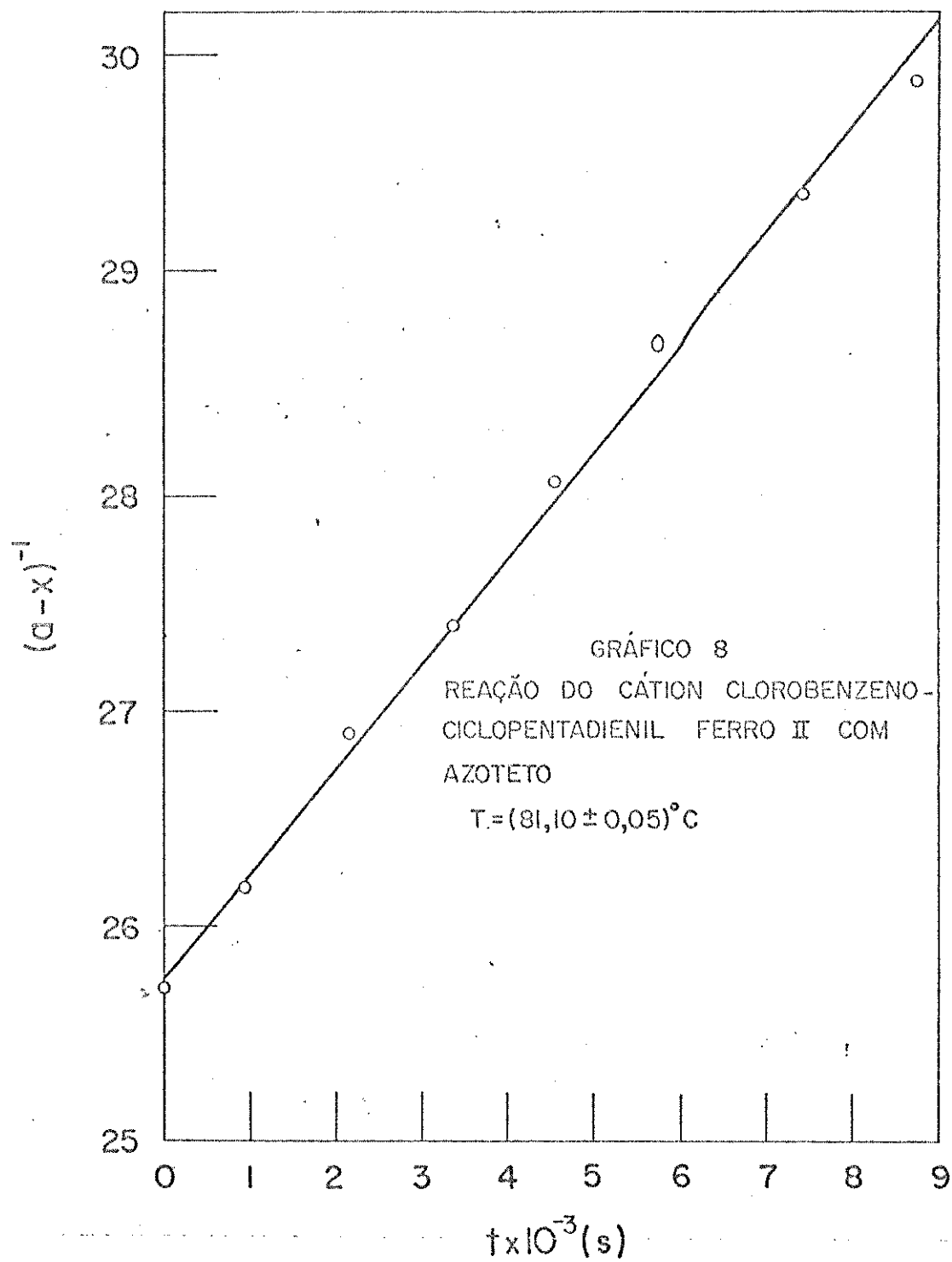
$$k_2 = 4,74 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{e.p.} = 2,15 \quad \text{c.c.} = 0,9986$$

Tabela 17:- Temperatura $(85,16 \pm 0,05)^\circ\text{C}$

$$a = 0,048_4 \text{ mol.l}^{-1} \quad (\text{gráfico 9})$$

t(s)	$V_{\text{AgNO}_3}(\text{ml})$	$x \cdot 10^3(\text{M})$	$(a-x)^{-1}(\text{M}^{-1})$
0	0,125	1,24	25,90
637	0,211	2,09	26,49
1536	0,316	3,13	27,24
2445	0,415	4,11	27,99
3370	0,484	4,80	28,53
4234	0,561	5,56	29,17
5435	0,653	6,47	29,97
6635	0,746	7,40	30,82

$$k_2 = 7,29 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{e.p.} = 2,24 \quad \text{c.c.} = 0,9985$$



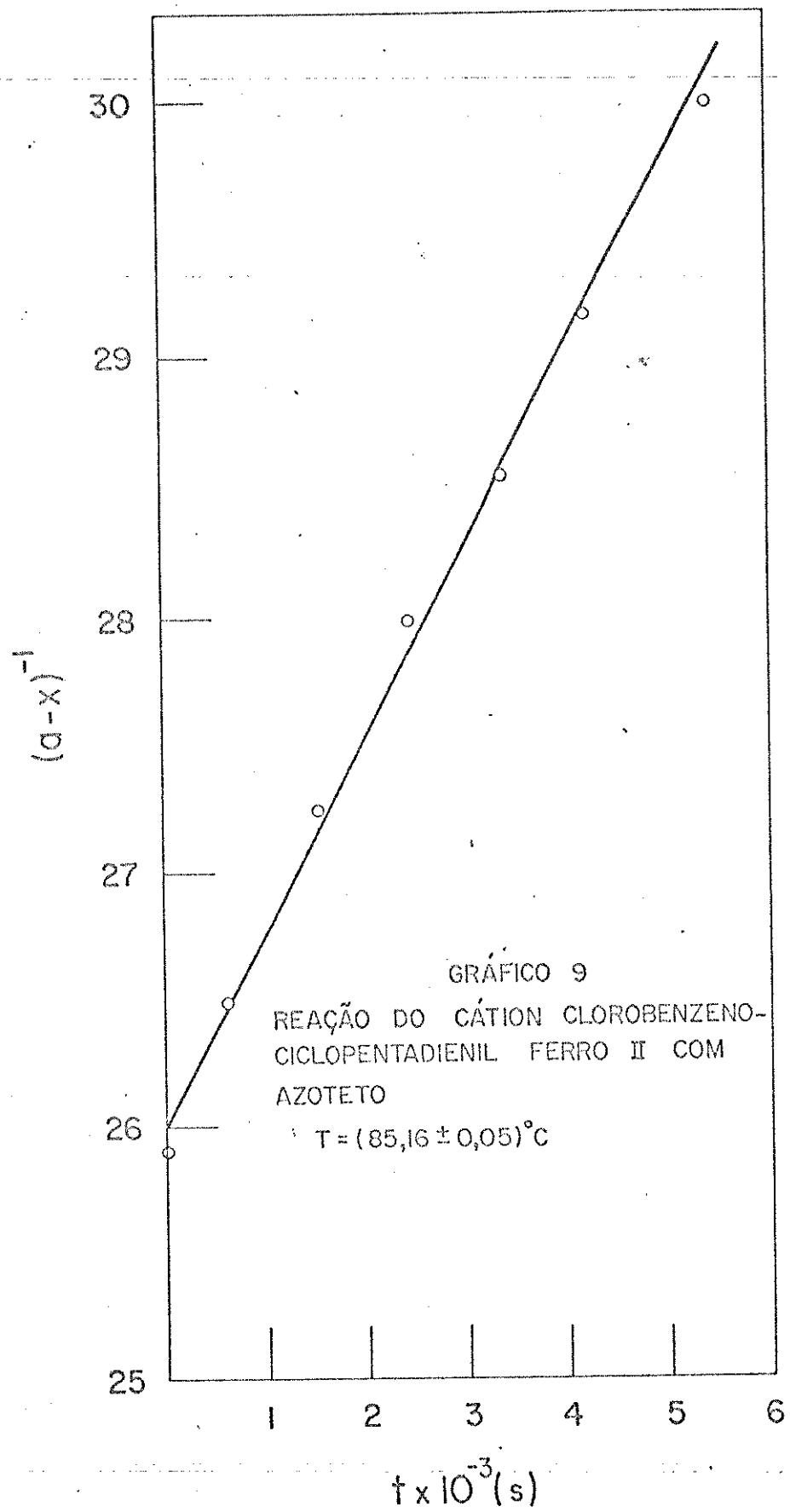


Tabela 18 :- Temperatura $(89,04 \pm 0,05)^{\circ}\text{C}$

$$a = 0,049_9 \text{ mol.l}^{-1} \quad (\text{gráfico 10})$$

$t(\text{s})$	$V_{\text{AgNO}_3}(\text{ml})$	$x.10^3(\text{M})$	$(a-x)^{-1}(\text{M}^{-1})$
0	0,176	1,72	26,19
639	0,300	2,94	27,05
1238	0,411	4,03	27,87
1838	0,499	4,89	28,55
2739	0,622	6,09	29,57
3639	0,738	7,23	30,60
4836	0,847	8,30	31,63

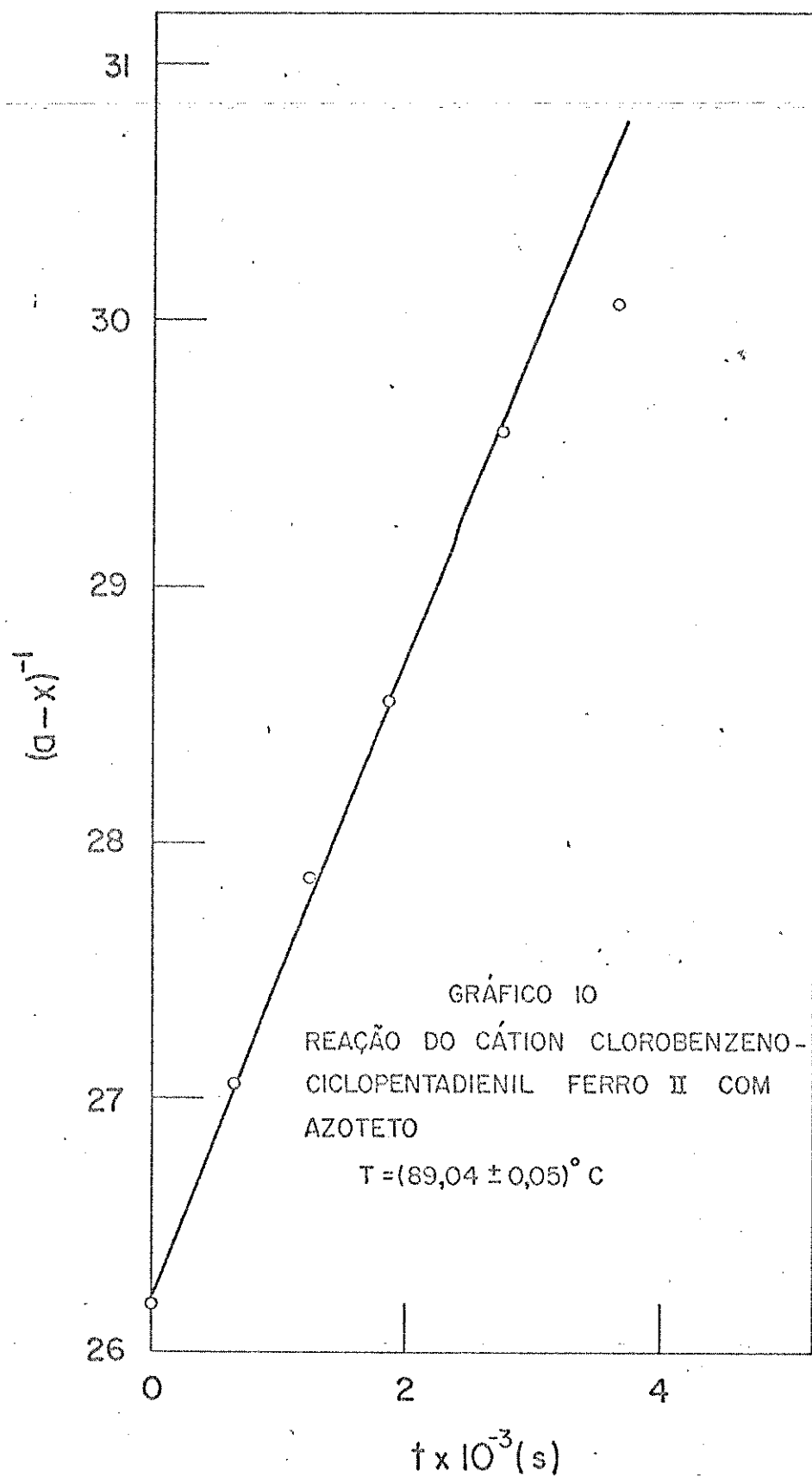
$$k_2 = 1,22 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{e.p.} = 2,75 \quad \text{c.c.} = 0,9985$$

Tabela 19 :- Temperatura $(90,04 \pm 0,05)^{\circ}\text{C}$

$$a = 0,049_9 \text{ mol.l}^{-1} \quad (\text{gráfico 11})$$

$t(\text{s})$	$V_{\text{AgNO}_3}(\text{ml})$	$x.10^3(\text{M})$	$(a-x)^{-1}(\text{M}^{-1})$
0	0,195	1,91	26,34
340	0,256	2,51	26,71
640	0,324	3,17	27,25
940	0,360	3,53	27,51
1240	0,412	4,04	27,90
1540	0,462	4,53	28,29

$$k_2 = 1,27 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{e.p.} = 3,65 \quad \text{c.c.} = 0,9973$$



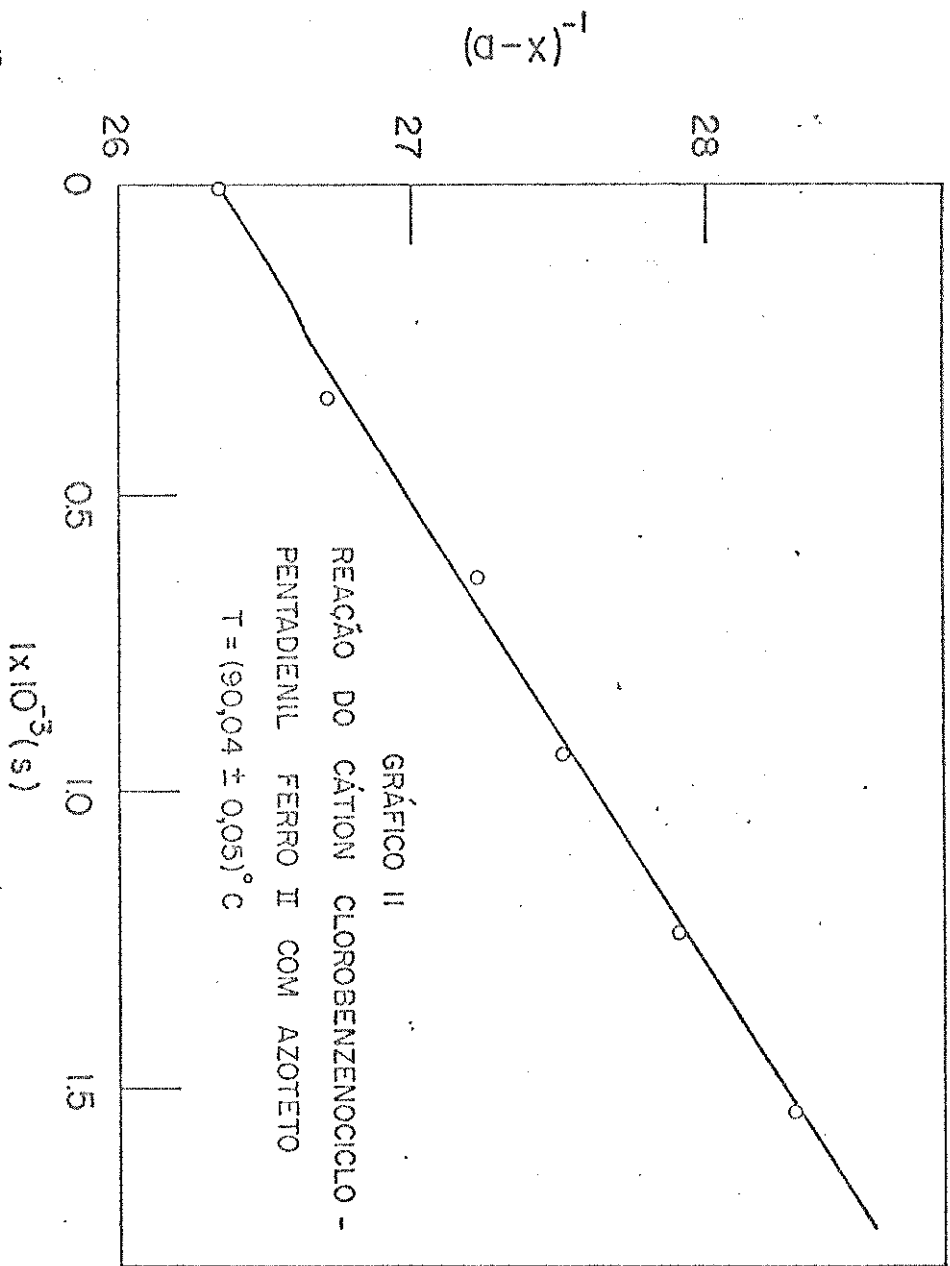


Tabela 20 :- Constantes de velocidade e energia de ativação
(gráfico 12)

T(°C)	$k_2(\text{l.mol}^{-1}\text{s}^{-1})$	$E_a(\text{kJ.mol}^{-1})$	logB
81,08	$4,60 \times 10^{-4}$		
81,10	$4,74 \times 10^{-4}$		
85,16	$7,29 \times 10^{-4}$	123,2	14,8
89,04	$1,22 \times 10^{-3}$		
90,04	$1,27 \times 10^{-3}$		

e.p. = 3,54

c.c. = 0,9981

Os demais parâmetros cinéticos calculados estão indicados a seguir :

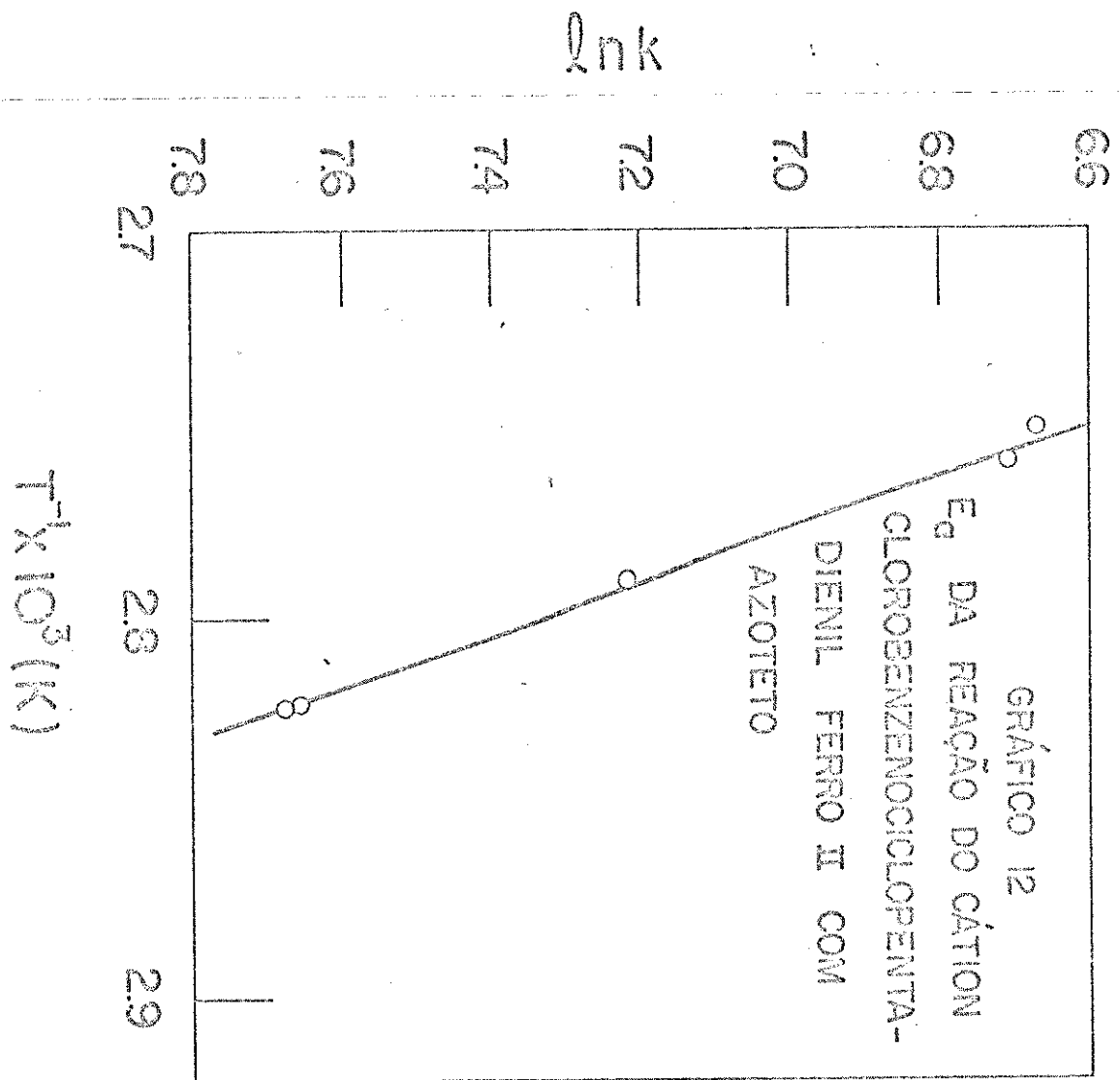
$$\Delta S^\ddagger = 30,8 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 120,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger = 111,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Constantes de Velocidade Calculadas

T(°C)	$k_2(\text{l.mol}^{-1}\text{s}^{-1})$
-20	$2,57 \times 10^{-11}$
0	$1,87 \times 10^{-9}$
50	$8,29 \times 10^{-6}$
100	$3,88 \times 10^{-3}$
150	4,24



4.a.4. Reação de tetrafluorborato de clorobenzenociclopentadienil ferro II com sulfito de sódio em 60% MeOH:H₂O

Quantidades equimolares de substrato e nucleófilo foram dissolvidos separadamente numa mistura de 60% MeOH : H₂O. Após vinte minutos de termostatização, a temperatura de reação, foram misturados e o volume completado com solvente previamente termostatizado. Cada etapa foi realizada sob atmosfera inerte.

As alíquotas retiradas a intervalos pré-determinados foram recebidas em ácido nítrico 0,1M e a concentração de cloreto foi determinada com nitrato de prata, c.a., 0,05M.

O sulfito de sódio é muito pouco solúvel em metanol, solvente utilizado nas outras determinações, e por isso foi necessário escolher outro sistema para realizar esse estudo.

As primeiras tentativas foram feitas empregando a mistura 60% EtOH:H₂O e água pura como solvente. Na mistura 60% EtOH:H₂O não foi possível determinar os valores de k_2 , pois há um desvio acentuado da linearidade da curva obtida, como está ilustrado no gráfico 13, correspondente aos resultados apresentados na tabela 20.

Em água a reação tornou-se muito lenta, além de se repetir o comportamento descrito para EtOH:H₂O. Os gráficos 14 e 15, correspondentes às tabelas 21 e 22, ilustram essas observações.

Na mistura MeOH:H₂O (60:40) foi possível obter valores de k_2 para a reação com sulfito de sódio representada pela equação K. No entanto, esses valores foram determinados para a primeira meia vida da reação, já que nesse sistema ocorre um desvio da linearidade a partir de 55% - 60% da reação, como indicam as tabelas 23 e 24 e os gráficos 16 e 17.



É interessante notar que também com azoteto a linearidade é obedecida apenas durante um intervalo da reação. É possível que esse efeito seja consequência da oxidação do substrato, apesar das precauções para evitá-la. Raju e Brown - também assinalaram a interferência da oxidação nas reações do clorobenzenotricarbonil cromo com metóxido de sódio em metanol a 200°C. A temperaturas mais altas, como é o caso das reações com azoteto, a interferência se torna mais acentuada.

Os resultados obtidos na determinação de k_2 para a reação representada pela equação K, estão indicados nas tabelas 25 a 28 e gráficos 18 a 21.

Energia de ativação e $\log B$ calculados a partir desses valores encontram-se na tabela 28 e gráfico 22.

Tabela 21 :- Reação de tetrafluorborato de clorobenzenociclopentadienil ferro II com sulfito de sódio a 30°C em 60% EtOH:H₂O (gráfico 13)

t(s)	V _{AgNO₃} (ml)	x.10 ³ (M)	(a-x) ⁻¹ (M ⁻¹)
281	0,140	3,75	21,55
369	0,200	5,36	22,33
665	0,370	9,92	24,86
1256	0,510	13,68	27,42
1840	0,570	15,28	28,68
2752	0,730	19,57	32,71
4023	0,850	22,79	36,55
5235	0,915	24,53	39,04
6221	0,970	26,01	41,42
7227	1,015	27,21	43,60

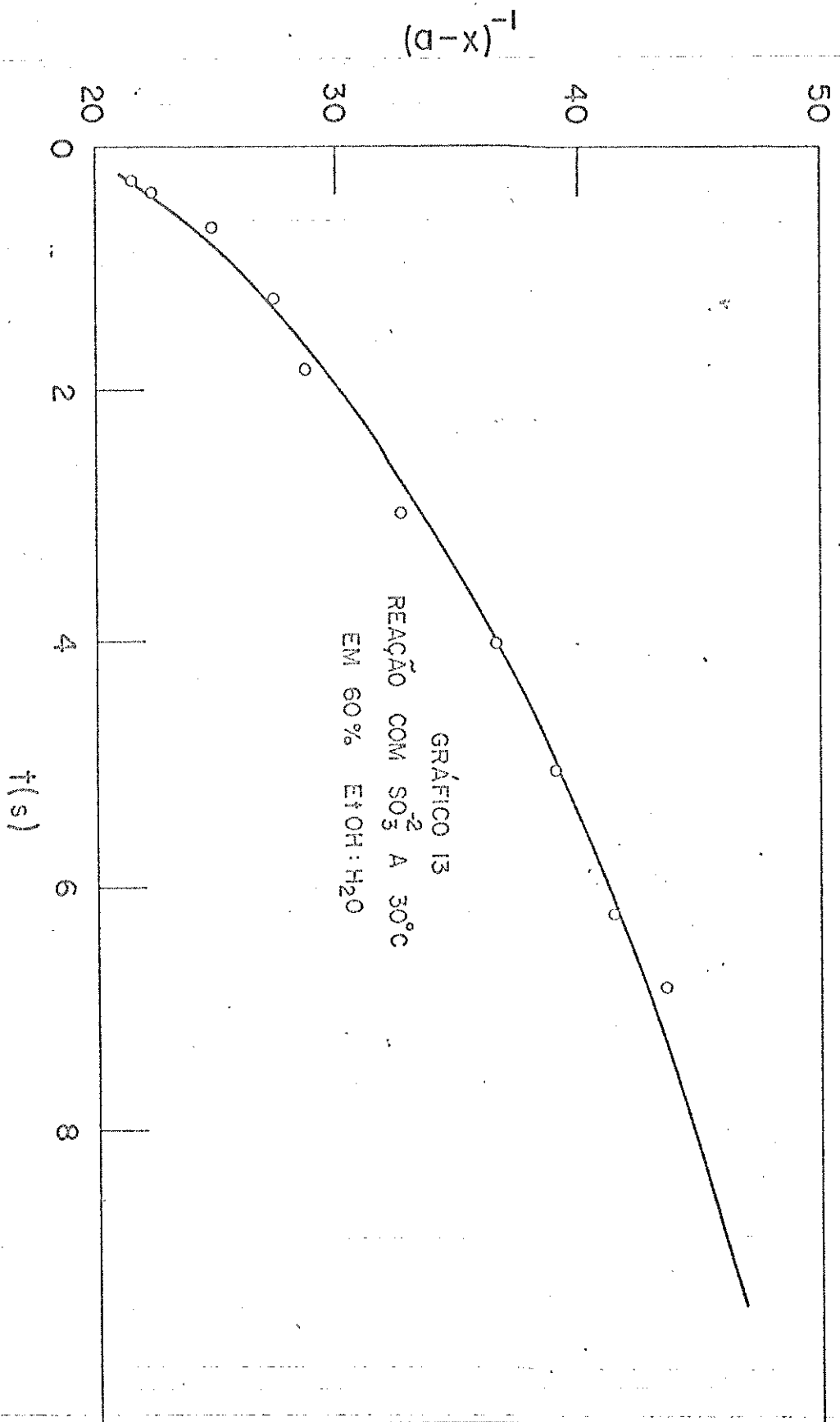
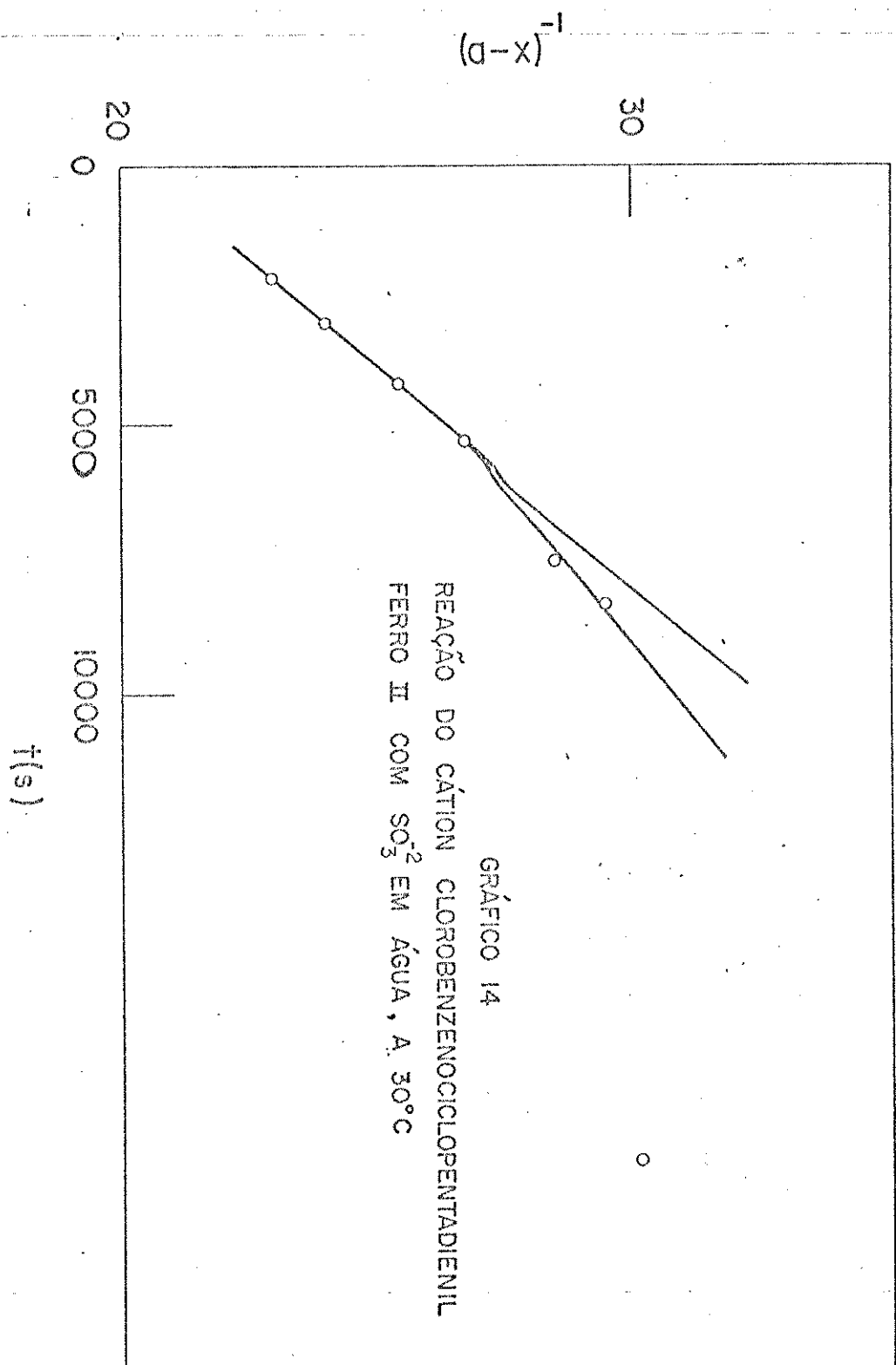


Tabela 22 :- Reação de tetrafluorborato de clorobenzenociclopentadienil ferro II com sulfito de sódio a 30°C em água (gráfico 14)

t(s)	V _{AgNO₃} (ml)	x.10 ³ (M)	(a-x) ⁻¹ (M ⁻¹)
2133	0,240	6,62	22,96
3021	0,310	8,55	24,03
4231	0,390	10,76	25,37
5320	0,465	12,83	26,78
7435	0,550	15,18	28,57
8225	0,590	16,28	29,50
10930	0,615	16,97	30,12

Tabela 23 :- Reação de tetrafluorborato de clorobenzenociclopentadienil ferro II com sulfito de sódio a 50°C em água (gráfico 15)

t(s)	V _{AgNO₃} (ml)	x.10 ³ (M)	(a-x) ⁻¹ (M ⁻¹)
326	0,362	9,99	24,91
1220	0,750	20,70	33,97
2066	0,971	26,79	42,85
2441	1,040	28,70	46,66
3041	1,145	31,60	53,96
3679	1,220	33,67	60,74
6029	1,335	36,84	75,24
7954	1,420	39,19	91,36
8189	1,442	39,79	96,73



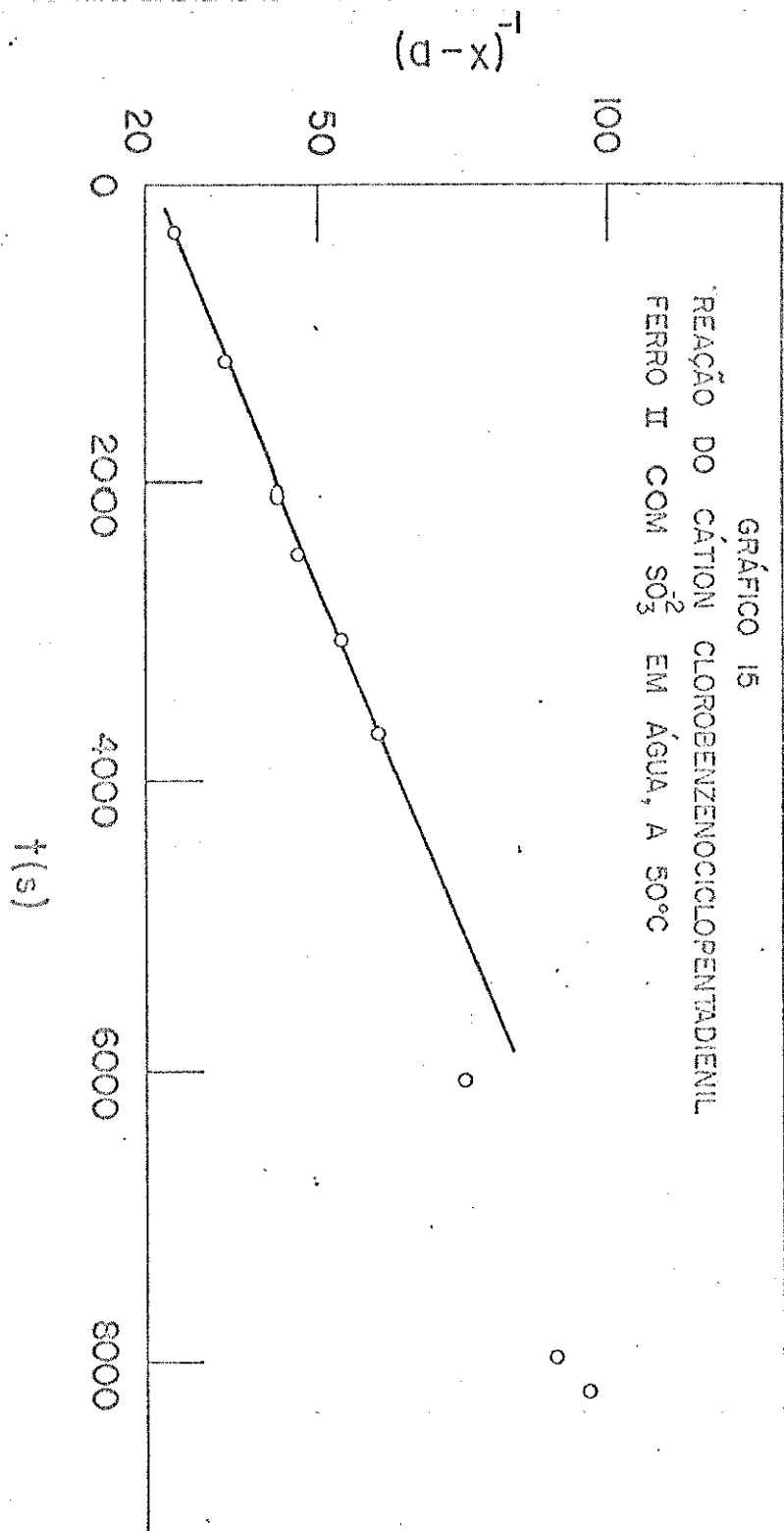
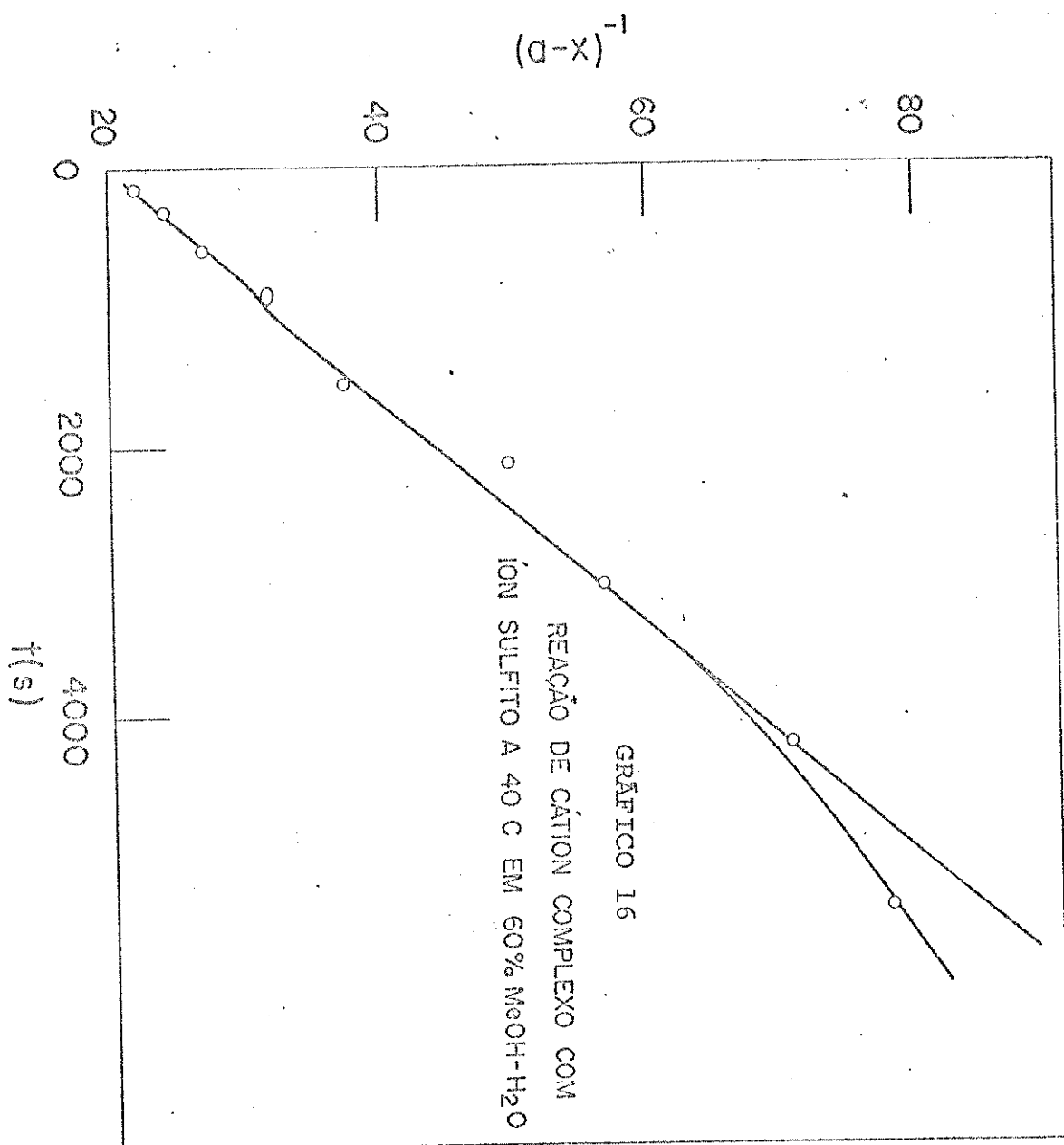


Tabela 24 :- Reação de tetrafluorborato de clorobenzenociclopentadienil ferro II com sulfito de sódio a 40°C em 60% MeOH:H₂O (gráfico 16)

t(s)	V _{AgNO₃} (ml)	x.10 ³ (M)	(a-x) ⁻¹ (M ⁻¹)
156	0,205	5,50	22,04
320	0,355	9,52	24,18
615	0,515	13,81	26,98
920	0,725	19,44	31,81
1516	0,900	24,13	37,39
2117	1,145	30,70	49,56
3017	1,240	33,25	56,72
4219	1,370	36,73	70,70
5417	1,419	38,05	77,94

Tabela 25 :- Reação de tetrafluorborato de clorobenzenociclopentadienil ferro II com sulfito de sódio a 45°C em 60% MeOH:H₂O (gráfico 17)

t(s)	V _{AgNO₃} (ml)	x.10 ² (M)	(a-x) ⁻¹ (M ⁻¹)
323	0,505	1,39	27,72
622	0,790	2,18	35,45
921	0,965	2,66	42,77
1223	1,100	3,04	50,87
1520	1,200	3,31	59,18
2123	1,380	3,81	83,81
2720	1,440	3,97	97,32
3317	1,500	4,14	116,49



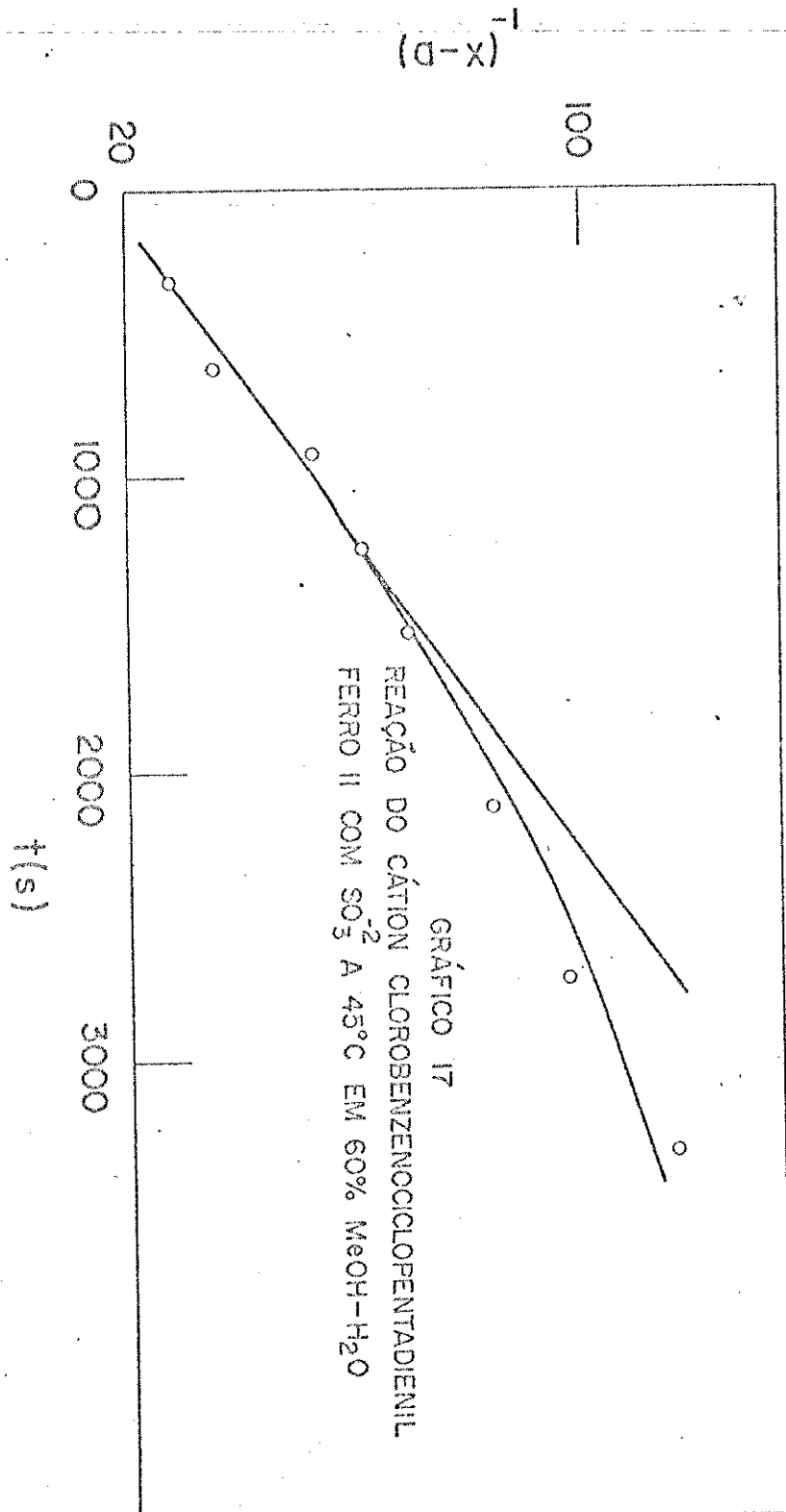


Tabela 26 :- Temperatura $(30,05 \pm 0,05)^{\circ}\text{C}$

$$a = 0,048_4 \text{ mol.l}^{-1} \quad (\text{gráfico 18})$$

$t(\text{s})$	$V_{\text{AgNO}_3} (\text{ml})$	$x.10^3(\text{M})$	$(a-x)^{-1}(\text{M}^{-1})$
325	0,152	4,10	26,84
925	0,350	9,45	31,34
1225	0,430	11,61	33,61
1825	0,552	14,90	37,79
2425	0,661	17,84	42,52
3145	0,760	20,51	47,97
3385	0,800	21,59	50,59
3625	0,810	21,86	51,29
3925	0,850	22,94	54,30

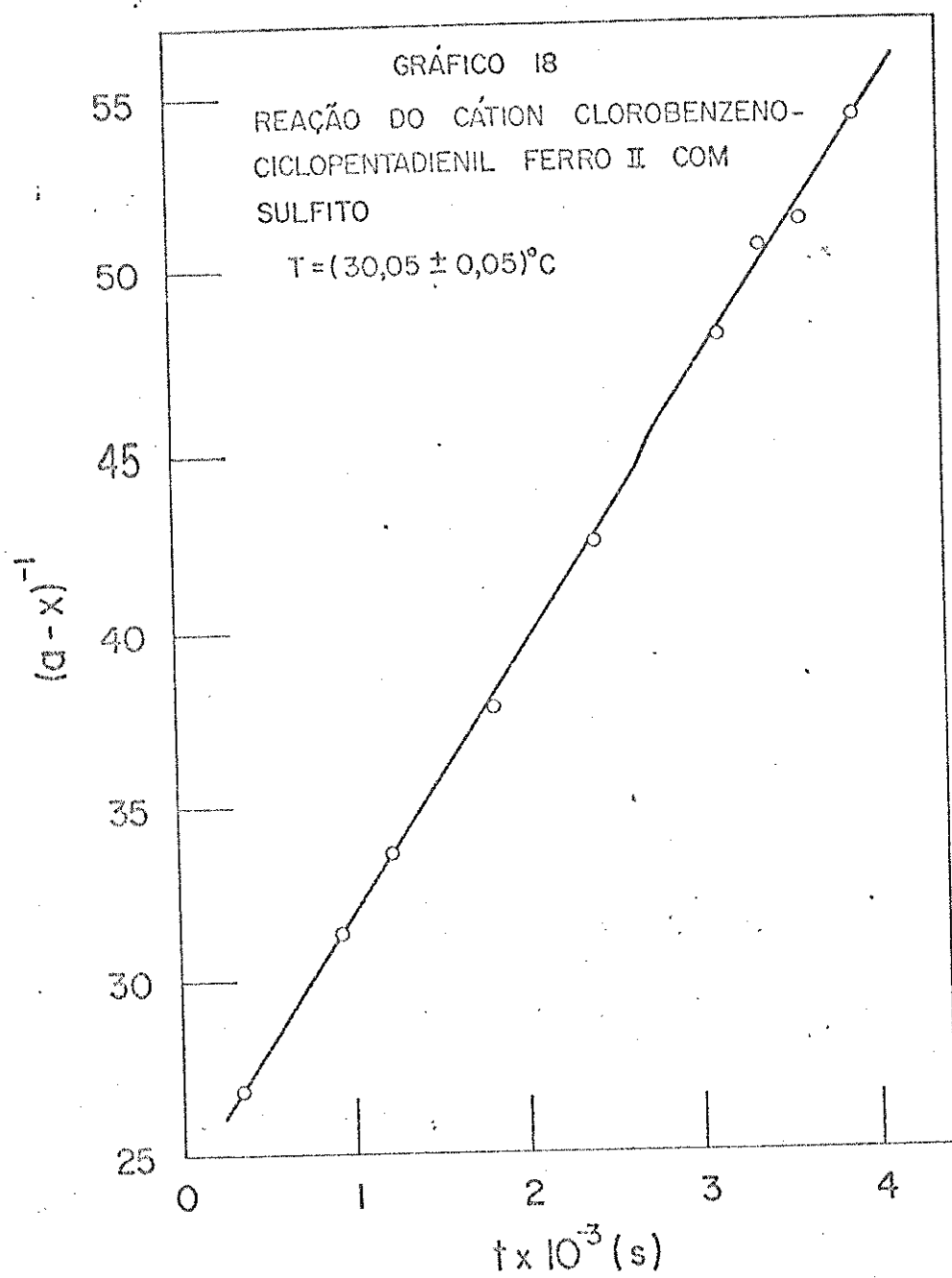
$$k_2 = 4,11 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{e.p.} = 1,69 \quad \text{c.c.} = 0,9999$$

Tabela 27 :- Temperatura $(35,02 \pm 0,05)^{\circ}\text{C}$

$$a = 0,048_6 \text{ mol.l}^{-1} \quad (\text{gráfico 19})$$

$t(\text{s})$	$V_{\text{AgNO}_3} (\text{ml})$	$x.10^3(\text{M})$	$(a-x)^{-1}(\text{M}^{-1})$
325	0,290	7,83	29,58
625	0,440	11,88	33,61
925	0,550	14,85	37,34
1225	0,665	17,95	42,23
1525	0,745	20,11	46,47
1825	0,802	21,65	50,04
2125	0,880	23,75	55,94

$$k_2 = 7,29 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{e.p.} = 1,19 \quad \text{c.c.} = 0,9994$$



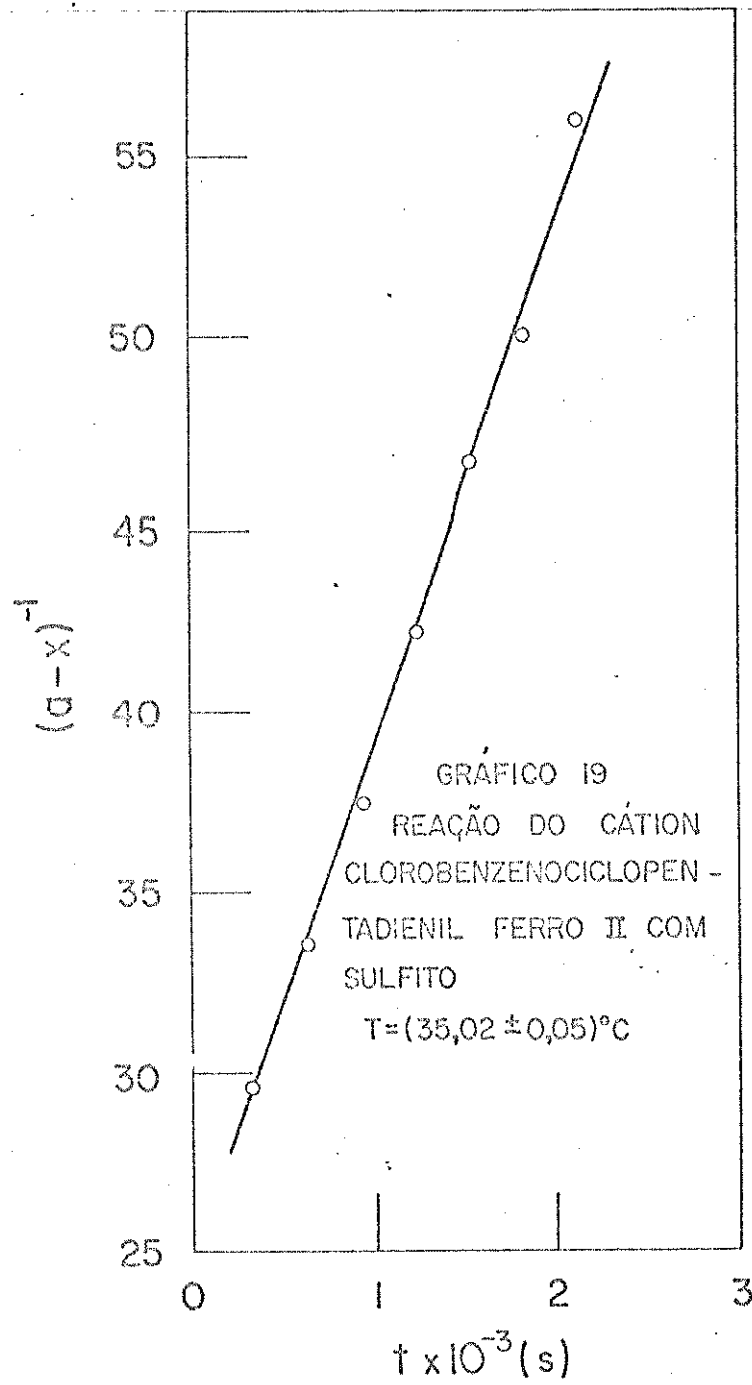


Tabela 28 :- Temperatura $(40,15 \pm 0,05)^{\circ}\text{C}$

$$a = 0,047_7 \text{ mol.l}^{-1} \quad (\text{gráfico 20})$$

$t(\text{s})$	$V_{\text{AgNO}_3}(\text{ml})$	$x.10^3(\text{M})$	$(a-x)^{-1}(\text{M}^{-1})$
205	0,251	6,78	29,68
385	0,400	10,80	33,70
565	0,510	13,77	37,44
745	0,605	16,33	41,42
925	0,705	19,03	46,63
1285	0,841	22,70	56,26
1585	0,930	25,10	65,06

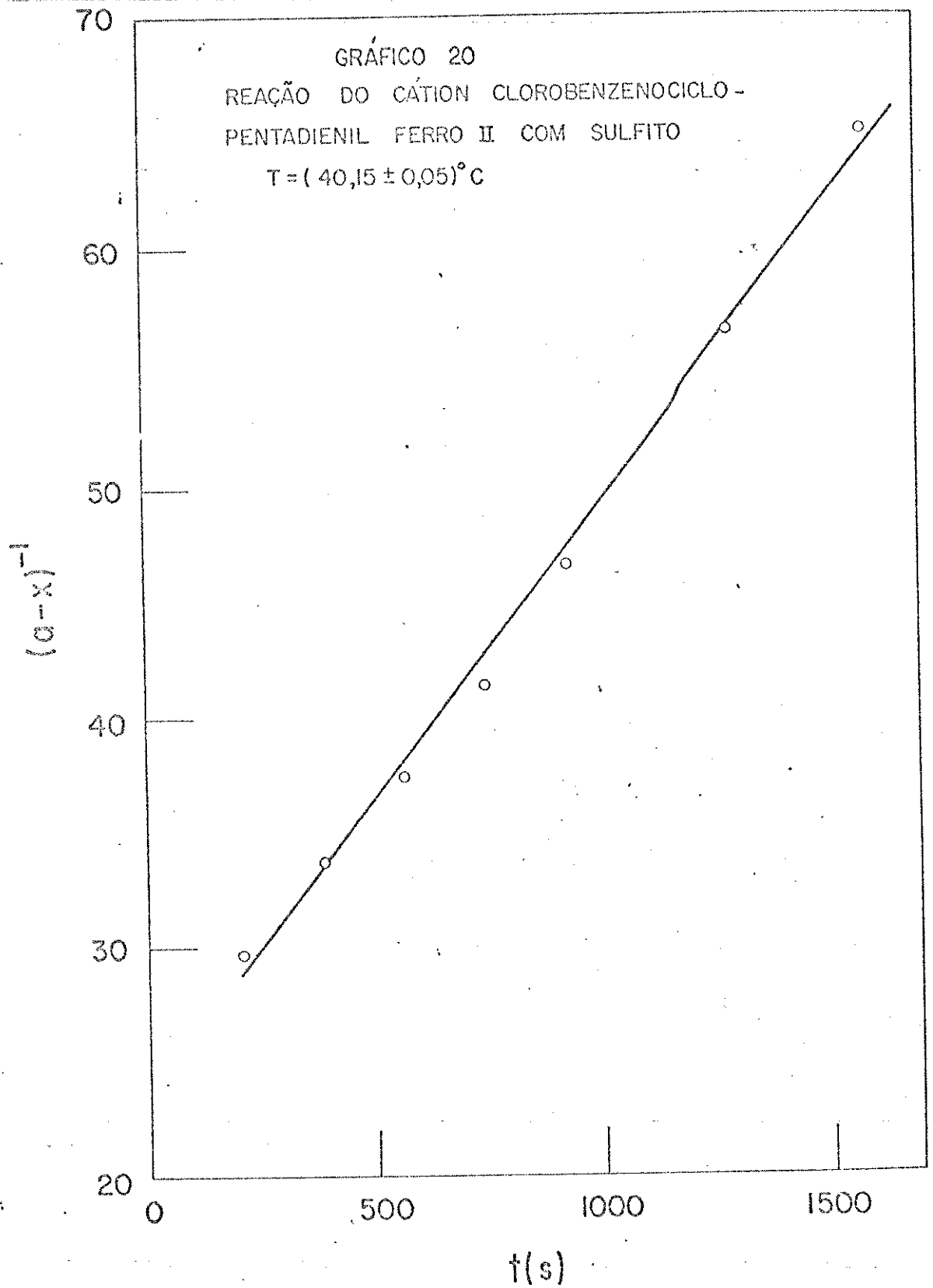
$$k_2 = 1,28 \times 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{e.p.} = 0,943 \quad \text{c.c.} = 0,9996$$

Tabela 29 :- Temperatura $(50,08 \pm 0,05)^{\circ}\text{C}$

$$a = 0,048_2 \text{ mol.l}^{-1} \quad (\text{gráfico 21})$$

$t(\text{s})$	$V_{\text{AgNO}_3}(\text{ml})$	$x.10^2(\text{M})$	$(a-x)^{-1}(\text{M}^{-1})$
165	0,450	1,23	35,32
276	0,630	1,72	43,39
390	0,750	2,05	51,03
511	0,860	2,35	60,86
632	0,950	2,59	72,25
815	1,050	2,87	91,22
991	1,130	3,09	115,48

$$k_2 = 3,12 \times 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{e.p.} = 0,92 \quad \text{c.c.} = 0,9997$$



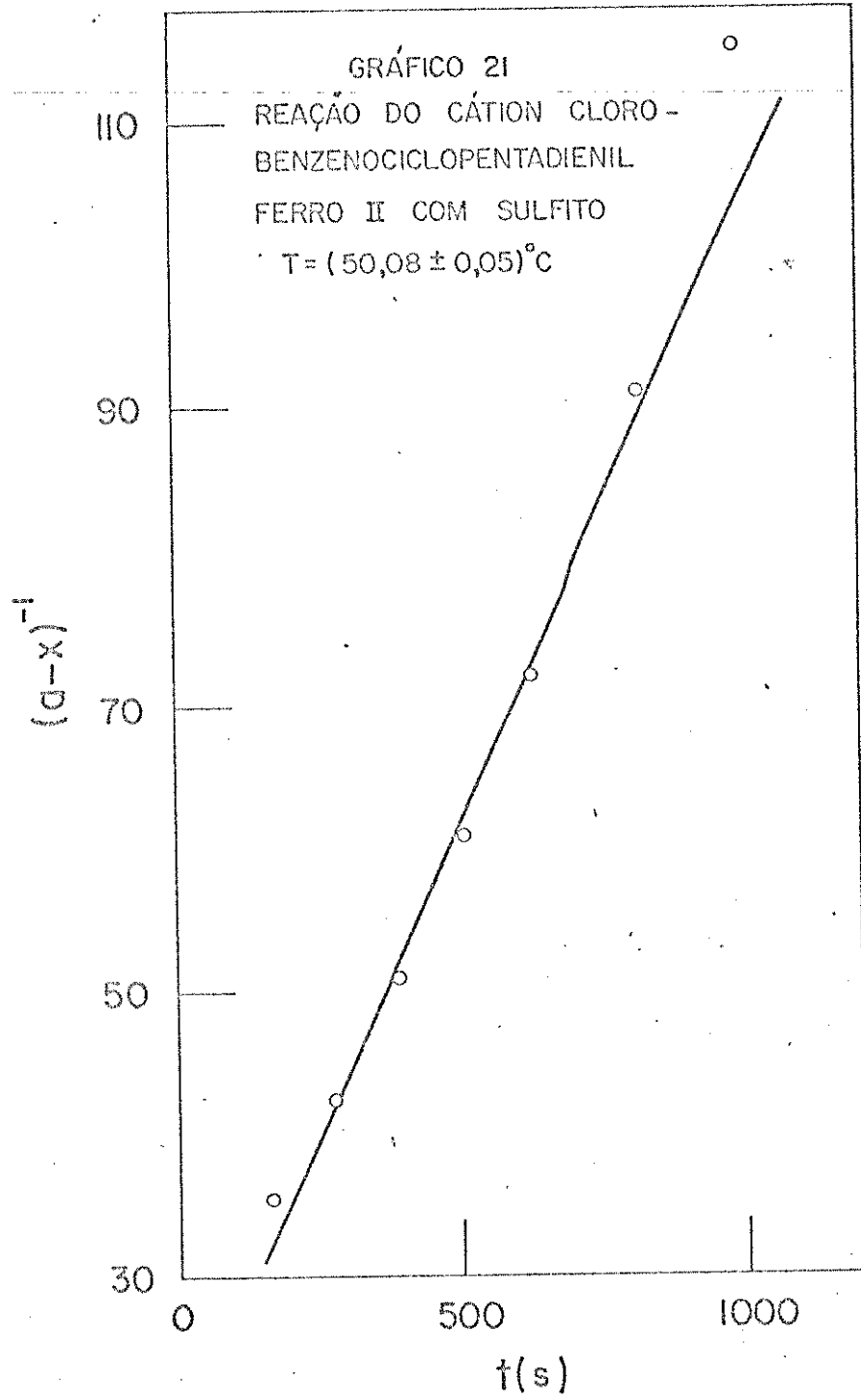


Tabela 30 :- Constantes de Velocidades e energia de ativação
(gráfico 22)

$T(^{\circ}\text{C})$	$k_2(\text{l.mol}^{-1}\text{s}^{-1})$	$E_a(\text{kJ.mol}^{-1})$	$\log B$
30,05	$4,11 \times 10^{-3}$		
35,02	$7,29 \times 10^{-3}$		
40,15	$1,28 \times 10^{-2}$	82,2	11,7
50,08	$3,12 \times 10^{-2}$		

e.p. = 3,17

e.p. = 0,9990

Os demais parâmetros cinéticos calculados são indicados a seguir:

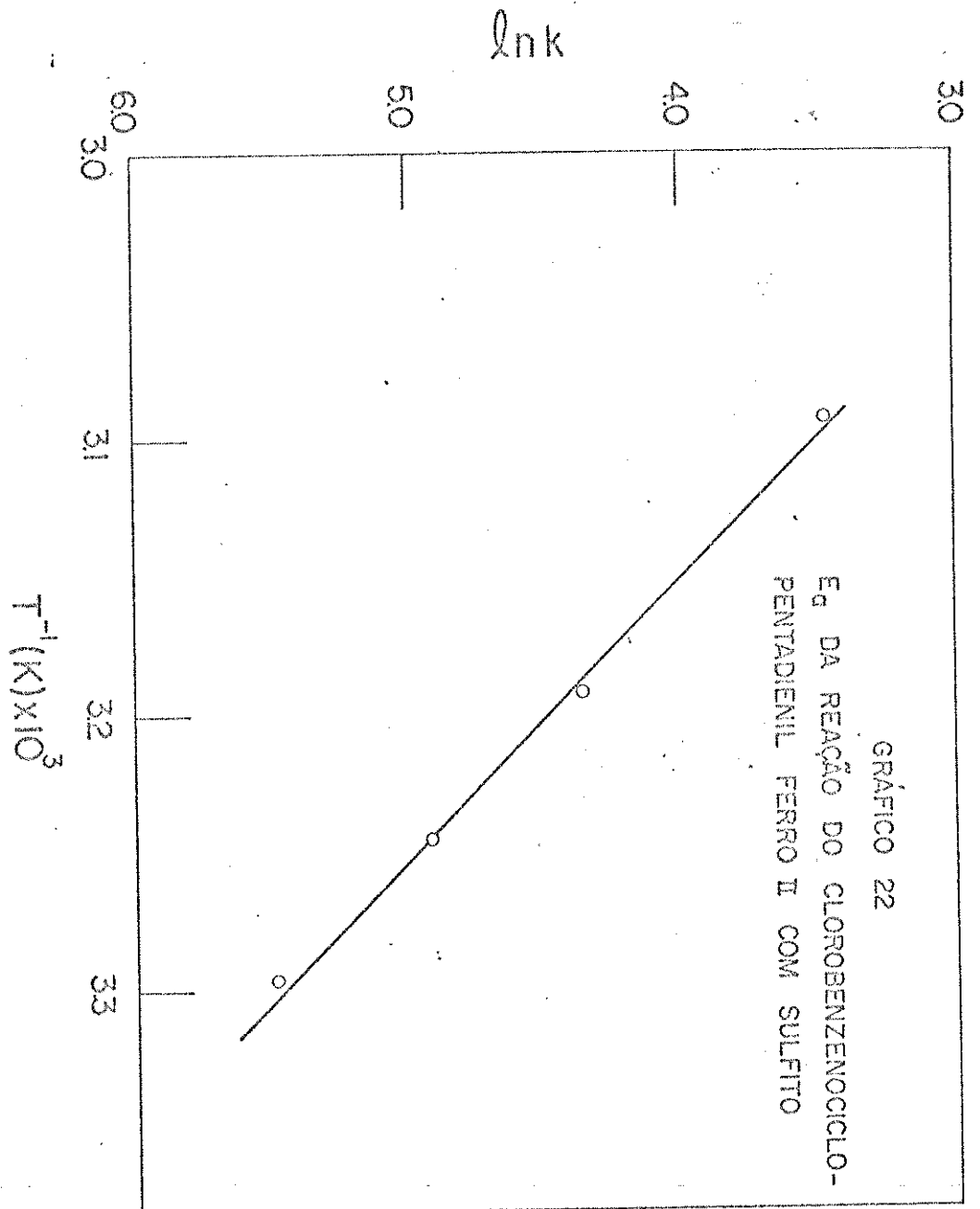
$$\Delta S^{\ddagger} = -27,5 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\ddagger} = 79,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G^{\ddagger} = 87,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Constantes de Velocidade Calculadas

$T(^{\circ}\text{C})$	$k_2(\text{l.mol}^{-1}\text{s}^{-1})$
-20	$6,73 \times 10^{-6}$
0	$1,18 \times 10^{-3}$
50	$3,18 \times 10^{-2}$
100	1,92
150	$4,39 \times 10^1$



4.a.5. Reação de tetrafluorborato de clorobenzenociclopentadienil ferro II com anilina em metanol.

Quantidades equimolares de anilina e de substrato foram adicionadas a baixa temperatura e sob nitrogênio em tubos de vidro, posteriormente selados. Em seguida, os tubos foram termostatizados a temperatura de 100°C e as amostras retiradas a intervalos pré-determinados. A análise dessas amostras indicou que a reação é extremamente lenta, pois após 72 horas, apenas 20% de cloreto foi deslocado.

Como alternativa para a determinação da reatividade desse substrato com anilina fizemos a reação em condições de pseudo primeira ordem, isto é, com grande excesso do nucleófilo, sem se observar, apesar disso, mudanças apreciáveis no comportamento desse sistema.

As condições descritas são favoráveis a oxidação do substrato e por isso decidimos não realizar o estudo quantitativo da reação.

4.a.6. Reação de tetrafluorborato de clorobenzenociclopentadienil ferro II com tiouréia em metanol.

As determinações iniciais da reatividade desse sistema indicaram um comportamento análogo ao observado com anilina, ou seja, a temperaturas de até 130°C durante 72 horas apenas 25% do cloro foi deslocado.

Do mesmo modo decidimos não estudar quantitativamente essa reação.

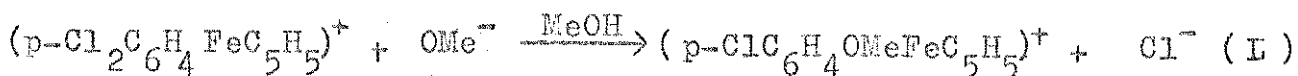
4.a.7. Reação de tetrafluorborato de clorobenzenociclopentadienil ferro II com uréia em metanol.

Tanto quantidades equimolares de substrato e nucleófilo quanto utilizando excesso de nucleófilo, a temperaturas de até 130°C, não reagiram.

4.b. Reações do tetrafluorborato de p-diclorobenzenociclopentadienil ferro II.

4.b.1. Reação do tetrafluorborato de p-diclorobenzenociclopentadienil ferro II com metóxido de sódio em metanol.

A reação representada pela equação I foi realizada de acordo com o processo geral já descrito.



Substrato e nucleófilo foram adicionadas em quantidades equimolares e as determinações realizadas entre -0,05°C e -19,50°C até 80% da reação.

A reação foi interrompida com ácido nítrico (0,01M) e as amostras tituladas com nitrato de prata padronizado

As constantes de velocidade e parâmetros de Arrhenius para esse sistema foram determinados pelo método dos mínimos quadrados, já descrito.

Apresentamos a seguir, os resultados obtidos nessas determinações (tabelas 31 a 34) e os valores correspondentes das constantes de velocidade. A partir desses valores foi calculada a energia de ativação da reação (tabela 35). Os gráficos 23 a 26 de $(a-x)^{-1}$ contra $t(s)$ para cada temperatura e o gráfico 27 de Arrhenius ilustram os resultados obtidos para esse sistema nesse solvente.

Tabela 31 :- Temperatura $(-19,50 \pm 0,05)^{\circ}\text{C}$

$$a = 0,049_7 \text{ mol.l}^{-1} \quad (\text{gráfico 23})$$

$t(\text{s})$	$V_{\text{AgNO}_3}(\text{ml})$	$x.10^3(\text{M})$	$(a-x)^{-1}(\text{M}^{-1})$
185	0,216	8,46	24,27
307	0,425	12,40	26,83
435	0,501	14,62	28,53
554	0,615	17,95	31,52
676	0,699	20,39	34,16
795	0,798	23,29	36,45

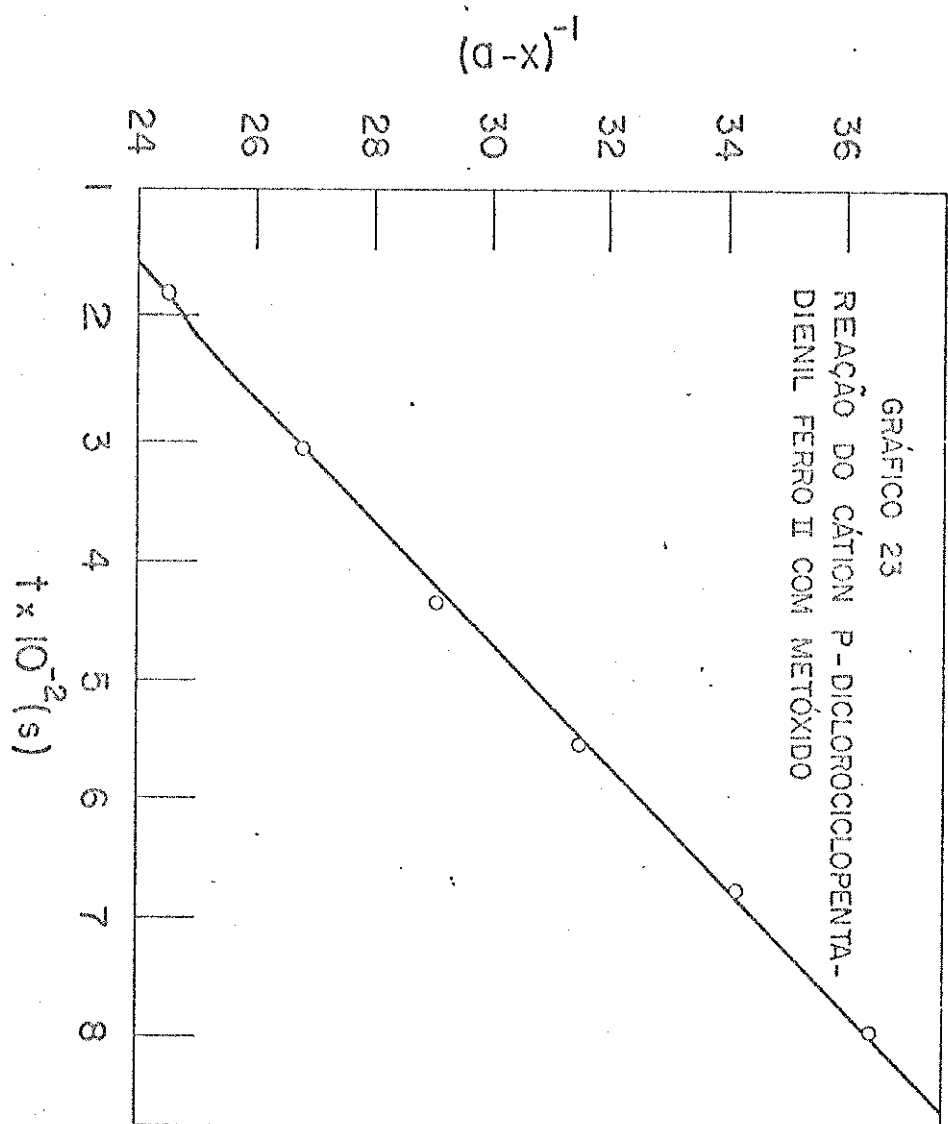
$$k_2 = 2,01 \times 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{e.p.} = 3,45 \quad \text{c.c.} = 0,9976$$

Tabela 32 :- Temperatura $(-10,45 \pm 0,05)^{\circ}\text{C}$

$$a = 0,051_1 \text{ mol.l}^{-1} \quad (\text{gráfico 24})$$

$t(\text{s})$	$V_{\text{AgNO}_3}(\text{ml})$	$x.10^3(\text{M})$	$(a-x)^{-1}(\text{M}^{-1})$
82	0,569	1,66	28,97
129	0,670	1,96	31,68
196	0,795	2,32	35,82
254	0,863	2,52	38,56
314	0,930	2,71	41,70
375	0,984	2,87	44,63
435	1,038	3,03	48,01
495	1,083	3,16	51,24
625	1,165	3,40	58,40

$$k_2 = 5,35 \times 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{e.p.} = 0,93 \quad \text{c.c.} = 0,9997$$



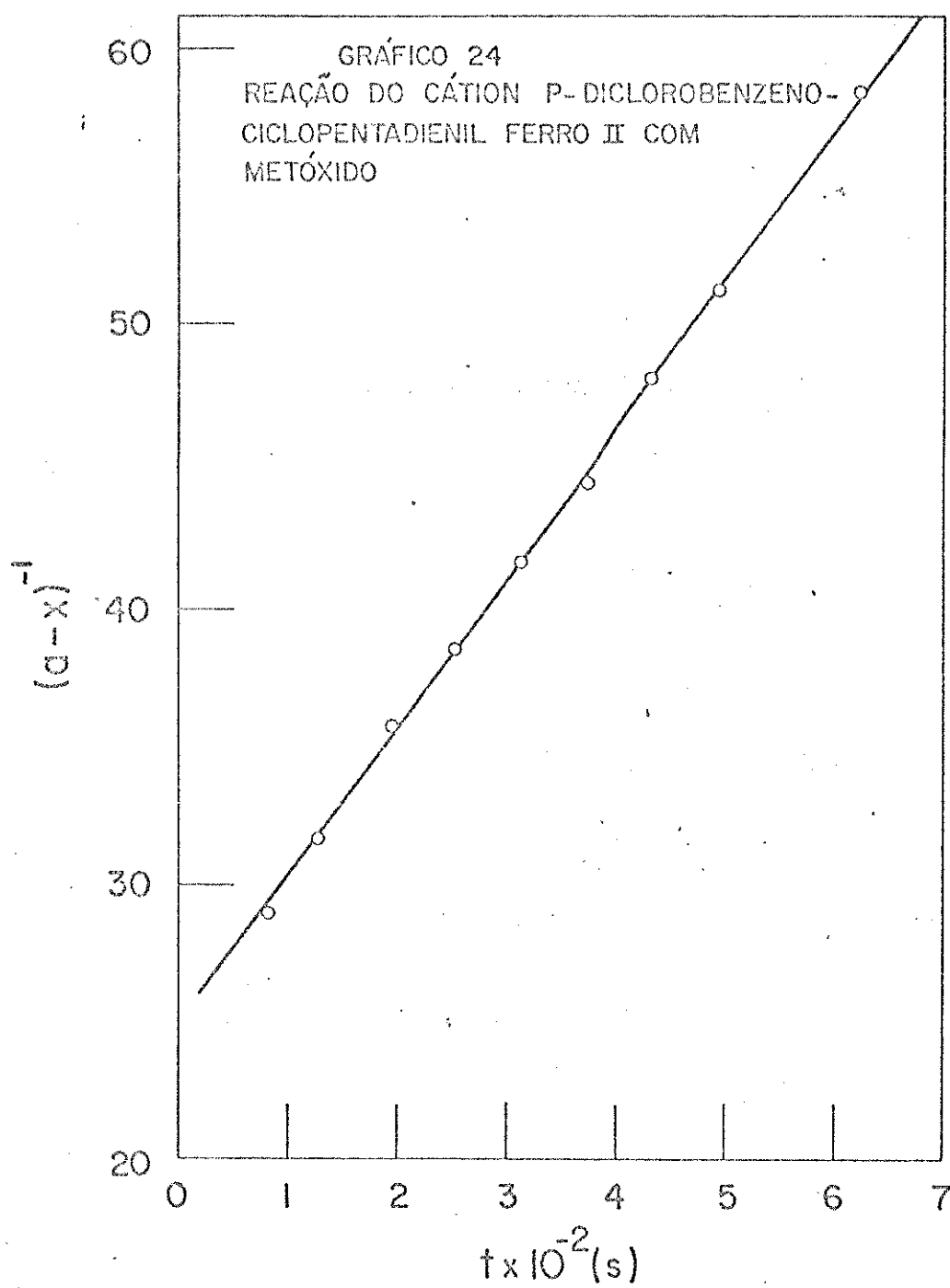


Tabela 33 :- Temperatura $(-0,10 \pm 0,05)^{\circ}\text{C}$

$$a = 0,050_9 \text{ mol.l}^{-1} \quad (\text{gráfico 25})$$

$t(\text{s})$	$V_{\text{AgNO}_3}(\text{ml})$	$x.10^2(\text{M})$	$(a-x)^{-1}(\text{M}^{-1})$
57	0,810	2,36	36,72
81	0,905	2,64	40,88
123	1,052	3,07	49,58
197	1,195	3,49	62,51
225	1,240	3,62	68,09
253	1,280	3,74	73,97
285	1,290	3,76	75,61

$$k_2 = 1,79 \times 10^{-1} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{e.p.} = 3,71 \quad \text{c.c.} = 0,9966$$

Tabela 34 :- Temperatura $(-0,50 \pm 0,05)^{\circ}\text{C}$

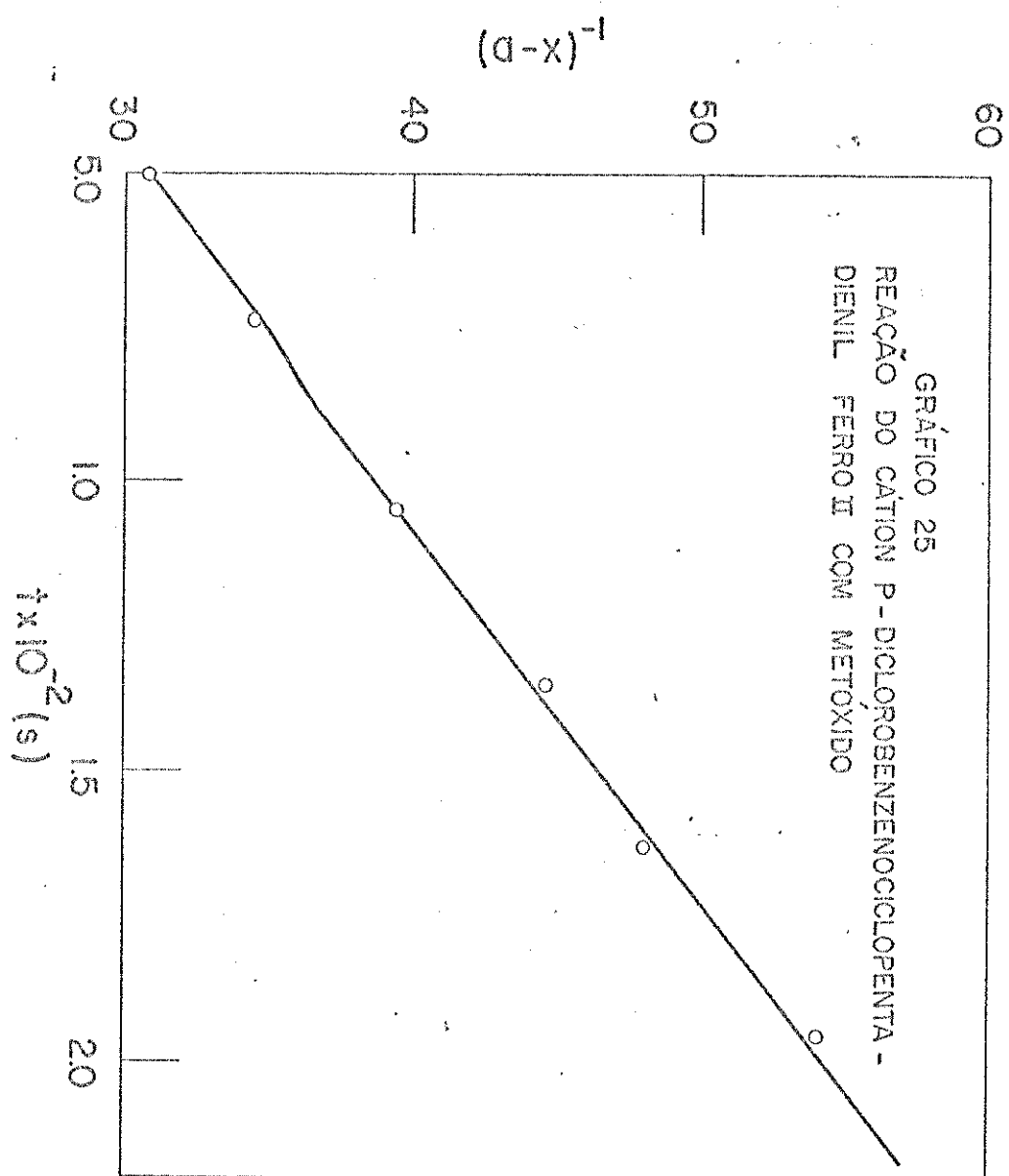
$$a = 0,050_9 \text{ mol.l}^{-1} \quad (\text{gráfico 26})$$

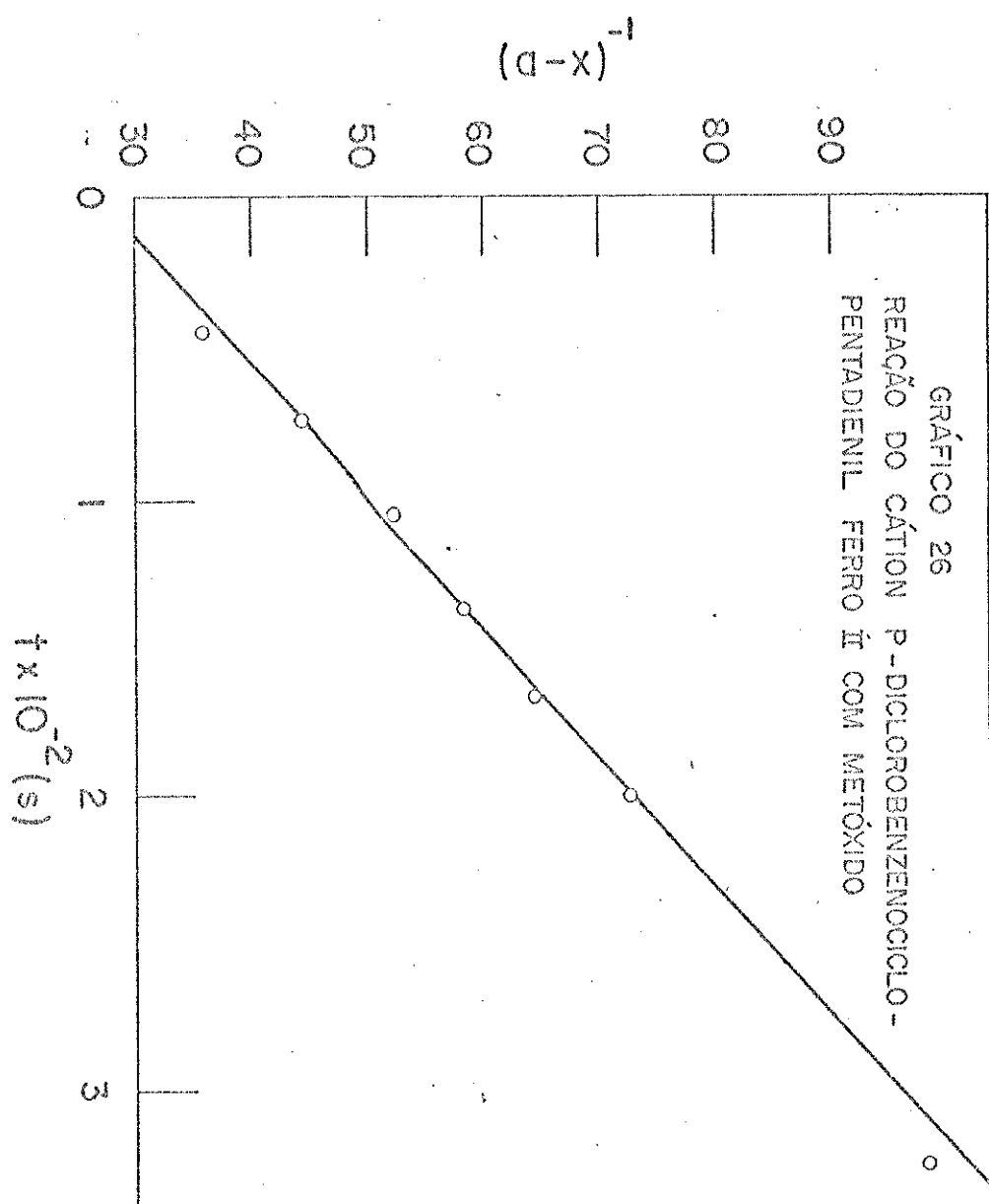
$t(\text{s})$	$V_{\text{AgNO}_3}(\text{ml})$	$x.10^2(\text{M})$	$(a-x)^{-1}(\text{M}^{-1})$
46	0,630	1,84	35,62
76	0,819	2,39	44,33
104	0,936	2,73	52,24
137	1,005	2,93	58,38
166	1,060	3,09	64,41
200	1,120	3,27	72,60
325	1,243	3,63	98,18

$$k_2 = 2,20 \times 10^{-1} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{e.p.} = 2,78 \quad \text{c.c.} = 0,9981$$

$$E_a = 64,9 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{e.p.} = 4,44 \quad \text{c.c.} = 0,9990$$

$$\log B = 11,7$$





IV - DISCUSSÃO

Existem algumas evidências experimentais indicando que o efeito da coordenação de anéis aromáticos a metais de transição assemelha-se ao efeito produzido, sobre o anel aromático não coordenado, por um grupo "atraente" de elétrons, por exemplo o nitro-grupo.

Essa observação foi feita inicialmente por Nicholls e Whiting (7) ao comparar as constantes de dissociação dos ácidos benzóicos e fenilacéticos substituídos.

Posteriormente, Raju e Brown (19) verificaram, seguindo uma discussão entre Brown e Miller (1964), que a reatividade de tricarbonilfluorbenzeno e tricarbonilclorobenzeno cromo, com o íon metóxido é comparável a reatividade do p-fluor nitrobenzeno e do p-cloronitrobenzeno, respectivamente, e com o mesmo nucleófilo.

Nesmeyanov e colaboradores (36), por sua vez, - acharam comparáveis a reatividade do tetrafluorborato de cloro benzenociclopentadienil ferro II e do 1-cloro-2,4-dinitro benzeno, ainda com o íon metóxido; assim, nesse sistema, a ligação ao ferro equivale ao efeito de dois nitro-grupos (em posição 2 e 4), sobre o anel aromático não coordenado.

Mesmo aceitando que devem existir diferenças entre os efeitos de diferentes átomos metálicos, achamos que essa equivalência necessita ser verificada ou refutada e em qualquer caso, baseada em estudos mais amplos. Neste sentido fizemos estudos com uma variedade de nucleófilos diferenciados tanto por seus níveis de reatividade com compostos aromáticos co

mo por possuírem átomos nucleofílicos diferentes. Desse modo , verificamos que a equivalência sugerida por Nesmeyanov e seus colaboradores não é válida para outros nucleófilos.

Nas discussões que se seguem, compostos aromáticos não coordenados apropriados são tomados como padrão para comparações com o cátion complexo em estudo. As tabelas 35, 36, 37 e 38 resumem os valores das constantes de velocidade e parâmetros de Arrhenius do complexo organometálico e dos compostos aromáticos não coordenados.

Tabela 35 :- Comparação entre as constantes de velocidade (k_2) e os parâmetros de Arrhenius da reação de nitrobenzenos e tetrafluorborato de clorociclopentadienil ferro II com tiufenóxido de sódio em metanol.

substrato	T(°C)	k_2 (l.mol ⁻¹ s ⁻¹)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	logB	ΔE_a (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta \log B$
p-ClC ₆ H ₄ NO ₂ (36)	0	3,10x 10 ⁻⁷				
	50	2,55x 10 ⁻⁴	99,1	12,1	0	0
	100	3,57x 10 ⁻²				
2,4(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ Cl (37)	0	3,9				
	50	7,3 x 10 ¹	43,1	8,8	-56,0	-3,3
	100	6,2 x 10 ²				
(ClC ₆ H ₅ FeC ₅ H ₅) ⁺	0	4,1 x 10 ⁻⁴				
	50	9,0 x 10 ⁻²	78,6	11,7	-20,5	-0,4
	100	4,7				

Os dados apresentados na tabela 34 indicam que, na reação com tiofenóxido de sódio, o efeito do fragmento FeCp sobre a reatividade do anel aromático é intermediário entre o efeito de um e de dois nitro-grupos sobre o anel não coordenado. A 0°C , por exemplo, o complexo organometálico reage cerca de 1300 vezes mais rápido do que o p-cloronitrobenzeno, mas 9500 vezes mais lentamente do que o 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno, com o mesmo nucleófilo. Em relação ao p-cloronitrobenzeno o aumento da reatividade parece devido assencialmente à diminuição da energia de ativação da reação, pois o fator de frequência* é muito próximo para ambos os substratos ($\Delta \log B = -0,4$). Essa semelhança no fator de frequência é surpreendente, pois espera-se que a reação com o complexo organometálico seja favorecida, por se tratar de uma reação do tipo substrato catiônico-nucleófilo aniônico. No entanto, o valor de $\log B$ obtido por Solodova e Shein para a reação com o p-cloronitrobenzeno é anormalmente alto comparado com o valor de $\log B$ na reação com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno, pois em outras reações esses valores são muito próximos. Por exemplo, na reação de p-iodonitrobenzeno e 1-iodo-2,4-dinitrobenzeno com tiofenóxido de sódio os valores de $\log B$ determinados são, respectivamente, 10,05 e 9,3 (2). Assim, achamos os parâmetros de Arrhenius para a reação de p-cloronitrobenzeno com tiofenóxido um pouco duvidosos. A referência citada apresenta poucos dados experimentais.

Em comparação com o 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno, o complexo organometálico é muito favorecido pelo fator de frequência: o valor de $\Delta \log B = 2,9$ corresponde a uma diferença de cerca de 800 vezes na reatividade. A diferença real, favorável ao aromático não coordenado, de 9500 vezes a 0°C é, então relacionada a grande diferença na energia de ativação de $35,5$ kJ.mol^{-1} . Essa diferença mais do que contrabalança a diferença entrópica favorável ao cátion complexo.

O azoteto é um íon relativamente pequeno, de carga unitária, no qual o átomo nucleofílico pertence a primei

*relacionado a $\Delta S^\ddagger$

ra fila da Tabela Periódica. Apesar do azoteto ser comparável ao íon metóxido, verifica-se uma diferença considerável na reatividade de ambos com o tetrafluorborato de clorobenzenociclopentadienil ferro II. De fato, a reatividade do cátion complexo com azoteto, a 0°C, é 18400 vezes menor que a do 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno, enquanto com metóxido a reatividade é praticamente a mesma nessa temperatura (tabelas 36 e 37).

Em ambas as reações espera-se novamente que o fator de frequência favoreça o complexo organometálico e novamente os dados confirmam essa previsão.

A diferença $\Delta \log B$ com azoteto corresponde a uma diferença de velocidade de cerca de 125000 vezes. O metóxido, por sua vez, é a base conjugada do solvente e espera-se um comportamento especialmente favorável. Mesmo assim, a diferença de $\log B$ de 2,0 ainda favorece o complexo organometálico, mas neste caso, somente cerca de 100 vezes.

Tabela 36 :- Comparação entre as constantes de velocidade (k_2) e os parâmetros de Arrhenius da reação de 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno e tetrafluorborato de clorobenzenociclopentadienil ferro II com azoteto de sódio em metanol.

substrato	T(°C)	k_2 (l.mol. ⁻¹ s. ⁻¹)	E_a (kJ.mol. ⁻¹)	$\log B$	ΔE_a (kJ.mol. ⁻¹)	$\Delta \log B$
2,4(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ Cl (38)	0	3,5 x 10 ⁻⁵				
	50	5,4 x 10 ⁻³	73,95	9,7	0	0
	100	2,1 x 10 ⁻¹				
(ClC ₆ H ₅ FeC ₅ H ₅) ⁺	0	1,9 x 10 ⁻⁹				
	50	8,3 x 10 ⁻⁶	123,3	14,8	49,3	5,1
	100	3,9 x 10 ⁻³				

Tabela 37 :- Comparação entre as constantes de velocidade (k_2) e parâmetros de Arrhenius da reação de nitrobenzenos e tetrafluorborato de clorobenzenociclopentadienil ferro II com metóxido de sódio em metanol.

substrato	T(°C)	k_2 (l.mol ⁻¹ s ⁻¹)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	logB	ΔE_a (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta \log B$
p-ClC ₆ H ₄ NO ₂	0	8,9 x 10 ⁻⁹	100,7	11,2	0	0
	50	8,5 x 10 ⁻⁶				
2,4(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ Cl	0	2,0 x 10 ⁻³	72,7	11,3	-28,0	0,1
	50	2,9 x 10 ⁻¹				
(ClC ₆ H ₅ FeC ₅ H ₅) ⁺	0	4,8 x 10 ⁻³	81,5	13,3	-19,2	2,1
	50	1,2 x 10 ¹				

Com o azoteto o composto organometálico é, na realidade, 18400 vezes menos reativo, a 0°C, do que o 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno, devido a diferença muito grande na energia de ativação ($\Delta E_a = 49,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$) favorável ao composto aromático.

Infelizmente não existem dados na literatura para a reação de azoteto em metanol com o p-cloronitrobenzeno. Contudo existem dados para as reações desse nucleófilo em metanol com o p-iodonitrobenzeno e 1-iodo-2,4-dinitrobenzeno. Desde que são conhecidas as semelhanças gerais entre os compostos halogenados contendo cloro e iodo, pode-se afirmar, com alguma confiança, que o valor da energia de ativação para a reação de

azoteto com o composto organometálico em metanol é mais alto - do que o da mesma reação com p-cloronitrobenzeno.

Considerando, que, a 50°C , a constante de velocidade da reação com p-iodonitrobenzeno é $1,28 \times 10^{-8} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (2) o valor de k_2 para o cloroderivado nessa temperatura não deve exceder a 10^{-7} . Então podemos sugerir que a provável diferença favorecendo o composto organometálico em comparação ao p-cloronitrobenzeno é cerca de 1000 vezes, resultante de fatores entrópicos.

Na reação com metóxido o composto organometálico é $1,4 \times 10^6$ vezes mais reativo que o p-cloronitrobenzeno. Nesse caso, o fator entrópico contribui com um fator favorável de 100 vezes, e os demais são devidos a energia de ativação favorável.

Inexistem, na literatura, trabalhos referentes à reação do p-cloronitrobenzeno com o íon sulfito e mesmo com o 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno os dados disponíveis são para a reação em 60% EtOH:H₂O. A reação em 60% MeOH:H₂O foi feita unicamente a 30°C , mas os resultados obtidos são muito próximos aqueles com o primeiro solvente. Mesmo considerando tais restrições e admitindo a necessidade de dados mais completos para uma comparação rigorosa é possível confrontar o comportamento do cátion complexo e do 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno na reação com sulfito (tabela 38).

Como indica a tabela 38, a 0°C , o cátion complexo é 64 vezes menos reativo que o 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno. Aqui também o fator de frequência favorece o complexo organometálico, $\text{Alog}B=1,9$, correspondente a um aumento na reatividade de um fator de 80. Este é, sem dúvida, contrabalanceado por uma diferença de $19,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ na energia de ativação, que favorece ao composto aromático não coordenado e que se reflete na maior reatividade deste último.

Todas as reações consideradas até agora, nas quais o substrato é o tetrafluorborato de clorobenzenociclopent

tadienil ferro II apresentam uma contribuição favorável relativa à interação substrato catiônico-nucleófilo aniônico. É fácil prever que, na ausência dessa contribuição a reação processar-se-a mais lentamente.

Tabela 38 :- Comparação entre as constantes de velocidade (k_2) e parâmetros de Arrhenius da reação de 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno e tetrafluorborato de cloro-benzenociclo pentadienil ferro II com sulfito de sódio.

substrato	T(°C)	k_2 (l.mol. ⁻¹ s. ⁻¹)	E_a (kJ.mol. ⁻¹)	logB	ΔE_a (kJ.mol. ⁻¹)	$\Delta \log B$	solvente
2,4(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ Cl (39)	0	7,6 x 10 ⁻³	-	-	-	-	60%MeOH:H ₂ O
	30	1,05 x 10 ⁻¹	-	-	-	-	60%MeOH:H ₂ O
	0	7,7 x 10 ⁻³	-	-	-	-	60%MeOH:H ₂ O
	30	1,2 x 10 ⁻¹	63,1	9,9	0	0	60%MeOH:H ₂ O
	50	5,7 x 10 ⁻¹	-	-	-	-	60%MeOH:H ₂ O
	100	3,2 x 10 ⁻²	-	-	-	-	60%MeOH:H ₂ O
(ClC ₆ H ₅ FeC ₅ H ₅) ⁺	0	1,2 x 10 ⁻⁴	-	-	-	-	60%MeOH:H ₂ O
	50	4,1 x 10 ⁻³	82,4	11,8	19,3	1,9	60%MeOH:H ₂ O
	100	3,2 x 10 ⁻²	-	-	-	-	60%MeOH:H ₂ O

De fato, verificamos que quando o cátion complexo é o substrato na reação com anilina, durante 72 horas de reação a 100°C, em metanol, apenas 20% de cloro foi deslocado. Na mesma temperatura e com o mesmo solvente, a constante da reação com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno é 2,28 x 10⁻³ mol.⁻¹l.s.⁻¹ (2).

Portanto, os dados disponíveis até agora indicam que o complexo organometálico é intrinsecamente menos reativo que o 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno tanto em reações com nucleófilos aniônicos como com nucleófilos neutros. Os valores absolutos das constantes de velocidade nas diversas reações são consideravelmente diferentes para ambos os nucleófilos e assemelham-se apenas quando o nucleófilo é o íon metóxido. Na tabela 39 estão relacionadas as razões -----
 $k_2 \text{ 2,4(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} / k_2 (\text{ClC}_6\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5)^+$ que ilustram essa diferença.

Nos compostos aromáticos os efeitos dos dois nitro-grupos são especialmente dirigidos a posição ocupada pelo grupo abandonador-cloro; no caso presente - ao passo que nos compostos organometálicos o efeito do fragmento - FeC_5H_5 sobre o anel benzênico parece não estar dirigido preferencialmente a essa posição. É possível que se explique que desse modo a diminuição intrínseca da reatividade do cátion complexo em relação ao 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno. Cabe lembrar ainda que nas reações do clorobenzenotricarbonil cromo e fluorbenzenotricarbonil cromo com o íon metóxido a razão k_2^0 / k_2 a 0°C é -----
 $2,97 \times 10^4$ para o primeiro substrato e $1,47 \times 10^4$ para o segundo. Isto indica que a diminuição da reatividade a que nos referimos é verificada não apenas para os nucleófilos estudados, mas também para outros complexos organometálicos.

Tabela 39 :- Razão entre a reatividade do 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno e do $(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5)^+$.

nucleófilo	T(°C)	k_2^0 / k_2
OMe^-	0	$4,14 \times 10^{-1}$
	25	$3,01 \times 10^{-1}$
	50	$2,4 \times 10^{-2}$
PhS^-	0	$9,51 \times 10^3$
	50	$8,11 \times 10^2$
	100	$1,31 \times 10^2$
N_3^-	0	$1,84 \times 10^4$
	50	$6,50 \times 10^3$
	100	$5,38 \times 10^2$
$\text{SO}_3^- (60\% \text{MeOH} : \text{H}_2\text{O})$	0	$6,33 \times 10^1$
PhNH_2	100	"grande"
tiouréia	100	"grande"

De acordo com Miller (2) a reatividade relativa dos nucleófilos depende frequentemente da natureza do substrato. De fato, a ordem de reatividade relativa considerando-se o íon tiofenóxido como padrão nas reações com cátion complexo a 0°C é a seguinte: $\text{OMe}^- > \text{PhS}^- > \text{SO}_3^- > \text{N}_3^- > \text{anilina, tiouréia}$; no entanto, a ordem verificada para o 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno é $\text{PhS}^- > \text{SO}_3^- > \text{OMe}^- > \text{N}_3^- > \text{anilina, tiouréia}$, de acordo com as razões apresentadas na tabela 40.

Tabela 40 :- Reatividade Relativa de alguns nucleófilos com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno e tetrafluorborato de clorobenzenociclopentadienil ferro II em metanol a 0°C.

nucleófilo	$2,4(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}$	$(\text{ClC}_6\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5)^+$
	$k_{\text{Nu}}^* / k_{\text{PhS}^-}$	$K_{\text{Nu}} / k_{\text{PhS}^-}$
OMe^-	$5,1 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^1$
PhS^-	1,0	1,0
$\text{SO}_3^{=}$	$1,95 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-1}$
N_3^-	$9,0 \times 10^{-6}$	$4,6 \times 10^{-6}$
PhNH_2	$2,1 \times 10^{-6}$	"pequena"

* Nu = nucleófilo

O método termoquímico desenvolvido por Miller (2) e aplicado especialmente ao estudo das reações de substituição nucleofílica em compostos aromáticos explica a diferença de reatividade relativa dos nucleófilos nessas reações. Assim, seus dados termoquímicos sugerem que a reatividade consideravelmente maior do tiofenóxido quando comparada ao metóxido, nas reações com carbono aromático, relaciona-se com diferenças favoráveis na energia de ionização e solvatação, embora a ligação formada seja mais fraca.

É evidente, pelos resultados apresentados neste trabalho, que quando o substrato é um areno complexo catiônico esta explicação não é suficiente para explicar a reatividade - muito maior do metóxido em relação ao tiofenóxido.

Pesquisadores como Richards (7), Rosenblum (8) e Nesmeyanov (4) discutiram a reatividade dos complexos organome

metálicos em função do papel desempenhado pelo átomo de metal central, através de um mecanismo no qual a primeira etapa é o ataque do nucleófilo ao metal, como apresentado na primeira parte da tese. De acordo com esse mecanismo a reatividade deve ser influenciada pela maior ou menor afinidade do nucleófilo pelo metal. A análise de nossos dados feita acima sugere que nas reações que tratamos o aumento da reatividade do íon metóxido em comparação com o íon tiofenóxido está condicionada à interação inicial do nucleófilo oxigenado com o átomo de ferro, favorecida pela grande afinidade desse metal por reagentes oxigenados. A pequena afinidade do ferro pelo enxofre impede essa interação, favorecendo o ataque diretamente ao carbono aromático. Nesse sentido, o tiofenóxido é um reagente nucleofílico "normal".

Essa suposição é reforçada pelos resultados obtidos com outros nucleófilos. A reatividade relativa do azoteto tanto com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno como com o cátion clorobenzenociclopentadienil ferro II é muito semelhante, ou seja, também com azoteto não é favorecida a interação inicial com o metal central. Por outro lado, a reatividade do azoteto com carbono aromático é atribuída por Miller a menor energia de ionização deste nucleófilo comparada com metóxido, contrabalanceada apenas parcialmente pela maior energia de ligação e menor energia de solvatação, ambas favorecendo ao íon azoteto. Então, a grande diferença de reatividade desses nucleófilos com o cátion complexo deve ser consequência da maior afinidade do metóxido pelo ferro.

É interessante que o sulfito ocupa uma posição intermediária entre os nucleófilos, embora o produto da reação envolva ataque do enxofre ao carbono aromático. É possível que com esse nucleófilo haja alguma interação inicial com o ferro, através de seus átomos de oxigênio. Após ricochetear, o nucleófilo ataca através de seu átomo de enxofre cuja afinidade pelo carbono é maior.

Como já foi mencionado, a coordenação a metal diminui a densidade eletrônica dos carbonos do anel, facilitan

do o ataque por nucleófilos. Disso resulta a estabilização de intermediários do tipo benzeneto representados na Figura 13

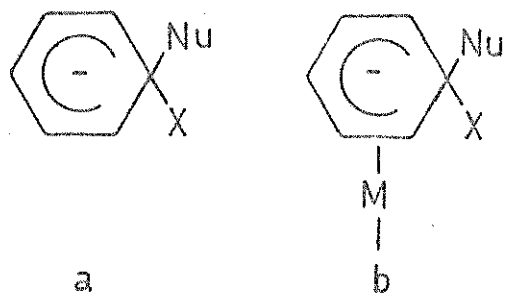


Figura 13 - Intermediários do tipo benzeneto estabilizados nas reações de substituição nucleofílicas (a) de aromáticos não coordenados .

(b) de aromáticos coordenados .

No entanto, o grau de participação dos elétrons σ e π na coordenação é um aspecto ainda não totalmente esclarecido.

É evidente que informações sobre a transmissão dos efeitos de substituintes nesses anéis coordenados devem contribuir para esclarecer esse aspecto da química dos complexos organometálicos.

Fletcher e McGlinchey (32) continuando estudos de Bodner e Todd (30) e Drago (29) sugerem a participação de elétrons

σ na coordenação de anéis aromáticos a cromo, através da correlação dos deslocamentos químicos de fluorarenos coordenados e não coordenados com parâmetros de campo e ressonância introduzidos por Swain e Lupton (44). A correlação observada mostra que há pouca mudança na transmissão de efeitos mesoméricos dos para-substituintes, em relação aos arenos livres. Ao contrário, os de campo praticamente não interferem no deslocamento químico nos complexos estudados. Desde que os efeitos mesoméricos são preferencialmente transmitidos por sistema eletrônico π , e os efeitos indutivos através do sistema σ , a diferença observada indica um certo grau de envolvimento dos elétrons σ na coordenação.

Em vista dessas informações e do interesse que o assunto desperta, iniciamos em caráter estritamente exploratório, um estudo da substituição nucleofílica do tetrafluoroborato de p-diclorobenzenociclopentadienil ferro II.

Os resultados determinados para a reatividade -

desse sistema com metóxido em metanol estão indicados na tabela 41.

Tabela 41 :- Comparação entre os parâmetros cinéticos da reação entre mono e dicloro-derivados de aromáticos complexados e não complexados com metóxido de sódio a 0°C. Valor de σ usado no cálculo de ρ é -- 0,265.

substrato	k_2 (l.mol ⁻¹ s ⁻¹)	k/k_0	E_a (kJ.mol ⁻¹)	logB	ΔE_a (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta \log B$	ρ
p-Cl ₂ C ₆ H ₄	4,90 x 10 ⁻¹⁹	3,55 x 10 ²	157,3 ₈	11,8	-9,6	0,7	9,6
ClC ₆ H ₅	1,38 x 10 ⁻²¹		166,9 ₉	11,1			
(p-Cl ₂ C ₆ H ₄ FeC ₅ H ₅) ⁺	1,65x10 ⁻¹	34,2	64,9	11,7	-16,6	-1,6	5,8
(ClC ₆ H ₅ FeC ₅ H ₅) ⁺	4,83 x 10 ⁻³		81,5	13,3			
(2NO ₂)(1,4Cl)C ₆ H ₃	5,58 x 10 ⁻⁸	1,88 x 10 ¹	94,5	10,8 ₅	-4,4	0,45	4,8
1Cl,2NO ₂ C ₆ H ₄	2,97 x 10 ⁻⁹		98,9	10,4			
(1,4Cl)(2,6NO ₂)C ₆ H ₂	4,23 x 10 ⁻⁴	8,49	72,3	10,4 ₅	-2,1	0,55	3,5
(1Cl)(2,6NO ₂)C ₆ H ₃	4,98 x 10 ⁻⁵		74,4	9,9			

* k = constante de velocidade do dicloro-derivado
 k_0 = constante de velocidade do monoclouro-derivado

Esses resultados são comparados aos obtidos para outros sistemas p-dicloro relacionados por outros pesquisadores e por isso estão incluídos nessa tabela. Os valores da constante de reação de Hammett, ρ , aí incluídos foram calculados a partir do valor de σ^- , constante do substituinte p-cloro = 0,265.

De acordo com esses valores, a reatividade do cátion p-diclorobenzenociclopentadienil ferro II com metóxido de sódio em metanol, a 0°C, é 34 vezes maior que a do cátion clorobenzenociclopentadienil ferro II, com o mesmo nucleófilo e solvente. Embora o fator de frequência favoreça o mono-cloro complexo, com um decréscimo de 1,6 no valor de $\log B$ com o cátion p-diclorobenzenociclopentadienil ferro II, a energia de ativação favorece este último. De fato, $\Delta E_a = 16,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$, favorecendo o último substrato.

Por outro lado, os valores relacionados na tabela 40 mostram que o aumento na reatividade do p-dicloro-derivado é observado em todos os pares coordenados considerados. De fato, na ausência de qualquer outro grupo ativante o segundo átomo de cloro, em posição para, provoca um aumento na reatividade da ordem de 355, ao qual corresponde um valor de ρ de 9,6. Um nitro-grupo ativante presente causa uma queda acentuada do valor de ρ , que vai para 4,8, enquanto a ativação cai para 18,8. Um segundo grupo-nitro leva os valores de ρ para 3,5 e de ativação para 8,5.

Extremamente interessante é que, para o sistema organometálico, os valores são 34,2 (k/k_0) e 5,8 (ρ), que correspondem à maior disponibilidade, na transmissão de efeitos eletrônicos, do sistema π , na série organometálica que no sistema mononitro e, obviamente, dinitro. No entanto, a ativação do deslocamento de cloreto pelo grupo FeCp^+ é sempre maior que o efeito de um nitro-grupo (excepcionalmente com o íon metóxido é um pouco maior que dois nitro-grupos).

Essa discordância indica que a ativação provoca

da pela unidade metálica envolve menos o sistema π que a ativação provocada pelos nitro-grupos, o que nos leva a sugerir que os elétrons σ são também envolvidos na doação eletrônica ao metal.

Para concluir podemos dizer que os resultados obtidos em nosso trabalho confirmam evidências, anteriormente descritas, no sentido de que a coordenação de anéis aromáticos a átomos de metal tem um efeito semelhante ao da introdução de substituintes elétron-atraentes no anel aromático. Por outro lado, embora a natureza do efeito seja a mesma, a sua grandeza localiza-se, em geral, entre a de um e de dois nitro-grupos, só em casos excepcionais é comparável ao efeito produzido por dois nitro-grupos. Nesses casos a grande afinidade do átomo nucleofílico ao metal é responsável pela maior reatividade, confirmando o mecanismo de substituição proposto.

Por outro lado, os nossos resultados fornecem indícios bastante seguros, baseados nos parâmetros cinéticos, da participação dos elétrons σ , além dos elétrons π , na ligação metal central-anel aromático.

V - RESUMO

Apesar do número enorme de estudos com complexos organometálicos do tipo sanduiche muitos aspectos da química de tais compostos não estão definitivamente esclarecidos. Entre esses aspectos podemos destacar tanto o mecanismo das reações desses complexos, como a participação dos orbitais na ligação metal central-ligante. Desde que medidas de reatividade contribuem para esclarecer esses pontos, decidimos estudar quantitativamente, neste trabalho, algumas reações de substituição de cloro por nucleófilos nos areno-complexos catiônicos — $(ClC_6H_5FeC_5H_5)^+BF_4^-$ e $(pCl_2C_6H_4FeC_5H_5)^+BF_4^-$.

Esses substratos foram sintetizados de acordo com métodos anteriormente descritos e suas estruturas verificadas pelos métodos usuais. Tiofenóxido de sódio, azoteto de sódio, sulfito de sódio, anilina, uréia e tiouréia foram os nucleófilos empregados com o mono-cloro complexo, sendo os resultados comparados com os obtidos para o metóxido de sódio. Este último foi empregado com o di-cloro complexo. Todas as reações com exceção daquela com sulfito de sódio, foram realizadas em metanol anidro. Devido a baixa solubilidade do sulfito nesse solvente, essa reação foi estudada em uma mistura de 60% metanol-água. Devido à fácil oxidação dos complexos as sínteses e as reações foram realizadas em atmosfera de nitrogênio.

As constantes de velocidade (k_2), em diversas temperaturas, para todas as reações, foram determinadas experimentalmente através da titulação potenciométrica do cloreto deslocado. A partir desses valores foram determinados os parâ-

metros cinéticos de cada reação. Esses resultados foram comparados com os resultados obtidos nas mesmas condições, com aromáticos não coordenados e com outros complexos relacionados.

SUMMARY

Despite the enormous number of studies of organo-metallic complexes of the sandwich type, many aspects of their chemistry remain to be clarified. These include the mechanisms of the reactions; and the participation of π -orbitals in the bonding between the ligand and the central atom.

Since reactivity measurements are a powerful tool in chemical investigations, we have studied quantitatively some substitution reactions of the cationic arene-complexes $(\text{ClC}_6\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5)^+ \text{BF}_4^-$ and $(p\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5)^+ \text{BF}_4^-$.

These substrates were synthesised by methods previously described in the literature, and their structures confirmed by the usual methods. Sodium thiophenoxide, sodium azide and sodium sulphite, aniline, urea and thiourea were used as nucleophiles with the mono-chloro complex, the results being compared with those obtained with sodium methoxide. The latter reagent was used with the di-chloro complex. With the exception of the sulphite reactions, all the measurements were made with anhydrous methanol as solvent. Due to the low solubility of sodium sulphite in this solvent, its reactions were carried out in a mixture of methanol-water (60:40 v/v). Because of the facile oxidation of the complexes, both syntheses and rate studies were carried out under a nitrogen atmosphere.

The rate constants (k_2) at various temperature and kinetic parameters, were obtained by following the chloride displaced, using potentiometric titrations, in aliquots withdrawn at appropriate intervals. These kinetic data were

compared with data for selected aromatic substrates, not bonded to metal atoms; as well as some other organo-metallic complexes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) F. A. Cotton e G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, ed., Interscience Publishers, N.York, (1972), 728.
- (2) J. Miller, Aromatic Nucleophilic Substitution, 1^o ed. American Elsevier Publishing Company, Inc. N. York , (1968), 94.
- (3) T. J. Kealy e P. L. Pauson, Nature, 168, (1951), 1039.
- (4) E. G. Peravolova e T. V. Nikitina, Organometallic Reactions, 4, Wiley-Interscience, N. York, (1972), 163.
- (5) D. W. Slocum e C. R. Ernest, Organometal. Chem. Rev. A, 6, (1970), 337.
- (6) R. A. Benkeser, Y. Nagai e J. Hooz, J. Amer. Chem. Soc. 86, (1964), 3742.
- (7) J. H. Richards, Abstracts of the 135th National Meeting of the American Chemical Society, (1959), 86, citada em (4).
- (8) M. Rosenblum, J. O. Santer e W. G. Howells, J. Amer. Chem. Soc. 85, (1963), 1450.
- (9) M. Rosenblum e J. O. Santer, J. Amer. Chem. Soc. 81, (1959), 5517
- (10) T.J. Curphey, J. O. Santer, M. Rosenblum e J. H. Richards, J. Amer. Chem. Soc. 82, (1960), 5249.

- (11) A. Mangravite e T. G. Traylor, Tetrahedron Letters, 45, (1967), 4461.
- (12) J. C. Ware e T. G. Traylor, Tetrahedron Letters, 18 , (1965), 1295.
- (13) I. W. Kand, P. L. Pauson e W. E. Watts, J. Chem. Soc. C, (1968), 2257.
- (14) id. ibid., (1969), 2261.
- (15) id. ibid., (1969), 116.
- (16) id. ibid., (1969), 2024.
- (17) B. Nicholls e M. C. Whiting, J. Chem. Soc., (1959), 551.
- (18) David A. Brown, J. Chem. Soc., (1963), 4389.
- (19) David A. Brown e J. R. Raju, J. Chem. Soc. A., (1968), 40.
- (20) A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau , L. S. Isalva e I. N. Bolesova, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 183, 4, (1968), 834 (Rus s.).
- (21) J. Miller e K. W. Wong, Austral. J. Chem., 18, (1965), 117.
- (22) J. Miller, J. Chem. Soc., (1952), 3550.
- (23) B. A. Bolto, M. Liveris, J. Miller, J. Chem. Soc., (1956), 750.

- (24) A. N. Nesmeyanov, *Advances in Organometallic Chemistry*, 10, (1972), 1, Academic Press. N. York.
- (25) F. A. Cotton e G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3^a ed., Interscience Publishers, N. York, (1972) ,
- (26) G. E. Coates, M. L. H. Green e K. Wade, *Organometallic Chemistry*, vol. 2, 3^a ed., Chapman and Hall Ltd., London (1972),
- (27) A. Wu, E. R. Bichl e P. C. Reeves, *J. Organometal. Chem.* 33, (1971), 53.
- (28) V. S. Khandkarova, S. P. Gubin e B. A. Kvasov, *J. Organometal. Chem.*, 23, (1970), 509.
- (29) Stanley E. Anderson, Jr. e Russell S. Drago, *Inorg. Chem.* 11, (1972), 1564.
- (30) George M. Bodner e Lee J. Todd, *Inorg. Chem.*, 13, (1974) 360.
- (31) Michael J. McGlinchey e Teong-Seng Tan, *Can. J. Chem.* 52, (1974), 2439.
- (32) John Fletcher e Michael J. McGlinchey, *Can. J. Chem.* 53, (1975), 1525.
- (33) A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau e I. N. Bolesova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 149, 3, (1963), 615 (Russ.)
- (34) A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau e I. N. Bolesova, *Tetrahedron Letters*, 25, (1963), 1725.

- (35) A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau e L. S. Shiloviseva, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 160, 6, (1965), 1327 (Russ.).
- (36) A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau e I. N. Bolesova, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 166, 3, (1966), 607 (Russ.).
- (37) R. A. Stukan, N. A. Vol'kenau, A. N. Nesmeyanov e V. I. Gol'danskii, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Klim., 8, (1966), 1472 (Russ.), conforme Chem. Abst. 66, (1967), 75547e.
- (38) K. I. Turta, R. A. Stukan, V. I. Gol'danskii, N. A. - Vol'kenau, E. I. Sirotkina, I. N. Bolesova, L. S. Isalva, A. N. Nesmeyanov, 76, (1972), 19852v.
- (39) A. N. Nesmeyanov, B. V. Lokshin, N. A. Vol'kenau, I. N. Bolesova e L. S. Isalva, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 184, - (1969), 358 (Russ.).
- (40) A. N. Nesmeyanov, L. I. Denisovich, S. P. Gubin, N. A. Vol'kenau, E. I. Sirotkina e I. N. Bolesova, J. Organometal. Chem., 20, (1969), 169.
- (41) A. N. Nesmeyanov, I. F. Leshchova, Yu. A. Ustynyuk, Ye. I. Sirotkina, I. N. Bolesova, L. S. Isalva e N. A. - Vol'kenau, J. Organometal. Chem. 22, (1970), 689.
- (42) William L. Jolly, Inorganic Syntheses, 11, (1968), 120, McGraw Hill Inc. N. York.
- (43) Henrique Eisi Toma, Tese de Doutorado, Universidade de S. Paulo, (1974).
- (44) K. V. Solodova e S. M. Shein, J. Org. Chem. Russ. (Eng), 6, (1970), 1475.

- (45) J. F. Bunnett e W. D. Merritt Jr., J. Amer. Chem. Soc., 79, (1957), 5967.
-
- (46) Haydeé Rodrigues Freire, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, (1976).
- (47) N. A. Adeniran, C. W. L. Bevan e J. Hirst, J. Chem. Soc., (1963), 5868.