



UNICAMP

INSTITUTO DE QUÍMICA

"SUBSTITUIÇÕES NUCLEOFÍLICAS NO CLOROBENZENO
COORDENADO A CICLOPENTADIENIL-FERRO(II)"

PAULO CÉZAR BODSTEIN GOMES

Orientador: Prof. Dr. *Eduardo Joaquim de Souza Vichi*

TESE DE MESTRADO

JULHO/1982

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL



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: PAULO CEZAR BODSTEIN GOMES
Nº de Identificação: 796049
Endereço para Correspondência: Instituto de Química UNICAMP
Curso: Mestrado em Química Inorgânica
Nome do Orientador: Prof. Dr. Eduardo Joaquim de Souza Vichi
Título da Dissertação ou Tese: "SUBSTITUIÇÕES NUCLEOFÍLICAS NO CLOROBENZENO COORDENADO A CICLOPENTADIENIL-FERRO(II)".

Data proposta para a Defesa: 23/07/82

(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.

13/07/82

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.

1/1

Data

assinatura do aluno

3) Solicito que a Universidade Estadual de Campinas me 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.

1/1

Data

assinatura do aluno

De acordo:

Eduardo Joaquim de Souza Vichi

À
meus pais Odir e Ivone,
a meus irmãos, e à mi-
nha dedicada e incenti
vadora esposa Elizabet.

AGRADEÇO :

À

Diretoria do Instituto de Química da UNICAMP pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho;

À

Fundação Universidade Federal de Mato-Grosso pela oportunidade concedida para a efetivação deste trabalho;

Ao

MEC/SESU/CAPES -Programa Institucional de Capacitação de Docentes - PICD pelo apoio financeiro;

Aos

Colegas e funcionários do Instituto de Química da UNICAMP, que direta ou indiretamente tenham colaborado com seu apoio, sugestão e incentivo;

Aos

Profs. Paulo J.S. Moran, Erzio F. Gomes, Gersin Fernandes, Miguel Lorena, Lourival Z. Paula, André C. da Costa, Mario J. Pereira, Alberto pelo espírito de colaboração e amizade;

À

Dirce e Helena pelo paciente trabalho datilográfico;

Em particular e de modo afetuosamente agradeço ao Prof. Dr. Joseph Miller por suas valiosas sugestões, assistência na preparação deste manuscrito e pelo estímulo à realização deste trabalho.

Em especial:

ao Prof. Dr. Eduardo Joaquim de Souza Vichi pela
orientação segura e amiga.

ÍNDICE

	página
1. OBJETIVOS DO TRABALHO.....	1
2. INTRODUÇÃO.....	5
2.1 SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA.....	5
2.1.1 Considerações Gerais.....	5
2.1.2 Mecanismo unimolecular (S_N1Ar).....	6
2.1.3 Mecanismo de eliminação-adição ou benzino (EAS_N2).....	8
2.1.4 Mecanismo adição-eliminação ou ativado (AES_N2).....	9
2.2 FORÇA CINÉTICA DO NUCLEÓFILO OU NUCLEOFILICIDA- DE.....	13
2.3 NUCLEÓFILOS NEUTROS E ANIÔNICOS.....	14
2.4 NUCLEÓFILOS LEVES E PESADOS.....	16
2.5 METALOCENOS.....	18
2.5.1 Mecanismos das reações de metalocenos com eletrófilos.....	18
2.5.2 Mecanismos das reações de metalocenos com nucleófilos.....	24
2.6 CARÁTER DA LIGAÇÃO LIGANTE-ÁTOMO CENTRAL EM COM- PLEXOS ORGANOMETÁLICOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO..	26
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	29
3.1 MATERIAL USADO E EQUIPAMENTOS.....	29
3.2 SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DE REAGENTES, SUBSTRATOS E SOLVENTES.....	32
3.2.1 Reagentes.....	32
3.2.2 Reagentes nucleofílicos.....	34
3.2.3 Substrato.....	36

3.2.4	Purificação de nitrogênio (N ₂).....	37
3.2.5	Solventes.....	37
3.3	PROCEDIMENTO GERAL PARA AS DETERMINAÇÕES CINÉTICAS.....	38
3.4	CÁLCULO DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE A PARTIR DO ÍON CLORETO PRODUZIDO.....	40
3.5	CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE ARRHENIUS.....	45
3.6	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS.....	47
3.6.1	Reação de tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II) com metóxido de sódio em metanol.....	47
3.6.2	Reação de tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II) com fenóxido de sódio em metanol.....	51
3.6.3	Reação de tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II) com metiltiolato de sódio em metanol.....	56
3.6.4	Reação de tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II) com guanidina em etanol na presença do íon guanidíneo.....	62
3.6.5	Reação de tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II) com piperidina em metanol na presença do íon piperidíneo.....	69
3.6.6	Reação de tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II) com morfolina em metanol na presença do íon morfolíneo.....	75

3.6.7	Reação de tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II) com hidróxido de sódio em dioxano-água 60:40 (v/v).....	82
3.6.8	Reação de tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II) com tiocianato de potássio em metanol.....	88
4.	DISCUSSÃO.....	90
5.	RESUMO.....	105
6.	ABSTRACT.....	107
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	109

I- OBJETIVOS DO TRABALHO

A química dos compostos η^6 -areno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II) é relativamente recente.

Além dos trabalhos originários da escola soviética, existem poucos estudos quantitativos nesta área, para a elaboração teórica, tanto do mecanismo das reações de troca de ligante, quanto do mecanismo da substituição de substituintes nos anéis aromáticos para obtenção de novos compostos.

Nesmeynov e colaboradores (1) sintetizaram em 1963, o cátion η^6 -areno- η^5 -ciclopentadienil-ferro (II) pela reação de ferroceno ou ferrocenos substituídos com anéis benzênicos na presença de cloreto de alumínio anidro e alumínio em pó, em atmosfera inerte (equação 1).



Onde os complexos são cátions de fórmula geral: $[Cp Fe Ar]^+$, nos quais $Cp = C_5H_5$; $Ar =$ benzeno e seus derivados (Figura 1); $(C_5H_5)_2Fe =$ ferroceno.

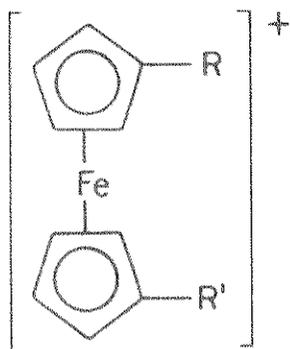


Figura 1 - Estrutura geral dos cátions complexos obtidos na reação de ligante entre ferroceno ou derivados e anéis benzênicos.

Esses mesmos pesquisadores, publicaram as primeiras avaliações quantitativas referentes a ativação dos substituintes ligados ao anel ciclopentadienil, nas reações de substituição entre ferrocenos substituídos e compostos benzênicos: grupos atraves de elétrons no anel ciclopentadienil dificultam a troca de ligantes enquanto grupos doadores de elétrons facilitam-na (2,3).

Posteriormente foram obtidos cátions complexos $(Ar^1FeAr^2)^{++}$ em que ambos os anéis ciclopentadienila foram substituídos(4). A análise do espectro Mössbauer desses arenos-complexos de ferro indicou que o efeito dos substituintes no anel benzênico é muito maior que o efeito produzido pelos mesmos substituintes no anel ciclopentadienil dos ferrocenos(5). Esses cátions, isoeletrônicos com o ferroceno, são mais estáveis a oxidação (6) e resistem ao ataque de ácidos. Exibem pouca tendência a substituições eletrofílicas em ambos os anéis mas reagem prontamente com nucleófilos.

Pesquisas cinéticas (7) demonstraram que o cloro em tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro (II) (R= Cl, R'= H na Figura 1) é tão susceptível a substituição quanto no 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno enquanto que em (R=H, R'=Cl, na Figura 1) é cerca de três vezes menos reativo quando o reagente é metóxido, em metanol. Outros estudos mostraram que no complexo tricarbonilclorobenzeno-cromo(II) (Figura 2) o cloro é tão reativo como no p-cloronitrobenzeno(8).

Deve-se observar entretanto que os cátions da figura 1 diferem do complexo tricarbonilclorobenzeno cromo(II) (Figura 2) pela presença da carga formal positiva, que deve ter alguma influência específica no ataque de um nucleófilo aniônico.

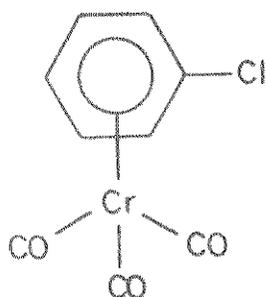


Figura 2 - Estrutura do tricarbonilclorobenzeno Cromo.

O presente trabalho tem como finalidade, obtenção e discussão de novos dados quantitativos para reações de substituição nucleofílica de compostos do tipo (Figura 1) utilizando diversos nucleófilos. Assim, além de comparar os efeitos de substituintes neste anel (Ar) coordenado em comparação com a transmissão de efeitos de substituintes nos anéis homoarômáticos (benzenóides) em diversos níveis de reação, ainda tentaremos ampliar os conhecimentos sobre a 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.

Outro objetivo seria o de contribuir para a determinação do mecanismo das reações de substituição nucleofílica nos ligantes, em complexos organometálicos de metais de transição. Para isto, fizemos um estudo da reação de tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II) com oito nucleófilos a saber: metóxido, metiltiolato, hidróxido, fenóxido, tiocianato, guanidina, piperidina, morfolina. Entre os nucleófilos estudados temos nucleófilos leves e nucleófilos pesados e também, nucleófilos neutros e nucleófilos aniônicos.

Ainda em nossa discussão referimos aos resultados exploratórios já obtidos pelo nosso grupo.

Julgamos que o assunto tem importância suficiente para justificar este estudo apesar das dificuldades e complicações já esperadas e o tempo limitado para esta fase do trabalho.

2. INTRODUÇÃO

2.1 SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA (S_NAr)

2.1.1 Considerações Gerais:

As reações de substituição de compostos aromáticos mais comuns como benzeno ou clorobenzeno são eletrofílicas, uma vez que estes compostos possuem uma nuvem de elétrons - π que permite a reação do anel, como nucleófilo, com reagentes eletrofílicos. A aproximação de um reagente nucleofílico é dificultada devido a repulsão a estes elétrons. Entretanto, reações de substituição nucleofílicas em compostos aromáticos, podem ocorrer em certas condições, como por exemplo:

a) na presença de um heteroátomo no anel (em heterociclos π - deficientes)

b) pela presença de grupos retiradores de elétrons,
ou

c) pela existência de um grupo ou átomo que se desliga do substrato, sob a ação do nucleófilo, levando consigo o par de elétrons da sua ligação ao centro de reação (grupo nucleofúgico ou grupo nucleofugitivo)*.

A figura 3 mostra a reação geral (S_NAr):



Figura 3 - Representação generalizada de reações aromáticas S_NAr

* Na literatura da língua inglesa usa-se a palavra "nucleofugic group".

Onde N é um reagente nucleofílico e S-LG^N é um subtrato contendo um grupo nucleofílico (LG^N), que se desloca com seu par eletrônico da ligação com o anel, e um átomo eletrofílico S.

Essa representação exclui considerações de reversibilidade, ajustamento relativo de formação de ligação e ruptura, cargas e alguns rearranjos que podem ocorrer (9).

Os mecanismos mais importantes segundo os quais se dão as reações de substituições nucleofílicas aromáticas (S_NAr) estão classificados em : mecanismo unimolecular (S_N1), mecanismo eliminação - adição ou benzino (EAS_N2), e mecanismo adição - eliminação ou ativado (AES_N2).

2.1.2 Mecanismo unimolecular (S_N1Ar)

O melhor exemplo conhecido de substituição aromática nucleofílica pelo mecanismo unimolecular S_N1, é o que envolve heterólise do cátion aril diazônio (Ar-N₂⁺) em solventes protônicos, na ausência de catalizador (10). Um mecanismo para esta reação foi proposto por Waters (11) (Figura 4).



Figura 4 - Reação tipo S_N1 dos cátions aril diazônios

A existência do cátion aril como intermediário da reação é questionável, devido a impossibilidade de estabilização da carga do cátion nas formas convencionais de ressonância, visto que o orbital deficiente em elétrons é perpendicular aos orbitais π moleculares (12).

Recentemente, Swain e colaboradores sugeriram um certo grau de estabilidade do cátion Ar^+ por hiperconjugação com os hidrogênios "orto" (13) (determinada por efeitos isotópicos secundários).

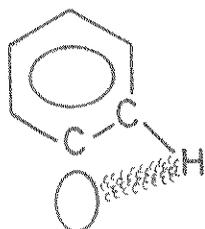


Figura 5 - Hiperconjugação com C-H orto no cátion aril

Por outro lado, Taft (14) indicou que estes intermediários podem ganhar uma certa estabilidade como um cátion aril (biradical) tripleto (Figura 6).

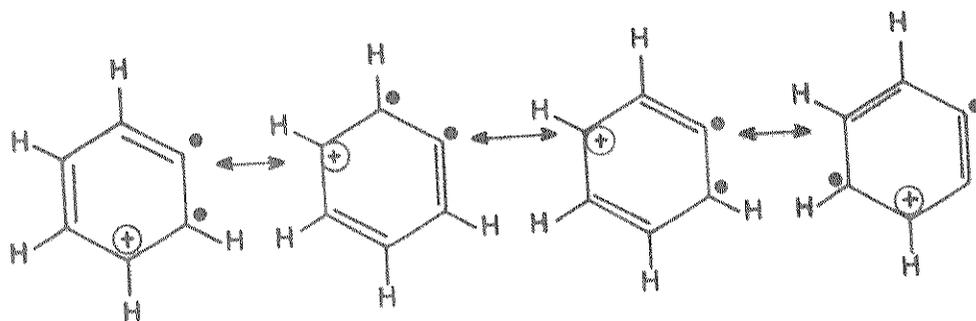


Figura 6 - Formas canônicas de cátions aril na forma biradicalar.

2.1.3 Mecanismo de eliminação - adição ou benzino (EAS_N²)

O mecanismo eliminação - adição no qual a etapa de - terminante é a formação de uma molécula intermediária conhecida como benzino, foi proposto por Roberts e seus colaboradores (15) (Figura 7).

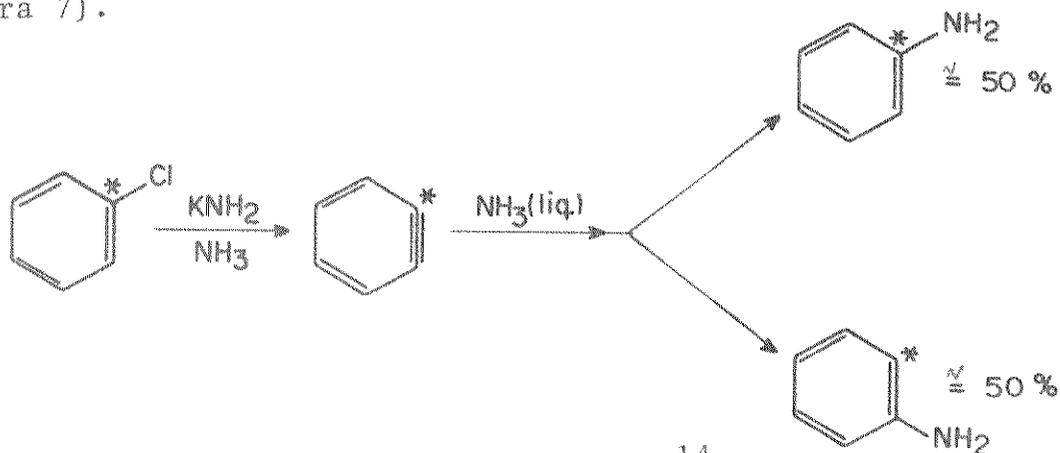


Figura 7 - Reação S_NAr via benzino (* = ¹⁴C)

Essas reações são caracteristicamente detectáveis pela presença de um átomo de hidrogênio ligado na posição "orto" ao grupo nucleofugitivo (LG^N). O hidrogênio orto ao (LG^N) possui acidez suficientemente para levar a uma eliminação - β (veja Figura 8).

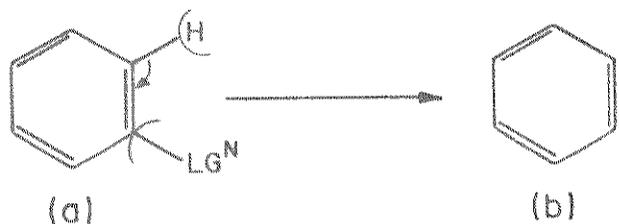


Figura 8 - Formação do intermediário benzino (b).

Esse mecanismo é favorecido somente quando se empregam reagentes fortemente básicos e com substratos que apresentem baixa reatividade pelo mecanismo comum adição - eliminação.

2.1.4 Mecanismo adição - eliminação ou ativado (AES_N2).

A substituição, S_N2 , pode ser descrita por dois mecanismos diferentes.

Em um, a reação se processa pela substituição sincronizada (mecanismo de uma etapa S_N2 comum) e em outro ela ocorre via formação de um complexo intermediário (mecanismo de duas etapas- AES_N2).

Apesar de alguns autores apoiarem o mecanismo sincronizado, este tem sofrido uma oposição sistemática de outros, devido a dificuldade de se visualizar um estado de transição razoável (16). A razão mais importante é que para manter a aromaticidade do anel, tanto o nucleófilo como o grupo fugitivo, teriam que usar o mesmo lóbulo do orbital sp^2 para suas ligações com o centro de reação (veja Figura 9).

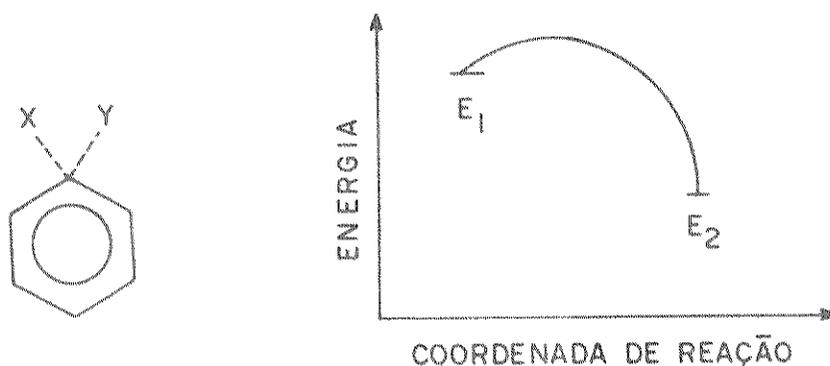


Figura 9 - Mecanismo Síncrono.

O mecanismo mais facilmente aceito para reações de adição - eliminação é o mecanismo de duas etapas (via formação de um intermediário), principalmente diante das evidências mostradas nos trabalhos publicados por Miller(17) e ainda os de Bunnett(18) e colaboradores a respeito da estabilidade desses complexos.

A figura 10 é um esquema proposto por Miller (19) para mostrar como a reação se processa:

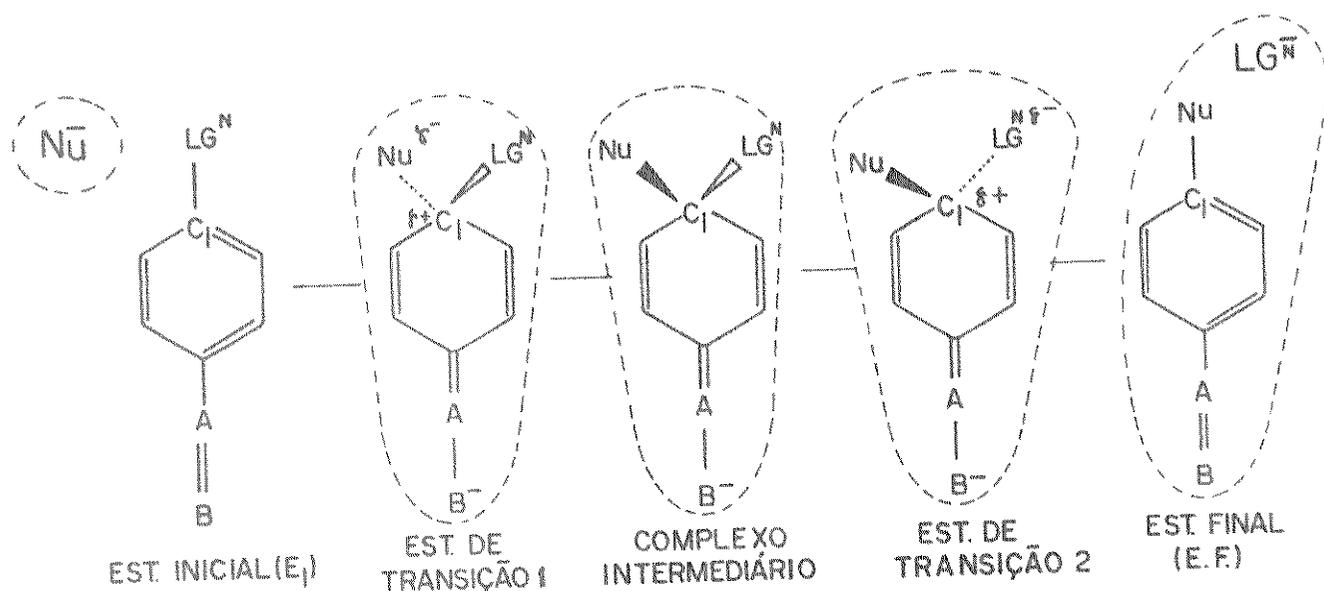


Figura 10 - Representação das etapas mais importantes de uma reação AES_N^2 - via complexo intermediário.

- (▶, ▷, -) - acima, abaixo e no plano do papel
- (.....) - ligações parciais
- (-----) - camada de solvatação

Os processos mais importantes que ocorrem durante a seqüência das etapas da reação são (20):

- a) Num primeiro passo, o nucleófilo aproxima-se lateralmente do anel, formando uma ligação iônica fraca com C_1 . Esta aproxima-

mação inicial é facilitada pela perturbação que o grupo substituinte (de efeito -R) provoca na nuvem eletrônica. A solvatação do nucleófilo e a energia de ionização são fatores que se opõem a esta etapa. Os efeitos estéricos afetam fracamente o anel pois a aproximação do nucleófilo é feita lateralmente.

- b) Nesta etapa, a configuração C_1 varia de uma hibridização trigonal planar sp^2 para tetraédrica sp^3 , e a carga negativa do sistema é distribuída pelo anel e substituintes. A variação da ligação $C_1 - Nu$, de iônica para covalente, é ajudada pela polarizabilidade do nucleófilo. A perda de energia pela des-solvatação do nucleófilo é minimizada com a solvatação do íon ciclohexadieneto ou complexo σ . O comprimento da ligação $C_1 - LG^N$ varia de $Ar - LG^N$ a $Alif - LG^N$. Essa variação é dificultada pela conjugação de LG^N com o sistema aromático.
- c) O complexo σ formado já tem bastante estabilidade e as ligações $C_1 - LG^N$ e $C_1 - Nu$ são de tipos idênticos e forma um plano, no qual forma um ângulo reto com o plano do anel. Este complexo intermediário é um ponto no perfil de energia livre da reação (Figura 11), podendo ser metaestável e, em casos propícios estável. Esta estabilidade é consideravelmente aumentada por grupos retiradores de elétrons, especialmente os que são conjugados (efeito -R); ou ainda, pela presença de um heteroátomo no anel, que pode receber uma fração da carga do íon benzeneto.
- d) Esta etapa é, praticamente, o inverso das outras. Aqui, o C_1 varia novamente de hibridização, passando agora da hibridização sp^3 para sua hibridização original sp^2 . Ocorre o encurta

mento da ligação $C_1 - Nu$ variando de $C_{Alif} - Nu$ para $C_{Ar} - Nu$ e a ligação $C_1 - LG^N$ é quebrada, passando inicialmente por uma transformação de $C_{Alif} - LG^N$ covalente a iônica. A mobilidade intrínseca do grupo nucleofúgico pode ser relacionado à sua afinidade eletrônica. O ponto de máxima energia livre, corresponde a posição do estado de transição determinante de velocidade.

Dependendo da posição dos Estados de Transição, ao longo do curso da reação (referente à coordenada da reação), os vários fatores mencionados acima assumem importância na determinação da velocidade de reação.

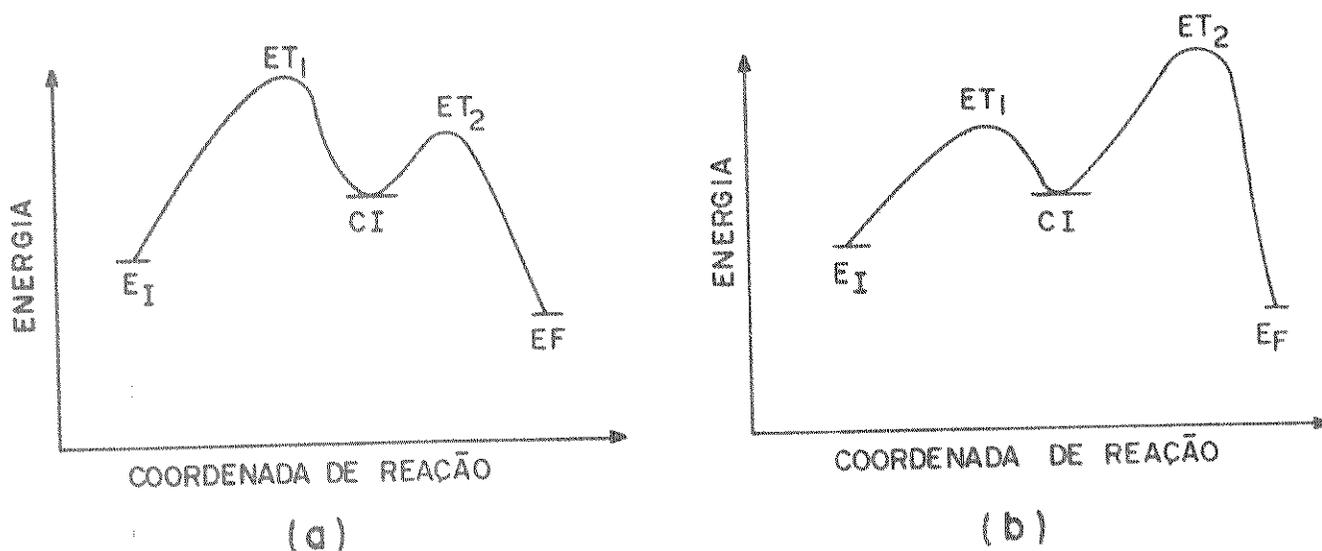


Figura 12 - Perfis energéticos de reação AES_N^2 - via complexo intermediário.

- a) O ET_1 - controla a velocidade da reação
- b) O ET_2 - controla a velocidade da reação

Duas condições facilitam o mecanismo adição - eliminação (21).

- 1) A existência de um grupo facilmente deslocável com seu par de elétrons no ponto ativado.
- 2) A presença de substituintes e/ou de heteroátomos retiradores de elétrons no anel aromático.

2.2 FORÇA CINÉTICA DO NUCLEÓFILO OU NUCLEOFILICIDADE

Um nucleófilo por definição é aquele átomo ou grupo de átomos que possui, ou pode desenvolver, um par de elétrons para formar uma ligação entre ele (doador) e um centro eletrofílico (acceptor), no substrato. Em geral é um anion ou uma molécula neutra. Como exemplo de nucleófilos que apresentam um par de elétrons, temos: OMe^- , $\text{Me}_3\ddot{\text{N}}$. Reagentes de Grignard, R-MgX , são nucleófilos que podem desenvolver um par de elétrons pela ruptura heterolítica da ligação R-Mg .

A força cinética do nucleófilo aliás nucleofilicidade é uma medida comparativa da facilidade com que um nucleófilo reage com um centro eletrofílico e, em substituições, desloca um grupo nucleofúgico (LG^{N}) (veja Figura 3).

A reatividade relativa do nucleófilo em substituições nucleofílicas aromáticas depende, freqüentemente da natureza do substrato e do grupo fugitivo (LG^{N}). Essa reatividade relativa do nucleófilo é medida pela velocidade da reação (Figura 3), tomando como padrão uma velocidade relativa já conhecida com respeito a um determinado nucleófilo padrão, por exemplo, metóxido. O substrato S-LG^{N} , determina não somente a magnitude da velocidade mas também a ordem para uma série de nucleófilos.

Miller e colaboradores (22) discutiram a marcante variação na reatividade dos íons azoteto, metóxido, tiometóxido e tiofenóxido nas suas reações com flúor - e iodonitrobenzenos. Mostraram por exemplo, que com p-fluornitrobenzeno em metanol a 0°C, a ordem de reatividade é $N_3^- < MeO^- < PhS^- < MeS^-$, com razões correspondentes, 0,000248 : 1,56 : 20,6; enquanto que com 1-iodo-2,4 dinitrobenzeno a ordem é diferente a saber: $N_3^- < MeO^- < MeS^- < PhS^-$, com razões correspondentes: 0,0565 : 1,32 : 16800. Nota-se que a velocidade PhS^-/MeO^- cresceu da primeira para a segunda reação de 1,56 para 16800. Neste exemplo o solvente utilizado foi o mesmo. Entretanto, uma mudança de solvente poderá influir na reatividade relativa do nucleófilo, visto que a solvatação vai ser alterada e também a entropia associada a solvatação (2.3).

Para uma melhor abordagem de força nucleofílica faremos separadamente de nucleófilos neutros e aniônicos, leves e pesados.

2.3. NUCLEÓFILOS NEUTROS E ANIÔNICOS

Miller (24), para comparar as diferenças de reatividade entre nucleófilos neutros e aniônicos leva em conta os seguintes fatores energéticos: energia de solvatação, energia de ionização e energia de ligação.

Na reação entre um nucleófilo neutro e um substrato neutro $Ar - LG^N$, forma-se um complexo intermediário (complexo σ) $\ddagger Nu - \bar{Ar} - LG^N$ (Figura 13)



E.I

C.I

(complexo σ)

Figura 13 - E.I e C.I. para reação $\text{S}_{\text{N}} \text{Ar}$ com substrato neutro e nucleófilo neutro.

Este complexo σ , devido a sua forma, apresenta maior energia de solvatação que o estado inicial. Esta diferença favorece bastante a reação dos reagentes neutros em relação aos nucleófilos aniônicos (Figura 14). Como consequência, há uma diminuição da entropia, e é por isso que os valores ΔS^{\ddagger} para as reações do nucleófilo neutro são mais negativos do que os obtidos nas reações dos nucleófilos aniônicos (25).



E.I.

C.I

(complexo σ)

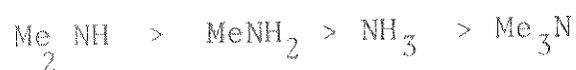
Figura 14 - E.I. e C.I. para reações de $\text{S}_{\text{N}} \text{Ar}$ com substrato neutro e nucleófilos aniônicos.

Em termos de energia de ionização esta favorecerá os nucleófilos aniônicos, porque estes possuem uma energia de ionização bem pequena comparada a dos neutros. Já a energia de ligação não tem uma influência muito significativa na comparação das reatividades dos nucleófilos aniônicos com nucleófilos neutros, ainda que muito importante em termos absolutos.

A polarizabilidade é um outro termo a ser considera-

do, contudo, não deve ser tratado como um fator adicional e sim como um dado que permite um melhor balanceamento dos fatores favoráveis e desfavoráveis, durante a reação. Por exemplo: um nucleófilo aniônico de alta polarizabilidade pode conseguir um substancial grau de formação de ligação com menos perda proporcional da solvatação do que um nucleófilo aniônico de baixa polarizabilidade; ou, para a mesma perda de energia de solvatação o nucleófilo mais polarizável pode conseguir formar uma parte da ligação com maior ordem de ligação.

Os nucleófilos neutros mais importantes são as aminas cuja reatividade relativa depende sobretudo da energia de ionização mas também da força de ligação, da solvatação e efeitos estéricos contrários. A ordem de nucleofilicidade em solução protônica frente ao carbono aromático foi determinado como sendo:



Deve-se, entretanto, considerar que em relação à basicidade, para ácidos de Bronsted e Lowry a ordem é:



2.4 - NUCLEÓFILOS LEVES E PESADOS

Os nucleófilos, também, podem ser classificados como leves e pesados segundo a posição do átomo central na tabela periódica (25).

Recebe a denominação de nucleófilo leve aquele cujo

átomo central pertence a primeira linha da tabela periódica, exemplo: O, N, C, F, ; e nucleófilo pesado é aquele cujo átomo central está localizado em qualquer das demais linhas da tabela periódica, exemplo; S, Se. Comparando-se os nucleófilos pesados com nucleófilos leves, devemos levar em conta os mesmos fatores considerados para nucleófilos neutros e aniônicos, energia de ligação, energia de ionização, solvatação e dessolvatação e polarizabilidade.

A energia de ionização e a polarizabilidade favorecem os nucleófilos pesados, a energia de ligação formada favorece os leves. Nos nucleófilos aniônicos a dessolvatação favorece os nucleófilos pesados, enquanto que nos nucleófilos neutros a formação do centro catiônico pelo nucleófilo, que é então solvatado, favorece os nucleófilos leves.

Nas reações S_N2 , o grau de formação da ligação nucleófilo - substrato no estado de transição, determinante da velocidade, é menor para as reações S_N2 dos compostos alifáticos do que S_N2 aromáticos. Como consequência os nucleófilos pesados são relativamente mais eficientes nas reações de substituição nucleofílica (S_N2) ao carbono saturado e os nucleófilos leves, em geral, apresentam melhor desempenho com compostos aromáticos. Entretanto mesmo para reações com substratos aromáticos, existem, também, bons nucleófilos pesados.

Podemos, por exemplo citar o íon iodeto como nucleófilo altamente polarizável. Isto porque os elétrons se encontram menos firmemente presos ao núcleo, de modo que podem mover-se mais facilmente em resposta a algum estímulo. A ligação C-I é relativamente fraca, porque no estado de transição o nucleófilo encontra-se a uma distância relativamente grande do carbono. O íon

azoteto (N_3^-), por outro lado, tem polarizabilidade consideravelmente menor, e a ligação C- N_3 tem força moderada. Na realidade, o íon iodeto é um bom nucleófilo ao $C_{Alif.}$ saturado, onde os elétrons do I^- são deslocados de modo a formarem ligação eficiente, mesmo a grande distância, mas não nas reações aromáticas. O íon azoteto no entanto, é um nucleófilo fraco nas reações S_N ao carbono alifático saturado, mas um nucleófilo moderadamente forte nas reações S_NAr .

2.5- METALOCENOS

2.5.1. Mecanismos das reações de metalocenos com eletrófilos

O protótipo dos compostos metalocenos é bis (π -ciclopentadienil)-ferro(II), vulgarmente chamado de "ferroceno", de fórmula $(\pi-C_5H_5)_2Fe$ (Figura 15), descoberto em 1951, por Kealy e Pauson(26), cuja estrutura em "sanduíche" foi elucidada posteriormente através do Raio-X(27). O átomo metálico fica situado entre dois grupos ciclopentadienilas, simétricos e planos, orientados em sentido oposto. A barreira que impede a rotação dos anéis ao redor do eixo metal-anel é muito pequena (28). É um composto neutro, cristalino, de cor alaranjado, diamagnético, polar e solúvel em solventes orgânicos.

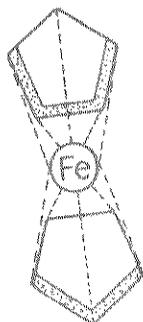


Figura 15- Estrutura do ferroceno.

No ferroceno o anel ciclopentadienil reage com eletrófilos, semelhantemente a muitas moléculas orgânicas aromáticas, sem destruir as ligações com o metal (29). Por outro lado, devido a facilidade de oxidação do ferroceno para o cátion azul ferricínio $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$ na presença de ácidos, reações tipicamente aromáticas tais como nitração não podem ser observadas (30).

Rosenblum e colaboradores (31), observaram que a introdução de substituintes nos ligantes ciclopentadienil de ferroceno modifica a sua reatividade. Quando o ferroceno contém grupos fortemente "elêtron-doadores", ele mostra grande reatividade para com a troca de hidrogênio nas reações de substituição e letrofílicas, e diminui muito com substituintes "eletron-atraentes". Outros pesquisadores (32) estudaram a distribuição dos produtos de acetilação de uma série de ferrocenos mono-substituídos

(Tabela 1), indicando que no grupo alquil a posição 3 é a mais ativada em relação a posição 1'. Estes dados sugerem uma forte operação de efeitos estéricos.

Uma discrepância, entretanto, observa-se com os grupos alcóxido e tioalcóxido, pois estes exibem grande reatividade na posição 2 (33). Esta aparente inversão de sítios de reatividades tem sido explicado de duas maneiras), uma através de uma contribuição de ressonância, conforme mostra a figura 16.

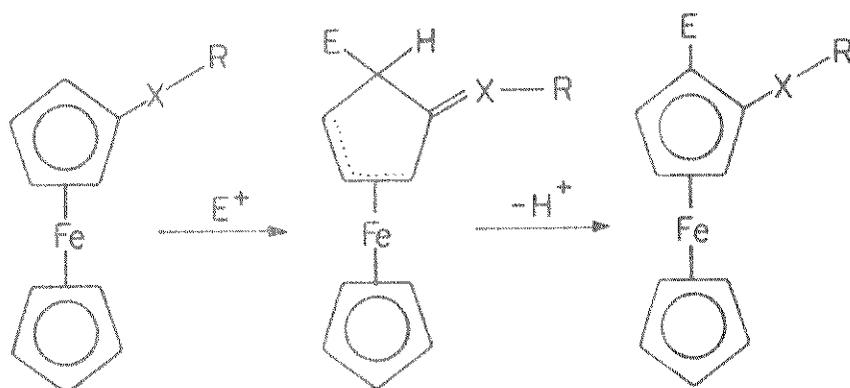


Figura 16- Mecanismo proposto para as reações de substituição dos metallocenos, sem intervenção direta do metal.

É a outra via um "efeito orto" que envolve três etapas. Inicialmente, numa adição rápida, o eletrófilo ataca o átomo-

mo de metal. Durante a segunda etapa, lenta, o eletrófilo trans fere-se ao anel formando um complexo endocíclico. Finalmente na terceira etapa o próton é rapidamente abstraído formando o ferroceno substituído.

Esse mecanismo foi desenvolvido por Rosenblum(34) e está representado na figura 17.

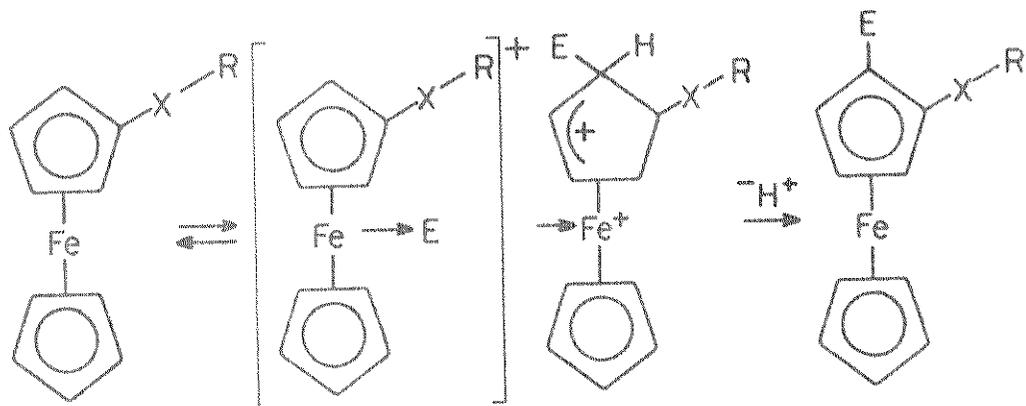


Figura 17- Mecanismo das reações de substituição eletrofílicas em metallocenos, considerando o átomo de metal participando efetivamente da substituição.

Uma evidência desse mecanismo é a detecção de uma espécie protonada derivada de ferroceno e rutenoceno, representada na figura 18 (35,36).

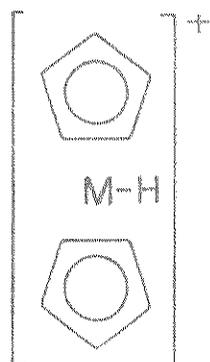


Figura 18- Espécie protonada.

M= Fe, Ru

Outra reação eletrofílica de substituição de hidrogênio cineticamente estudada que tem apoiado estas conclusões é a deuteração (29). Na Tabela 2 estão alistados os valores referentes a troca isotópica de hidrogênio dos derivados mono-substituídos do ferroceno com ácido deuterotrifluoracético.

Examinando a Tabela 2 verifica-se que o grupo metila aumenta a velocidade de troca isotópica do ferroceno 10,7 vezes, mas no benzeno aumenta 155 vezes. Enquanto a velocidade de deuteração do metoxiferroceno é 6,7 vezês maior que no ferroceno, a do anisol é 2×10^4 vezes maior que no benzeno. Esses dados mostram que embora haja uma evidência de transmissão de efeitos até a posição 1' (Tabela 2), os efeitos de substituintes no ferroceno é mais fraco que os verificados no benzeno.

Embora o mecanismo eletrônico de conjugação no ferro-

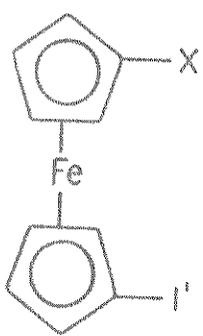
ceno seja desconhecido, os dados sugerem um efeito da retrodoação. Isto é, no ferroceno esses efeitos são menos pronunciados porque na ligação Fe-Cp o átomo de ferro tem dupla ação: pode tanto absorver densidade eletrônica no anel através de ligação como introduzir elétrons no anel via retro-doação. Isso minimiza os efeitos de grupos doadores.

Nesmeynov propôs um mecanismo semelhante ao da figura 17 para a deuteração do ferroceno e o denomina de "reação de ricochete". Acreditamos, contudo que o mecanismo proposto não pode ser generalizado para todas as reações de substituições eletrofílicas em metalocenos, devido ao fato de que a preferência do ataque inicial deve depender muito da natureza do eletrófilo utilizado e das características de "dureza" e "moleza" do metal. Estas características são importantes para determinar o sítio inicial do ataque.

Tabela 1- "Sítios" de velocidade relativas para a acetilação de ferrocenos mono-substituídos.

Substituintes X	1	Velocidade relativas de "Sítios"		
		Posição 3	Posição 2	Posição 1'
CH ₃	H	1	0,75	0,625
CH ₂ CH ₃	H	1	0,33	0,240
CH(CH ₃) ₂	H	1	0,25	0,420
C(CH ₃) ₃	H	1	0,08	0,300
C ₆ H ₅	H	1	1,64	2,130
p-CH ₃ O C ₅ H ₅	H	1	1,94	1,680
CH ₃ O	H	1	1,60	0,430
CH ₃ S	H	1	1,45	0,600

Tabela 2 - Velocidade relativa de troca isotópica de hidrogênio em ferrocenos mono-substituídos.

Substrato	X	Velocidade relativa ao ferroceno
	CH ₃	10,7
	CH ₂ CH ₃	10,7
	OCH ₃	6,7
	H	1,0
	C ₆ H ₅	0,6
	Cl	0,025
	CO ₂ CH ₃	0,001

2.5.2- Mecanismo das reações de metalocenos com nucleófilos

Dentre as poucas reações que mostram evidências de uma substituição nucleofílica as mais extensivamente estudadas foram as reações entre cátions ferricínios e íons cianetos, em solventes polares, seguindo o mecanismo proposto por Nésmeynov e colaboradores (4).

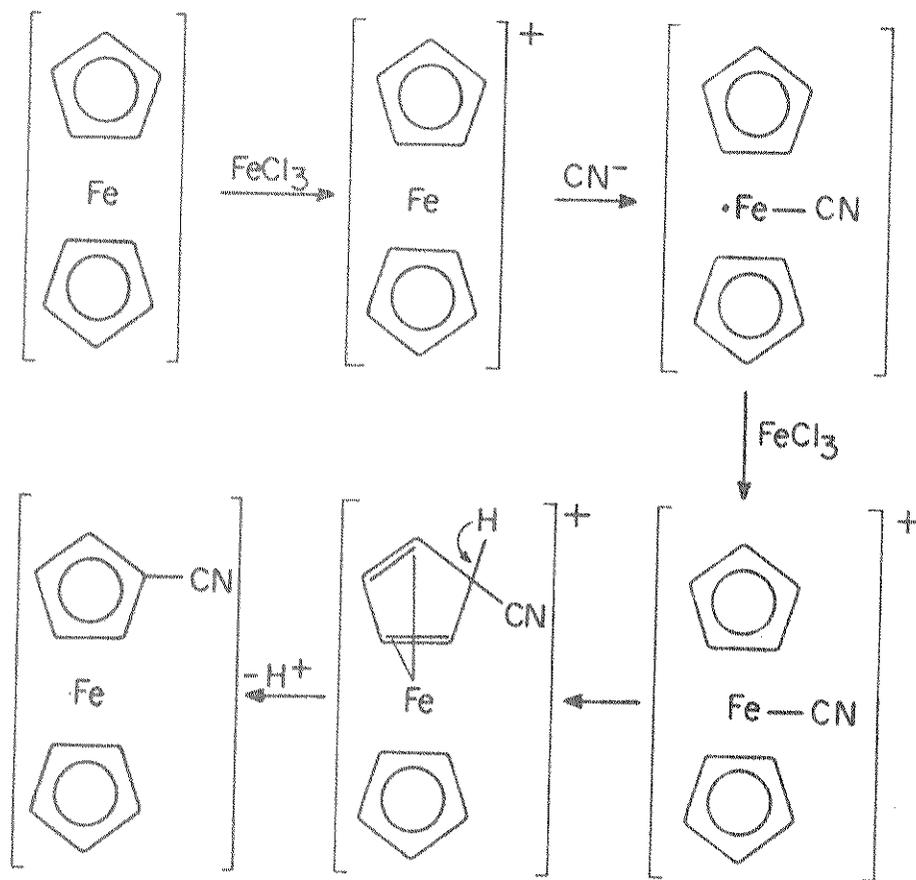


Figura 19- Etapas do mecanismo proposto para a reação do íon ferrocênio com o íon cianeto.

Segundo esse mecanismo o estado de transição envolve o ataque do íon cianeto ao átomo de ferro, ocorrendo em seguida a migração intramolecular do íon para o anel de cinco membros.

Esses pesquisadores notaram que quando esta reação é realizada com ferrocenos mono-substituídos, os substituintes exercem um efeito diretivo do mesmo modo que nas reações de substituição eletrofílicas, isto é, substituintes elétron-doadores favorecem a reação e predominam os isômeros homoanulares, enquanto que substituintes elétron-atraentes dificultam a reação e predominam os isômeros heteroanulares. Seguindo essas observações os pesquisadores afirmam que a cianação "não é uma substituição S_N2

de átomos de hidrogênio sobre o cátion ferricínio!" Entretanto, consideramos o mecanismo proposto discutível, devido a dificuldade de se visualizar conceitualmente os efeitos dos substituintes e a formação de H^+ .

Na nossa opinião, uma explicação possível seria considerar como etapa determinante da reação a saída do grupo abandonador. Pois, substituinte elétron-doador dificulta o ataque do nucleófilo, mas facilita a saída do grupo abandonador e vice-versa para um substituinte eletrôn-atraente. (mecanismo adição e eliminação, item 2.1.4). Além disso, esta idéia é reforçada por que neste caso o grupo abandonador é hidreto que raramente é encontrado em condições livres. Normalmente é transferido a outra espécie, em geral eletrófilo ou oxidante.

O ferricínio, todavia, não pertence à série de compostos no qual estamos diretamente interessados, pois naquele o número de oxidação do ferro é 3, enquanto nos derivados que estudamos é 2.

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

De acordo com Sidgwick (37), os compostos do tipo $(C_5H_5)_2 M$ seguem a regra do número atômico efetivo (N.A.E). Para o ferroceno, por exemplo, cada anel de cinco membros tem cinco elétrons - π . Isto é, cada carbono tem quatro elétrons de valência, usa dois para formar as duas ligações σ com os átomos de carbonos vizinhos, utiliza um para a ligação σ ao hidrogênio e

contribui com um para a ligação π . Portanto, somando-se os dez elétrons π dos dois anéis aos vinte e seis elétrons do átomo de ferro, temos a configuração estável do gás nobre kripton (26 + 10 = 36).

Seguindo, a aproximação LCAO - MO, para o ferroceno, temos cinco orbitais moleculares para cada anel ciclopentadienil, tomado como um pentágono regular. Desses cinco orbitais moleculares, um é fortemente ligante (a_1); um degenerado é fracamente ligante (e_1) e outro par degenerado é fortemente antiligante (e_2). Para uma simetria D_{5d} , que corresponde a forma não eclipsada haverá combinações simétricas (g) e antisimétricas (u). Logo, tomando-se juntos os dois anéis haverá dez orbitais π interagindo com os orbitais do metal (3d, 4s, 4p). Evidentemente, os dez elétrons de valência do ferro serão acomodados em nove orbitais ligantes e não ligantes.

Um tipo particularmente importante de interação ocorre entre os orbitais d, tipo e_1 (dxz , dyz) do metal e os orbitais tipo e_1 dos anéis, devido ao excelente recobrimento (overlap) entre eles.

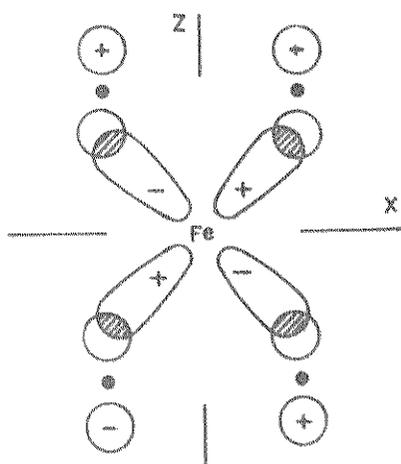


Figura 20 - Recobrimento dos orbitais d tipo e_1 e orbitais π tipo e_1 do anel.

Recentemente, Reves e colaboradores (38) observaram que não há uma redução significativa dos efeitos de ressonância em arenos coordenados com $\text{Cr}(\text{CO})_3$, e sugeriram um possível envolvimento dos orbitais σ dos anéis aromáticos na doação eletrônica ao metal. Khandkarova e colaboradores (39), baseados nos resultados do espectro de NMR de ^{19}F , sugeriram que a deficiência eletrônica de arenotricarbonilcromo era devido ao aumento da carga positiva efetiva sobre os orbitais σ do anel aromático, em consequência da coordenação. Drago e colaboradores (40), por sua vez fizeram um estudo teórico tanto da deslocalização 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 resultados de NMR de ^{19}F , em derivados meta e para de flúor-arenotricarbonilcromo, obtidos por Mc Glinchey e colaboradores são explicados através da diminuição eletrônica sobre os orbitais σ do anel, e sem redução simultânea da densidade eletrônica π (41).

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

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAL USADO E EQUIPAMENTOS

3.1.1 Termostatos

Para as medidas cinéticas entre 0°C a 50°C , o termostato utilizado foi um MASTERLINE 2095, intervalo de temperatura -20°C a 70°C , precisão $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$, com banho de água destilada.

Para temperaturas acima de 50°C e até 160°C , foi utilizado o termostato THERMOMIX 1460, da B. BROWN MELSUNGEN com intervalos de temperatura de 40 a 200°C , variação de temperatura $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, com banho de óleo (ROTELA OIL DA SHELL). O recipiente para o banho ficou protegido com material isolante.

3.1.2 Termômetros

Foram utilizados termômetros de precisão graduados, intervalos de:

- a) 50°C , termômetro de contacto marca B. MELSUNGEN, precisão $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$.
- b) 50 a 100°C , termômetro B. MELSUNGEN, precisão $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$.
- c) 0 a 200°C , termômetro JUMO que serviu de referência, precisão $0,05^{\circ}\text{C}$ (Calibrado), o qual utilizamos também para as medidas acima de 100°C .

3.1.3 Cronômetro

Foi utilizado um cronômetro da marca HEVER, precisão de 0,5 segundo. Para reações prolongadas utilizamos também um relógio de pulso de marca SEIKO de boa precisão.

3.1.4 Calculadora

Para calcular os parâmetros cinéticos foi utilizado o computador marca DIGITAL PDP-10 instalado no Centro de Computação da UNICAMP, através do terminal instalado no Instituto de Química da UNICAMP.

3.1.5 Ampolas de Vidro

As ampolas foram construídas no próprio Instituto de Química da UNICAMP, tinham diâmetro $\sim 14\text{mm}$ e comprimento $\sim 150\text{mm}$.

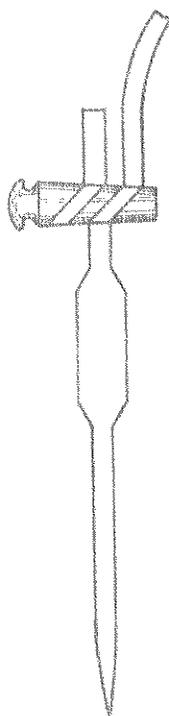
3.1.6 Titulador

As medidas, de íons cloretos deslocados durante a reação, foram feitas através de titulações potenciométricas com bureta automática E-436 D (Calibrada) acoplada ao potenciômetro E-436, e com eletrodos conjugados, da marca "METROHM HERISAU". A bureta tinha um volume total de 4 ml e uma divisão de 0,01 ml.

3.1.7 Pipetas

As pipetas utilizadas foram calibradas, com os solventes, usados, em uma sala termostatzada e com tempo de escoamento padrão.

Foi construída na vidraria do próprio Instituto de Química da UNICAMP, uma pipeta a volume constante, com três saídas, calibradas a diversas temperaturas e com cada solvente utilizado, foi utilizada para retirar as alíquotas da mistura da reação.



3.1.8 Ponto de Fusão

Foi utilizado uma placa aquecedora PF5 da METTLER junto com um microscópio marca CARL ZEISS.

3.1.9 Buretas

Foram usadas buretas "ASSISTENT" (Western Germany) de 5ml, 10ml e 50ml.

3.2 SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DE REAGENTES, SUBSTRATOS E SOLVENTES

3.2.1 REAGENTES

3.2.1.1 Ciclopentadieno

O ciclopentadieno dimeriza-se em tempo curto para diciticlopentadieno por uma reação DIELS - ALDER.



Por ser comercializado pelo seu dímero o ciclopentadieno foi obtido posteriormente pelo craqueamento do diciticlopentadieno, que se processou pela lenta destilação numa coluna de fracionamento, recolhendo-se em um frasco contendo cloreto de cálcio anidro apenas a fração destilada até 44°C, e usado a seguir (42).

3.2.1.2 Bis(π -ciclopentadienil)-ferro(II) (ferroceno)

Preparamos o ferroceno combinando uma solução de cloreto de ferro(II) anidro com ciclopentadieneto de potássio (Veja abaixo).



A água formada na reação foi removida pelo excesso de hidróxido de potássio presente. Normalmente a reação ocorre sob nitrogênio devido ao fato do ciclopentadieneto de potássio ser sensível ao ar. Contudo, nesta reação, usamos o dietileter que é muito volátil e ao deslocar o ar, encobre como uma manta a reação.

Procedimento:

Pesamos 13g de cloreto de ferro II anidro e o dissolvemos em 50ml de dimetilsulfóxido com uma leve agitação, formando-se assim uma solução de coloração marrom. Em seguida, pesamos 50g de hidróxido de potássio e o dissolvemos em 120ml de dietileter agitando-o durante 10 minutos e logo em seguida, adicionamos 11ml de ciclopentadieno. Esta solução foi adicionada (gota a gota) a solução de cloreto de ferro(II) em dimetilsulfóxido durante um período de 60 minutos. Lavamos a camada e térea com 17 ml de ácido clorídrico a 2M (para neutralizar a base) e duas vezes com 25ml de água. Evaporamos cuidadosamente o éter obtendo-se assim cristais castanho-alaranjado de ferroceno. Rendimento: 27% (Lit: 25%) (42).

3.2.2 REAGENTES NUCLEOFÍLICOS

3.2.2.1 Metóxido de Sódio

Sódio metálico foi lavado três vezes em metanol p.a seco, para eliminar o solvente (tolueno) de modo que o metal fiquem outras impurezas superficiais, e em seguida foi dissolvido em metanol seco. Esta solução foi armazenada em recipiente fechado e protegido com cal sodada para evitar a entrada de dióxido de carbono. A concentração exata da solução foi determinada através da titulação com biftalato de potássio padronizado.

3.2.2.2 Piperidina

Foi usado o produto p.a. da MERCK .

3.2.2.3 Morfolina

Foi utilizado o reagente p.a. do KOCH-LIGHT LABORATORIES LTD.

3.2.2.4 Cloridrato de guanidina

Foi utilizado o produto R.P. da CARLO ERBA.

3.2.2.5 Metiltiolato de sódio

As soluções de metiltiolato de sódio foram preparadas a partir de metiltiol e solução metanólica padrão de metóxido de sódio de modo a garantir um pequeno excesso (1%) de metiltiol; uma vez que o substrato e o metóxido poderiam reagir nas condições da reação.

3.2.2.6 Fenóxido de sódio

Esta solução foi obtida partindo-se de fenol e solução metanólica padrão de metóxido de sódio. Usamos excesso de fenol (10 vezes) na reação, devido ao equilíbrio entre fenóxido e o solvente produzindo pequenas quantidades de metóxido que é mais reativo. O excesso de fenol desloca o equilíbrio à esquerda.



3.2.2.7 Hidróxido de sódio

A solução de NaOH foi preparada com água destilada previamente fervida por duas horas, para a eliminação do dióxido de carbono. Logo após a solução foi padronizada com ácido clorídrico, utilizando um eletrodo de vidro combinado (METROHM AG 9100 HERISAU).

3.2.2.8 Tiocianato de potássio

Foi utilizado o produto p.a. da CARLO ERBA.

3.2.3 SUBSTRATO

Tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II)

Em um balão de três bocas (125 ml) com refrigerante em parafuso, agitador mecânico (no centro do balão) e com um tubo ligado na saída da torre de nitrogênio (purificado pelo método discutido no ítem 3.2.4). Foram misturados 5 g de ferroceno com 25 ml de clorobenzeno seco, em presença de 7,1 g de tricloreto de alumínio anidro e de 0,75 g de alumínio em pó. A mistura foi então aquecida sob agitação durante 6 horas, mantendo-se sempre a temperatura do banho de óleo (130°C) constante. A solução resultante foi resfriada a baixa temperatura (0 a 6°C), e a ela foi adicionada água gelada, cuidadosamente. A fase aquosa foi tratada com uma solução de hidróxido de amônia 25% até pH básico, de modo a precipitar todo o alumínio na forma de hidróxido, o qual foi separado por filtração. Após essa etapa foi adicionado tetrafluorborato de sódio, (0,091 moles) e a água eliminada à vácuo, a 50°C, em um evaporador rotativo. O composto foi extraído com dicloroetano e precipitado com éter etílico seco. O produto foi recristalizado de diclorometano e seco em linha de vácuo. O ponto de fusão foi de 216 a 220°C. (Lit. = 217 - 218°C) com rendimento de 17% (Lit. = 20%) (4).

3.2.4 PURIFICAÇÃO DE NITROGENIO (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 acôrdo com Fitzner, borbulhando-se nitrogênio através de uma solução de FITZER (veja 2.2.4.1).

3.2.4.1 SOLUÇÃO DE FITZER

Em 100ml de água diluimos 12g de hipossulfito de sódio. A seguir adicionamos 6g de hidróxido de sódio e resfriamos. Após o resfriamento em banho de gelo, juntamos 2g de ácido antraquinôna sulfônico e filtramos a solução.

3.2.5 SOLVENTES

3.2.5.1 Metanol

Metanol p.a. da CARLO ERBA foi refluxado com amálgama de Mg e iôdo para remover traços de água, seguido de destilação fracionada. A fração entre 63,5° e 64,8°C foi recolhida, refluxada com nitrato de prata durante 5 horas e novamente destilado.

3.2.5.2 Etanol

Etanol p.a., da MERCK, foi refluxado com óxido de cálcio anidro durante 6 horas, e em seguida foi destilado. A remoção do acetaldeído presente no produto comercial foi removido por refluxo durante 4 horas, com nitrato de prata e hidróxido de potássio. Logo após, o etanol foi recolocado em um balão contendo sódio. Quando todo o sódio presente reagiu, adicionamos ftalato de etila puro e a mistura foi refluxada por 2 horas. O etanol foi então destilado, desprezando-se os primeiros 25ml e coletado à temperatura de 78,4°C.

3.2.5.3 60% Dioxano : água

A solução estoque foi preparada com 600ml de dioxano da A.C.S da FISCHER e 400ml de água recém destilada.

O dioxano foi submetido a um tratamento recomendado por Vogel (43).

3.3 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS DETERMINAÇÕES CINÉTICAS

Muitos nucleófilos são também bases, como foi o caso com os reagentes utilizados neste trabalho, então foi possível parar estas reações em tempos apropriados com a simples adição de uma solução ácida para cada alíquota da mistura da reação. Pequenas variações foram introduzidas obedecendo as caracte-

terísticas do nucleófilo empregado e serão discutidas em cada caso específico.

Quando a reação foi feita a baixas temperaturas (até 50°C), estabilizamos no termostato, as soluções do substrato e nucleófilo em balões volumétricos separados, durante vinte minutos, à temperatura de reação e sob nitrogênio. Misturamos a seguir as duas soluções e completamos o volume com o mesmo solvente, previamente termostatizados. A partir desse momento, foi marcado o tempo inicial da reação. Depois retiramos as alíquotas em tempos pré-determinados e as recebemos em ácido nítrico $0,05\text{M}$ em excesso para parar a reação.

Para temperaturas mais altas, a mistura dos reagentes (substrato e nucleófilo) foi feita a temperatura ambiente e colocamos as alíquotas em ampolas de vidro que já estavam em banho de gelo. Esses foram selados e termostatizados durante vinte minutos à temperatura de reação, e a partir desse instante, foi marcado o tempo inicial da reação. Depois retiramos uma ampola de cada vez em tempos pré-determinados. Para parar a reação esfriamos a ampola em gelo, abrimos e jogamos a mistura em um becker que já continha ácido nítrico em excesso. Em seguida fizemos a titulação do íon cloreto com nitrato de prata padronizado.

Para reduzir o volume deste trabalho, mostramos em cada reação dados completos para somente uma das determinações cinéticas reportados na forma de tabelas. Numa outra tabela apresentamos os resultados para todas as determinações cinéticas, e apresentamos também o gráfico de Arrhenius correspondente. Os parâmetros de Arrhenius foram determinados pelo método dos míni

mos quadrados da variação dos valores do logaritmo de constante de velocidade contra o recíproco de temperatura, usando um programa de computação desenvolvido para o computador PDP-10.

3.4 CÁLCULO DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE A PARTIR DO ÍON CLORETO PRODUZIDO

Para os reagentes estudados por nós: fenóxido, metiltiolato, guanidina, piperidina, morfolina, metóxido, hidróxido e tiocianato, podemos representar a equação geral para o deslocamento nucleofílico do cloreto de duas maneiras:



onde: Nu^- e NuH = Nucleófilo atacante

Caso a.

Quando as concentrações iniciais dos reagentes são equimolares, ou seja, numa concentração de a moles l^{-1} , a determinação da constante de velocidade é feita pela medida do haleto deslocado durante a reação. E o cálculo é feito através da equação geral para reações de 2^a ordem. Então a lei de velocidade para essa reação num tempo t , após X moles l^{-1} dos reagentes te

rem reagidos será dado por:



Concentração a

T = 0 a b 0 0

Concentração a

T a-x b-x x x

Para Nu = CH_3O^- , CH_3S^- , SCN^- , PhO^-

A velocidade de reação é então:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x) \quad (4)$$

Onde k_2 é a constante de velocidade de 2^a ordem em $\text{l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ as concentrações são expressas em mol l^{-1} e o tempo em segundos (s).

Quando as concentrações iniciais dos reagentes são iguais ($a = b$), a velocidade da reação seria então:

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

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

Integrando:

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

$$\frac{1}{a-x} = k_2 t + C \quad (5)$$

Onde C é a constante de integração e pode ser avaliada quando $t = 0$ e $x = 0$.

Então:

$$C = \frac{1}{a}$$

Substituindo em (5) temos:

$$k_2 t = \frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a}$$

A quantidade x que reagiu num tempo t foi determinada por titulação do íon cloreto, como foi descrito anteriormente. Desde que a é constante, podemos traçar um gráfico de $(a-x)^{-1}$ x t e esse gráfico dará uma linha reta para uma reação de segunda ordem.

Caso b.

Os nucleófilos do tipo Nu-H (guanidina, piperidina, morfolina) são bases bastante fortes. Porém existe o equilíbrio ácido-base.



onde:

(R = Me ou Et)

Para evitar a concorrência do alcóxido com o nucleófilo neutro, o nucleófilo (base) é conduzido na presença de seu ácido conjugado $(\text{NuH}_2)^+$, assim deslocando o equilíbrio à esquerda.

Fizemos as reações do tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II) com dois equivalentes do nucleófilo (base) livre; e dois equivalentes de seu ácido conjugado.

A reação global será:



Concentração a

T = 0

a

2a

0

0

Concentração a

T a-x 2(a-x) X X

sendo a = [ClArFeCp]⁺ e 2a = 2 [NuH]

A velocidade da reação será expressa pela equação:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x) \cdot 2(a-x) \quad (6)$$

$$\frac{dx}{dt} = 2k_2(a-x)^2 \quad (7)$$

Fazendo $K = 2k_2$ (8)

Substituindo (8) em (7) temos:

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

Integrando temos:

$$K = \frac{X}{t \cdot a(a-x)} \quad \text{ou}$$

$$k_2 = 1/2 \frac{X}{a(a-x)t}$$

Então, conhecendo-se a concentração inicial de $[\text{ClArFeCp}]^+$ e, determinando a concentração de Cl^- em tempos variados no decorrer da reação, podemos determinar o valor de k_2 , fazendo-se o gráfico $\frac{(a-x)^{-1}}{2}$ em função do tempo (s).

3.5 CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE ARRHENIUS

Os parâmetros de Arrhenius para uma determinada reação, foram obtidas através dos valores dos logaritmos das constantes de velocidades e os recíprocos das respectivas temperaturas.

A equação de Arrhenius é dada pela expressão:

$$k_2 = B \cdot e^{-\Delta E^\ddagger / RT} \quad (9)$$

ΔE^\ddagger = energia de ativação ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

B = fator de frequência ($\ell \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)

T = temperatura absoluta (298,16K)

R = constante Universal dos Gases ($8,31432 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

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

A expressão (9) pode ser re-escrita da seguinte forma:

$$\ln k_2 = - \frac{\Delta E^\ddagger}{2,303 \text{ R.T.}} + \ln B$$

O coeficiente angular da reta, do gráfico $\ln k_2 \times 1/T$, foi determinado para dada reação, através de um programa para computação, elaborado pelo nosso grupo. Para cada reação fez-se o ajuste através de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados (44).

Conhecendo-se k_2 e ΔE^\ddagger , a energia livre de GIBBS (ΔG^\ddagger) pode ser calculada, pois:

$$k_2 = \frac{k T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / KT} \quad (10)$$

onde:

$$k = \text{constante de Boltzmann } (1,3804 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1})$$

$$h = \text{constante de Planck } (6,6252 \cdot 10^{-34} \text{JK}^{-1})$$

Então, a energia livre de GIBBS é:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (11)$$

onde:

$$\Delta H^\ddagger = \text{variação da entalpia}$$

$$\Delta S^\ddagger = \text{variação da entropia}$$

Substituindo a equação (11) em (10) temos que:

$$k_2 = \frac{(kT)}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

Segundo LAIDLER (45) a variação de entalpia (ΔH^\ddagger) pode ser expressa em função da energia experimental de ativação ΔE_a^\ddagger como:

$$k_2 = \frac{KT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta E^\ddagger}{RT}}$$

De acordo com o exposto, os valores de ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger , foram calculados segundo as seguintes expressões relacionadas:

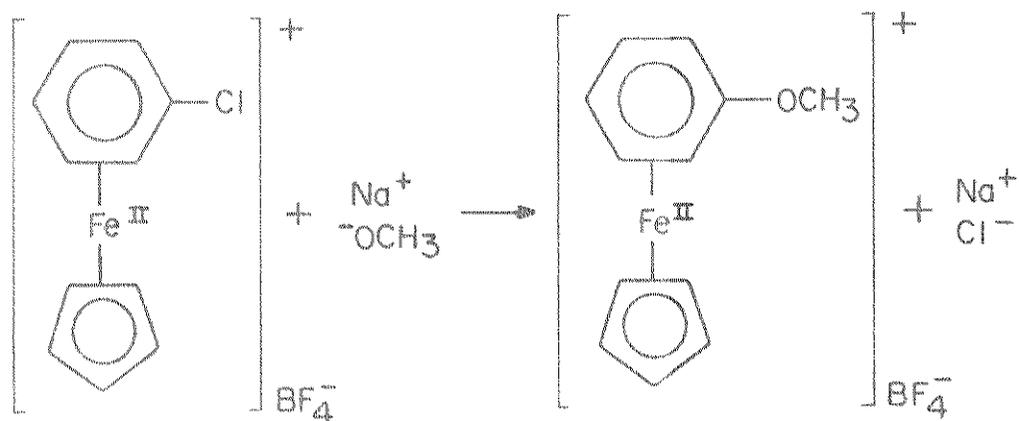
$$\begin{aligned} \Delta H^\ddagger &= \Delta E^\ddagger - RT \\ \Delta S^\ddagger &= \ln B - \ln\left(\frac{KT}{h}\right) R \\ \Delta G^\ddagger &= -\ln k_2 + \ln\left(\frac{KT}{h}\right) RT \\ \Delta G^\ddagger &= \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \end{aligned}$$

3.6 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

3.6.1 Reação de tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II) com metóxido de sódio em metanol

(1) Esquema de reação S_NAr

Estudos feitos por Nesmeynov e colaboradores (4) mostraram que o tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II) reage com metóxido de sódio segundo a reação:



Posteriormente, Maroso, Miller e Vichi (46) realizaram uma extensão a este trabalho, acompanhando o deslocamento do haleto com os seguintes nucleófilos: tiofenóxido de sódio em metanol, azoteto de sódio em metanol, sulfito de sódio em 60% MeOH:H₂O, anilina em metanol e tiouréia em metanol.

Dando continuidade a este trabalho, resolvemos inicialmente estudar a reação do tetrafluorborato de η⁶-clorobenzeno - η⁵-ciclopentadienil-ferro(II) com metóxido de sódio a uma dada temperatura e verificamos que a constante de velocidade obtida neste trabalho mostrou ser da mesma ordem que a constante de velocidade obtida por Nesmeynov. Dada a excelente concordância de nossa determinação, com os valores obtidos por este pesquisador e colaboradores proseguimos com o estudo das reações que se seguem, sem repetir os outros valores obtidos por Nesmeynov.

(2) Método utilizado para determinação da constante de velocidade.

Foi seguido o processo titulométrico geral

Procedimento: Vide ítem 3.3

(3) Determinação Cinética B₁

Temperatura = (13,50 ± 0,05) °C

a = Concentração inicial do substrato = 0,025M

x = Concentração inicial do substrato M

Concentração da solução titulante (AgNO₃) = 0,01986 mol.l⁻¹

Volume da alíquota = 0,990 ml

TABELA 3

Tempo (s)	Volume de AgNO ₃ (ml)	10 ⁴ · X (mol.l ⁻¹)	(a-x) ⁻¹ l.mol ⁻¹
900	0,208	83,45	60,04
1500	0,272	109,12	7098
1900	0,322	129,18	82,77
2300	0,355	142,43	92,96
2900	0,391	156,47	106,92
3640	0,424	170,11	125,17
4700	0,457	183,35	150,04
5550	0,476	190,97	169,42

OBS: k₂ = 2,408 x 10⁻² l.mol⁻¹s⁻¹

Coefficiente de correlação = 0,9996

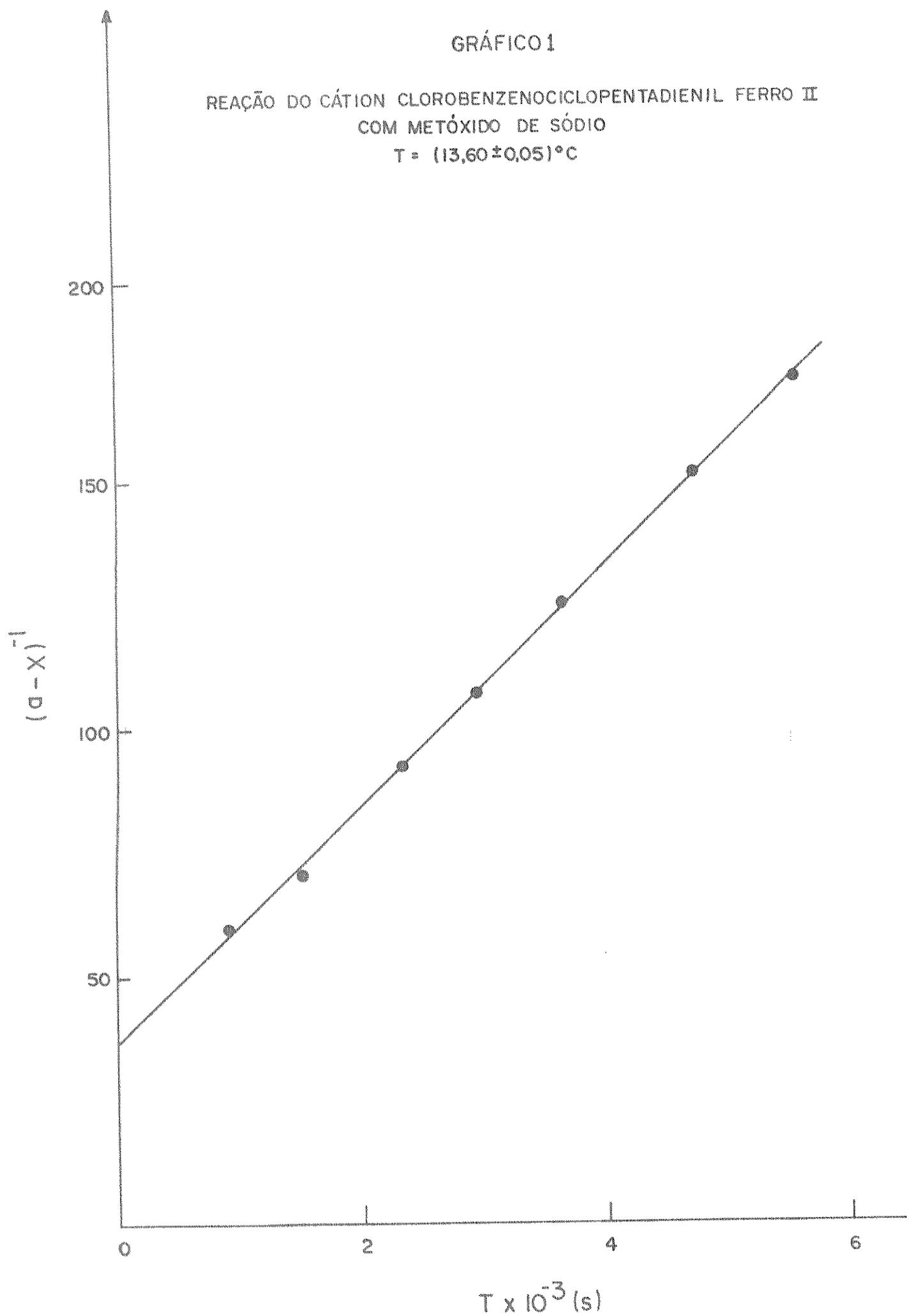
h₂ = Calculado a partir dos dados de Nesmeynov (47)

2,485 x 10⁻² l. mol⁻¹s⁻¹

GRÁFICO 1

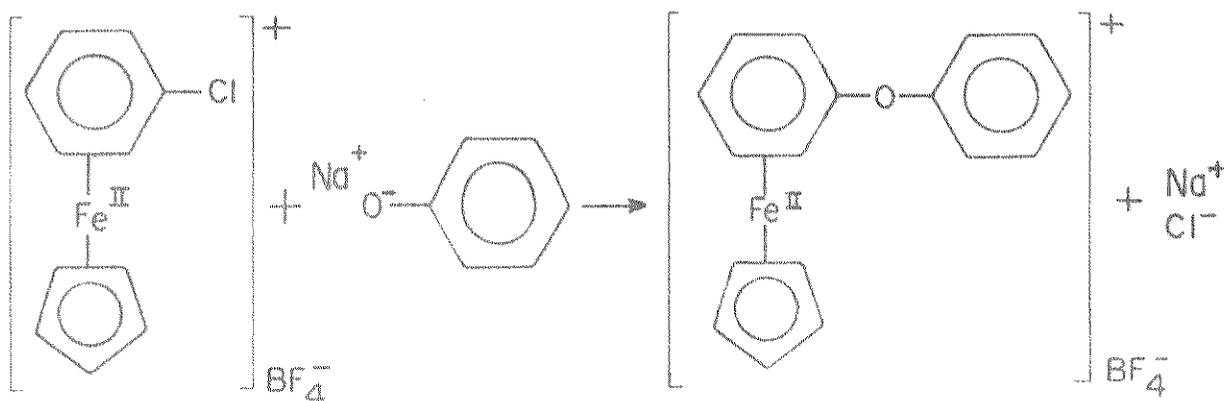
REAÇÃO DO CÁTION CLOROBENZENOCICLOPENTADIENIL FERRO II
COM METÓXIDO DE SÓDIO

$T = (13,60 \pm 0,05)^\circ\text{C}$

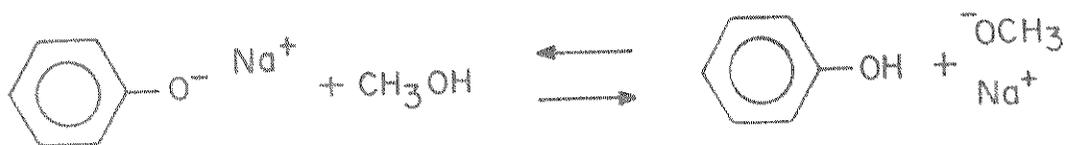


3.6.2 Reação de tetrafluorbarato de η^6 -clorobenzeno - η^5 -ciclopentadienil-ferro(II) com fenóxido de sódio em metanol.

(1) Esquema de reação S_NAr e reações secundárias:



A solução de fenóxido de sódio foi preparada a partir do fenol e solução metanólica padrão de metóxido de sódio de maneira a garantir um grande excesso (10 vezes) de fenol, já que o solvente e fenóxido de sódio poderiam reagir com formação de metóxido. Assim o excesso de fenol desloca o equilíbrio da reação para a esquerda.



(2) Método utilizado para determinação da constante da reação .

Substrato e nucleófilo foram adicionados em quantidades equimolares e as determinações realizadas entre 20,80 a 41,40°C. As amostras foram recebidas numa solução de ácido nítrico (0,05M). Nesta reação foi empregado o mesmo método analítico descrito no item 3.3, na página 38 .

(3) Sumário dos resultados obtidos:

Tabela 4 . Reação de tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II) com fenóxido de sódio em metanol.

*det. nº	T (°C)	$10^3 \cdot 1/T$ (K ⁻¹)	$10^4 \cdot k_2$ (l.mol ⁻¹ s ⁻¹)	Correl ^a .lnk ₂
P ₁	20,80	3,402	1,720	0,9977 - 8,668
P ₂	25,20	3,352	2,948	0,9991 - 8,129
P ₃	31,20	3,286	6,032	0,9975 - 7,413
P ₄	33,20	3,264	7,235	0,9910 - 7,231
P ₅	41,40	3,179	18,270	0,9987 - 6,305

*det. = determinação cinética

a = correlação entre $(a-x)^{-1}$ em função do tempo(s)

Os valores dos parâmetros de Arrhenius encontrados , a partir dos dados da Tabela 2 foram:

$$E_a = 87,93 \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\log B = 11,86 \quad \text{B}(\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$$

Coeficiente de correlação : -0,9998

$$\Delta S_{2,98,16\text{K}}^\ddagger = -26,15 \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$\Delta H_{298,16\text{K}}^\ddagger = 85,45 \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta G_{298,16\text{K}}^\ddagger = 93,25 \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

Constantes de velocidades calculadas
para outras temperaturas.

T °C	k_2 ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
-20	$5,239 \times 10^{-7}$
0	$1,116 \times 10^{-5}$
50	$4,458 \times 10^{-3}$
100	$3,577 \times 10^0$
150	$1,018 \times 10^1$

(4) Determinação cinética P₂

Temperatura = 25,20°C

Concentração da solução titulante (AgNO₃) = 0,131M

Volume da pipeta de cada alíquota = 0,925 ml

a = concentração inicial do substrato = 0,05M

x = concentração de cloreto (M)

GRÁFICO 2

REAÇÃO DO CLOROBENZENOCICLOPENTADIENIL FERRO II COM
FENÓXIDO DE SÓDIO
 $T = (25,2 \pm 0,05)$

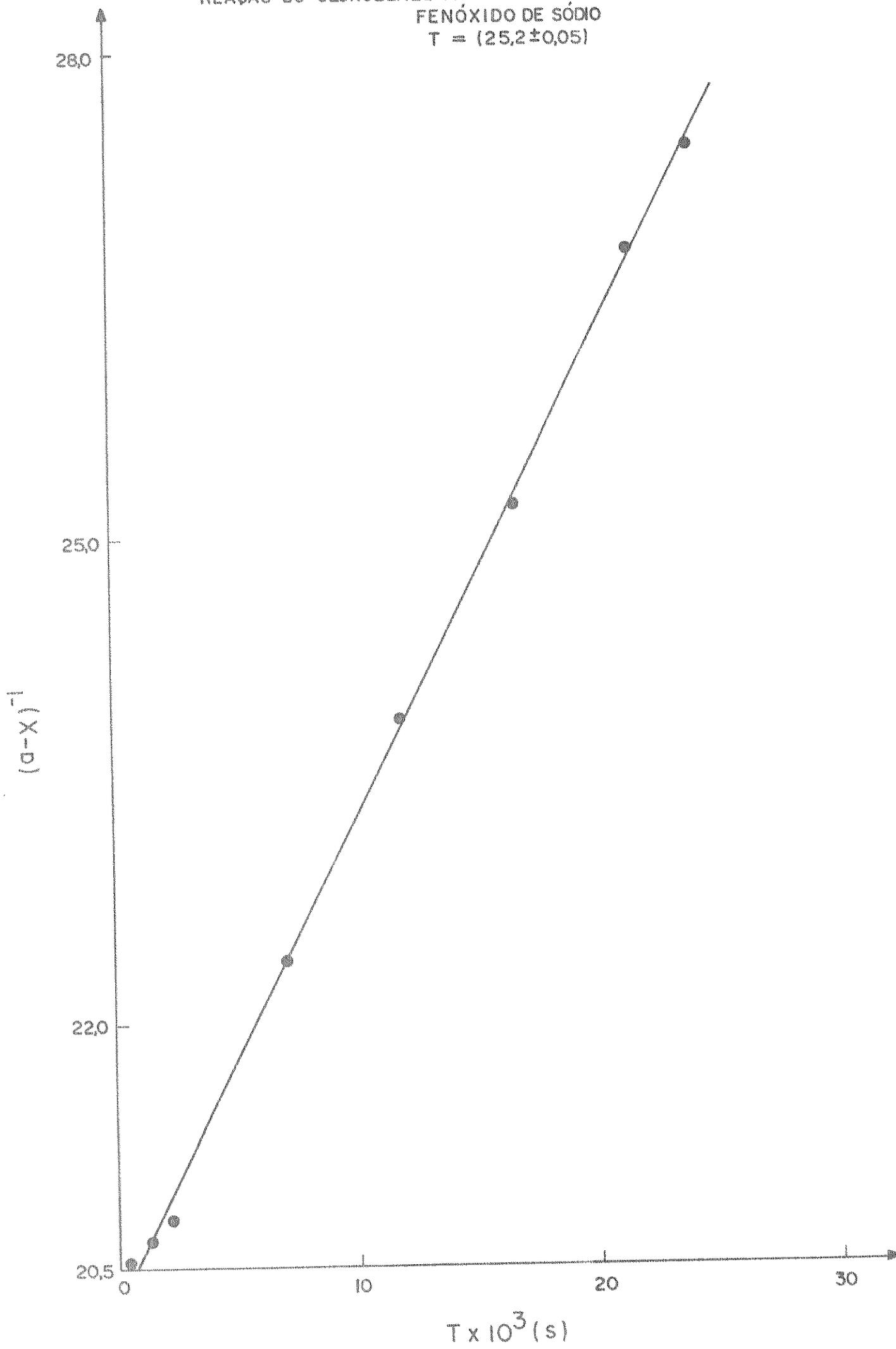


GRÁFICO 3

RELAÇÃO DE ARRHENIUS

REAÇÃO DO CLOROBENZENOCICLOPENTADIENIL FERRO II COM
FENÓXIDO DE SÓDIO

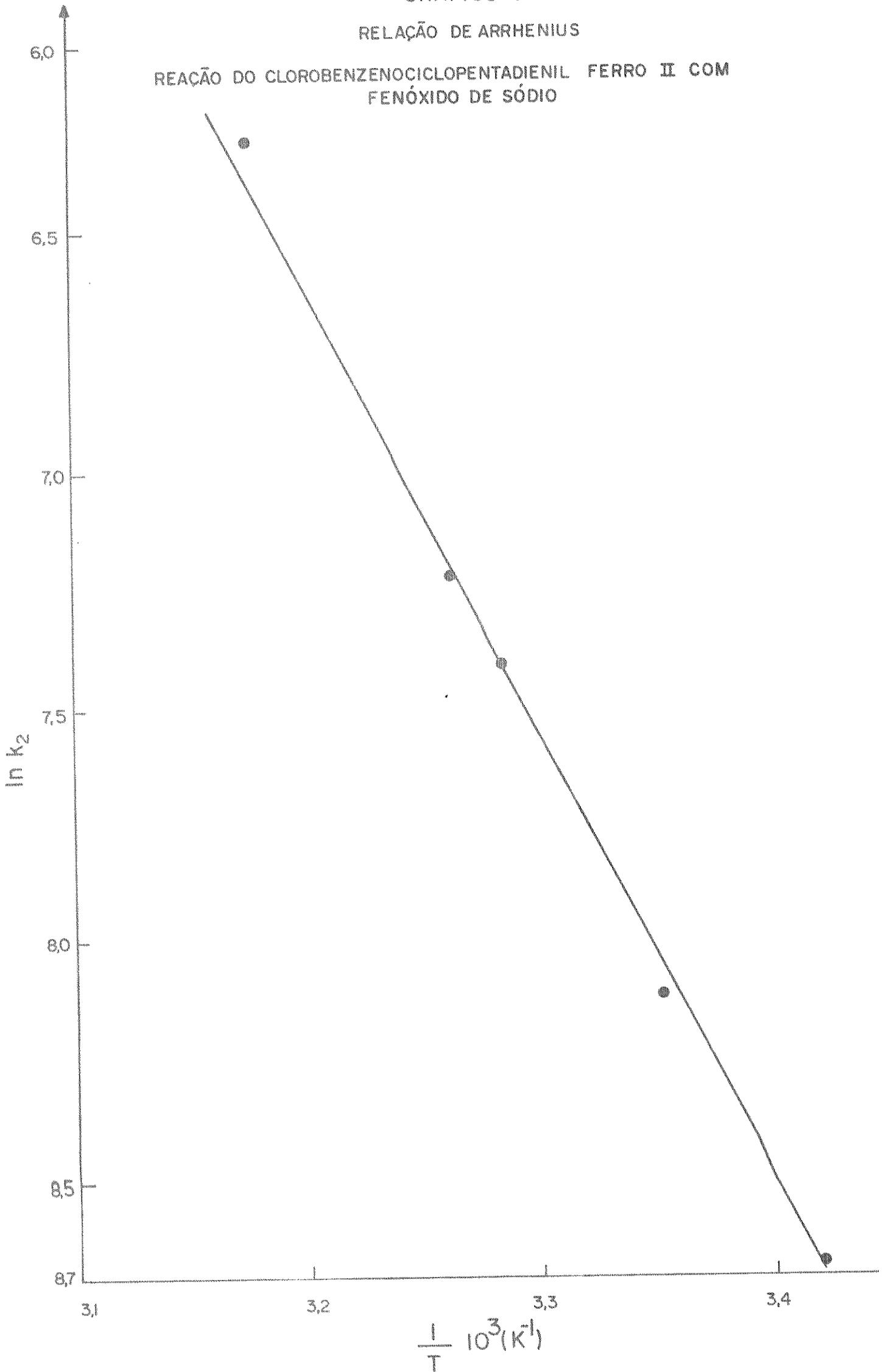
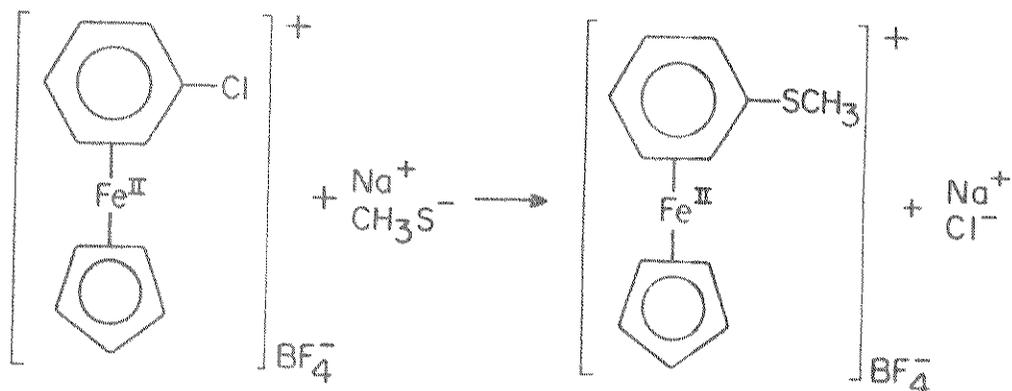


TABELA 5

Volume de AgNO_3 (ml)	$10^4 \cdot X$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	$(a-x)^{-1}$ ($1 \cdot \text{mol}^{-1}$)	tempo (s)
0,046	13,07	20,5	185
0,057	16,19	20,7	1265
0,067	19,03	20,8	2375
0,191	54,26	22,4	7195
0,286	81,25	23,9	12044
0,362	102,85	25,2	16855
0,445	126,45	26,8	21557
0,475	134,67	27,4	24375

3.6.3 Reação de tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclo - pentadienil-ferro(II) com metiltiolato de sódio em meta-nol.

(1) Esquema de reação $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ e reações secundárias.



A solução de metiltiolato de sódio foi preparada a partir do metiltiol livre, de modo a garantir um pequeno excesso de metiltiol (10%) e uma solução metanólica padrão. Adicionamos um pequeno excesso de metiltiol para evitar a concorrência e a consecutiva metanólise, deslocando o equilíbrio para a esquerda.



(2) Método utilizado para determinação da constante da reação.

Foi utilizado o método de dosagem do cloreto deslocado durante o progresso da reação. As medidas cinéticas foram realizadas na faixa de 10,9^oC a 30,51^oC utilizando o termostato Masterline 2095.

Procedimento: Vide item 3.3

(3) Sumário dos resultados obtidos:

Tabela 6 . Reação de tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -clopentadienil-ferro(II) com metiltiolato de sódio em metanol.

*det n°	T (°C)	$10^3 \cdot 1/T$ (K ⁻¹)	$10^3 \cdot k_2$ (l.mol ⁻¹ s ⁻¹)	Correl ^a	lnk ₂
A ₁	10,90	3,520	4,084	0,9998	-5,501
A ₂	20,30	3,408	10,350	0,9988	-4,571
A ₃	20,30	3,408	10,680	0,9998	-4,539
A ₄	30,50	3,293	27,370	0,9991	-3,598
A ₅	30,50	3,293	28,870	0,9989	-3,545

* det = determinação cinética

a = correlação entre $(a-x)^{-1}$ em função do tempo (s)

Os valores dos parâmetros de Arrhenius encontrados, a partir dos dados da Tabela 4 foram:

$$E_a = 70,71 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

$$\log B = 10,61 \text{ B(l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Coeficiente de correlação} = -0,9996$$

$$\Delta S_{298,16K}^\ddagger = -50,10 \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta H_{298,16K}^\ddagger = 68,23 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta G_{298,16K}^\ddagger = 83,17 \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$$

Constantes de velocidades calculadas
para outras temperaturas.

T (°C)	k_2 ($l \cdot mol^{-1} s^{-1}$)
-20	$1,050 \times 10^{-4}$
0	$1,228 \times 10^{-3}$
50	$1,518 \times 10^{-1}$
100	5,162
150	$7,626 \times 10^1$

(4) Determinação cinética A_5

Temperatura = $30,51^\circ C$

Concentração da solução titulante ($AgNO_3$) = $0,1986M$

a = concentração inicial do substrato = $0,0085M$

x = concentração de cloreto (M)

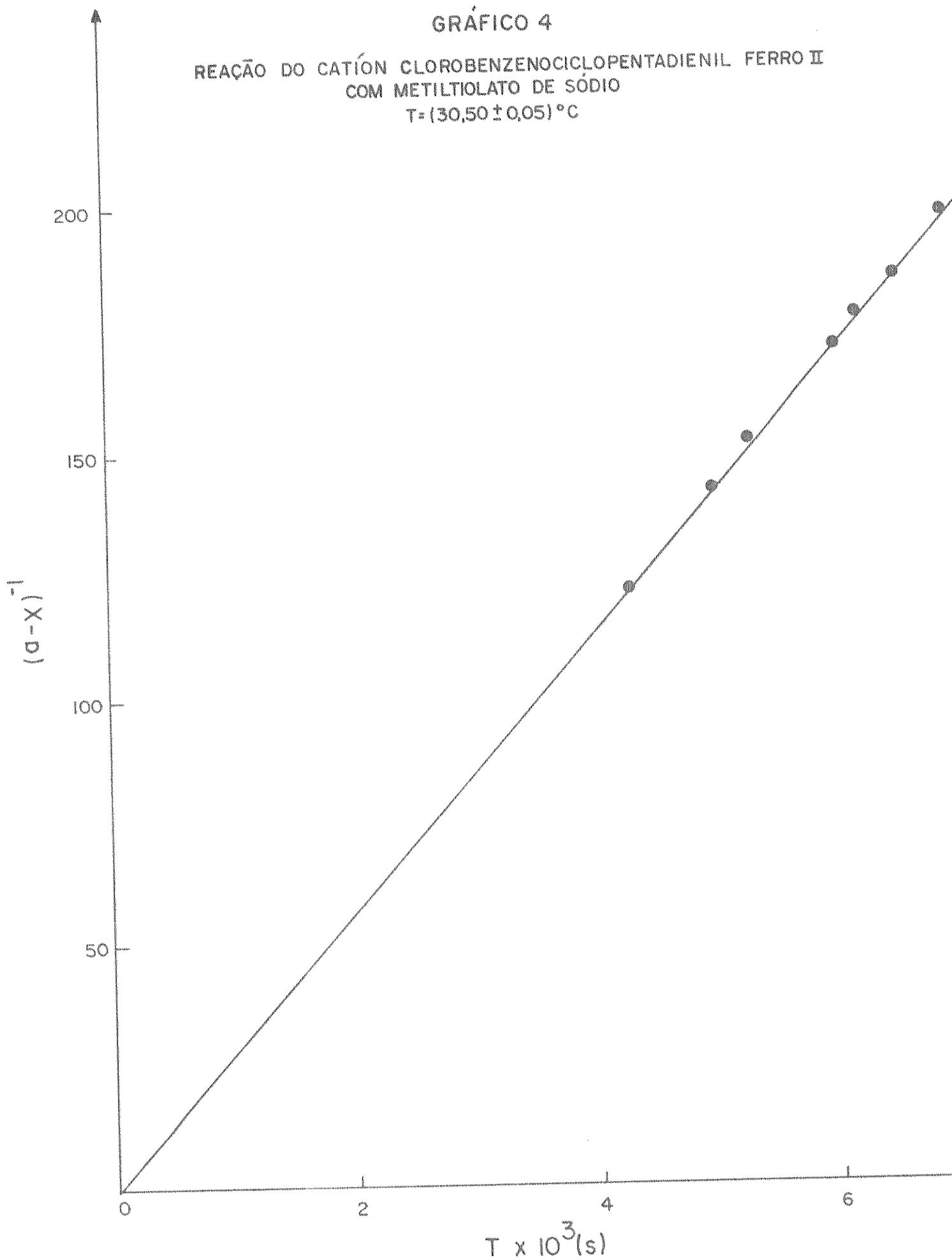
Volume da pipeta de cada alíquota = $0,925 ml$

TABELA 7

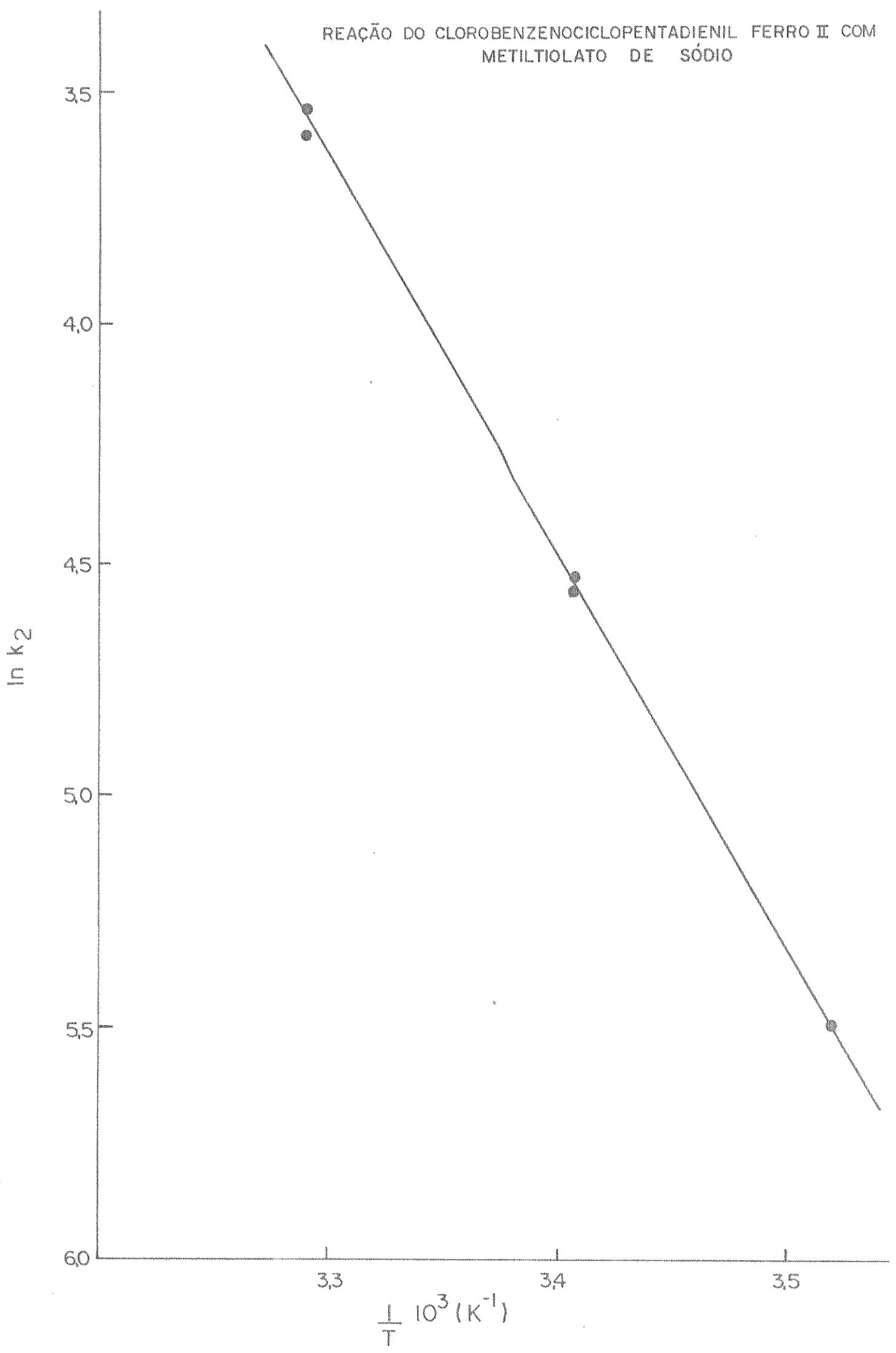
Volume de $AgNO_3$ (ml)	$10^4 \cdot X$ ($mol \cdot l^{-1}$)	$(a-x)^{-1}$ ($l \cdot mol^{-1}$)	tempo (s)
0,008	32,09	122,26	4290
0,036	144,44	141,73	5000
0,047	188,57	151,19	5300
0,066	264,80	170,88	6000
0,071	284,86	176,95	6200
0,070	308,93	184,82	6500
0,086	345,04	198,04	6900

GRÁFICO 4

REAÇÃO DO CATIÓN CLOROBENZENOCICLOPENTADIENIL FERRO II
COM METILTIOLOATO DE SÓDIO
 $T = (30,50 \pm 0,05)^\circ\text{C}$



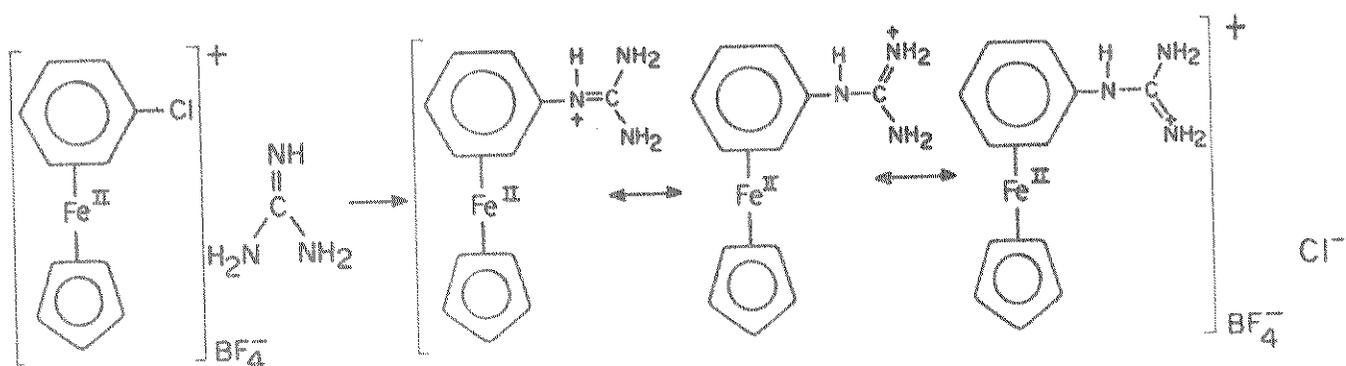
REAÇÃO DO CLOROBENZENOCICLOPENTADIENIL FERRO II COM METILTIOLOATO DE SÓDIO



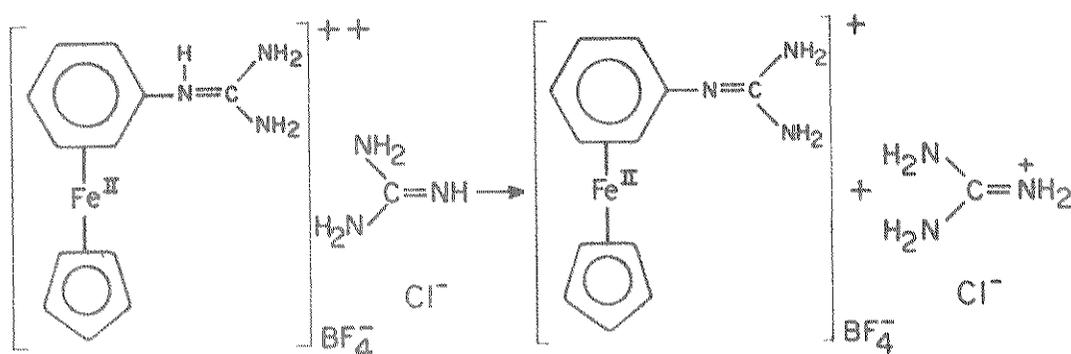
3.6.4 Reação de tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II) com guanidina em etanol na presença do íon guanidíneo.

(1) Esquema de reação S_NAr e reações secundárias:

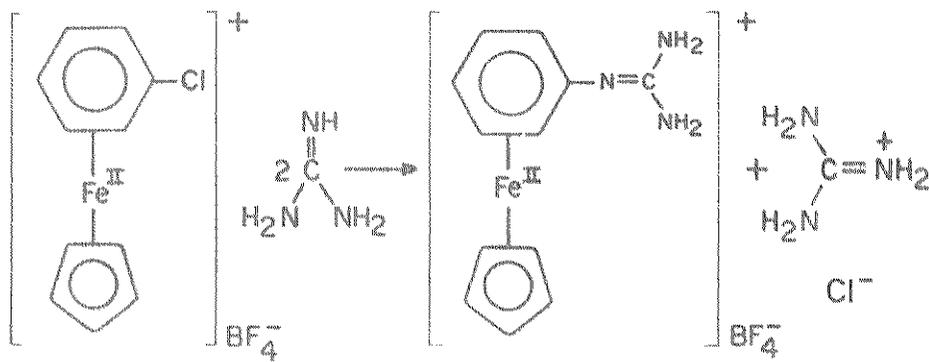
a) A reação do substrato com o primeiro equivalente do reagente será:



b) A reação com o segundo equivalente do reagente será:

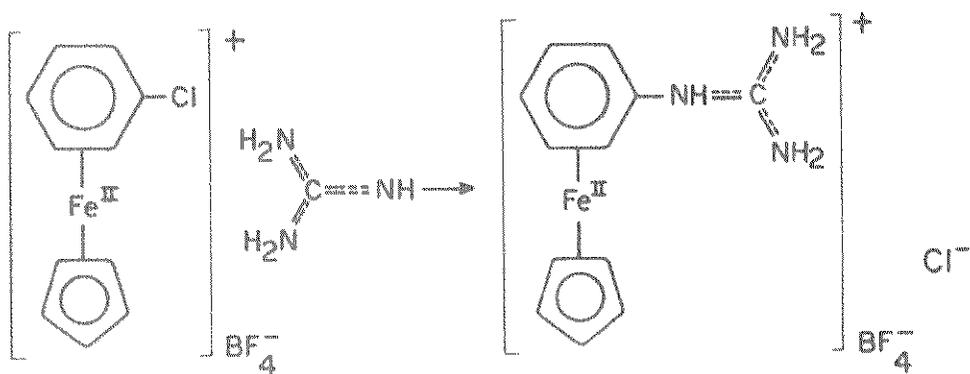


Assim a reação global será:

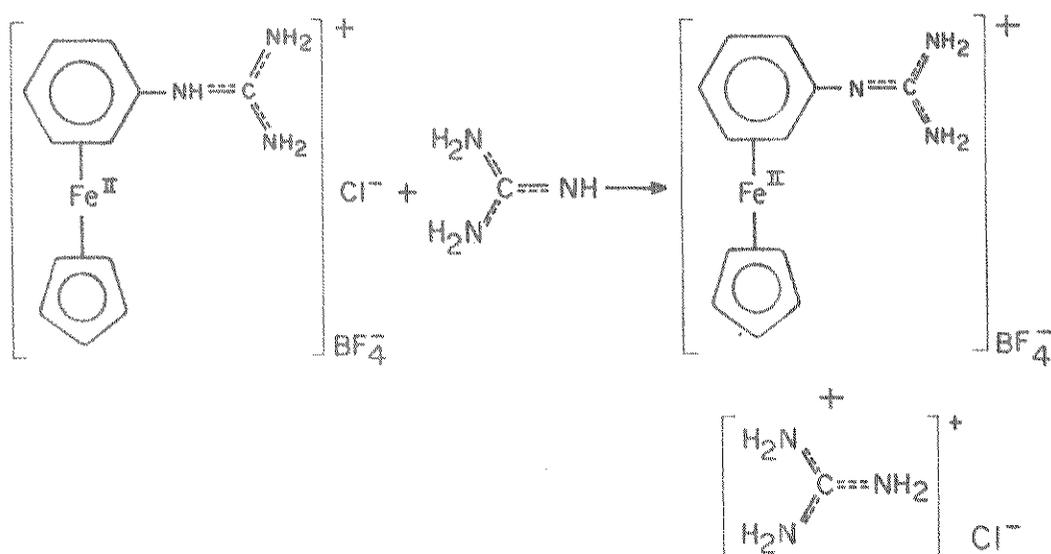


Ainda podemos considerar uma conjugação interna:

a) Reação do substrato com o primeiro equivalente do reagente:



b) Com o segundo equivalente ocorre a formação dos produtos finais:



Inicialmente foram preparadas soluções padrões de etóxido de sódio com as normalidade desejadas, as quais foram utilizadas para a neutralização parcial do cloreto de guanidínio, resultando-se uma solução de guanidina, com igual concentração de cloreto de sódio. As soluções foram a seguir filtradas (para a separação de NaCl). Logo a seguir padronizamos a solução em relação à guanidina livre e ainda determinamos a concentração inicial do cloreto residual na solução. Em cada amostra a ser titulada era descontado o cloreto inicial. A solução do substrato tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro (II) foi preparada em etanol.

Para liberar a guanidina nesta reação usamos etóxido de sódio em etanol ao invés de metóxido de sódio em metanol, porque a guanidina é uma base tão forte, que o último, é inadequado para a liberação da guanidina livre do seu cloridrato. Utilizamos assim o etóxido de sódio em etanol que é uma base mais forte.

Foram empregados substratos, nucleófilo livre e seu ácido conjugado em concentrações relativas molares de 1:2:2.

(2) Método utilizado para determinação da constante de velocidade.

Para as determinações cinéticas foi seguido o processo titulométrico geral.

Procedimento: Vide ítem 3.3

(3) Sumário dos resultados obtidos:

Tabela 8 . Reação de tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II) com guanidina em etanol na presença do íon guanidínio.

*det. nº	T (°C)	10.1/T (K ⁻¹)	10 ³ .k ₂ (1.mol ⁻¹ s ⁻¹)	correl ^a	lnk ₂
V ₁	48,6	3,108	9,079	0,9997	-4,702
V ₂	38,4	3,210	6,103	0,9989	-5,099
V ₃	38,4	3,210	6,194	0,9998	-5,084
V ₄	28,2	3,318	4,045	0,9989	-5,510
V ₅	28,2	3,318	4,063	0,9998	-5,506

*det. = determinação cinética

a = correlação entre $(a-x)^{-1}$ em função do tempo (s).

Os valores dos parâmetros de Arrhenius encontrados, a partir dos dados da Tabela 6 foram:

$$E_a = 31,86 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

$$\log B = 3,13 \text{ B(1.mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Coeficiente de correlação} = -0,9998$$

$$\Delta S_{298,16K}^\ddagger = -193,30 \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta H_{298,16K}^\ddagger = 29,39 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta G_{298,16K}^\ddagger = 87,02 \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$$

Constantes de velocidades calculadas
para outras temperaturas.

T °C	k_2 $l \cdot mol^{-1} s^{-1}$
-20	$3,600 \times 10^{-4}$
0	$1,091 \times 10^{-3}$
50	$9,561 \times 10^{-3}$
100	$4,684 \times 10^{-2}$
150	$1,576 \times 10^{-1}$

(4) Determinação cinética V_2

Temperatura = $38,40^\circ C$

Concentração da solução titulante ($AgNO_3$) = $0,01521 M$

Volume da pipeta de cada alíquota = $0,990 ml$

a = Concentração inicial do substrato = $0,025M$

x = Concentração do cloreto (M)

GRÁFICO 6

REAÇÃO DO CLOROBENZENOCICLOPENTADIENIL FERRO II COM
GUANIDINA

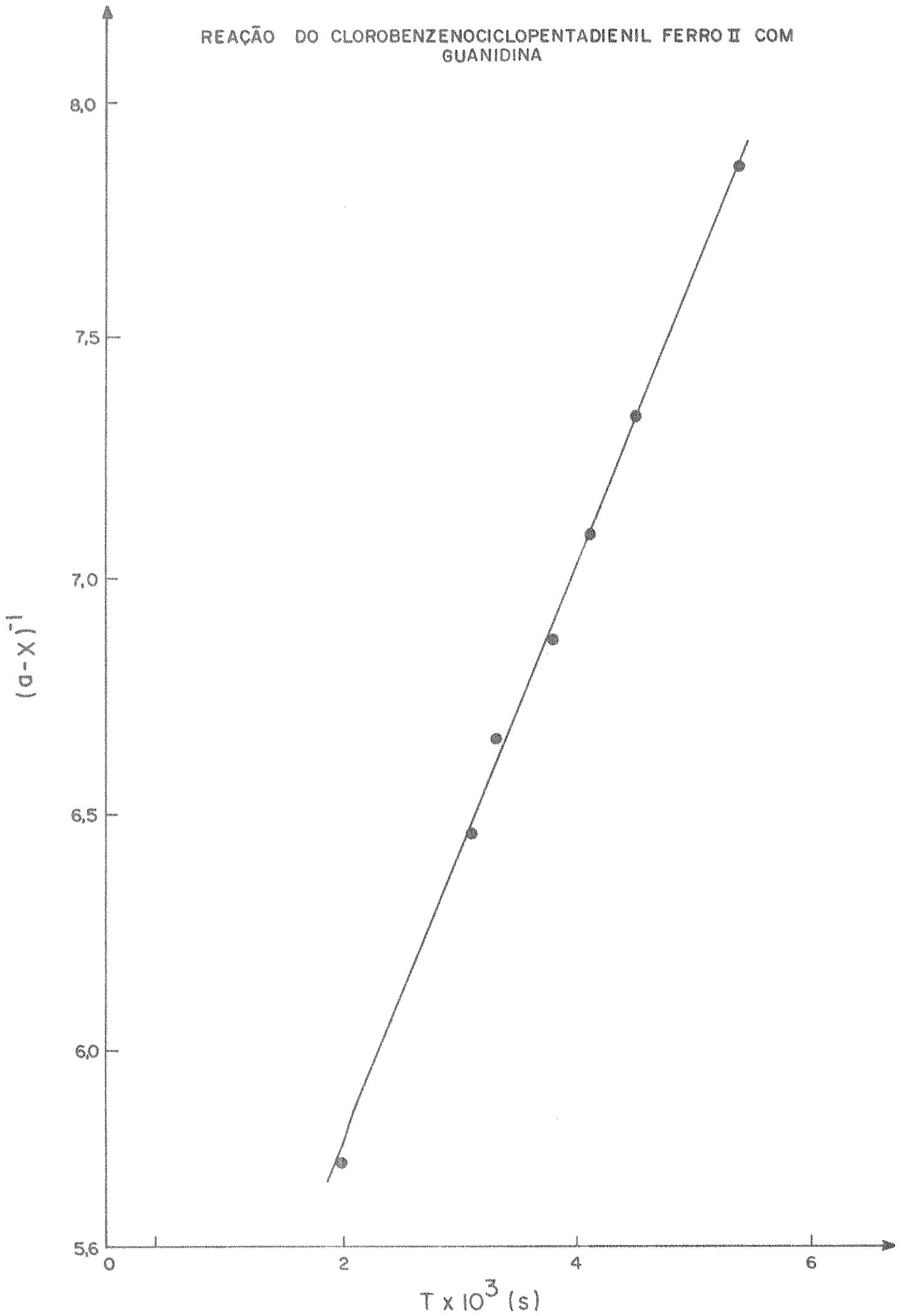


GRÁFICO 7
RELAÇÃO DE ARRHENIUS

REAÇÃO DO CLOROBENZENOCICLOPENTADIENIL FERRO II COM
GUANIDINA

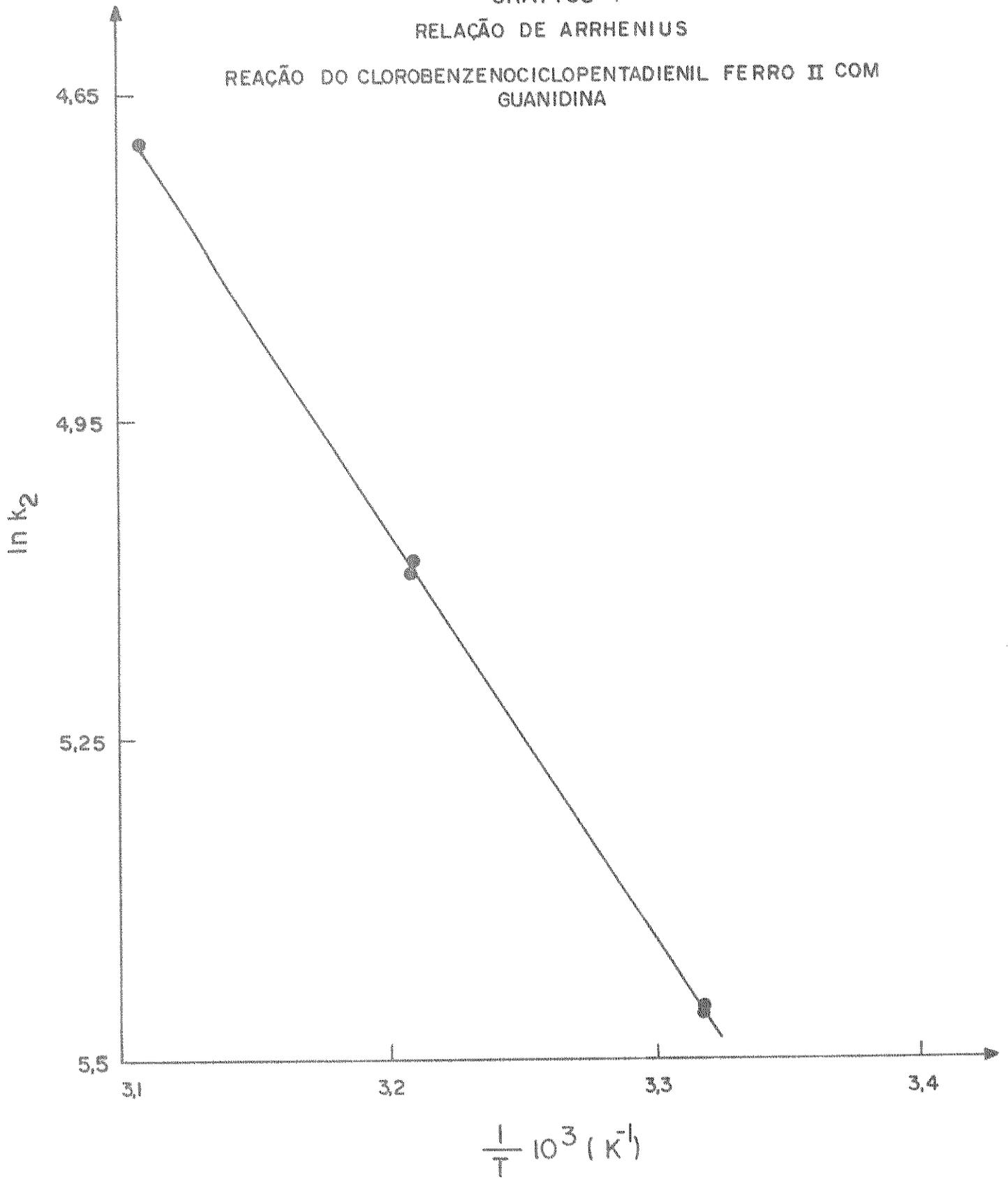


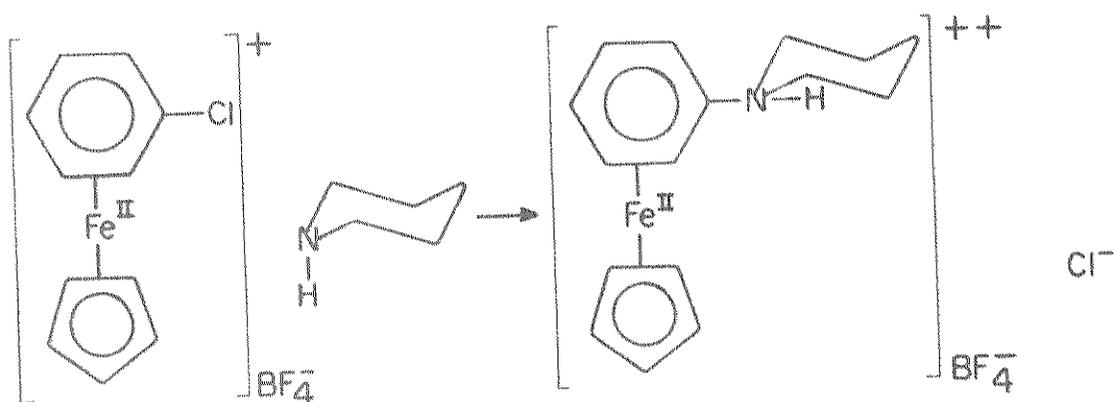
TABELA 9

Volume de AgNO_3 (ml)	$10^4 \cdot x$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	$(a - x)^{-1}$ ($1 \cdot \text{mol}^{-1}$)	tempo (s)
0,250	76,82	57,74	1980
0,310	95,25	64,62	3100
0,325	99,86	66,61	3300
0,340	104,47	68,72	3800
0,355	109,08	70,96	4100
0,370	113,69	73,36	4500
0,400	122,91	78,68	5400

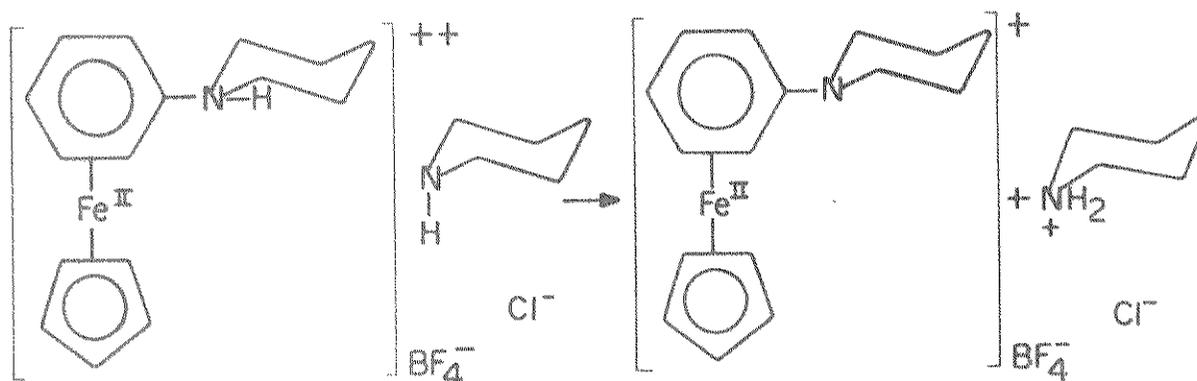
3.6.5 Reação de tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II) com piperidina em metanol na presença do íon piperidínio.

(1) Esquema de reação $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ e reações secundárias:

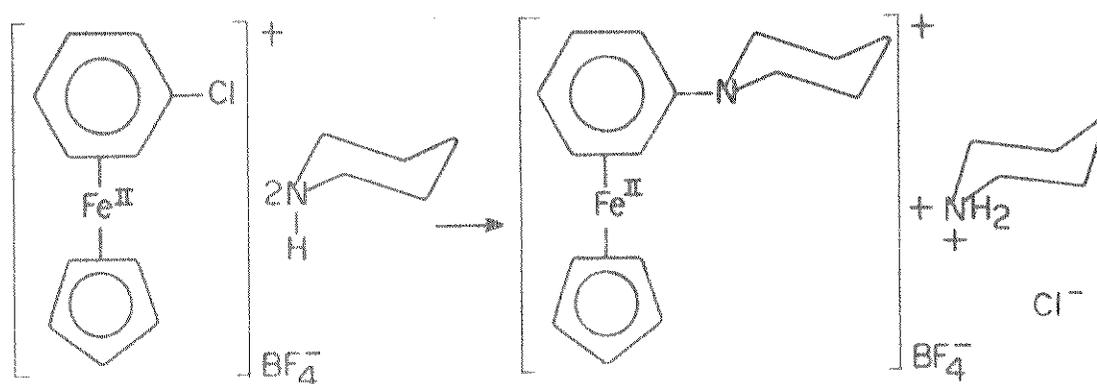
a) A reação do substrato com o primeiro equivalente reagente será:



b) A reação com o segundo equivalente do reagente será:



Assim a reação global será:



Os reagentes estudados foram misturados em proporções de (0,025M) do substrato (tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II)), (0,0625M) de piperidina e (0,0125M) do ácido p-totuenosulfônico, para fornecer o íon piperidínio, utilizado para evitar a concorrência do íon metóxido.

O sal piperidínio (amina H^+) apresenta a função de deslocar o equilíbrio para a esquerda:



(2) Método utilizado para determinação da constante de velocidade

Foi seguido o processo titulométrico geral.

Procedimento

Vide ítem 3.3

A faixa de temperatura estudada foi entre 102,90°C a 138,90°C, utilizando o termostato THERMOMIX 1460, da B.BROWN MELSUNGEN AG.

As alíquotas retiradas a intervalos pré-determinados foram recebidos em ácido nítrico (0,05M) e a concentração de cloreto foi determinada com nitrato de prata padronizado.

(3) Sumário dos resultados obtidos

Tabela 10. Reação de tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II) com piperidina em metanol na presença do íon piperidínio.

*det nº	T (°C)	10.1/T (K ⁻¹)	10 ³ .k ₂ (1.mol ⁻¹ s ⁻¹)	Correl ^a	lnk ₂
L ₁	102,9	2,659	3,544	0,9999	-5,642
L ₂	102,9	2,659	3,656	0,9996	-5,611
L ₃	118,8	2,551	9,367	0,9998	-4,471
L ₄	118,8	2,551	9,426	0,9922	-4,664
L ₅	138,9	2,427	29,980	0,9922	-3,507
L ₆	138,9	2,427	30,120	0,9995	-3,503

*det = determinação cinética

a = correlação entre $(a - x)^{-1}$ em função do tempo (s)

Os valores dos parâmetros de Arrhenius obtidos, a partir dos dados da Tabela 6 foram :

$$E_a = 75,99 \text{ (kJ. mol}^{-1}\text{)}$$

$$\text{LogB} = 8,10 \text{ B(1.mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Coeficiente de correlação} = -0,9998$$

$$\Delta S_{298,16K}^\ddagger = -98,03 \text{ (J.mol}^{-1}\text{ K}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta H_{298,16K}^\ddagger = 73,51 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta G_{298,16K}^\ddagger = 102,70 \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$$

Constante de Velocidades calculadas para outras temperaturas.

T °C	k_2 1.mol ⁻¹ s ⁻¹
-20	$2,681 \times 10^{-8}$
0	$3,769 \times 10^{-7}$
50	$6,676 \times 10^{-5}$
100	$3,461 \times 10^{-3}$
150	$5,334 \times 10^{-2}$

GRÁFICO 8

REAÇÃO DO CATIÓN CLOROBENZENOCICOPENTA-
DIENIL FERRO II COM PIPERIDINA
 $T = (138,9 \pm 0,05)^\circ\text{C}$

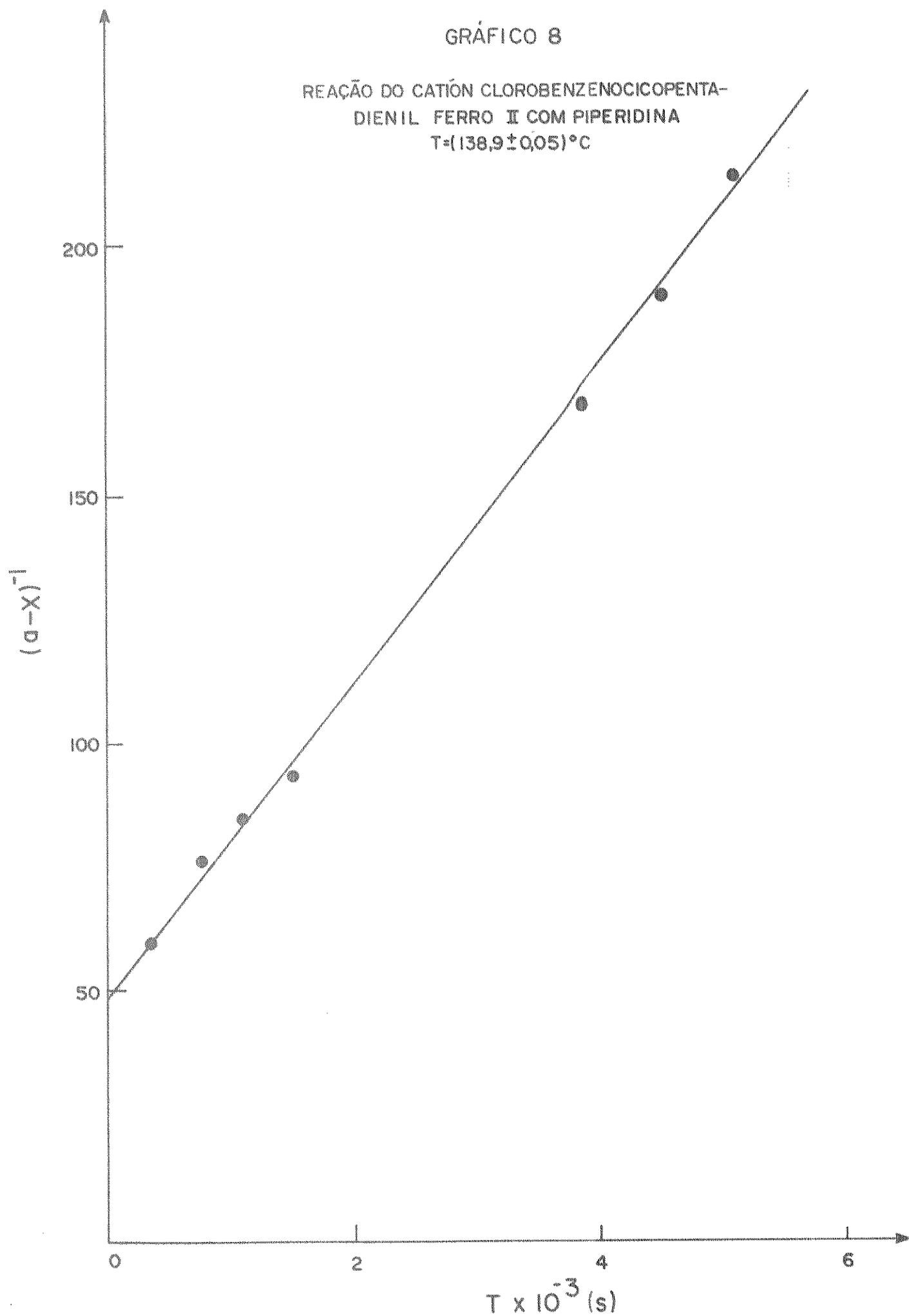
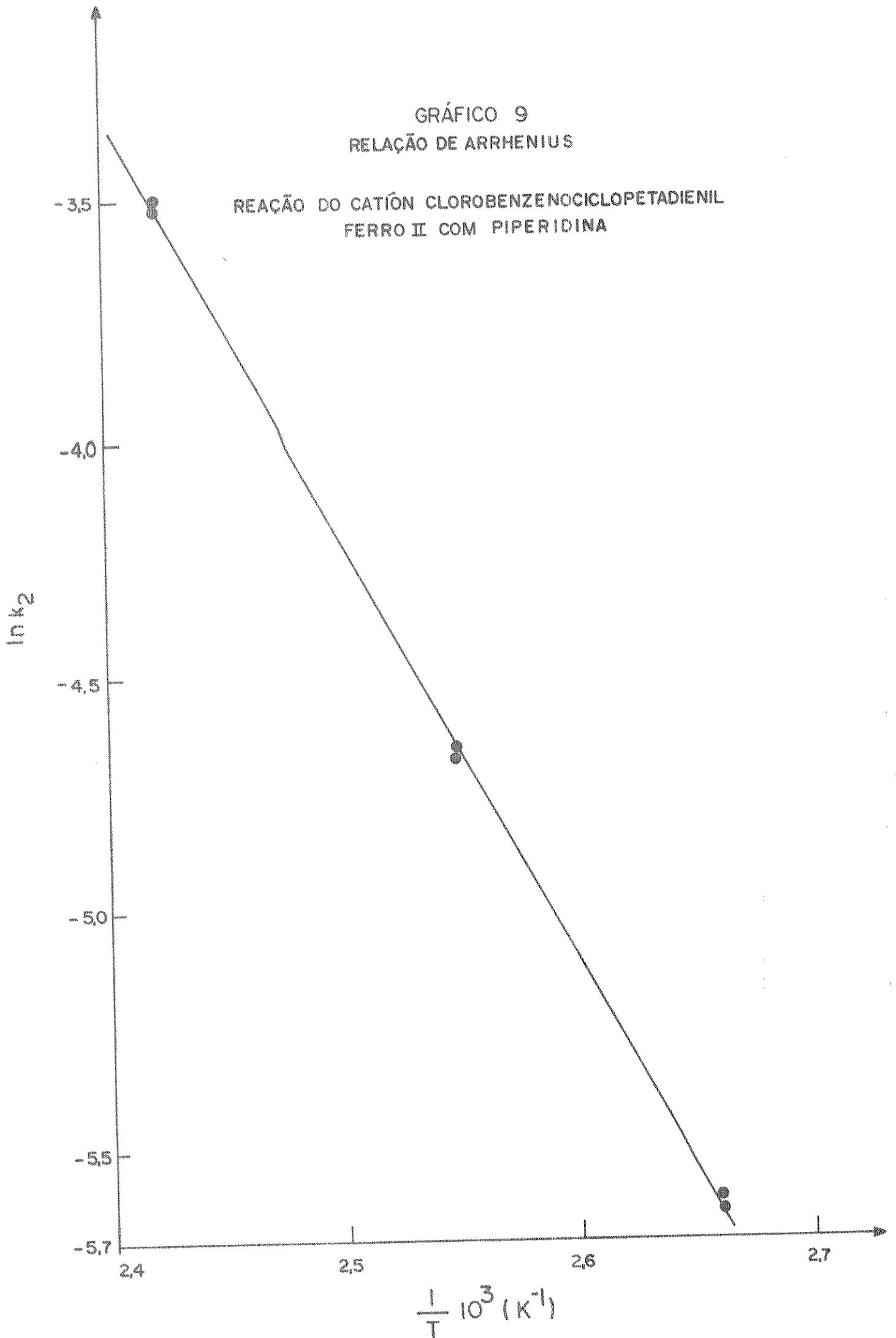


GRÁFICO 9
RELAÇÃO DE ARRHENIUS

REAÇÃO DO CATIÓN CLOROBENZENOCICLOPETADIENIL
FERRO II COM PIPERIDINA



(4) Determinação cinética L_5

Temperatura = $138,90^{\circ}\text{C}$

Concentração da solução titulante (AgNO_3) = $0,01986\text{M}$

Volume da pipeta de cada alíquota = $0,990\text{ ml}$

a = Concentração inicial do substrato = $0,025\text{M}$

x = Concentração de cloreto (M)

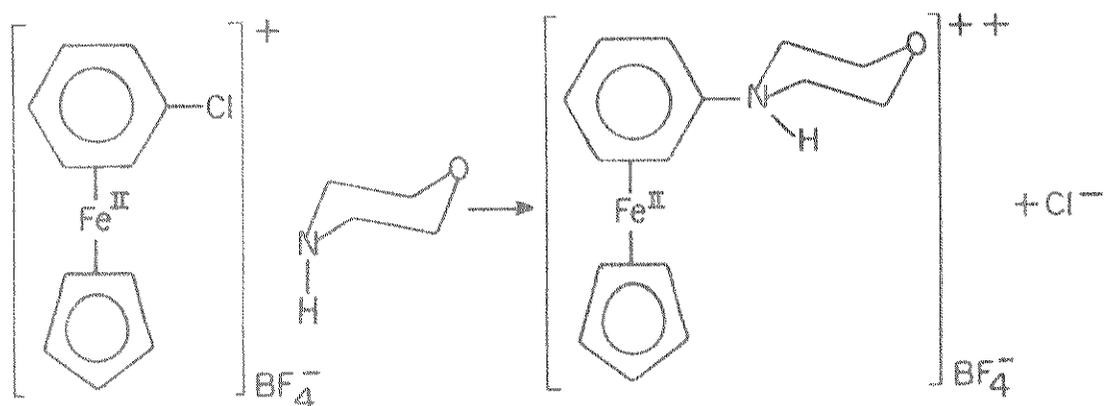
Tabela 11

Volume de AgNO_3 (ml)	$10^4 \cdot x$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	$(a-x)^{-1}$ ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$)	tempo (s)
0,200	80,24	58,91	360
0,300	120,36	77,14	720
0,330	132,40	85,03	1080
0,360	144,43	94,73	1500
0,475	190,57	168,28	3900
0,491	196,99	188,66	4560
0,501	201,00	204,11	5100

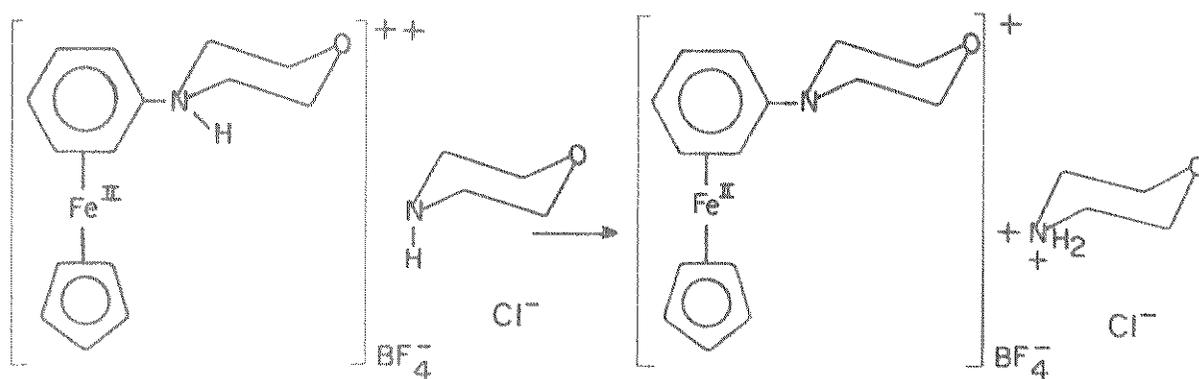
3.6.6 Reação de tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II) com morfolina em metanol na presença do íon morfolinio.

(1) Esquema de reação S_NAr e reações secundárias:

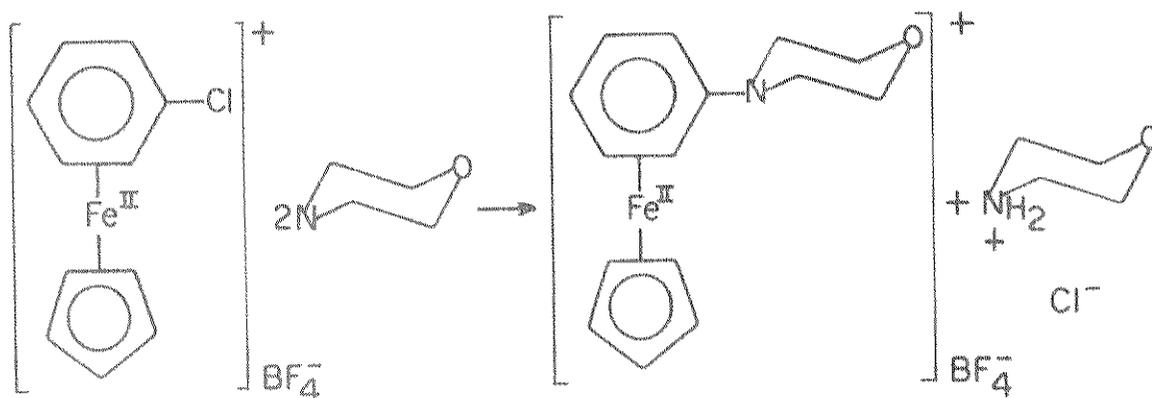
a) A reação do substrato com o primeiro equivalente do reagente será:



b) A reação com o segundo equivalente do reagente será:



Assim a reação global será:



Esta reação é análoga à reação com a piperidina. Isto é, a reação de morfolina com tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II), forma um produto ácido, sendo necessário utilizar 2,0 moles de morfolina para cada mol do composto organometálico, na presença de 0,0125M do sal formado pela reação do morfolínio do ácido p-toluenosulfônico com posterior liberação da morfolina.

A presença do p-toluenosulfonato de morfolínio serve para evitar a formação de metóxido, deslocando a reação para a esquerda.

- (2) Método utilizado para determinação de constante de velocidade.

Foi seguido o processo titulométrico geral

Procedimento

vide ítem 3.3

A faixa de temperatura estudada foi entre $138,80^{\circ}\text{C}$ a $156,80^{\circ}\text{C}$, utilizando o termostato THERMOMIX 1460, da B. BROWN. Para parar a reação esfriamos os tubos de gelo, abrimos e jogamos a mistura em um becker contendo ácido nítrico (0,05M) e a concentração de cloreto foi determinada com nitrato de prata padronizado.

- (3) Sumário dos resultados obtidos

Tabela 12. Reação de tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II) com morfolina em metanol na presença do íon morfoliníio.

*det nº	T (°C)	10.1/T (K ⁻¹)	10 ³ k ₂ (1.mol ⁻¹ s ⁻¹)	Correl ^a	lnk ₂
O ₁	138,8	2,427	9,043	0,9965	-7,008
O ₂	138,8	2,427	9,128	0,9937	-6,999
O ₃	150,6	2,360	18,050	0,9990	-6,317
O ₄	150,6	2,360	18,240	0,9998	-6,307
O ₅	156,8	2,326	24,820	0,9975	-5,999
O ₆	156,8	2,326	26,480	0,9999	-5,934

*det = determinação cinética

a = correlação entre (a-x)⁻¹ em função do tempo (s)

Os valores dos parâmetros de Arrhenius obtidos, a partir dos dados da Tabela foram:

$$E_a = 84,90 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

$$\log B = 7,72 \text{ B (1.mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Coeficiente de coorelação} = -0,9990$$

$$\Delta S_{298,16K}^\ddagger = -105,40 \text{ (J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta H_{298,16K}^\ddagger = 82,42 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta G_{298,16K}^\ddagger = 113,80 \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$$

Constantes de velocidades calculadas
para outras temperaturas

T °C	k_2 $l \cdot mol^{-1} s^{-1}$
-20	$1,607 \times 10^{-10}$
0	$3,080 \times 10^{-9}$
50	$1,001 \times 10^{-6}$
100	$6,906 \times 10^{-5}$
150	$1,752 \times 10^{-3}$

(4) Determinação cinética O_3

Temperatura = $150,60^\circ C$

Concentração da solução titulante ($AgNO_3$) = $0,025$ (M)

Volume da pipeta de cada alíquota = $0,990$ ml

a = Concentração inicial do substrato = $0,025$ (M)

x = Concentração de cloreto (M)

GRÁFICO 10

REAÇÃO DO CLOROBENZENOCICLOPENTADIENIL FERRO II COM
MORFOLINA

$T = (150,60 \pm 0,05)^\circ\text{C}$

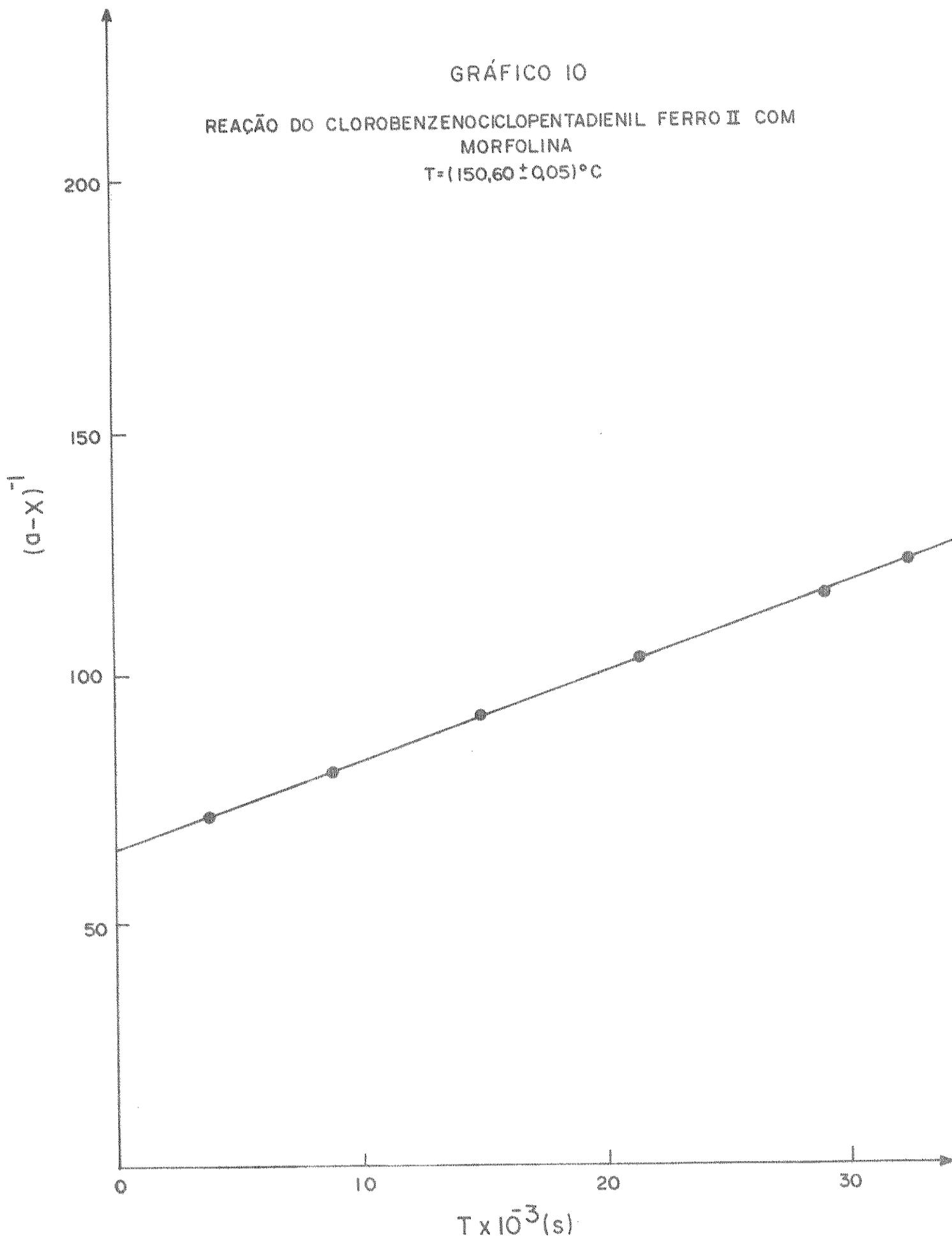


GRÁFICO II
RELAÇÃO DE ARRHENIUS

REAÇÃO DO CATIÓN CLOROBENZENOCICLOPENTADIENIL
FERRO II COM MORFOLINA

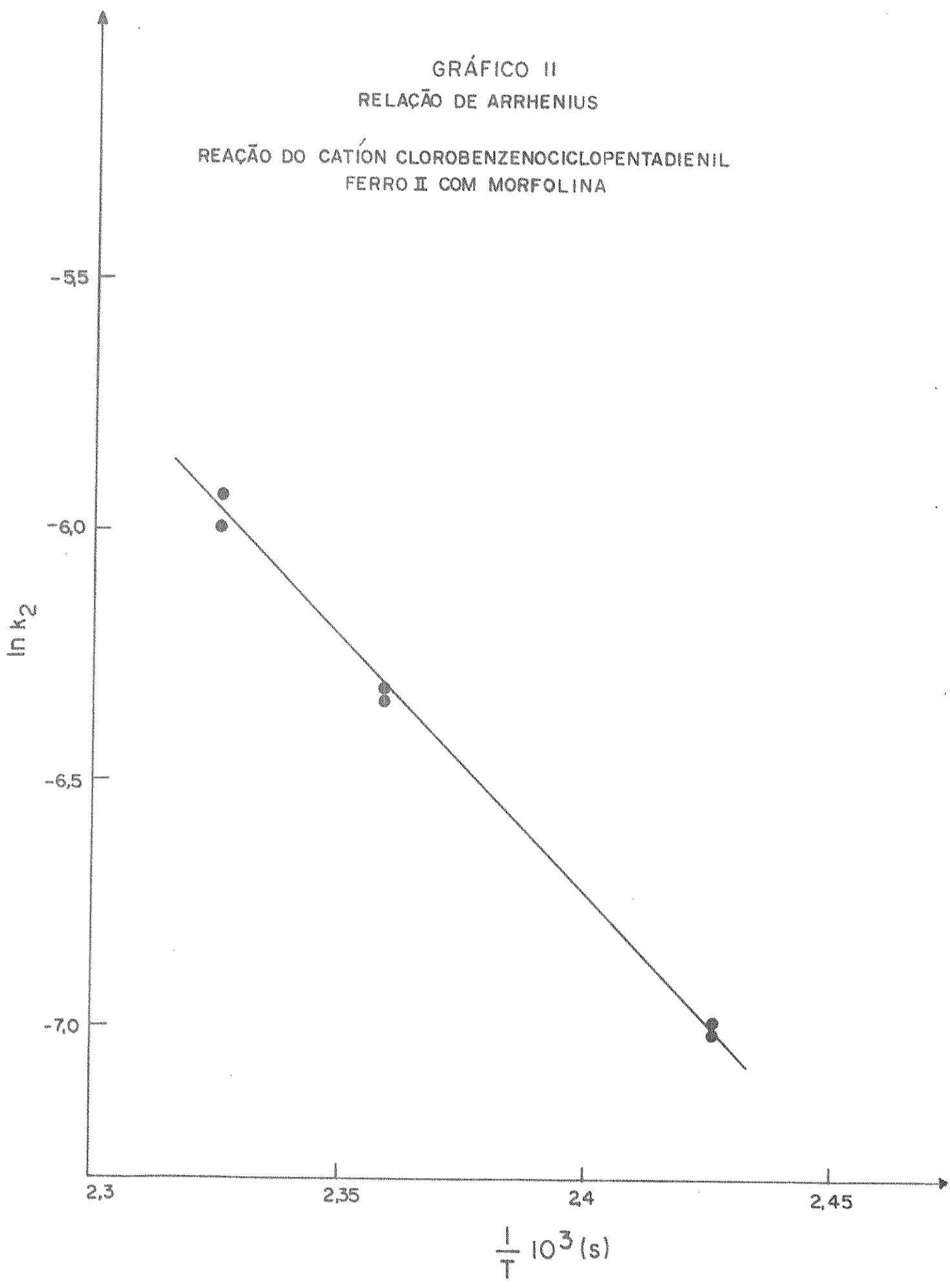


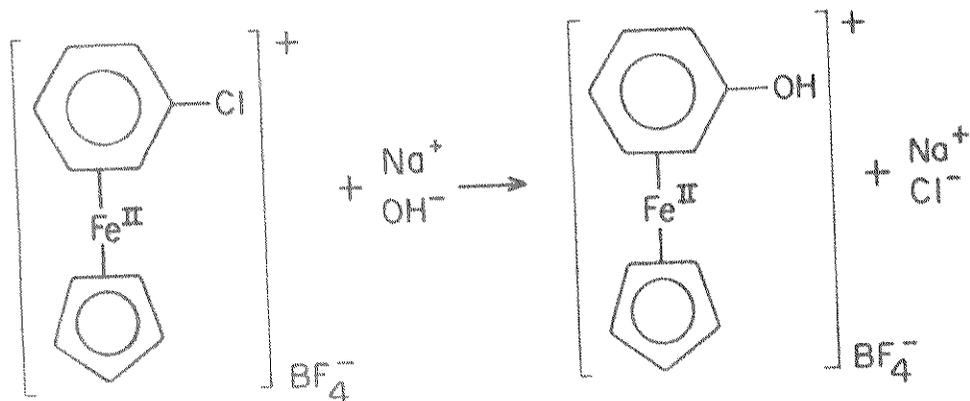
Tabela 13

Volume de AgNO ₃ (ml)	10 ⁴ · x (mol.l ⁻¹)	(a-x) ⁻¹ (l.mol ⁻¹)	tempo (s)
0,270	108,32	70,58	3900
0,312	125,18	80,11	9000
0,350	140,42	91,26	15000
0,381	152,86	102,95	21600
0,390	156,47	106,92	24000
0,409	164,09	116,41	29100
0,420	168,51	122,71	32700

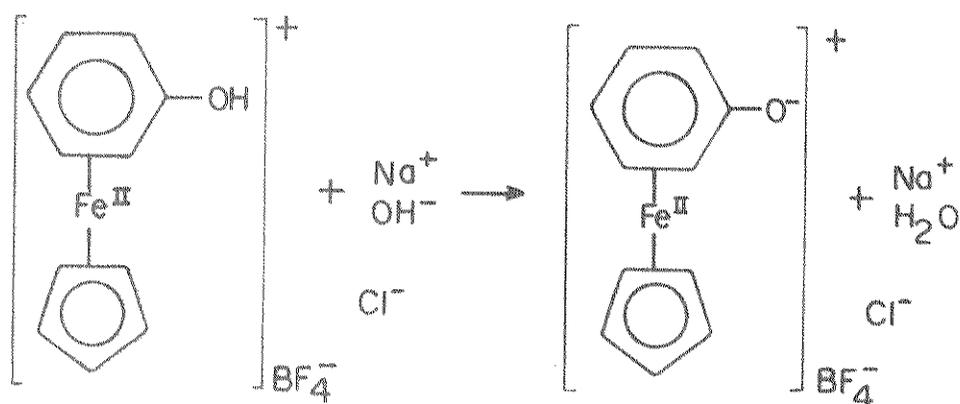
3.6.7 . Reação de tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclo pentadienil-ferro(II) com NaOH em dioxano - água 60:40 (v/v).

(1) Esquema de reação S_NAr e reações secundárias:

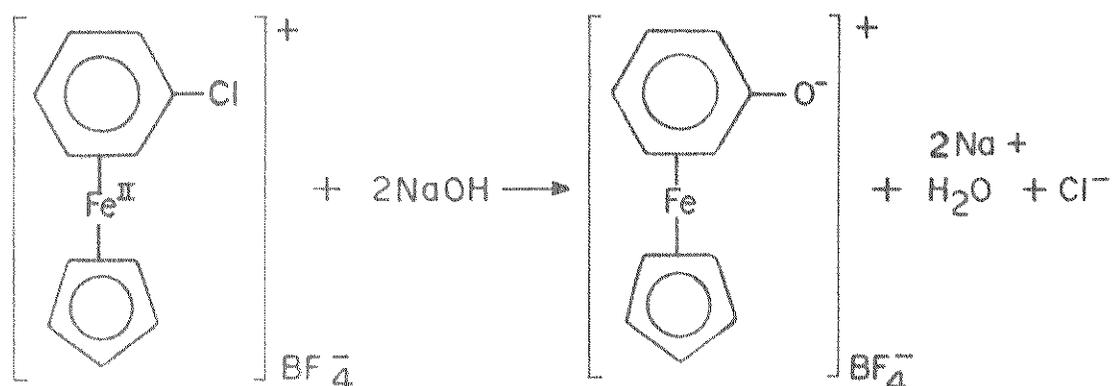
a) A reação do substrato com o primeiro equivalente do reagente será:



b) A reação com o segundo equivalente do reagente será:



Assim a reação global será:



As soluções do substrato e do nucleófilo foram preparadas na proporção 1:2, formando como produto uma mistura de fenol e fenóxido complexados.

A solubilidade deste composto é muito baixa em metanol e em metanol benzeno. Após tentar solubilizá-lo em diversos solventes, conseguimos numa mistura de dioxano - H₂O.

(2) Método utilizado para determinação da constante de velocidade da reação:

Foi utilizado o método de dosagem do cloreto deslocado, e o intervalo de temperatura estudado foi entre 20,4 a 48,2 °C.

Procedimento

vide ítem 3.3

(3) Sumário dos resultados obtidos:

Tabela 14 . Reação de tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclo pentadienil-ferro(II) com NaOH em dioxano-água 60:40 (v/v).

*det nº	T (°C)	10.1/T (K ⁻¹)	10 ³ .k ₂ (l.mol ⁻¹ s ⁻¹)	Correl ^a	lnk ₂
T ₁	20,4	3,406	1,083	0,9995	-4,525
T ₂	29,7	3,302	3,115	0,9987	-3,469
T ₃	38,2	3,212	7,387	0,9996	-2,605
T ₄	47,2	3,121	19,39	0,9998	-1,640
T ₅	47,2	3,121	20,37	0,9996	-1,591

*det = determinação cinética

a = correlação entre $(a-x)^{-1}$ em função do tempo (s)

Os valores dos parâmetros de Arrhenius obtidos, a partir dos dados da tabela foram:

$$E_a = 84,81 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\log B = 4,00 \text{ B (1.mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Coeficiente de correla\c{c}\~{a}o} = -0,9998$$

$$S^{\ddagger}_{298,16\text{K}} = -20,90 \text{ (J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$$

$$H^{\ddagger}_{298,16\text{K}} = 82,33 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

$$G^{\ddagger}_{298,16\text{K}} = 82,95 \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$$

Constantes de velocidades calculadas
para outras temperaturas

T ($^{\circ}\text{C}$)	k_2 $\text{l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$
-20	$4,172 \times 10^{-5}$
0	$7,971 \times 10^{-4}$
50	$2,574 \times 10^{-1}$
100	$1,767 \times 10^1$
150	$4,467 \times 10^2$

(4) Determina\c{c}\~{a}o cin\~{e}tica

$$\text{Temperatura} = 29,70^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Concentra\c{c}\~{a}o da solu\c{c}\~{a}o titulante (AgNO}_3\text{)} = 0,02741 \text{ (M)}$$

$$\text{Volume da pipeta de cada al\~{i}quota} = 0,990 \text{ ml}$$

$$a = \text{Concentra\c{c}\~{a}o inicial do substrato} = 0,025 \text{ (M)}$$

$$x = \text{Concentra\c{c}\~{a}o de cloreto (M)}$$

GRÁFICO 12

REAÇÃO DO CLOROBENZENOCICLOPENTADIENIL FERRO II
COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO

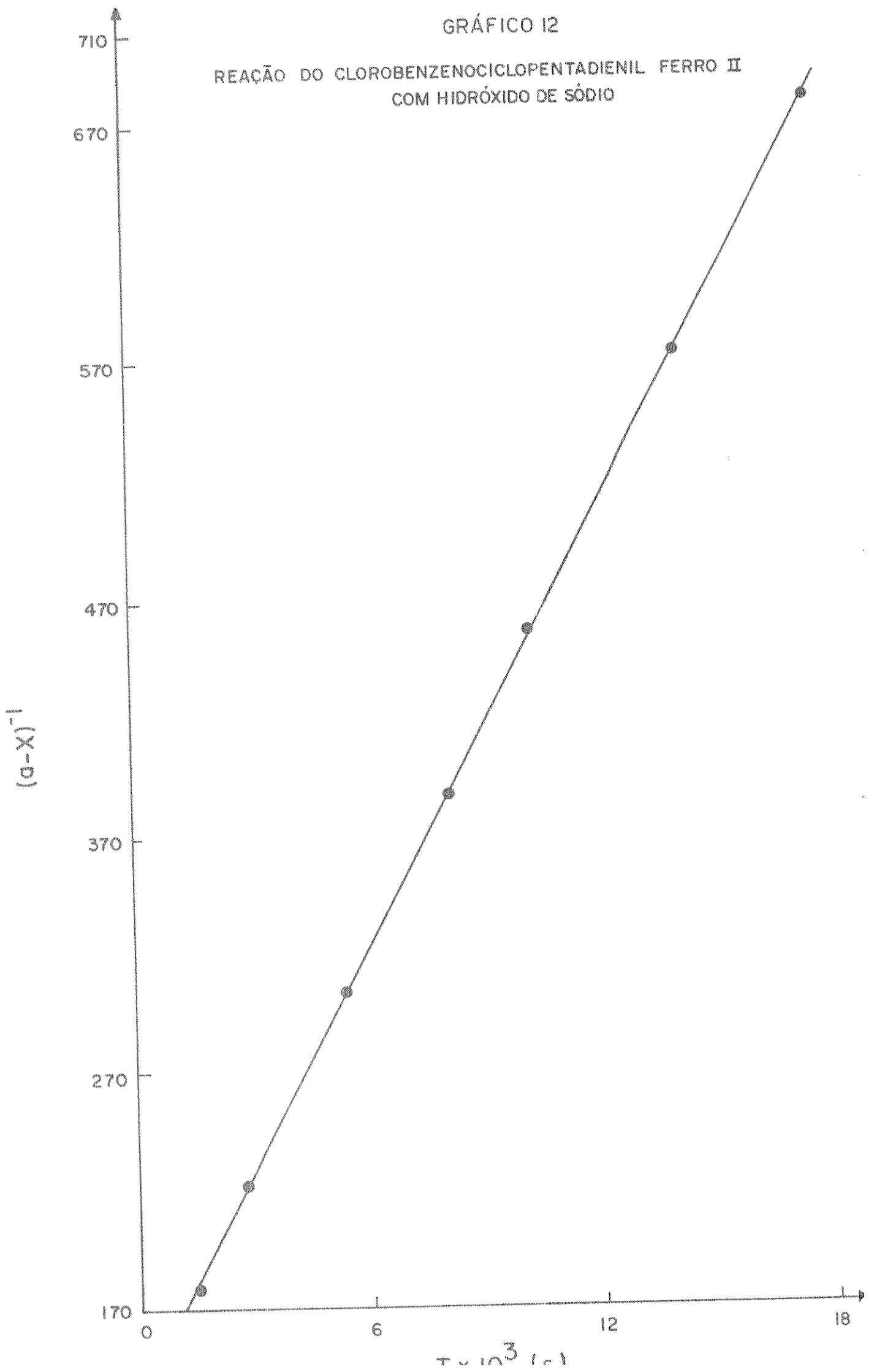


GRÁFICO 13
RELAÇÃO DE ARRHENIUS

REAÇÃO DO CLOROBENZENOCICLOPENTADIENIL FERRO II COM
HIDRÓXIDO DE SÓDIO

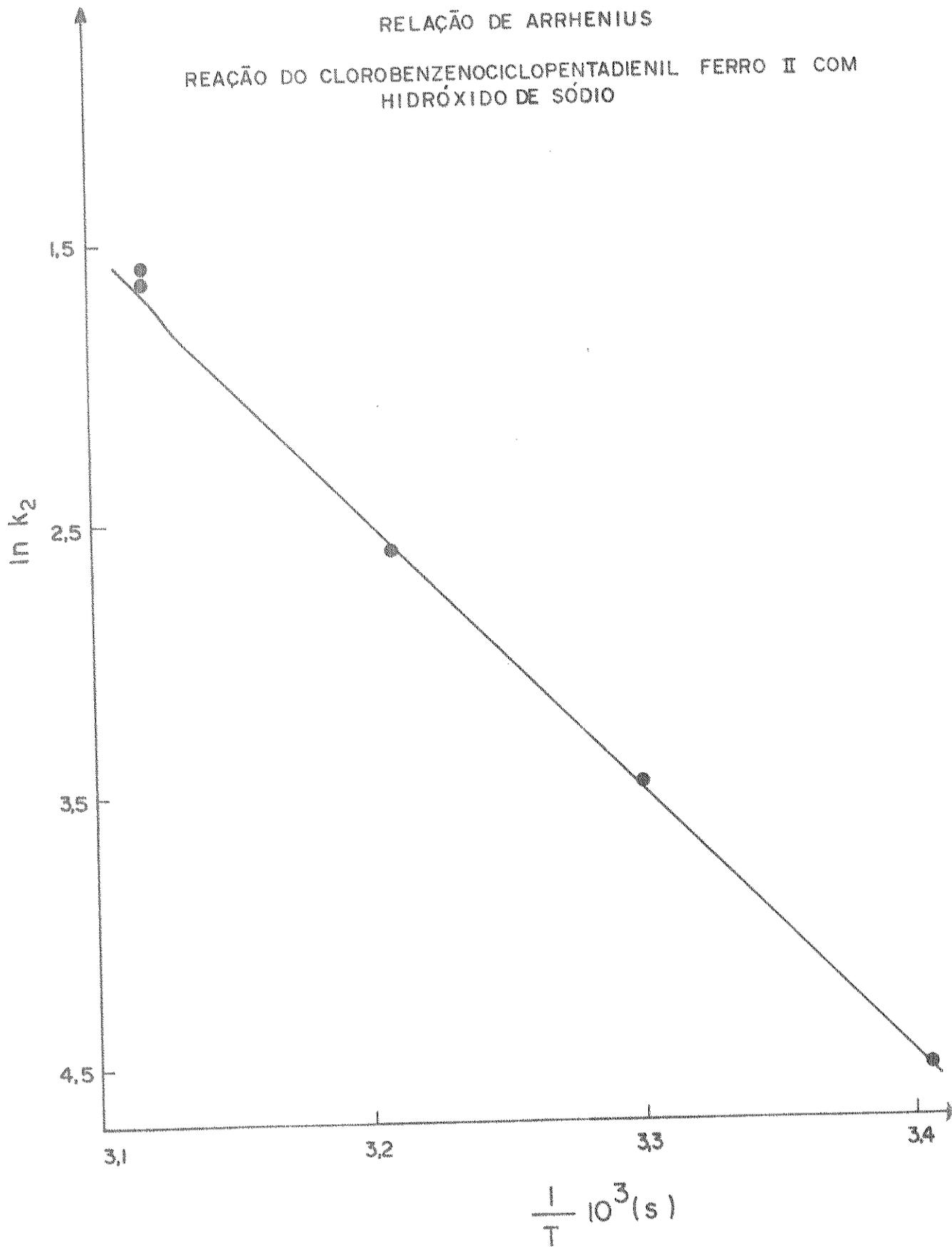


Tabela 15

Volume de AgNO ₃ (ml)	10 ⁴ · x (mol · l ⁻¹)	(a-x) ⁻¹ (l · mol ⁻¹)	tempo (s)
0,350	193,81	177,96	1460
0,370	204,88	221,64	2750
0,392	217,06	303,62	5390
0,405	224,26	388,55	8170
0,412	228,14	457,36	10300
0,420	232,57	573,69	14100
0,425	235,34	682,04	17600

3.6.8 . Reação de tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II) com tiocianato de potássio em metanol.

Quantidades equimolares dos reagentes foram adicionados nas temperaturas 0^o, 23^o, 40^o, 70^oC e sob nitrogênio. Em seguida as soluções foram termostatizadas e as amostras retiradas a intervalos pré-determinados. A análise dessas amostras indicou que não houve o deslocamento do íon cloreto pelo tiocianato, como esperado.

Como alternativa para a determinação da reatividade desse susbttrato com tiocianato fizemos a reação com grande ex-

cesso de nucleófilo, sem se observar, apesar disso, mudanças no comportamento desse sistema.

Verificamos com soluções padronizadas de cloreto de sódio e tiocianato de potássio que é possível titular os ânions individualmente mesmo presentes na mesma solução.

Concluimos, então, que o sistema empregado estava correto, mas que o efeito do não deslocamento do íon cloreto ou era consequência da oxidação do substrato, apesar das precauções para evitá-lo ou de uma possível ligação do tiocianato ao ferro com o desdobramento do composto organometálico.

(2) Método utilizado para determinação da constante de velocidade:

Para as determinações cinéticas foi seguido o processo titulométrico geral.

Procedimento:

Vide ítem 3.3

4- DISCUSSÃO

A coordenação de ligantes aromáticos a metais de transição altera de maneira significativa as propriedades destes ligantes. Como exemplo podemos citar a grande facilidade de substituição do halogênio em halobenzenos coordenados a ferro(47), manganês (48) ou cromo (49), em comparação com o correspondente composto não coordenado. O efeito de tal coordenação sobre a facilidade de substituição do átomo de halogênio é comparável ao efeito de um ou mesmo dois nitro-grupos (47,49).

Mesmo admitindo que devam existir diferenças entre os efeitos de diferentes átomos metálicos sobre a reatividade do halobenzeno coordenado, achamos que o mecanismo de substituição do halogênio por outros nucleófilos deve ser melhor esclarecido. Nesse sentido, estudamos uma variedade de nucleófilos que apresentam diferenças tanto nos seus níveis de reatividade com compostos aromáticos como na natureza do átomo nucleofílico. Verificamos que a equivalência de reatividade entre 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno e η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II) em relação a metóxido, observado por Nesmeyanov (4) não é aplicável a outros nucleófilos, havendo variações marcantes na reatividade. Tais observações são inéditas na literatura não havendo sequer menção à sua possibilidade. A primeira indicação nesse sentido foi uma comunicação apresentada no "XVIII International Conference on Coordination Chemistry" (50), (obtida para reações nucleofílicas do cátion η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II) comparados com os obtidos para arenos não coordenados.) Nessa época foi levantada a possibilidade de uma interação inicial entre nucleófilos oxigenados e o metal, ou de interações formando

uma ponte entre o metal e o carbono anelar eletrofílico, diminuindo assim a energia do estado de transição limitante de velocidade. Numa comparação entre arenos livres e coordenados a ferro ciclopentadienil (cátion monopositivo), destaca-se a contribuição devida à interação cátion — ânion. Sabe-se que tal interação inclui ainda uma contribuição de natureza entrópica (51), fato este que não deve ser esquecido ao se considerar outros aspectos discriminatórios.

Na tabela 16 estão relacionados os valores das constantes, a 0°C, para a substituição de cloro pelos nucleófilos por nós estudados, no composto de referência 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno e no cátion η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II). Na mesma tabela são comparados os valores das constantes obtidas para os diferentes nucleófilos, em relação aos dois substratos, tomando o metóxido como padrão.

TABELA 16

Valores de k_2 a 0°C e a reatividade relativa de alguns nucleófilos com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno e tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II).

Reagentes	1-cloro-2,4-dinitrobenzeno $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$\frac{kN^a}{k\text{OMe}^-}$	η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$\frac{kN^a}{k\text{OMe}^-}$
Metóxido	$2,000 \times 10^{-3}$ (metanol) (c)	$1,000 \times 10^0$	$4,830 \times 10^{-3}$ (metanol)	$1,000 \times 10^0$
Metiltiolato	$3,660 \times 10^{-3}$ (metanol) (c)	$1,830 \times 10^0$	$1,228 \times 10^{-3}$ (metanol)	$2,542 \times 10^{-1}$

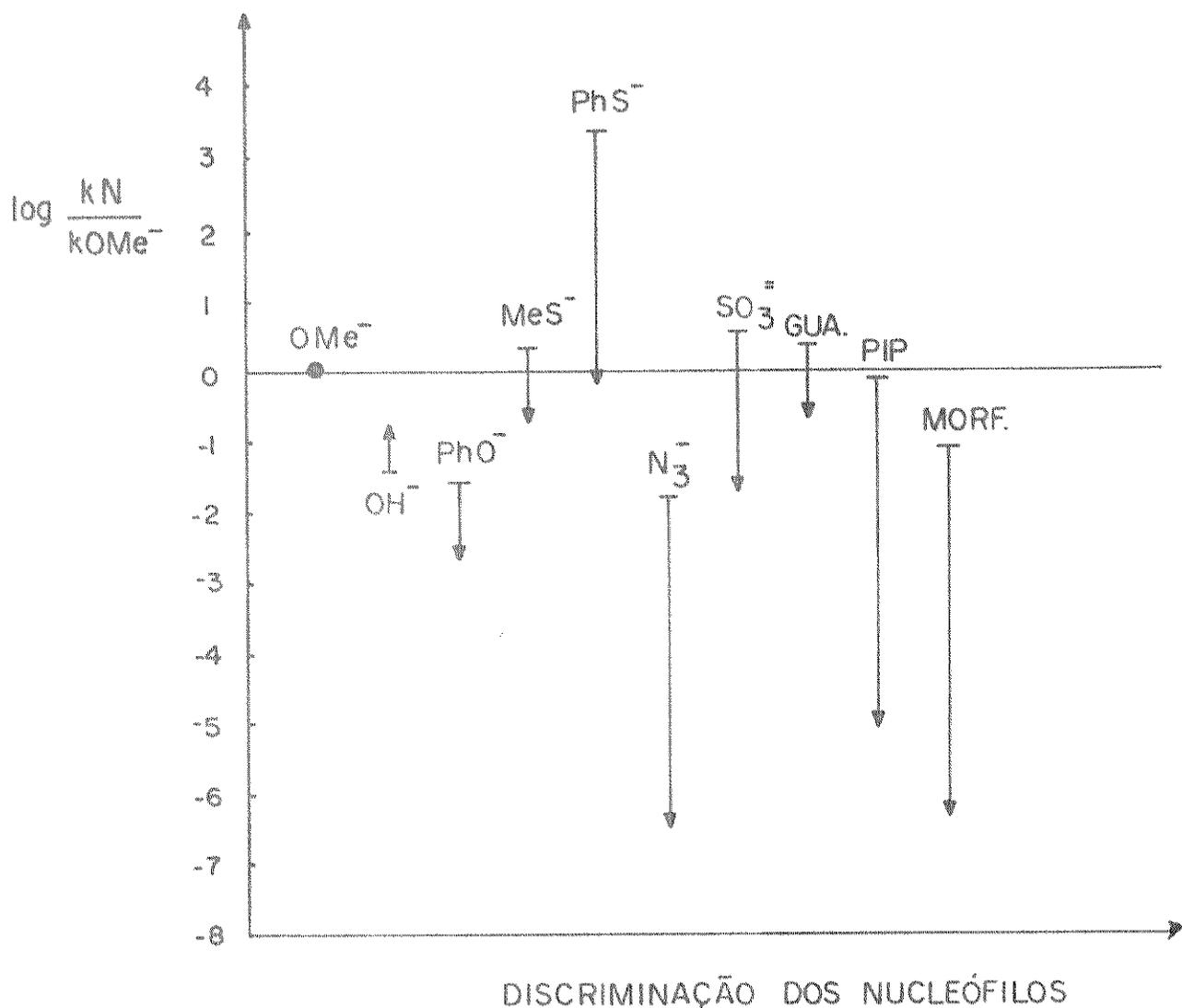
Guanidina	$3,500 \times 10^{-3}$ (etanol) (c)	$1,750 \times 10^0$	$1,091 \times 10^{-3}$ (etanol)	$2,260 \times 10^{-1}$
Hidróxido	$7,500 \times 10^{-3}$ (dioxano-água) (c)	$3,750 \times 10^{-2}$	$7,971 \times 10^{-4}$ (dioxano-água)	$1,651 \times 10^{-1}$
Piperidina	$1,610 \times 10^{-3}$ (dioxano-água 3:2 v/v) (c)	$8,050 \times 10^{-1}$	$3,769 \times 10^{-7}$ (dioxano-água 3:2 v/v)	$7,803 \times 10^{-5}$
Morfolina	$1,700 \times 10^{-4}$ (dioxano-água 3:2 v/v) (c)	$8,500 \times 10^{-2}$	$3,080 \times 10^{-9}$ (dioxano-água 3:2 v/v)	$6,377 \times 10^{-7}$
Fenóxido	$4,970 \times 10^{-5}$ (metanol) (c)	$2,485 \times 10^{-2}$	$1,116 \times 10^{-5}$ (metanol)	$2,311 \times 10^{-3}$
Tiofenóxido (b)	$3,900 \times 10^0$ (metanol) (c)	$1,950 \times 10^3$	$4,100 \times 10^{-4}$ (metanol)	$8,488 \times 10^{-2}$
Azoteto (b)	$3,500 \times 10^{-5}$ (metanol) (c)	$1,750 \times 10^{-2}$	$1,900 \times 10^{-9}$ (metanol)	$3,934 \times 10^{-7}$
Sulfito (b)	$7,600 \times 10^{-3}$ (60% etanol- água) (c)	$3,80 \times 10^0$	$1,200 \times 10^{-4}$ (60% meta- nol-água)	$2,485 \times 10^{-2}$
Anilina (b)	$8,100 \times 10^{-6}$ (metanol) (c)	$4,05 \times 10^{-3}$	"pequena"	
Tiouréia	5×10^{-8} (metanol) (c)	$2,50 \times 10^{-5}$	"pequena"	

$a = \frac{kN}{kOMe}$ = Razão entre as constantes de velocidade de cada nucleófilo e a constante de velocidade do metóxido.

b = Maroso, M.L., trabalhos não publicados, Tese de Mestrado, UNICAMP, 1977.

c = Todos estes resultados foram avaliados e discutidos na monografia de Miller (25).

As mudanças de reatividade nesta série de nucleófilos quando se passa do 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno para o cátion ⁶-clorobenzeno-⁵-ciclopentadienil-ferro(II) estão representados na figura abaixo.



Observa-se uma diminuição da reatividade relativa de todos os nucleófilos, exceto OH⁻, quando se passa do 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno para o clorobenzeno complexado. A diferença é bem grande (4-5 ordens de grandeza) para os nucleófilos PhS⁻, N₃⁻, pi peridina e morfolina mas bem menor (1-2 ordens de grandeza) para

PhO⁻, MeS⁻ e SO₃⁼.

Na tabela 17 estão relacionados os valores dos parâmetros de Arrhenius obtidos para as reações de 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno e η⁶-clorobenzeno-η⁵-ciclopentadienil-ferro(II) com os nucleófilos, bem como as diferenças ΔEa e Δlog B em relação ao nucleófilo de referência MeO⁻.

Os nucleófilos aniônicos apresentam, como seria de se esperar os menores valores de entropia de ativação. Estes valores aumentam quando se passa do 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno para o clorobenzeno coordenado, discriminando pouco entre os ânions, com exceção do N₃⁻ que tem uma carga negativa bastante deslocalizada. Apesar da alta contribuição entrópica as mudanças da reatividade dos ânions devem-se em grande parte as contribuições entálpicas.

Para os nucleófilos neutros, verificamos que para piperidina e morfolina as mudanças de reatividade são essencialmente de origem entálpica. A guanidina, apesar de apresentar apenas pequeno decréscimo relativo na reatividade ao passar de 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno para o clorobenzeno coordenado, apresenta grandes diferenças nos parâmetros de Arrhenius, e mostra controle entrópico.

Para explicar os resultados acima expostos, levantamos duas hipóteses que não são mutuamente exclusivas.

Uma exige como conceito fundamental que os elétrons arenos - a saber os que fogem do centro reacional com a chegada do nucleófilo, e constituem a fonte de carga negativa no complexo-σ (e nos intermediários das reações tipo S_NAr), distribuem-se pelos carbonos anelares do areno complexado ao metal. Em contraste, ficam principalmente localizados nos oxigênios exocíclicos dos grupos - nitro nas reações de 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno: o substrato aromático de referência.

A outra hipótese exige como conceito fundamental que

Tabela 17

Valores dos Parâmetros de Arrhenius

Reagentes	1-cloro-2,4-dinitrobenzeno				η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II)			
	Ea kJ.mol ⁻¹	a ΔEa	b logB	$\Delta \log B$	Ea kJ.mol ⁻¹	a ΔEa	b logB	$\Delta \log B$
Metóxido	73,01	0	11,20	0	81,50	0	13,30	0
Metiltiolato	58,97	-14,04	8,85	-2,35	70,71	-10,79	10,61	-2,69
Guanidina	52,13	-20,88	7,51	-3,69	31,86	-49,64	3,13	-10,17
Hidróxido	67,37	- 5,64	8,75	-2,45	84,81	+ 3,31	11,62	-1,68
Piperidina	43,93	-29,08	6,70	-4,50	75,99	- 5,51	8,10	-5,20
Morfolina	49,37	-24,64	6,70	-4,50	84,90	+ 3,40	7,72	-5,58
Fenóxido	78,45	+ 5,44	10,70	-0,50	87,93	+ 6,43	11,86	-1,44
Tiofenóxido ^c	43,10	-29,91	8,80	-2,40	78,60	- 2,90	11,70	-1,60
Azoteto ^c	73,95	0,94	9,70	-1,50	123,30	+41,80	14,80	+1,50
Sulfito ^c	63,10	- 9,91	9,90	-1,30 _m	82,40	+ 0,90	11,80	-1,50
Anilina ^c	46,46	-26,55	7,50	-7,20	-	-	-	-
Tiourêia ^c	76,60	+ 3,59	4,00	-3,70	-	-	-	-

a = Diferença entre a energia de ativação de cada nucleófilo e a energia de ativação do metóxido.

b = Diferença entre a energia de ativação de cada nucleófilo e a energia de ativação do metóxido.

c = Maroso, M.L., trabalhos não publicados, Tese de Mestrado, UNICAMP, 1977.

os nucleófilos oxigenados OH^- , OMe^- interagem favoravelmente com o átomo de ferro, sendo isto dificultado por razões estéricas, nos casos de sulfito e fenóxido. Sugere-se que tais interações não são encontrados ou são encontrados somente em grau substancialmente menor, com os demais nucleófilos.

Achamos que a primeira hipótese leva às explicações adequadas e coerentes com todos os resultados quantitativos, e são consistentes também com os dados semi-quantitativos. Apoiase ainda em resultados semelhantes obtidos em sistemas heterocíclicos (52).

Contudo, a participação de interações de acordo com a segunda hipótese não está completamente excluída.

Elaborando a primeira hipótese queremos destacar os seguintes pontos:

- (a) - nas reações do complexo organometálico com nucleófilos aniônicos há uma menor tendência de formação de ligação covalente e maior contribuição eletrostática na formação do estado de transição. A formação deste estado de transição é a etapa limitante de velocidade.
- (b) - neste estado de transição, (além do complexo $-\sigma$ e do estado de transição-2) o nucleófilo se encontra exo em relação ao ferro, com possível exceção das reações de OMe^- e OH^- .
- (c) - podem haver fortes interações desfavoráveis entre o "ex-nucleófilo" (o nucleófilo no estado de transição limitante de velocidade) e a carga negativa localizada nos carbonos anelares nos intermediários das reações do complexo organometálico.

Dirigimos atenção primeiramente ao único nucleófilo nessa série cujo desempenho melhora quando o areno é complexado ao ferro. Com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno a razão OH^- (60:40 v/v dioxano-água)/ OMe^- é $3,75 \times 10^{-2}$. Podemos afirmar que o menor valor para OH^- relaciona-se essencialmente ao fato que a sua energia de solvatação é substancialmente maior que a do metóxido (nos seus respectivos solventes). Com o complexo organometálico a razão sobe ligeiramente até $1,65 \times 10^{-1}$. Verificando os parâmetros de Arrhenius notamos que ao invés da queda de $5,64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ em energia de ativação e de $2,45$ em $\log_{10} B$ observado com o areno, há um aumento de $3,31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, e uma queda menor de $\log_{10} B$ de $1,68$ com o complexo organometálico. Consideramos que o hidróxido, com densidade de carga significativamente maior que metóxido, aproveita as interações eletrostáticas, e ameniza mais as interações de sua carga com a dos elétrons arenetos; assim o estado de transição-1 é "antecipado" em relação ao clorobenzeno coordenado (com maior grau de ligação iônica).

O íon sulfito reage através do átomo de enxofre, mas a sua alta densidade de carga, mesmo distribuído sobre três átomos de oxigênio, também favorece um estado de transição-1 de caráter antecipado. Isto então, ameniza bastante as fortes interações desfavoráveis com os elétrons arenetos, resultando da carga negativa sobre o sulfonato formado. Em concordância com esta análise, verificamos que a razão $\text{SO}_3^{=}$ (60:40 etanol-água)/ OMe^- em metanol de $3,80$ com o areno cai para $2,49 \times 10^{-2}$. Na reação com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno, o sulfito apresenta uma energia de ativação $9,91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ menor que o metóxido, enquanto que $\log_{10} B$ é $1,30$ menor. Com o complexo organometálico o valor da energia de ativação é $0,90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ maior, enquanto que o valor de $\log_{10} B$ é aproximadamente o mesmo nos dois sistemas, ($1,50$ menor que o valor com metóxido e com o complexo organometálico).

Consideramos que os dois tiolatos necessitam um maior grau de ligação covalente que os nucleófilos (aniônicos) oxigenados, isto é um estado de transição-1 menos antecipado. Isto leva a um maior destaque das interações desfavoráveis com os elétrons arenetos. Contudo o tamanho do metiltiolato é bastante menor que o de tiofenóxido. A sua carga mais localizada também

pode permitir alguma diferença (menor) no grau de formação da ligação covalente. A saber, a diferença em relação aos nucleófilos oxigenados é bastante maior com tiofenóxido do que metiltiolato.

A razão de reatividade $\text{MeS}^-/\text{MeO}^-$ é 1,83 com o areno e $2,54 \times 10^{-1}$ com o complexo organometálico. Relacionam-se estes valores com as seguintes diferenças nos parâmetros de Arrhenius:

- a) no 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno a queda de $14,04 \text{ kJ.mol}^{-1}$ em energia de ativação é quase que contrabalanceada pela queda no $\log_{10} B$ de 2,40.
- b) O valor relativamente baixo de $\log_{10} B$ foi considerado um elemento desfavorável de nucleófilo pesado (24) ao nível entrópico.
- c) Com o complexo organometálico o valor de energia de ativação é $10,79 \text{ kJ.mol}^{-1}$ menor com o metiltiolato e o valor de $\log_{10} B$ ainda um pouco mais baixo: $\Delta \log_{10} B = -2,69$.

Lembramos que o tiofenóxido apresenta um desempenho especial e favorável com arenos, mesmo em comparação com o seu congênere metiltiolato. A diferença entre eles relaciona-se ao baixo nível de estado de transição-1, que pode ser atribuído às diferenças nos parâmetros termoquímicos: principalmente à energia de solvatação bastante menor. Lembramos, também, que precisa ser dessolvatado para atuar como nucleófilo.

Com o areno a razão $\text{PhS}^-/\text{MeO}^-$ é $1,95 \times 10^3$, associada a uma queda da energia de ativação de 29,91, parcialmente compensada por uma queda de $\log_{10} B$ de -2,40. Com o complexo organometálico a razão é $8,49 \times 10^{-2}$. Verificamos que quase toda a energia de ativação é perdida, sendo o valor de ΔE_{at} somente de -2,90. Uma ligeira contribuição favorável com $\log_{10} B$ igual a

-1,80 ao invés de -2,40 é observada. A grande queda em reatividade porém é de natureza entálpica, e mostra as fortes interações desfavoráveis do tiofenóxido no estado de transição -1 com os elétrons arenetos.

Em comparação com tiofenóxido a reatividade do fenóxido varia com a mudança da reação do areno para o complexo organometálico. As razões $\text{PhO}^-/\text{MeO}^-$ são $2,49 \times 10^{-2}$ e $2,31 \times 10^{-3}$ respectivamente. A diferença entre fenóxido e metóxido com arenos envolvem todos os parâmetros termoquímicos. Parece que a diferença favorável em energia de solvatação (dessolvatação) é superada pelos outros fatores. Supomos que a energia de ionização é maior, correspondendo a uma redução na força doadora intrínseca.

Avaliando os parâmetros de Arrhenius observamos que a menor reatividade de fenóxido em relação ao tiofenóxido deve-se a um ligeiro aumento no valor da energia de ativação, igual a $5,44 \text{ kJ.mol}^{-1}$, acompanhado por um decréscimo de $\log_{10} B$ quase desprezível, de 0,50. Com o complexo organometálico o aumento na energia de ativação é quase igual, com valor de 6,43. O valor de $\log_{10} B$ da reação de fenóxido, apesar de $\log_{10} B$ da reação de fenóxido, apesar de ser maior com o complexo organometálico aumenta menos do que na reação de metóxido. Assim o valor de $\log_{10} B$ é 1,44 menor para o fenóxido na reação com o complexo organometálico.

O íon azoteto é o outro anion em nossa série com grande redução de reatividade no sistema organometálico. Com o areno a razão $\text{N}_3^-/\text{OMe}^-$ é $1,75 \times 10^{-2}$, mudando para $3,93 \times 10^{-7}$ no sistema organometálico. Associa-se esta grande mudança com as seguintes variações dos parâmetros de Arrhenius. Com o areno os valores da energia de ativação são quase iguais (azoteto somen-

te é maior $0,94 \text{ kJ.mol}^{-1}$) e a queda ponderada de reatividade relaciona-se a queda de $\log_{10} B$ igual a 1,50. No sistema organometálico existe um aumento de $\log_{10} B$ de 1,87 mas há um aumento muito grande na energia de ativação de $41,80 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Explica-se essa grande interação desfavorável no estado de transição -1 como devida a alta densidade eletrônica do nitrogênio terminal e a sua interação com os elétrons arenetos que é aliviado somente em parte por um estado de transição -1 mais antecipado.

Dirigindo a atenção, em seguida, aos nucleófilos neutros, necessita-se alguns comentários gerais, antes de avaliá-los individualmente.

Com os nucleófilos neutros consideramos que o estado de transição -1 é também limitante de velocidade mas é atrasado em relação aos estados de transições com os nucleófilos aniônicos, isto é, há uma maior contribuição da ligação covalente. Acompanha a formação desta ligação nova a formação de carga positiva no nucleófilo (grupo que entra). Cabe salientar que isto corresponde em alguns casos simples (veja abaixo) a uma certa localização da carga positiva em comparação com o estado inicial. A maior contribuição da nova ligação covalente leva a maiores exigências geométricas nos intermediários da reação.

Em seguida dirigimos a atenção as aminas piperidina e morfolina:



Nas suas reações com o areno verificamos que a piperidina apresenta quase a mesma reatividade que o metóxido, porém, com parâmetros de Arrhenius muito diferente. Esta diferen-

ça, verificada com a dimetilamina, foi analisada detalhadamente por Miller nos seus cálculos termoquímicos com aminas (51). Especificamente, a razão Piperidina/MeO⁻ igual a 0,805 corresponde a uma queda da energia de ativação de -29,08; contrabalançada por uma queda de log₁₀ B, de -4,50. Nas reações com o complexo organometálico verificamos a razão Piperidina/MeO⁻ igual a $7,80 \times 10^{-5}$. Relaciona-se esta grande redução em reatividade relativa ao fato de que a queda em energia de ativação é quase perdida, sendo o valor da energia de ativação -5,57. Em contraste o valor de $\Delta \log_{10} B$ é pouco diferente -5,20 ao invés de -4,50 mostrando uma interação estérica desfavorável do anel de piperidina e os elétrons anelares.

Parece aceitável que o comportamento da morfolina seja semelhante ao da piperidina. O efeito indutivo do oxigênio enfraquece um pouco a força nucleofílica intrínseca levando à razão Morfolina/MeO⁻ com o areno igual a $8,50 \times 10^{-2}$. Relaciona-se também a uma grande queda de energia de ativação, mais a diferença é menor que a com piperidina, em grande parte compensada pela queda de log₁₀ B. Os valores são $E_{at} = -24,64 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\log_{10} B = -4,50$.

Nas reações com o complexo organometálico verificamos a razão Morfolina/MeO⁻ igual a $6,38 \times 10^{-7}$. A grande redução em reatividade é ainda maior que a encontrado com a piperidina cerca de 130.000 ao invés de 12.000 vezes. A queda da energia de ativação presente nas reações com o areno é perdida completamente e, é ligeiramente invertida. O valor da energia de ativação é a +3,40 ao invés de -24,64. Em ambos os casos, contudo, o aumento relativo de energia de ativação é cerca de $25 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Também apresenta uma ligeira diferença nos valores

de $\log_{10} B$ de -4,50 a -5,58. semelhante a piperidina (-4,50 a -5,20).

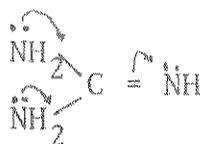
É evidente que nas reações destas aminas também há interações estéricas desfavoráveis. Aparentemente o oxigênio com os dois pares de elétrons não compartilhados é um pouco mais "exigente" que um grupo metileno.

Anilina é um nucleófilo bastante mais fraco que a piperidina (e morfolina) e a diferença foi analisada por Miller (51).

Com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno a razão $\text{PhNH}_2/\text{MeO}^-$ igual a $4,05 \times 10^{-3}$, relacionado a $E_{at} = -26,55$ mais que compensado pela queda de $\log_{10} B = -7,20$. Com o complexo organometálico observamos que reage até 20% em 72 horas a 100°C . Podemos estimar uma queda em reatividade relativa no sistema organometálico de ordem de 10^4 . Observa-se porém um comportamento parecido com a da piperidina e morfolina.

Com guanidina a situação é bem diferente das outras aminas. A queda na reatividade de cerca de 8 vezes corresponde as razões de 1,75 com o areno e $2,26 \times 10^{-1}$ com complexo organometálico. A redução é comparada com $10^4 - 10^5$ com as outras aminas. Outro aspecto especial com a guanidina é que a ligeira queda de reatividade é associada com grandes mudanças de energia de ativação e $\log_{10} B$, de um tipo diferente do encontrado com as outras aminas.

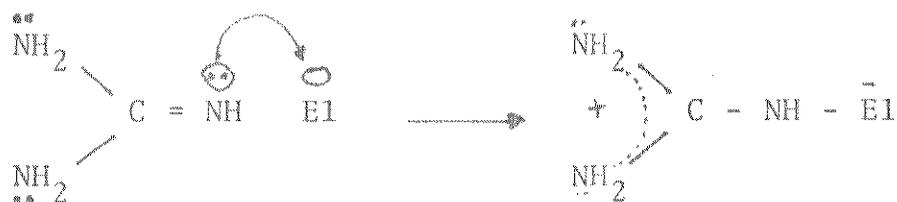
Primeiramente devemos ressaltar que a conjugação interna



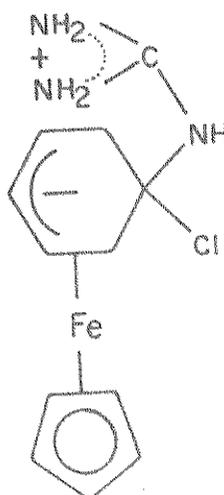
aumenta muito a força nucleofílica do grupo = NH, e reduz a dos grupos NH_2 . Assim = NH apresenta reatividade um pouco maior que MeO^- (razão = 1,75). Este valor re

laciona-se a uma queda da energia de ativação de -20,88 aproximadamente compensada por uma queda de $\log_{10} B = -3,69$. Com o complexo organometálico, a situação está em completo contraste com as demais aminas discutidas. Ao invés, da diminuição de ΔE_{at} , é maior ainda: -49,69. Isto é acompanhada e superada por uma queda de $\log_{10} B$ igual a 10,17 (ao invés de -3,69).

Para explicar esta diferença extraordinária lembra - mos que o comportamento nucleofílico da guanidina (e seus conge - neres) leva ao desenvolvimento de carga positiva nos nitrogênios terminais:



Assim, o estado de transição -1 deve ser parecido com o complexo abaixo representado:



Isto mostra as interações eletrostáticas favoráveis comparado com as desfavoráveis do anel heterocíclico da piperidina da morfolina ou benzênico da anilina, o que é coerente com os valores dos parâmetros de Arrhenius.

A primeira vista a tiouréia assemelha-se à guanidina. Contudo com este nucleófilo, de acordo com os estudos de Sakazaki e Miller (53) a força nucleofílica deve-se principalmente às propriedades intrínsecas de =S e relativamente pouco à conjugação interna. Desta maneira estão envolvidos repulsões de enxôfre com os elétrons arenetos, menos compensada pelo desenvolvimento de carga sobre os nitrogênios terminais.

Verificamos que com o areno a razão Tiouréia/MeO⁻ = $2,50 \times 10^{-5}$, relacionado a $\Delta E_{at} = +3,54$ e $\Delta \log_{10} B = -3,70$. Com o complexo organometálico verificamos 25% de reação em 72 horas a 130°C. Podemos estimar uma queda de ordem de 10^3 na razão Tiouréia/MeO⁻ com o complexo organometálico quando comparado com o areno. Lembramos que a guanidina sofre uma queda de somente 8 vezes. A situação da tiouréia, intermediária entre guanidina e as outras aminas estudadas, apóia as considerações acima levantadas.

5. RESUMO

O método clássico de ativação do anel benzênico à ação de reagentes nucleofílicos envolve a introdução de substituintes elétron-atraentes do qual o nitro-grupo é preferido tanto do ponto de vista da facilidade de introdução como da sua eficiência.

Visando estender este campo ainda muito limitado, várias pesquisas com novos métodos de ativação do anel aromático à ação de agentes nucleofílicos tem sido desenvolvidos nos últimos anos. Entre eles têm despertado grande interesse os compostos organometálicos do tipo "sanduíche" devido a natureza *suí generis* da ligação entre o metal e o fragmento aromático que altera substancialmente as propriedades da parte orgânica e do metal. Entretanto, apesar dos esforços para se entender as propriedades físicas e químicas desses compostos, muitos aspectos ainda não estão completamente esclarecidos. Como exemplo, podemos destacar os conhecimentos sobre a reatividade, efeitos estéricos, mecanismos de reações e a participação dos orbitais na ligações metal central-ligante. Desde que as medidas de reatividade podem contribuir para esclarecer esses pontos decidimos estudar quantitativamente, neste trabalho, algumas reações de substituição de cloro por nucleófilos leves e pesados; neutros e aniônicos no areno-complexo catiônico tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II).

As constantes cinéticas e os parâmetros de ativação obtidos neste trabalho e existentes na literatura para o tetrafluorborato de η^6 -clorobenzeno- η^5 -ciclopentadienil-ferro(II) fo

ram comparados com os dados para o 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno.

Para os nucleófilos tiofenóxido, piperidina, morfolina e azoteto observa-se uma grande diminuição da reatividade relativa do sistema aromático coordenado em relação ao sistema aromático não coordenado. Esta diminuição é menos acentuada para os nucleófilos metiltiolato, sulfito, fenóxido e guanidina. Para hidróxido e metóxido observa-se um ligeiro aumento na reatividade relativa do sistema aromático coordenado em relação ao não coordenado. Essas diferenças de reatividade relativa foram interpretadas levando em conta a distribuição eletrônica e efeitos estéricos nos estados ativados, e possíveis interações dos nucleófilos com o metal.

6. ABSTRACT

The classical method of the aromatic ring activation for nucleophilic reagents involves the introduction of electron-withdrawing substituents. Of these the nitrogen -group is preferred because of its efficiency and facility of introduction.

A series of research works have been enhanced lately in this field, trying to amplify it, since it is relatively restricted. Amongst these, great interest has been devoted to the organo-metallic compounds type "sandwich" because of bond sui generis nature, between metal and aromatic fragments, that alters the properties of organic and metal parts.

However, in spite of the efforts made to understand these compounds many of the physical and chemical properties haven't been completely explained. For example, we could indicate the knowledge about reactivity, steric effects, reaction mechanisms, and the participation of orbitals in the bonding between the center-bound metal. Since the method of reactivity may contribute to the enlightenment of the above mentioned factors we're decided to study quantitatively some reactions of the substitution of chloro by light and heavy; neutral and anionic nucleophiles in the cationic areno-complex η^6 -chlorobenzene- η^5 -cyclopentadienyl-iron(II) tetrafluoroborate.

The kinetic constants and parameters obtained in this study and the already existent ones in the literature for η^6 -chlorobenzene- η^5 -cyclopentadienyl-iron(II) tetrafluoroborate were compared to the data of 1-chloro-2,4-dinitrobenzene.

For the nucleophiles thiophenoxide, piperidine, morpholine, and azide a marked reduction of relative reactivity of

co-ordinate aromatic system was observed in relation to the non coordinate aromatic system. This reduction is smaller for the nucleophiles methanethiolato, sulphite, phenoxido, and guanidine. For methoxide and hydroxide a slight increase in reactivity of the coordinate aromatic system in relation to non-coordinated system is observed. These differences were interpreted always keeping in mind the electronic distribution and steric effects of the activated state, and the possible interaction of the nucleophiles with metal.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NESMEYANOV, A.N., VOL'KENAU, N.A., BOLESOVA, I.N., "Dokl. Akad. Nauk SSSR," 149, 615 (1963).
2. NESMEYANOV, A.N., VOL'KENAU, N.A. and BOLESOVA, I.N., "Tetrahedron Letters", 25, 1725 (1963).
3. NESMEYANOV, A.N., VOL'KENAU, N.A. and SHILOVISEVA, L.S., "Dokl. Akad. Nauk SSSR", 160, 1327 (1965).
4. NESMEYANOV, A.N., VOL'KENAU, N.A. and BOLESOVA, I.N., "Dokl. Akad. Nauk SSSR", 166, 607 (1966). (Russ.)
5. STUKAN, R.N., VOL'KENAU, N.A., NESMEYANOV, A.N. and GOL'DANSKII, "Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Klim.", 8, 1472 (1966) (Russ.)
Conforme Chem. Abst. 66, 75547e (1967).
6. NESMEYANOV, A.N., VOL'KENAU, N.A., and SIROTKINA, E.I., "Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Klim.," 1170 (1967).
7. NESMEYANOV, A.N., VOL'KENAU, N.A., ISALVA, L.S. and BOLESOVA, I.N., "Dokl. Akad. Nauk SSSR, 183, 834 (1968) (Russ.)
8. BROWN, D.A. RAJU, J.R., "J. Chem. Soc. A," 40 (1968).
9. MILLER, J. "Rev. Pure and Appl. Chem.", 171 (1951) (Austral.)
10. MILLER, J., "Aromatic Nucleophilic Substitution", London, Elsevier Publishing Company, (1968). a) p. 30; b) p.60-133.
11. WATERS, W.A., "J. Chem. Soc.", 266 (1942).
12. ZOLLINGER, H., "Accounts Chem. Research", 6, 335 (1973).
13. SWAIN, G.C., SHEATS, J.E. and HARBISON, K.G., "J. Amer. Chem. Soc.", 97, 783 (1975).

14. TAFT, R.W., "J. Amer. Chem. Soc.", 83, 3350 (1961).
15. a) ROBERTS, J.D., SIMMONS, H.E., CARLSMITH, L.A. and VAUGHAN, C. W., "J. Amer. Chem. Soc.", 75, 3290 (1953).
b) ROBERTS, J.D., SIMENOW, D.A., SIMMONS, H.E. and CARLSMITH, L.A., "J. Amer. Chem. Soc.", 78, 601-611 (1956).
c) JENNY, E.F., and ROBERTS, J.D., "Helv. Chem. Acta", 38 1248 (1955).
d) BOTINI, A.T., and ROBERTS, J.D., "J. Amer. Chem. Soc.", 79, 1458 (1957).
16. MILLER, J. "Aromatic Nucleophilic Substitution", London, Elsevier Publishing Company, (1968), a) p. 204; b) p. 68.
17. MILLER, J., BIFFIN, M.E., MORITZ, A.G. and PAUL, D.B., "Aust. J. Chem.", a) 22, 2561 (1969); B) 23, 957 (1970); c) 23, 963 (1970).
18. a) BUNNET, J.F. and ZAHLER, R.E., "Chem.Rev.", 49, 273 (1951).
b) BUNNET, J.F., "Quart. Rev.", 12, (1958).
c) BUNNET, J.F. and RANDALL, K.J. "J. Amer. Chem. Soc.", 80 6020 (1958).
19. MILLER, J. "Aust. J. Chem.", 9, 61-67 (1956).
20. LIVERIS, M. "Some Aspects of Aromatic Halogen Replacements", Thesis of Doctor of Philosophy, Faculty of Science of the University of Western, Austrália (1965).
21. HO, K.C., MILLER, J. and WONG, K.W., "J. Chem. Soc. B", 310 (1966).
22. MILLER, J. "Ciência e Cultura", 24, 18 (1972).
23. MILLER, J., "Ciência e Cultura", 24 (1972). a) 122;b) 125;c)126.

24. MILLER, J. and YENG, H.W., "J. Chem. Soc. Perkin II", 1553 (1972).
25. MILLER, J. "Aromatic Nucleophilic Substitution", London, Elsevier Publishing Company, (1968) p. 204.
26. KEALY, T.J. and PAUSON, P.L., "Nature", 168, 1039 (1951).
27. DUNITZ and ORGEL, "Nature", 171, 121 (1953).
28. ROSENBLUM, Thesis, Harvard, (1953).
29. PERAVOLOVA, E.G. and NIKITINA, T.V., "Organometallic Reactions", 4, Wiley-Interscience, New York, 163 (1972).
30. RAUSCH, M.D., FISCHER, E.O. and QRUBERTH, "Chem. and Ind." (London), 756 (1958).
31. ROSENBLUM, M. WILKINSON, G., WHITING, M.C., and WOODWARD, R. B., "J. Chem. Soc.", 74, 2125 (1952).
32. BENKESER, R.A., NAGAI, Y. and HOOZ, J., "J. Amer. Chem. Soc." 86, 3742 (1964).
33. NESMEYANOV, A.N. PEREVALOVA, E.G. and SHILOVTSEVA, L.S., "Izv. Akad. Nauk SSSR, otdel. Khim. Nauk," 1767 (1962).
34. ROSENBLUM, M., SANTER, J.O., and HOWELLS, "J. Amer. Chem. Soc.", 85, 1450 (1963).
35. ROSENBLUM, M. and SANTER, J.O., "J. Amer. Chem. Soc.", 81, 5517 (1959).
36. CURPHEY, T.J., SANTER, J.O., ROSENBLUM, M. and RICHARDS, J. H., "J. Amer. Chem. Soc.", 82, 5249 (1960).
37. COTTON, F.A. and WILKINSON, "Advanced Inorganic Chemistry", 3.ed., New York, Interscience Publishers, (1972).

38. REVES, P.C. and BICHL, E.R., "J. Organometal. Chem.", 33, 53 (1971).
39. KHANDKAROVA, V.S., GUBIN, S.P. and KVASOV, "J. Organometal. Chem.", 23, 509 (1970).
40. DRAGO, S.R. and STANLEY, E.A., "Inorg. Chem.", 11, 1564 (1972).
41. McGLINCHEY, J.M. and TEONG-SENG TAN, "Can. J. Chem.", 52, 2439 (1974).
42. WILLIAM, L.J., "Inorganic Syntheses", 11, 120 (1968), McGraw-Hill Inc., New York.
43. VOGEL, A.I., "Química Orgânica: análise orgânica qualitativa", trad. da 3.ed., Ao Livro Técnico S/A, Rio de Janeiro, 1971, vol. 1 p. 194.
44. SQUIRES, G.L., "Practical Physics", McGraw-Hill Company, London, 1968, p. 38.
45. LAIDLER, K.J., "Theories of Chemical Reaction Rates" McGraw-Hill Book Company, New York 1969, p. 54.
46. MAROSO, M.L., "Estudo Quantitativo da Reatividade de Compostos Organometálicos de Metais de Transição". Tese de Mestrado, Instituto de Química da UNICAMP, (1977).
47. NESMEYANOV, A.N., VOL'KENAU, N.A. and BOLESOVA, I.A., "Dokl. Akad. Nauk SSSR," 175, 606 (1967).
48. PAUSON, P.L. and SEGAL, J.A. "J. Chem. Soc., Dalton Trans.," 1677 (1975).
49. WHITING, M.C. , "Chem. Weekblad", 59, 119 (1963).

50. VICHI, E.J. de S., "XVIII Conference International on Coordination Chemistry", São Paulo, Brasil, (1977).
51. MILLER, J., "Austr. J. Chem.", 22, 921 (1969).
52. MILLER, J., "V IUPAC Conference in Physical Organic Chemistry", Santa Cruz, California, EUA, (Agosto de 1980).
53. SAKAZAKI, E., "Alguns aspectos de reatividade nucleofílica nas reações de substituição nucleofílica aromática", Campinas, SP, 1976 (Tese de Mestrado - Instituto de Química, UNICAMP).