

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

SÍNTESE E REATIVIDADE DE COMPLEXOS DE FERRO
COM LIGANTES HOMOCÍCLICOS DE CARÁTER AROMÁTICO

ALBERTO FEDERMAN NETO

Tese de Doutorado, apresentada ao
Departamento de Química Fundamental.

Orientador:

Prof. Dr. JOSEPH MILLER, Ph. D., D. Sc.

SÃO PAULO
1986

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**SÍNTESE E REATIVIDADE DE COMPLEXOS DE FERRO
COM LIGANTES HOMOCÍCLICOS DE CARÁTER AROMÁTICO**

ALBERTO FEDERMAN NETO

**Tese de Doutorado, apresentada ao
Departamento de Química Fundamental.**

Orientador:

Prof. Dr. JOSEPH MILLER, Ph. D., D. Sc.

SÃO PAULO

1986

"*Novum Organum*", verdadeiras indicações acerca da interpretação da natureza (1620):

"Todos aqueles que ousaram proclamar a natureza como o assunto exaurido para o conhecimento, por convicção, por vezo professoral ou por ostentação, infligiram grande dano, tanto à filosofia quanto às ciências. Pois, fazendo valer sua opinião, concorreram para interromper e extinguir as investigações. Tudo mais que hajam feito não compensa o que nos outros corromperam e fizeram malograr.

O homem, ministro e intérprete da natureza, faz e entende tanto quanto constata, pela observação dos fatos, ou pelo trabalho da mente, sobre a ordem da natureza; não sabe, nem pode mais. No trabalho da natureza o homem não faz mais que unir e apartar os corpos. O restante realiza-o a própria natureza, pois a natureza não se vence, se não quando se lhe obedece".

FRANCIS BACON
estadista, filósofo e
cientista inglês.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr. Joseph Miller, pelos valiosos ensinamentos, pela oportunidade inicial, incentivo e apoio constante a minha carreira científica, pela confiança em meu trabalho, pela liberdade a mim concedida durante todas as fases de orientação desta Tese.

Aos Profs.Drs. Yukino Miyata e Nilo Zengo Kiyon, pela ajuda, concessão de meios materiais, oportunidade de estágio e posteriormente, de uso permanente do laboratório.

Ao Prof.Dr. Vicente Guilherme Toscano, pelo empréstimo de seu laboratório, reagentes e equipamentos durante algumas fases do trabalho experimental.

Aos Profs.Drs. José Muradian, Wolfgang Seidel, Nicola Petragani, João Valdir Comasseto, Blanka Wladislaw, Liliana Marzoratti, Paulo Olivato, Eduardo de Souza Vichi e respectivos grupos de pesquisa, pelo fornecimento de diversos reagentes e ou empréstimo de equipamentos.

A Laura e Sandra, pelo paciente trabalho datilográfico e de montagem e desenhos. (E a MARA INES FEDERMAN, pela fac-
dução dos meus escritos que foram a posteriori datilografados
pela LAURZ e SANDRA, pois se não fosse seu auxílio, este não seria de-
Aos amigos Ivan e Lousã, pelo auxílio e valio-
sas sugestões.

A todos os que, no presente e no passado, são ou foram meus colegas em nosso grupo de pesquisa (Arnaldo, Aurea, Carlos, Divacir, Emika, Gino, Neusinha, Rodobiko, Paulo, Piotr, Kot), pelo companheirismo e incentivo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), pela concessão de diversas bolsas e auxílios.

A todos os colegas e amigos do Instituto de Química da USP, que direta ou indiretamente, de alguma forma colaboraram para que esta tese pudesse ser realizada.

OBJETIVOS

De modo geral, compostos organometálicos de metais de transição, exceptuando ferroceno, não são muito fáceis de estudar, devido a sua instabilidade, frente ao ar e à luz, e ao grande número de reações secundárias que podem ocorrer, em sua preparação e modificação estrutural.

O objetivo principal deste trabalho foi aprimorar a metodologia sintética para derivados de ferro com ligantes aromáticos, visto estes compostos serem muito utilizados em estudos mecanísticos, cinéticos, estruturais, espectroscópicos. Além disso, constituem-se nos principais intermediários sintéticos em química organometálica de transição, e ainda, tem encontrado emprego, crescente, em síntese orgânica.

SUMÁRIO

Este trabalho contém: uma pequena revisão geral dos aspectos históricos, estruturais e mecanísticos da química dos complexos de metais de transição com ligantes deslocalizados de caráter aromático; uma revisão completa da reatividade e dos métodos de preparação desses compostos organometalados, bem como, o estudo e desenvolvimento de novos métodos e técnicas otimizadas, para síntese de:

- Sais de (η^6 -areno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II) (sais de arenocínio)
- Monocloromercúrioferroceno
- Ácidos ferrocenocarboxílicos
- Acilferrocenos.

• Pela primeira vez, foram obtidos sais de arenocínio suficientemente bem cristalizados para estudos cristalográficos por difração de RX.

Além de métodos sintéticos, incluímos alguns dados experimentais e estudos iniciais, sobre uma nova oxidação de ferroceno por nitrocompostos, em presença de ácidos de Lewis.

Foram obtidos e caracterizados vinte e oito compostos, dentre eles, oito conhecidos:

- Um derivado funcional orgânico preparado para fins de caracterização de outro composto;
- Um cátion organometálico, anteriormente somente conhecido

em solução, por nós isolado no estado sólido.

- Seis intermediários chave em química organometálica sintética, preparados por técnicas novas ou otimizadas.

Os vinte compostos novos incluem: doze novos sais de nove cátions organometálicos importantes e conhecidos.

Dois novos sais de cátions cuja síntese foi publicada durante a elaboração da Tese.

Quatro sais de arenocínio totalmente novos.

Dois novos ferrocenos acilados.

Os métodos por nós desenvolvidos são vantajosos em relação às rotas sintéticas existentes em termos de rendimento, estabilidade do produto isolado, e tornam mais simples a purificação e caracterização estrutural de produtos organometálicos instáveis.

Em nossos estudos, atribuímos as bandas de estiramento anti-simétrico da ligação ferro-anéis, e "vibração de anéis" ("ring-tilt"), ativas na região infravermelha. Estas bandas, características de estrutura "Sandwich", não haviam sido estudadas anteriormente no sistema organometálico (η^6 -areno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II).

ABSTRACT

This thesis contains an abbreviated general review of historical, structural and mechanistic aspects of the chemistry of complexes of transition metals with electron-delocalized aromatic type ligands. It contains also a complete review of the preparative methods and of the reactivity of these organo-metallic compounds.

It reports also studies directed to the development of new methods and optimization of techniques for the synthesis of:

- (η^6 -arene) (η^5 -cyclopentadienyl) iron (II) salts (arenocinium salts)
- Monochloromercuri-ferrocene ferrocene carboxylic acids
- Acylferrocenes.

A description is given for the obtention, for the first time, of arenocinium salts sufficiently well crystallised as to permit crystallographic studies by X-ray diffraction.

The thesis contains details of synthetic methods used and also some experimental details of an initial study of a new oxidation of ferrocene by nitro compounds in the presence of Lewis acids.

The preparation and characterization of 28 compounds are described, of which only 8 are compounds previously reported.

Even so, of these 8 compounds:

- a) One had been isolated merely as a functional derivative for the characterization of a different compound.
- b) One was previously known only in solution, whereas it has now been isolated in the solid state and characterized.
- c) The remaining 6 are key intermediates in synthetic organo-metallic chemistry and they have now been prepared by new routes or by optimized techniques.

The 20 new compounds include:

New salts of nine important organo-metallic cations previously reported. Two are new salts of organo-metallic cation derivatives whose synthesis was published during the course of this work. Four are totally new arenocinium salts. Two are new acylated ferrocenes.

The synthetic methods which have been developed and now reported are advantageous in comparison with existing methods in terms of yields, the stability of products isolated and because they simplify the purification and structural characterization of unstable organo-metallic products. The spectrometric data presented include the attribution of the stretching frequency, in the infra-red spectra, of the ring to iron bonds and the ring tilt vibration frequencies.

These infra-red bands, characteristic of sandwich compounds, had not previously been studied in the (η^6 -arene) (η^5 -cyclopentadienyl) iron (II) system.

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a,b,c, etc... = Indicativos dos tipos de prótons presentes em moléculas, na interpretação de espectros de RMP

A	= Indicativo de determinado ânion
Ac	= Grupo acetil
AcO	= Grupo acetoxi, ou ânion acetato
Bu	= Grupo butil
°C	= Graus centígrados
Cp	= Ciclopentadienil
DME	= 1,2-dimetoxietano
DMF	= N,N-dimetilformamida
DMSO	= Dimetilsulfóxido
El	= Eletrófilo
eq.	= Equivalentes-grama
Et	= Grupo etil
Ex.(s)	= Exemplo ou exemplos
h	= Horas
IV	= Infra-vermelho
L	= Ligante
LgN	= Grupo nucleofugitivo
lit.	= Literatura
M	= Metal
MD	= Indicativo de derivado de metal
Me	= Grupo metil
ml	= Mililitros
mM	= Milimóles

n,n'	= Indicativo de número de grupos de substituintes presentes em uma molécula
nº	= Número
Nu	= Nucleófilo
PF	= Ponto de fusão
pág.(s)	= Página ou páginas
quant.	= Quantidade
R,R',R ¹ ,R ²	= Indicativos de substituintes presentes em uma molécula
etc...	
rend.	= Rendimento
ref.	= Referência bibliográfica
RMP	= Ressonância magnética nuclear protônica
temp.	= Temperatura
THF	= Tetrahidrofurano
UV	= Ultravioleta
X	= Indicativo geral da presença de substituinte halóide
φ	= Fenil ou fenil com substituintes especificados*

* Nota: para facilitar a confecção de determinadas Tabelas e equações, abreviou-se as fórmulas, ou nomes indicativos de certos substratos arílicos representando-os como derivados de "φ" substituído:

Ex(s): mesitileno (1,3,5-trimetilbenzeno) = 1,3,5(CH₃)₃φ
 clorobenzeno = Clφ
 metoxibenzeno = CH₃Oφ ou MeOφ
 1-cloro-4-metoxibenzeno = 1Cl, 4MeOφ

ÍNDICE

Pág.

SEÇÃO A - REVISÃO TEÓRICA CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1.1 - Definições	1
1.2 - Histórico	3
1.3 - Nomenclatura de complexos	6
1.4 - Estrutura "sandwich"	9
1.4.1 - Modelo localizado ou de ligação de valên cia	9
1.4.1.1 - Orbitais dos ligantes	9
1.4.1.2 - Orbitais do metal	10
1.4.1.3 - Formação da estrutura	11
1.4.2 - Modelo do orbital molecular	12
1.4.2.1 - Orbitais moleculares dos ligan tes	12
1.4.2.2 - Estrutura "sandwich"	13
1.4.3 - Comparação entre os modelos de estrutu- ra	14
1.5 - Estabilidade de complexos π de metais de transi- ção	15
1.5.1 - Modelo de Dewar-Chatt-Duncanson	15
1.5.2 - Regra dos dezoito elétrons ou do número atômico efetivo	17

CAPÍTULO II - SÍNTESE DE COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

2.1 - Preparação de bis-ciclopentadienil derivados ou metallocenos	19
-----------------------------------------------------------------------------	----

2.1.1 - Método A - reação entre ciclopentadienatos e compostos orgânicos de metais de transição	19
2.1.1.1 - Reagente de Grignard como base	20
2.1.1.2 - Emprego de metais alcalinos ...	21
2.1.1.3 - Utilização de butil lítio	25
2.1.1.4 - Uso de ciclopentadienatos salinos isolados	26
2.1.1.5 - Uso de bases orgânicas	28
2.1.1.6 - Hidróxidos alcalinos como base	28
2.1.1.7 - Outras bases	30
2.1.1.8 - Mecanismo da ciclopentadienilação de haletos de metal	30
2.1.2 - Método B - transmetalacão via substituição de ligantes entre metalocenos e haletos ou metais de transição	33
2.1.2.1 - Transmetalacão com haletos	33
2.1.2.2 - Transmetalacão com metais	34
2.1.3 - Método C - reação entre ciclopentadienos e metais de transição ou organometálicos.	34
2.1.3.1 - Ciclopentadieno + organometálicos	34
2.1.3.2 - Ciclopentadieno + metais	36
2.1.4 - Método D - eletrólise de derivados do ciclopentadieno com ânodo de metal	36
2.2 - Síntese de bis(areno)metais	36
2.2.1 - Método A - reação entre compostos organometálicos tipo π e haletos de metal	36
2.2.2 - Método B - reação entre sais de metais de transição, ou organometálicos e arenos	37

2.2.2.1 - Derivados inorgânicos de metal + arenos	37
2.2.2.2 - Derivados organometálicos + arenos	39
2.2.3 - Método C - reação entre metais e transição e ligantes arílicos	41
2.2.3.1 - Vaporização do metal	41
2.2.3.2 - Reação do vapor com arenos	42
2.2.3.3 - Escopo do método	44
2.3 - Síntese de (η^6 -areno)(η^5 -ciclopentadienil)metais (sais de arenocínio)("mixed sandwich compounds")...	44
2.3.1 - Método A - reação entre complexos organometálicos e arenos	44
2.3.1.1 - Metallocenos + arenos - troca de ligantes em metallocenos	44
2.3.1.2 - Reações secundárias da troca de ligantes em ferroceno	47
2.3.1.3 - Mecanismo de reação de substituição de ligantes ciclopentadienil em ferroceno	50
2.3.1.4 - Outros organometálicos ciclopentadienílicos + arenos	56
2.3.2 - Método B - reação entre complexos organometálicos ou sais de metais de transição e nucleófilos metalados	57
2.3.2.1 - Organometálicos + nucleófilos metalados	58
2.3.2.2 - Haletos de metal + nucleófilos metalados	58
2.3.3 - Método C - reação entre haletos de metal ou complexos organometálicos e olefinas, em presença de reagentes organometalados nucleofílicos como bases	59

CAPÍTULO III - REATIVIDADE E FUNCIONALIZAÇÃO DOS
COMPLEXOS "SANDWICH"

3.1 - Oxiredução ao átomo central	61
3.1.1 - Mecanismo de oxiredução ao átomo central..	65
3.2 - Substituição eletrofílica em metallocenos	68
3.2.1 - Formulação	69
3.2.2 - Alquilação de Friedel & Crafts	70
3.2.3 - Acilação de Friedel & Crafts	70
3.2.4 - Carboxilação direta de ferroceno	71
3.2.5 - Sulfonação de ferroceno	71
3.2.6 - Introdução direta de grupos simetálicos ou metálicos	75
3.2.7 - Metalação de complexos π	76
3.2.7.1 - Metalação com butil lítio ...	76
3.2.7.2 - Metalação com eletrófilos metá licos	77
3.2.8 - Mecanismo de substituição eletrofílica em ferroceno	78
3.3 - Adição eletrofílica	80
3.4 - Substituição radicalar em complexos de metal de transição	81
3.4.1 - Arilação de ferrocenos	81
3.4.2 - Outras substituições radicalares	82
3.5 - Substituição nucleofílica em complexos de metais de transição com ligante π deslocalizado	84
3.6 - Mecanismo de substituição nucleofílica em deriva dos de metais de transição	88
3.7 - Desprotonação de areno complexos de ferro	92

	Pág.
3.8 - Adição nucleofílica a complexos π eletrofílicos..	93
3.9 - Outras reações. Funcionalização por modificação de grupos funcionais em complexos π de metais de transição	94
3.9.1 - Modificação de lítio ferroceno	95
3.9.2 - Modificação de ferrocenos mercurados	95
3.9.3 - Outras modificações de cadeia lateral em ferrocenos	96
3.9.4 - Modificações de grupos funcionais em (areno)complexos	99
3.9.	
3.10 - Uso da reatividade de complexos organometálicos de transição em síntese orgânica. Potencial de sais de arenocínio e ciclopentadienil. complexos de ferro como intermediário a síntese	100

SEÇÃO B - PARTE EXPERIMENTAL
CAPÍTULO IV - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Métodos empregados na análise e caracterização de substâncias	103
4.1.1 - Espectros de RMP	103
4.1.2 - Espectros de IV	104
4.1.3 - Espectros de UV	104
4.1.4 - Métodos de ensaio analítico qualitativo para elementos	104
4.1.5.1 - Preparação da solução de amostra	105
4.1.5.2 - Ensaio para cloro	105
4.1.5.3 - Ensaio para flúor	105
4.1.5.4 - Ensaio para ferro	106
4.1.5.5 - Ensaio para cloreto, em cloreto de ferricínio	106
4.2 - Métodos de purificação de solventes comerciais ..	107

	Pág.
4.2.1 - Éter etílico anidro	107
4.2.2 - Tetrahidrofurano anidro	107
4.2.3 - Metanol e etanol anidros	107
4.2.4 - Acetona	107
4.2.5 - Diclorometano	108
4.2.6 - Benzeno	108
4.2.7 - Clorobenzeno	108
4.2.8 - Nitrometano e nitrobenzeno	108
4.2.9 - Querosene purificado	108
4.3 - Método de purificação de nitrogênio	109
4.3.1 - Preparação de zinco amalgamado	109
4.3.2 - Solução de sal de cromo (II) - método de preparação modificado	109
4.3.3 - Nitrogênio	110
4.4 - Métodos de preparação de intermediários	110
4.4.1 - Ciclopentadieno	110
4.4.2 - Ferroceno	110
4.4.3 - Picrato de sódio	111
4.4.4 - Ácido tetrafluorbórico	111
4.4.5 - Tetrafluorborato de potássio	112
4.4.6 - Perclorato de amônio	112
4.4.7 - Óxido de mercúrio (II)	112
4.4.8 - Acetato de mercúrio (II)	112
4.5 - Outros solventes e materiais de partida	113

CAPÍTULO V - SÍNTESES

5.1 - Desenvolvimento de métodos e técnicas de substituição eletrofílica em ferrocenos	114
5.1.1 - Nova técnica de mercuração de ferroceno..	114
5.1.2 - Acilação Friedel-Crafts de ferrocenos em presença de metal redutor - novo método de síntese de acilferrocenos	117

- 5.2 - Síntese de ferrocenos por modificação de substituintes, "via" transmetalção 120
- 5.2.1 - Otimização de transmetalção mercúrio/11-tio em monocloromercúrio ferroceno 120
- 5.2.2 - Aplicação de reação de transmetalção, à síntese de ácido 1,1'-ferrocenodicarboxílico 121
- 5.3 - Síntese de sais de arenocínio por substituição de ligante ciclopentadienil em ferroceno 122
- 5.3.1 - Picratos de (η^6 -areno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II) 123
- 5.3.2 - Picrato de (η^6 -metoxibenzeno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II) - técnica de isolamento especial 123
- 5.3.3 - Picrato de (η^6 -acetaminobenzeno)(η^6 -ciclopentadienil) ferro (II) - procedimento especial 124
- 5.4 - Preparação de sais de arenocínio por metátese (substituição do contra-íon) em picratos de (η^5 -areno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II) 125
- 5.4.1 - Método utilizando resina de troca-iônica - preparação de fluorborato de (η^6 -clorobenzeno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro(II).. 125
- 5.4.2 - Método em meio aquoso-percloratos de (η^6 -haloareno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II) 127
- 5.5 - Síntese de sais de arenocínio por substituição nucleofílica de halogênio em picratos de (η^6 -haloareno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II) 129
- 5.6 - Síntese de sais de arenocínio por modificação estrutural do grupo substituinte do anel arílico... 132

5.6.1 - Hidrólise ácida em sal de (η^6 -acetamino- benzeno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro(II) ...	132
5.7 - Investigações sobre uma nova reação - oxidação de ferrocenos por nitrocompostos, em presença de tricloreto de alumínio - síntese de cloreto de ferricínio	133
5.7.1 - Verificações preliminares da ocorrência da reação	133
5.7.2 - Detecção e isolamento dos produtos da reação	133
5.7.2.1 - Detecção da formação de nitro sometano	134
5.7.2.2 - Detecção da formação de nitro sometano - isolamento de azo- benzeno	135
5.7.2.3 - Isolamento de cloreto de fer- ricínio	136

CAPÍTULO VI - CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E ESPECTRAIS DAS SUBSTÂNCIAS OBTIDAS

Composto nº 1 - Monocloromercúrioferroceno	138
" nº 2 - 1,1'-Bis-cloromercúrioferroceno	139
" nº 3 - Ácido ferrocenônico	141
" nº 4 - Ácido ferrocenodiônico	142
" nº 5 - Monoacetilferroceno	144
" nº 6 - Monobenzoilferroceno	146
" nº 7 - Mono(2,4-diclorobenzoil)ferroceno.....	147
" nº 8 - Mono(4-benziloxibenzoil) ferroceno.....	149
" nº 9 - Cloreto de ferricínio	151
" nº 10 - Picrato de (η^6 -clorobenzeno)(η^5 -ciclo pentadienil) ferro (II)	154
" nº 11 - Perclorato de (η^6 -clorobenzeno)(η^5 -ci clopentadienil) ferro (II)	156
" nº 12 - Picrato de (η^6 -fluorbenzeno)(η^5 -ciclo pentadienil) ferro (II)	158

Composto nº 13 - Picrato de (η^6 -1-cloro-4-metilbenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)	160
" nº 14 - Perclorato de (η^6 -1-cloro-4-metilbenzeno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro(II) ...	162
" nº 15 - Picrato de (η^6 -metoxibenzeno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)	164
" nº 16 - Picrato de (η^6 -1-cloro-4-metoxibenzeno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro(II)....	165
" nº 17 - Perclorato de (η^6 -1-cloro-4-metoxibenzeno)(η^5 -ciclopentadienil)ferro(II)...	167
" nº 18 - Picrato de (η^6 -acetaminobenzeno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)	169
" nº 19 - Picrato de (η^6 -aminobenzeno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)	170
" nº 20 - Picrato de (η^6 -hidrazinobenzeno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)	172
" nº 21 - Picrato de (η^6 -N-metilaminobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II).....	174
" nº 22 - Picrato de (η^6 -N,N-dimetilaminobenzeno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro(II)....	176
" nº 23 - Picrato de (η^6 -N-piperidinobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)	178
" nº 24 - Picrato de (η^6 -N-morfolinobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II).....	179
" nº 25 - Picrato de (η^6 -azidobenzeno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)	181
" nº 26 - Picrato de (η^6 -4-metilazidobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)	183
" nº 27 - Picrato de (η^6 -fenoxibenzeno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)	185
" nº 28 - Azobenzeno	187

Espectros	189-245
-----------------	---------

SEÇÃO C - CAPÍTULO VII - RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 - Sobre a mercuração de ferroceno	246
---------------------------------------------	-----

7.2 - Sobre a acilação de ferroceno em presença de metal redutor	247
7.3 - Sobre a síntese de ferrocenos carboxilados, por reação de transmetalção entre butil-lítio e ferrocenos mercurados	250
7.4 - Sobre a síntese de picratos de arenocínio por troca de ligantes ciclopentadienil usando ferroceno como substrato	252
7.5 - Sobre a preparação de picratos de arenocínio por substituição nucleofílica no cátion halogenado...	259
7.6 - Sobre a oxidação de ferroceno por nitrocompostos	264
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	270

SEÇÃO A - REVISÃO TEÓRICA

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1.1 - Definições:

Define-se compostos organometálicos, de modo geral, como substâncias que possuem átomos metálicos ligados ao carbono diretamente.

Os metais cujos orbitais d tem níveis energéticos altos, utilizam orbitais s e p para ligar-se diretamente ao carbono por ligação σ , formando um grande grupo de compostos covalentes, que inclui importantes organometálicos como os reagentes de Grignard e os derivados organo-lítio.

Os metais dos grupos III B a VIII B da Tabela Periódica possuem sub níveis d menos energéticos, e contêm elétrons passíveis de formarem ligações (orbitais d parcialmente cheios) em pelo menos um de seus estados de oxidação mais comuns, e são chamados metais de transição.

Eles formam três tipos básicos de derivados:

- compostos inorgânicos clássicos (sais).
- complexos de coordenação clássicos, possuindo o íon metálico em seus estados de valência formal mais altos (> 2), unidos a moléculas predominantemente doadores σ , com fraca tendência a doar ou receber elétrons π .

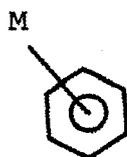
-- complexos organometálicos de transição, com o metal em estados de valência formal baixos (0 a 3), e moléculas ligadas com características de doadores ou aceptores π .

Em todos os compostos de coordenação, designa-se como átomo central o metal e ligantes, todas as moléculas a ele diretamente coordenadas. Ao conjunto do átomo central e ligantes, denomina-se esfera de coordenação.

O ligante que tem um só sítio de coordenação ao metal é chamado monodentado.

O ligante que possui vários sítios de coordenação é chamado polidentado ou multidentado.

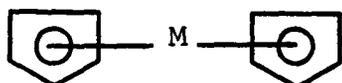
Os ligantes cíclicos aromáticos, como ciclopentadienil e arenos, não são geralmente denominados tridentados, em virtude de seu forte grau de deslocalização.



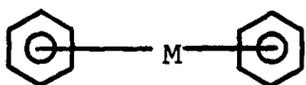
Eles possuem tendência a doar elétrons π aos orbitais do metal de transição, formando complexos com ligações fortes entre os ligantes e o átomo central.

Em nosso trabalho de tese, estudamos três tipos de compostos com ligante π deslocalizado:

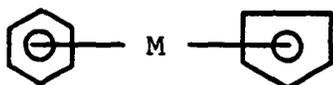
- bis(η^5 -ciclopentadienil)metais ou metallocenos, possuindo 2 anéis ciclopentadienil ligados a um átomo central:



- bis(η^6 -areno)metais, possuindo dois ligantes derivados de benzeno:

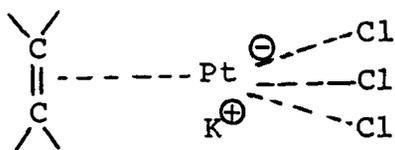


- (η^6 areno)(η^5 -ciclopentadienil)metais ("mixed sandwich compounds"):



1.2 - Histórico (3-5,16,19,20)

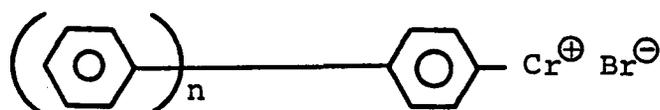
Em 1827, ZEISE preparou o tri(cloro) (etileno) platinato (1^-) de potássio⁽¹⁾, o primeiro composto com ligação entre o metal e um ligante doador π .



Os conhecimentos deste tipo de composto evoluíram lentamente. Convém mencionar complexos semelhantes contendo cobre, paládio ou ferro e, ainda, o aduto formado pela reação de perclorato de prata com benzeno⁽²⁾.

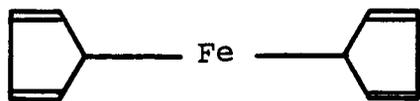
Contudo, a natureza da ligação metal - carbono envolvendo nuvem π permaneceu pouco conhecida até a síntese de ferroceno.

Os primeiros derivados bem descritos possuindo anéis de caráter aromático ligado a metais de transição foram preparados por HEIN, em 1918⁽⁶⁾, por reação entre brometo de fenil magnésio e haletos de cromo. Ele os formulou como organometálicos σ , possuindo ligação covalente entre o metal e anéis derivados do bifenilo:

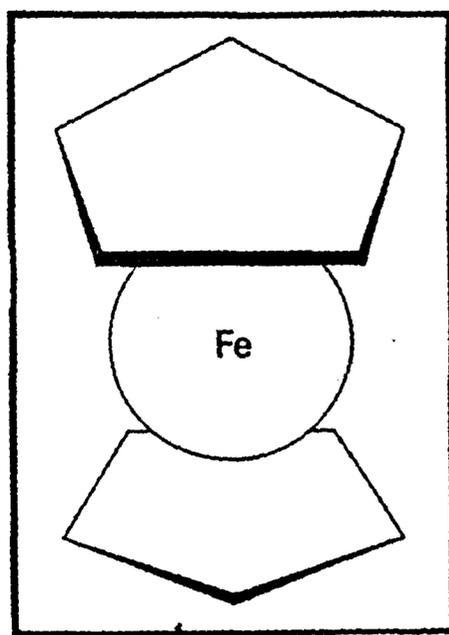
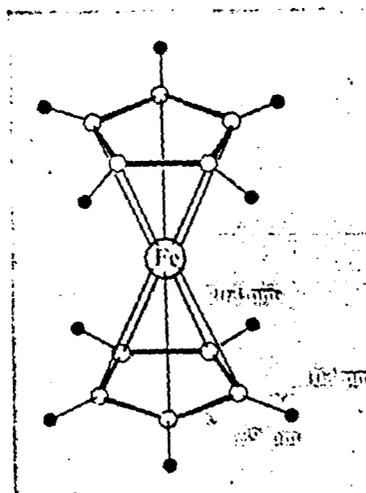


$$0 < n \leq 3$$

No início da década de 50, Kealy e Pauson⁽⁷⁾, por reação entre brometo de ciclopentadienil magnésio e cloreto férrico e, MILLER, TEBBOTH & TREMAINE⁽⁸⁾, a partir de ferro metálico e ciclopentadieno, descreveram a obtenção de bis(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II), ao qual também atribuíram uma estrutura com ligação σ :



Já em 1952, WILKINSON⁽⁹⁾, propôs a estrutura "sandwich" para o ferroceno, aonde os elétrons do metal são compartilhados com os da nuvem π do ânion ciclopentadieneto:



O mesmo pesquisador descobriu a oxidação neste composto, formando o cátion ferricínio, paramagnético⁽⁹⁾.

Na mesma época, WOODWARD⁽¹⁰⁾ et al. verificaram o caráter aromático do bis(η^6 -ciclopentadienil)ferro (II), nas reações de substituição eletrofílica e denominaram o composto "ferroceno".

Independentemente, FISCHER et al.^(11, 12) sintetizaram o bis(η^6 -benzeno) cromo (0) e o cátion bis(η^6 -benzeno) cromo (I), identificaram os produtos como os ob

tidos anteriormente por Hein e propuseram uma estrutura "sandwich" semelhante à do ferroceno para esses compostos. De maneira análoga, derivados de vanádio, ferro, molibdênio e tungstênio foram posteriormente obtidos.

Por seus trabalhos nesta área, FISCHER e WILKINSON receberam o prêmio Nobel de Química em 1973.

Em 1957, o primeiro complexo assimétrico contendo ligantes ciclopentadienil e areno, foi preparado⁽¹³⁾.

Uma rota geral para este tipo de derivado foi desenvolvida em 1963 por NESMEYANOV^(14,103), resultando em dezenas de derivados de (η^6 -benzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II).

Com o auxílio de métodos instrumentais modernos e o interesse de grande número de pesquisadores, a química dos complexos π de metais de transição desenvolveu-se rapidamente.

Presentemente, dezenas de trabalhos concernentes à síntese, espectroscopia, difração de RX, usos destas substâncias são publicados anualmente e constantemente revisados^(15,199).

1.3 - Nomenclatura de complexos organometálicos com ligantes π

A nomenclatura recomendada, encontrada na literatura internacional⁽¹⁹⁾, pode ser facilmente adapta-

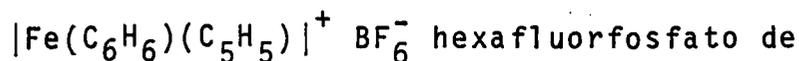
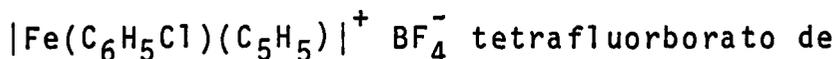
da para uso em língua portuguesa, resultando em uma proposta simplificada de nomenclatura, similar à de FERREIRA, TOMA e MASSABNI⁽²⁶²⁾, modificada, que foi utilizada nesta tese:

- 1) Os ânions foram enumerados antes dos cátions.
- 2) Nos complexos, os ligantes foram enumerados antes do metal.
- 3) Os ligantes foram enumerados com os nomes entre parêntesis. Foram usados os nomes triviais das espécies sem carga, exceto no caso de derivados salinos do ciclopentadieno. Foi obedecida a ordem de importância dos ligantes, enumerando-se primeiro o ligante que vai sofrer algum tipo de reação, conforme é feito geralmente, em literatura internacional.
- 4) Nesta tese, a valência formal do átomo central foi indicada por algarismos romanos, entre parêntesis, segundo a nomenclatura clássica de Stock. A nomenclatura internacional recomenda que a carga iônica total do complexo seja indicada em algarismos arábicos, entre parêntesis, no final do nome (convenção de Ewing-Basset). Segundo FERREIRA et al.⁽²⁶²⁾ isto só é necessário no caso de esferas de coordenação aniônicas, quando se tem dúvida sobre a valência formal (estado de oxidação) do átomo central.
- 5) O número de elétrons π envolvidos na ligação pode ser indicado pelo prefixo η^π , aonde π é o número de elétrons, colocado antes do nome do ligante. Preferiu-se, nesta tese, (adaptado de nomenclatura interna-

cional) indicar o número de carbonos do ligante des-
localizado pelo prefixo η n(eta). Às vezes, em lite-
ratura internacional, prefere-se empregar o prefixo
 η^n como indicativo do número de elétrons π da liga-
ção (14).

- 6) Para indicar o número de vezes em que um ligante a-
parece em uma molécula, colocou-se antes do parên-
thesis indicativo do nome do ligante prefixos multi-
plicativos bis, tris, tetrakis, etc...., geralmente
para ligantes de maior complexidade, segundo o reco-
mendado internacionalmente.

Exemplos de aplicação:



- 7) Em certos casos, nomes triviais, aceitos em litera-
tura internacional, foram usados.

Exemplo: ferroceno, ferricínio, ferrocenônio, fer-
ropentacarbonilo, cromohexacarbonilo.

1.4 - Estrutura molecular de complexos "sandwich" ou "duplo cone" (3,19)

1.4.1 - Modelo localizado ou de ligação de valência:

1.4.1.1 - Orbitais dos ligantes

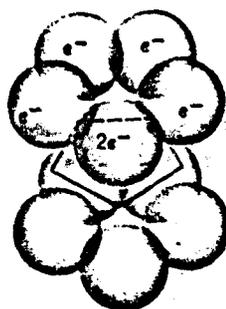
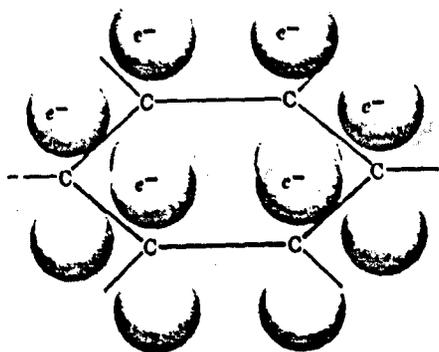
É bem conhecido que átomos de carbono podem utilizar hibridização sp^2 , formando três orbitais dispostos trigonalmente. Quando se ligam a um átomo de hidrogênio e a dois outros de carbono (também sp^2), podem formar esqueletos anelares dos compostos aromáticos, como o benzeno e o ciclopentadieneto.

Resta um elétron em um lobo p_z de cada carbono.

Para o ciclopentadieneto, seis elétrons são acomodados em cinco carbonos.

No modelo de valência, não é prevista a superposição dos lobos p_z , em carbonos adjacentes, para formar o sexteto aromático. Cada lobo p_z é encarado como orbital atômico. Por isso, esse modelo não explica a aromaticidade, e não é aceito modernamente.

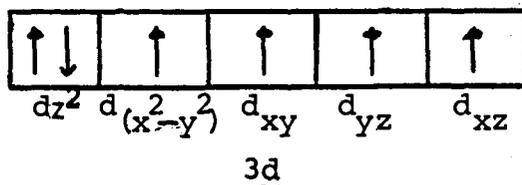
A Figura abaixo ilustra os orbitais atômicos do ciclopentadieneto e do benzeno, perpendiculares ao plano dos anéis e representados genericamente por ψ .



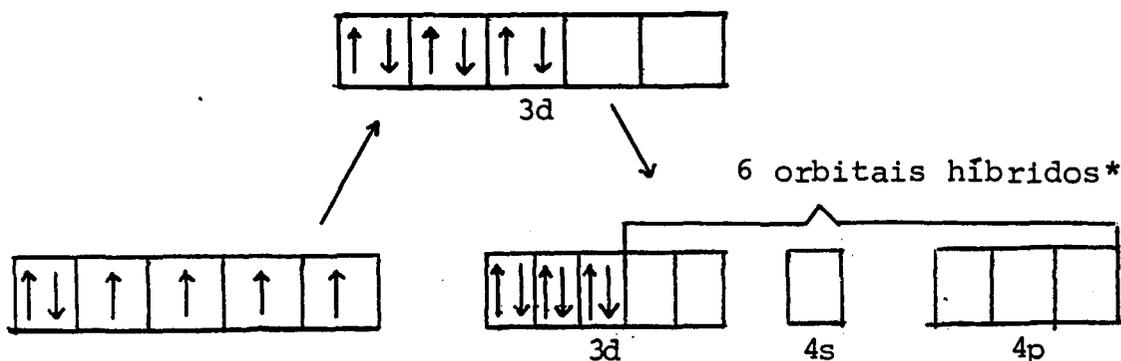
Certos autores, notadamente WILKINSON, consideraram o ciclopentadieneto como anel doador de cinco elétrons e não seis^(3,20), e portanto, o ferroceno seria um complexo de ferro (0) (8 elétrons), e não de ferro(II) (6 elétrons).

1.4.1.2 - Orbitais do metal^(18,19,295)

O átomo de ferro, no seu estado fundamental possui configuração de camada de valência $3d^6, 4s^2$. De acordo com EARNSHAW & HARRINGTON⁽²⁴²⁾, forma um cátion de configuração $3d^6$:

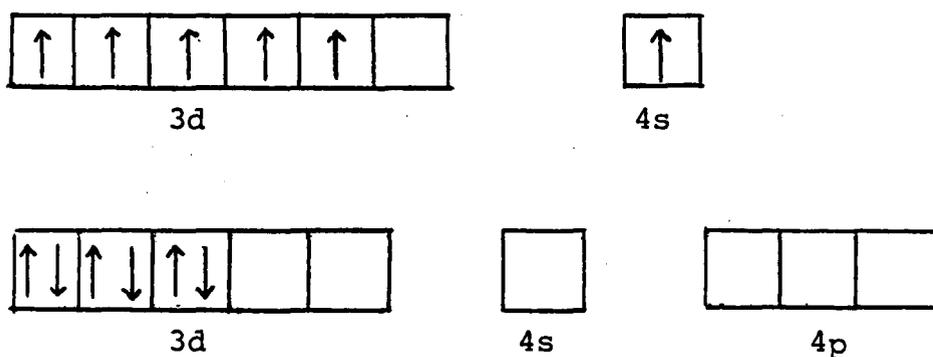


Para formar estruturas sandwich, é considerada essencial⁽²⁴⁶⁾ uma hibridização d^2sp^3 dos orbitais do metal⁽²⁴²⁻²⁴⁵⁾. Entretanto, um cátion de configuração eletrônica d^6 não possui subníveis d vazios, necessários ao esquema de hibridização^(212,295). Foi sugerido⁽²⁹⁵⁾ que, com a aproximação dos ligantes, ocorre um incremento de energia, que parecia os elétrons em três subníveis d ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}$)⁽²⁴⁵⁾, preenchendo-os totalmente. O esquema de hibridização utiliza os dois subníveis do orbital 3d, que ficam vazios, e ainda os subníveis 4s e 4p:



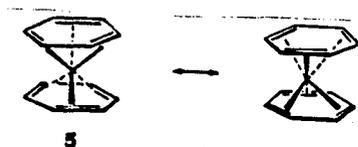
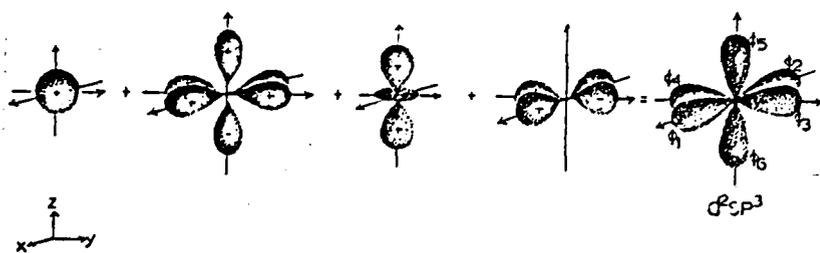
* preenchidos pelos elétrons dos ligantes

O cromo (0), em dibenzeno cromo, com configuração eletrônica $3d^5 4s^1$, hibridiza similarmente⁽²⁴⁵⁾:



1.4.1.3 - Formação da estrutura

A estrutura "sandwich" é formada pela superposição (overlap) dos seis orbitais híbridos do metal (dispostos simetricamente, formando um "octaedro" regular), com três séries de orbitais dos ligantes, formados pela superposição dos lobos p_z de carbonos adjacentes, dois a dois. Por ex., para bis(η^6 -benzeno) cromo (0):



1.4.2 - Modelo do orbital molecular:

1.4.2.1 - Orbitais moleculares dos ligantes^(17,19)

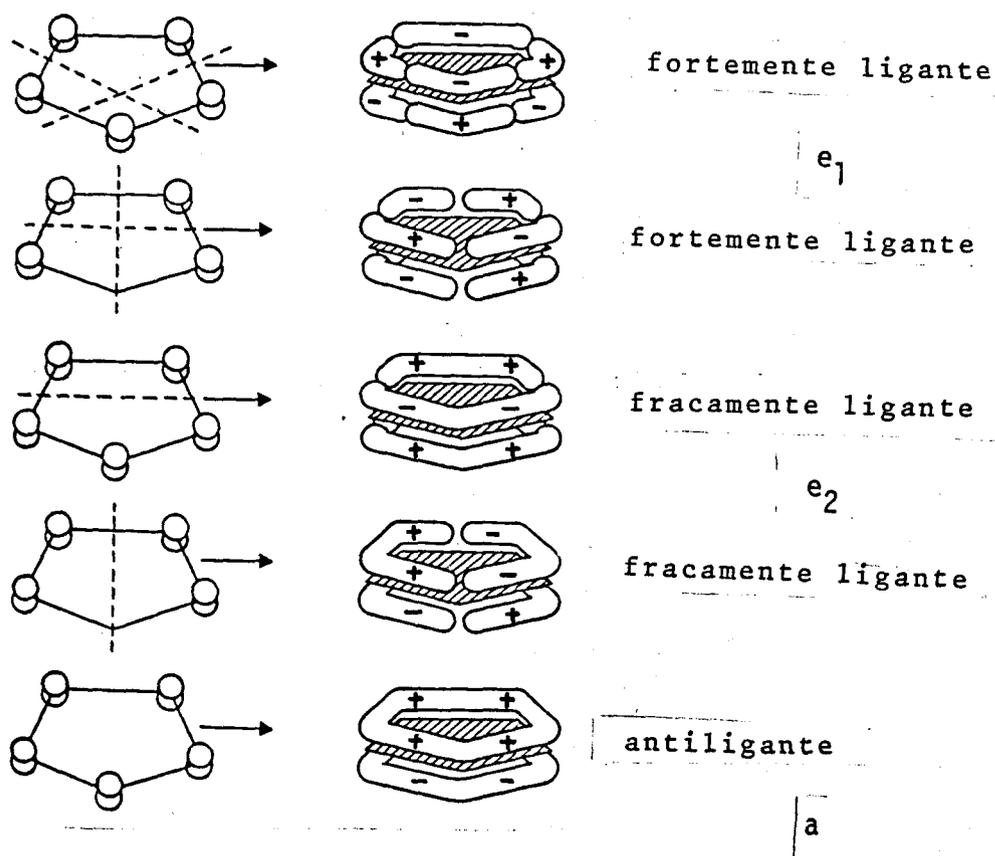
Pelo método LCAO, orbitais moleculares (ϕ) podem ser formados pela superposição ("overlap") dos orbitais atômicos (ψ), e expressos pela função de onda resultante, combinação linear desses orbitais:

$$\phi = C_1 \psi_1 (+) C_2 \psi_2 \pm C_3 \psi_3 \dots \pm C_n \psi_n$$

O número de orbitais moleculares formados será igual ao número de orbitais atômicos combinados e os sinais dos coeficientes indicam a amplitude das funções de onda.

Coefficientes de mesmo sinal em orbitais atômicos de carbonos adjacentes indicam que estes orbitais podem sobrepor (ligantes) e sinais contrários indicam que não poderão sobrepor (anti-ligantes). Quando mais orbitais anti-ligantes possuir a molécula, mais alta será a energia do orbital molecular resultante.

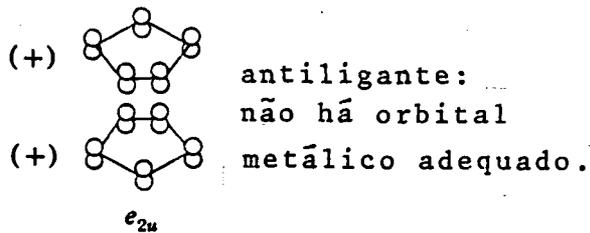
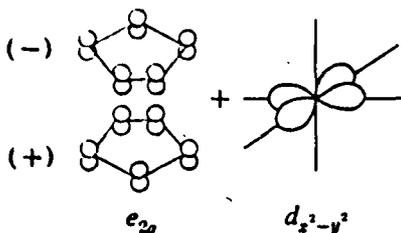
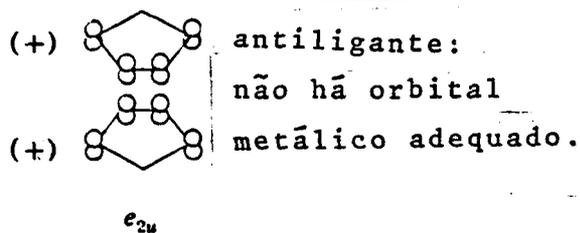
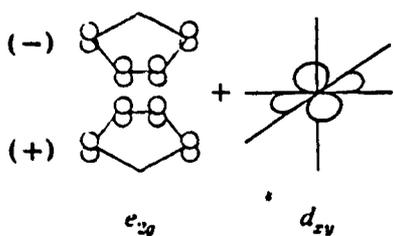
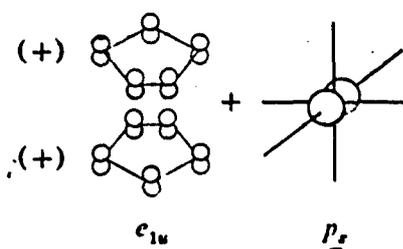
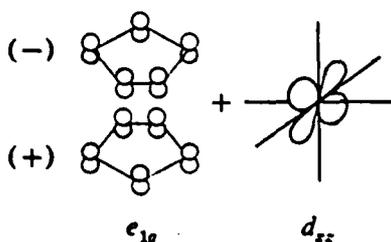
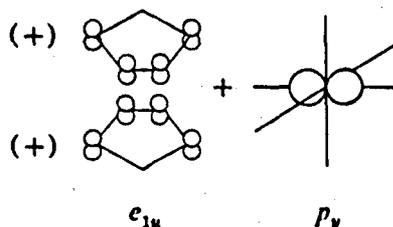
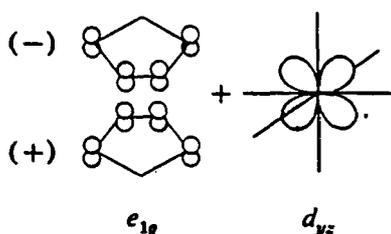
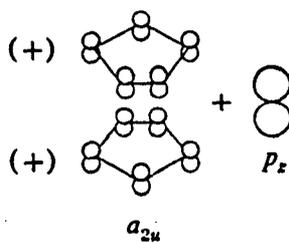
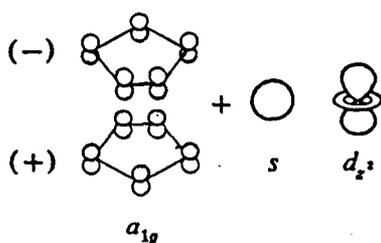
Deste modo, podemos formar os orbitais moleculares (designados genericamente ϕ) de ciclopentadieno e de benzeno, com seus respectivos sinais, pela superposição dos orbitais atômicos (ψ) dos anéis aromáticos:



Os elétrons se distribuem dois a dois, preenchendo antes o orbital de mais baixa energia.

1.4.2.2 - Estrutura sandwich

Formada pela superposição ("overlap") de cada um dos orbitais moleculares (ligantes e anti-ligantes) dos anéis (em todas as combinações possíveis, devido a presença dos dois anéis) e os orbitais atômicos do metal, de simetria mais próxima à simetria do orbital do ligante. Ex.: para ferroceno:



1.4.3 - Comparação entre os modelos de estruturas:

O cálculo de orbital molecular dá uma idéia mais deslocalizada da ligação⁽²⁴⁵⁾, e explica melhor a grande estabilidade do ferroceno, pois os nove pares de elétrons ao redor do ferro estão perfeitamente acomodados nos orbitais moleculares ligantes e anti-ligantes do ciclopenta-

dienil. Ao mesmo tempo, não é tão preponderante o papel dos orbitais d como no modelo de valência.

De fato, há certos ciclopentadienetos salinos (de Índio e Tálho) cujos metais, sem elétrons d de valência, formam ligação forte central por superposição ("overlap") dos orbitais p do metal e moleculares do ligante⁽²⁴⁷⁾. Certos metallocenos iônicos, como o magnesoceno, possuem a mesma estrutura cristalina do ferroceno⁽²⁴⁶⁾. Isto pode indicar que orbitais d não estão necessariamente envolvidos na ligação, mas que a estrutura sandwich é a forma de empacotamento mais viável, isto é, que acomoda mais facilmente a carga positiva de um cátion, neutralizada por íons ciclopentadieneto, distribuindo-a igualmente pelos carbonos dos anéis⁽²⁴⁷⁾. Ainda, no modelo de valência, os orbitais híbridos do metal se sobrepõe mais eficientemente somente com os orbitais de ligantes de seis carbonos.

1.5 - Estabilidade de complexos π de metais de transição:

Certas regras e modelos correlacionam aspectos estruturais e estabilidade em compostos sandwich e outros tipos de derivados de metais de transição com ligantes π .

1.5.1 - Modelo de Dewar-Chat-Duncanson^(19,20)

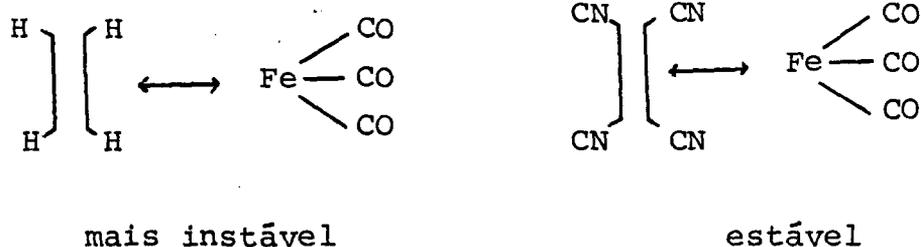
Esta hipótese, formulada inicialmente para explicar a ligação em sal de Zeise e outros complexos

de olefinas como ligantes, é extensível a vários tipos de complexos π .

Estabelece que em um complexo, o ligante orgânico tende a doar elétrons do orbital molecular π aos orbitais vazios ou parcialmente vazios do metal, especialmente aos de simetria mais dirigida ao centro do sistema π do ligante.

Por outro lado, há um contra fluxo eletrônico dos orbitais cheios do metal para os orbitais moleculares anti-ligantes (π^*) do anel aromático. O sinergismo ou balanço entre as densidades eletrônicas influi consideravelmente na estabilidade e é dependente das características do metal e dos ligantes. Ex.: para os mesmos ligantes coordenados a cromo (0) e a ferro (0) (cromohexacarbonilo e ferropentocarbonilo), se as configurações eletrônicas das camadas de valência dos metais são respectivamente $3d^5, 4s^1$ e $3d^6, 4s^2$, o ferro terá maior capacidade doadora de densidade eletrônica do que o cromo.

A dependência da natureza dos ligantes pode ser exemplificada pelo fato de que em complexos sandwich de ferro e de cromo (ferroceno, bis(η^6 -areno) cromo, sais de arenocínio) e efeito doador do ligante para o metal é preponderante. Ao contrário, em complexos de ligantes aceptores como tetraciano-etileno, com unidades ferrottricarbonilo, a retrodoação metal-nuvem π do ligante é mais forte. Se complexarmos uma unidade ferro tricarbonilo com uma olefina não substituída com grupos aceptores de elétrons, obteremos um complexo mais instável:



1.5.2 - Regra dos dezoito elétrons ou do número atômico efetivo⁽¹⁹⁾:

Vimos que, quer pelo modelo de valência, quer pelo modelo de orbital molecular, todos os nove orbitais atômicos (3d, 4s, 4p) do átomo metálico devem estar ocupados pelos elétrons dos ligantes ou do próprio metal, seja no ferroceno, no dibenzeno cromo, como no sal de arenocínio.

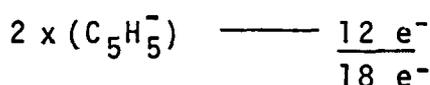
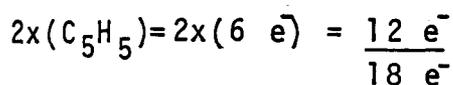
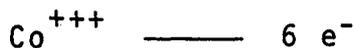
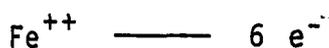
A regra diz que: "complexos estáveis devem ter 18 elétrons ao redor do átomo metálico, ou em outras palavras, devem ter o número atômico efetivo do gás inerte imediatamente superior".

Por esta regra, a estabilidade será maior em complexos que possuam dois elétrons preenchendo cada um dos orbitais disponíveis do átomo metálico.

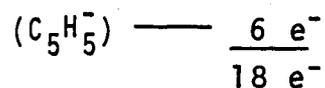
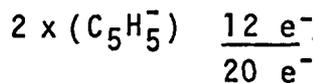
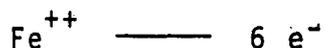
A regra é facilmente aplicável para prever a existência e estabilidade de um complexo, como nos exemplos seguintes:

ferroceno: estável

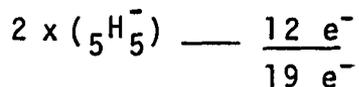
cãtion cobalticínio:estável

 $(\eta^6\text{-areno})(\eta^5\text{-ciclopentadienil})\text{ferro(II)}$:estável

niqueloceno:instável



cobaltoceno: instável



*Exceções são conhecidas: certos complexos de irídio e platina possuindo 16 elétrons de valência são estáveis, pois são favorecidos pela simetria planar quadrada⁽¹⁹⁾. Sais de ferricínio e cãtion tris- $(\eta^5\text{-ciclopentadienil})$ bis-níquel (II) tem 17 elétrons e são razoavelmente estáveis. ASTRUC & HAMON et al. sintetizaram alguns complexos sandwich, $(\eta^6\text{-areno})(\eta^5\text{-ciclopentadienil})\text{ferro(I)}$, neutros com 19 elétrons de valência e ainda razoavelmente estáveis⁽²⁴⁸⁾.

CAPÍTULO II

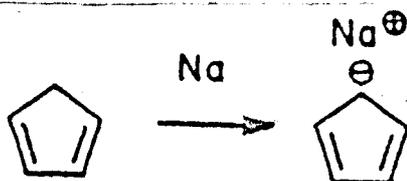
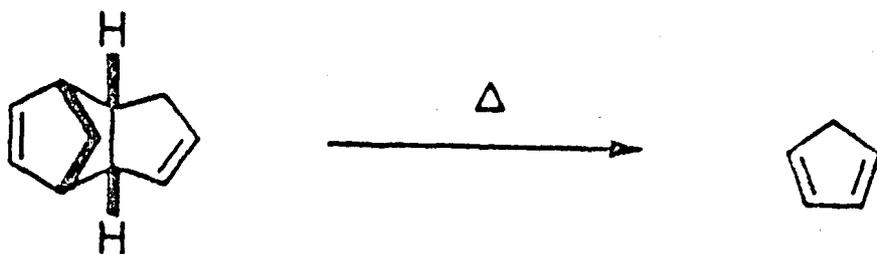
SÍNTESE DE COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO:
(Compostos "Sandwich")

2.1 - Preparação de bis-ciclopentadienil derivados ou metallocenos (3,21-23)

2.1.1 - Método A

Reação entre ciclopentadienetos e compostos inorgânicos derivados de metais de transição^(3,21,23).

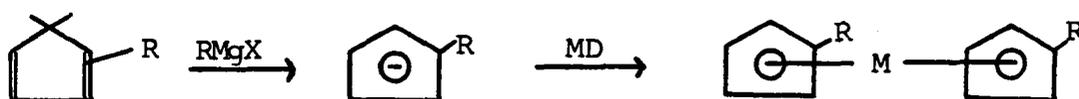
Ciclopentadienos, preparados por destilação dos dímeros comerciais, em tetralina, ou simplesmente sem solvente, são convertidos nos ânions ciclopentadieneto correspondentes, por reação com bases⁽²⁷²⁾, e estes reagem com derivados apropriados de metais de transição originando metallocenos:



As bases utilizáveis são: reagente de Grignard, acetiletos, alcóxidos, sodamida, hidretos, metais alcalinos, bases orgânicas, butil lítio e hidróxidos alcalinos.

2.1.1.1 - Reagente de Grignard como base:

Empregando-se reagente de Grignard alquílico como base, em éter ou THF, prepara-se o ciclopentadieneto iônico, na forma de magnesiano. Haletos de metal, adicionados a solução, produzem metallocenos com rendimentos baixos⁽⁷⁾. Utilizando-se acetilacetatos ou tiocianatos, mais solúveis, conseguem-se rendimentos moderados a altos (55% - 100%)(3,21,23).

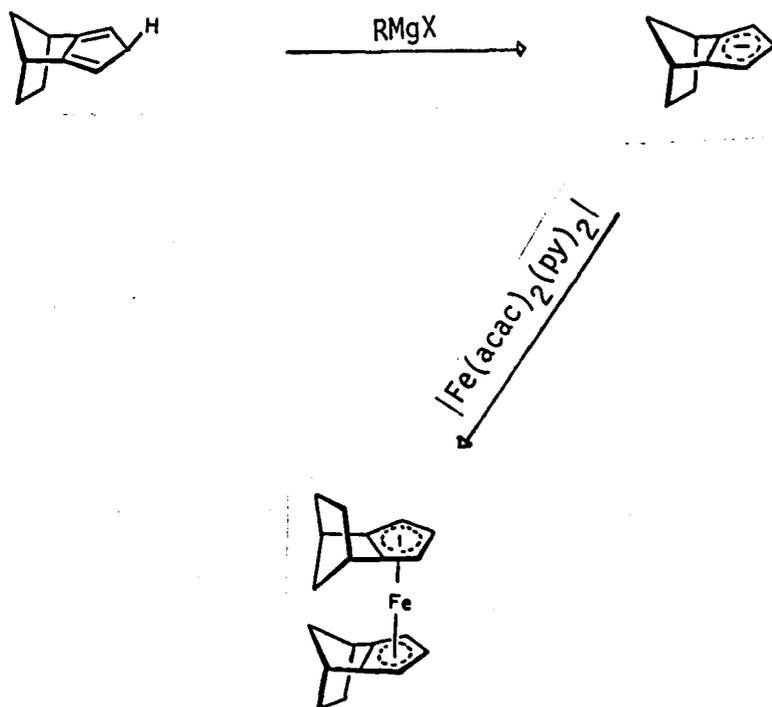


R = alquil, H

MD = cloretos de: Fe, Ni, V, Os, Ti, acetilacetatos de: Fe, Ni, Ru, Co, Rd,

$[(\text{Ni}(\text{NH}_3)_6)(\text{SCN})_2]$, $[(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)(\text{SCN})_2]$

A técnica usando reagente de Grignard é aplicável a ciclopentadienos substituídos, como o indeno e o isodiciclopentadieno⁽³⁵⁾:



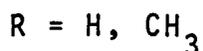
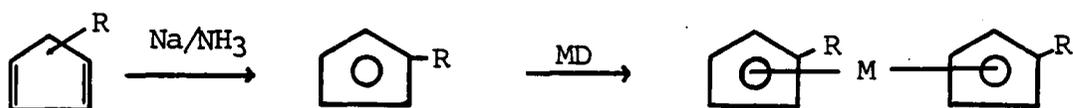
As principais desvantagens são: a preparação prévia de um reagente de Grignard alquílico e o tempo requerido para metalar o ciclopentadieno. A substituição do solvente etéreo por benzeno, após a formação do Grignard alquílico, reduz o tempo reacional, mas é pouco prática⁽⁵⁹⁾.

2.1.1.2 - Emprego de metais alcalinos:

Metais alcalinos (Li, Na, K) em éter etílico, éter/tolueno, dimetilformamida ou amônia líquida são de utilização conveniente, mas a formação de ânion ciclopentadieneto nestes solventes não é quantitativa.

Apesar disto, o sistema NH_3/Na é fortemente redutor e útil para obter substâncias facilmente oxidã

veis como niqueloceno ou cobaltoceno^(21,36).



MD = cloretos ou tiocianatos de Hexa(amin)cobalto ou níquel: $|M(NH_3)_6|(X)_2$

Um dos melhores métodos e o mais empregado, envolve a formação rápida de ciclopentadienetos a partir de metais alcalinos em THF ou dimetoxietano com alto rendimento. Adiciona-se à mistura reacional derivados, comumente haletos, de metais de transição. Exemplos desta técnica e suas variações encontram-se na Tabela I.

O método possibilitou a síntese de metalocenos de praticamente todos os metais de transição incluindo Ti, Zr⁽²⁹⁾, Hf, Nb⁽²⁸⁾, Ta⁽³²⁻³⁴⁾, Mo, W⁽²⁵⁾, Re⁽²⁶⁾, Nd⁽²⁷⁾, Np⁽³¹⁾, Ge⁽³⁰⁾, e foi utilizado para preparar ciclopentadienetos salinos, como os de Mg⁽³⁸⁾, In⁽⁴³⁾, Hg.

Quando o haleto usado tem metal em valência mais alta que no metaloceno a ser obtido, um excesso de ciclopentadieneto pode ser usado como redutor (Figura 1, pág.24). Contudo, os produtos de oxidação dos ciclopentadienetos são poliméricos, tornando difícil o isolamento do organometálico^(21,38). Portanto, é preferível empregar o haleto bivalente, usando o próprio metal como redutor "in situ". Alternativamente, pode ser utilizado o eterato do haleto bivalente⁽⁶²⁾.

Ainda, em casos especiais, podem ser usados acetato de cromo (II)^(31,61), ou tiocianatos, ou haletos complexos de níquel e cobalto.

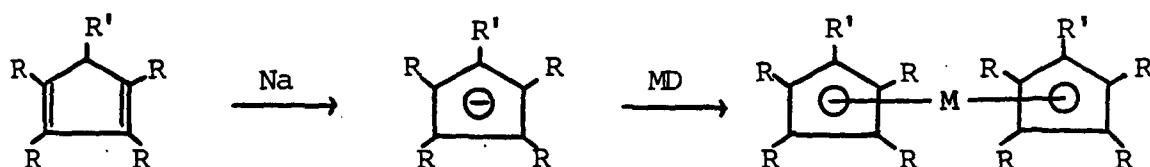


TABELA I - Exemplos de síntese de metallocenos, empregando sódio metálico como base.

Nº	R	R'	MD	SOLVENTE	RENDIMENTO (%)	REF.
2	H	H	$\text{RuCl}_3 + \text{Ru}$	DME	56-69	(60)
2	H	H	$\text{FeCl}_3 + \text{Fe}$	THF	33-90	(48)
2	H	H	MnBr_2	DME	70	(23)
2	H	H	$\text{VC1}_2 \cdot 2\text{THF}$	THF	78	(68)
2	H	H	CoCl_2	THF	90	(23)
2	Me	Me	$\text{VC1}_2 \cdot 2\text{THF}$	THF	65	(38)
4	Me	Me	$\text{Cr}_2(\text{OAc})_4$	THF	64	(38)
4	H	H	OsCl_4	DME	22-23	(22)
2	H	H	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$	THF	86-96	(21)
2	H	H	$\text{CrCl}_2 \cdot \text{THF}$	THF	75	(68)

O índice "Nº" da Tabela, indica o número de moles de ciclo-pentadieneto utilizado.

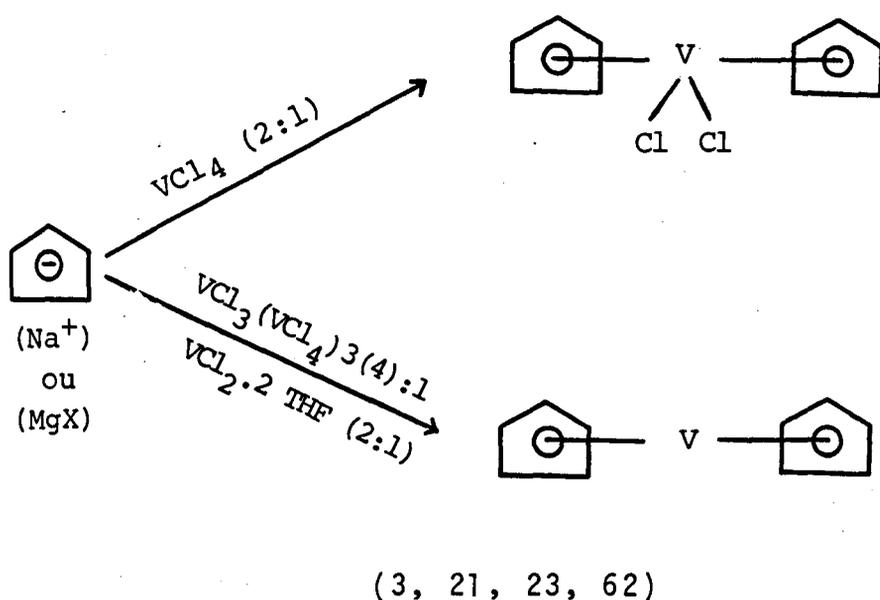


FIGURA 1 - Redução de haleto de metal por proporções variáveis de ciclopentadieneto.

Ciclopentadienetos substituídos preparados por acilação eletrofílica do ânion pré-formado⁽³⁷⁾, ou a partir do ciclopentadieno substituído (aril, alquil, alqu_enil)^(36,41), são também facilmente convertidos em metaloce-nos.

2.1.1.3 - Utilização de butil-lítio:

Para obter convenientemente pequenas quantidades de metallocenos derivados de ciclopentadienetos substituídos, pode-se gerar o ânion empregando butil-lítio como base, de uso mais cômodo. Deste modo foram sintetizados alquil⁽³⁶⁾, aril⁽⁵⁵⁾ e até decametil metallocenos^(27, 38, 39) (TABELA II).

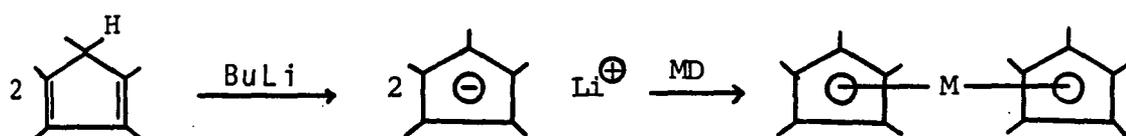
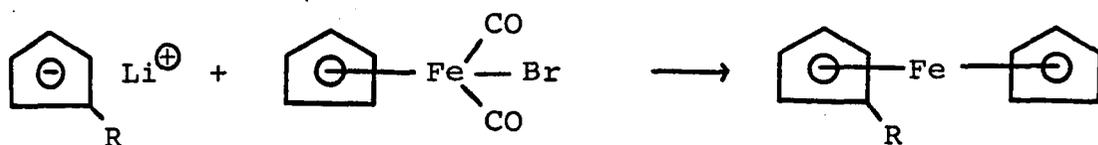


TABELA II - Síntese de decametilmetalocenos.

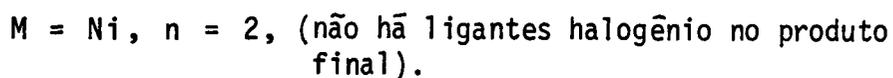
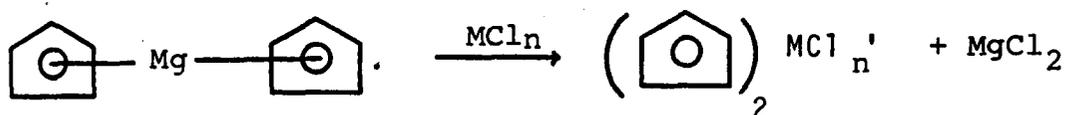
MD	Solvente	Rend. (%)	Ref.
Ni(DME) ₂ Br ₂	THF/éter	--	(39)
Co(DME) ₂ Br ₂	THF/éter	85	(39)
CoCl ₂	THF	28	(38)
NiBr ₂ ·2DME	THF	57	(38)
NdCl ₂	THF	10-15	(27)

Sais de lítio de ciclopentadienos substituídos têm sido usados para sintetizar ferrocenos assimétricos, por reação com um derivado mono(η^5 -ciclopentadienil) ferro⁽²²⁾:



2.1.1.4 - Uso de ciclopentadienetos salinos isolados.

O ciclopentadieneto iônico pode ser preparado e isolado previamente. Por ex.: bis(ciclopentadieneto) de magnésio é obtido por reações entre o metal e ciclo-pentadieno^(42,44) ou reagente de Grignard com cloreto de magnésio⁽³⁸⁾. Reagindo-o com vários haletos de metal (TiCl₄, NiCl₂, NbCl₅), obtêm-se o metalloceno



Uma reação similar entre bis-(ciclopentadieneto) de berílio e haletos metálicos foi usada para a síntese de bis e tris(ciclopentadienil) complexos de actinídeos (cúrio, berquêlio, califórnio)⁽⁴⁵⁾.

A maior parte dos ciclopentadienetos salinos é instável frente ao ar e umidade. Em contraste, o

derivado de tálíio (I) não apresenta essas características. Tem sido preparado em solução aquosa, reagindo ciclopentadieno com diversos sais de tálíio monovalente, isolado por filtração, seco e estocado (TABELA IIIa). Reage facilmente com haletos em DMSO/H₂O⁽³⁷⁾, benzeno⁽⁴⁶⁾, THF⁽³⁰⁾. O tálíio é recuperado na forma de haleto insolúvel. A praticidade, rapidez, rendimentos moderados a altos, tornam esta técnica a melhor para obter pequenas quantidades de metalocenos (TABELA IIIb).

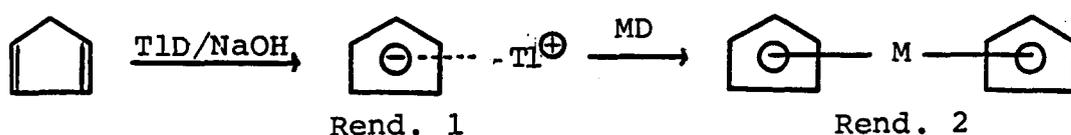


TABELA IIIa - Obtenção de ciclopentadieneto de tálíio.

TlD	Rend.1.(%)	Ref.
TlCl	91	(46)
TlBr	93	(46)
TlSCN	99	(46)
TlNO ₃	97	(46)
Tl ₂ SO ₄	95	(21)

TABELA IIIb - Obtenção de metalocenos, empregando ciclopentadieneto de tálíio.

MD	Rend.2.(%)	Ref.
FeCl ₂	70	(46)
CoCl ₂	83	(46)
NiBr ₂	26	(46)
GeBr ₂	60	(30)

2.1.1.5 - Uso de bases orgânicas:

Para a preparação de maiores quantidades de metallocenos importantes, o uso de bases orgânicas líquidas, facilmente manuseáveis, é mais conveniente. Diversas aminas foram testadas (triethylamina, piperidina, etc...). Para obter sais de cobalticênio, prefere-se empregar cloreto de cobalto e pirrolidina em excesso, como solvente^(37,50). Para niqueloceno e ferroceno conseguem-se melhores resultados com dietilamina em THF, DME, ou DMSO^(24,48,49).

O processo com aminas é relativamente simples e rápido, mas o rendimento é muito afetado na presença de traços de umidade, e conseqüentemente, o uso de aminas e haletos anidros é indispensável.

2.1.1.6 - Hidróxidos alcalinos como base:

Métodos simples para preparar niqueloceno e ferroceno a partir de haletos hidratados utilizam hidróxidos de potássio sólido como agente desprotonante e desidratante, em solventes eterais, e dimetilsulfóxido como co-solvente (TABELA IV). Uma outra variante emprega hidróxido de sódio em presença de polietileno glicol⁽⁵⁴⁾.

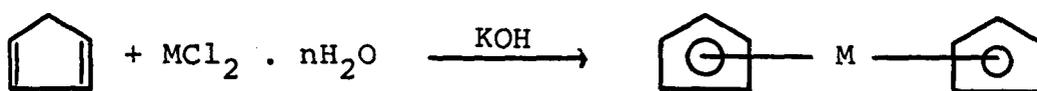


TABELA IV - Síntese de metallocenos empregando hidróxido de potássio como base.

M	n	Solvente	Rend. (%)	Ref.
Fe	4	DMSO/DME	89-98	
Fe	4	DMSO/Éter	25-53	(51-53)
Ni	6	DMSO/DME	55-57	

Hidróxidos alcalinos em presença de (18) crown-6 em THF, desprotonam rapidamente alquil ciclopentadienos, em condições de transferência de fase. Os ânions reagem com cloreto ferroso, obtendo-se ferrocenos substituídos⁽⁵⁶⁾ (TABELA V).

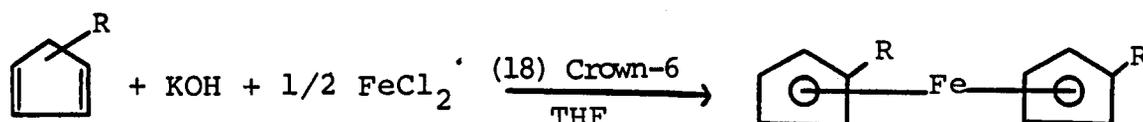


TABELA V - Síntese de ferrocenos substituídos, por metodologia de transferência de fase.

R=	Rend. (%)
H	60
CH ₃	46
φ-CH ₂	55
n-C ₃ H ₇	40
C-C ₆ H ₁₁	65

Na ausência de catalizador, ou utilizando-se um sal quaternário de amônio, em substituição ao éter de coroa, os rendimentos são mais baixos (< 12%).

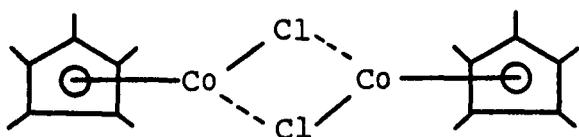
2.1.1.7 - Outras bases:

Acetileto de sódio, alcóxidos de metais alcalinos e de zinco⁽²⁹²⁾, sodamida⁽⁴⁷⁾, hidretos⁽³⁶⁾, são nucleófilos fortes que atacam o átomo de metal de transição, competindo com o ciclopentadieneto e, por isso, são pouco utilizados.

2.1.1.8 - Mecanismo da ciclopentadienilação de haletos de metal.

Apesar do grande potencial sintético, o mecanismo de reação tem sido muito pouco estudado.

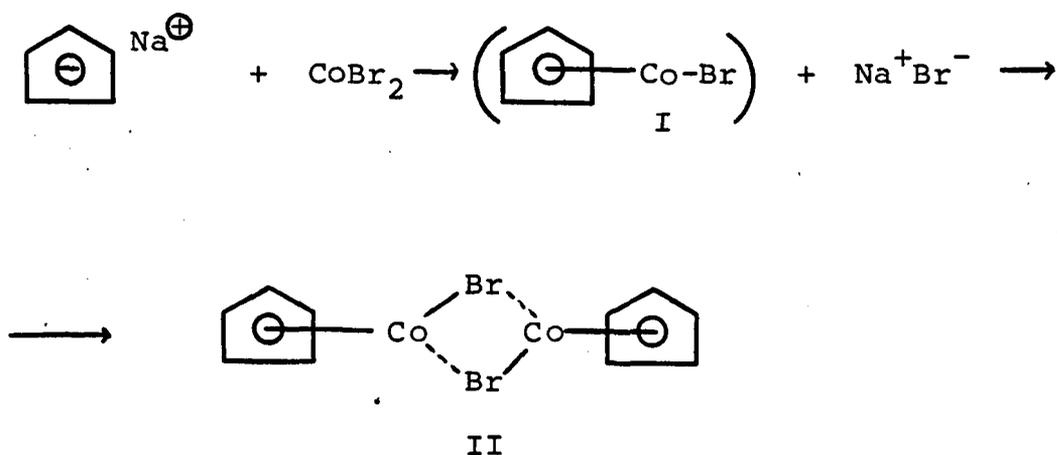
Koelle et al.^(57,58) isolaram um complexo dimérico, contendo pontes de halogênio, por reação entre cloreto de cobalto (II) e pentametilciclopentadieneto:



O análogo não metilado, $(CpCoBr)_2$, apesar de não isolável, foi detectado por complexação com ligantes auxiliares (monóxido de carbono ou dienos) entre os produtos da reação de ciclopentadieneto de sódio e brometo de cobalto a $-80/-40^{\circ}C$.

Baseado nessas possibilidades de formação de produtos contendo ligantes ciclopentadienil e haleto, os autores sugerem um mecanismo para a formação de cobaltoceno:

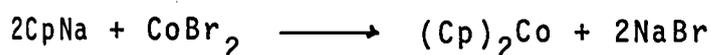
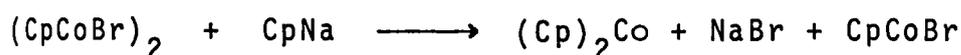
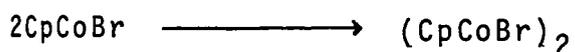
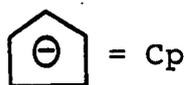
Em uma primeira etapa o intermediário I é formado por ataque nucleofílico ao átomo de cobalto, e estabiliza como dímero II. Somente um ânion brometo é deslocado nesta primeira etapa:



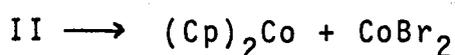
Em uma segunda etapa, cobaltoceno se forma pelo ataque nucleofílico ao intermediário II, deslocando o brometo e liberando o intermediário I:



A estequiometria global requer uma proporção ciclopentadieneto haleto de 2/1:



Os autores verificaram que, em proporções equimolares, a temperaturas acima de -40°C , cobaltoceno é formado, bem como quantidades substanciais de brometo de cobalticínio e cobalto metálico. Para explicar estes fatos propuseram que, a esta temperatura, a maior parte do cobalto ceno se forma por desproporcionamento da espécie dimérica in intermediária II, ao invés de ataque nucleofílico:



O cobalticínio e cobalto se formariam pela reação de oxiredução*, já bem conhecida, entre cobaltoceno e brometo de cobalto⁽²¹⁾:



*Deproporcionamento de valência.

2.1.2 - Método B

Transmetalção "via" substituição de ligantes, entre metallocenos e haletos, ou metais de transição.

2.1.2.1 - Transmetalção com haletos.

Os ligantes ciclopentadienil de certos metallocenos podem ser deslocados por aquecimento com haletos de metais de transição.

Ferroceno reage com haletos de rutênio, ósmio e ferro a alta temperatura, em tubo selado, originando outros metallocenos.

As condições são muito vigorosas e o rendimento variável. Mesmo assim, a reação é bastante útil para preparar metallocenos caros como rutenoceno, ou possuindo o átomo central marcado (TABELA VI).

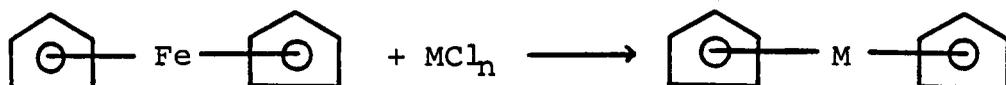


TABELA VI - Obtenção de metallocenos "via" transmetalção entre ferroceno e haletos de metal de transição.

MCl_n	Rend.	Ref.
$RuCl_3$	50	(63)
(103) $RuCl_3$	70	(64,65,69)
(59) $FeCl_3$	50	(65)
(101) $OsCl_4$	1	(65)

2.1.2.2 - Transmetalacão com metais

Bis(η^5 -ciclopentadienil) mercúrio (II) reage com lantanídeos adsorvidos em matriz de sílica, originando metalocenos (La, Sm, Eu, Tm, Yb)⁽⁶⁶⁾.

Cátions de titânio e ródio, obtidos por irradiação de uma chapa do metal com um canhão de elétrons, reagem com niqueloceno e ferroceno, originando titanoceno e rodioceno⁽⁶⁷⁾.

2.1.3 - Método C:

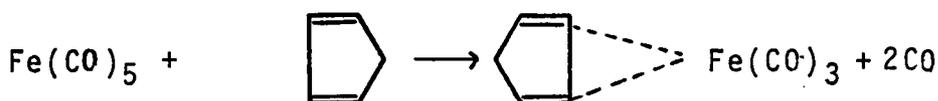
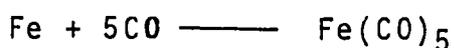
Reação entre ciclopentadieno e metais de transição ou organometálicos^(21,22,23).

2.1.3.1 - Ciclopentadieno + organometálicos:

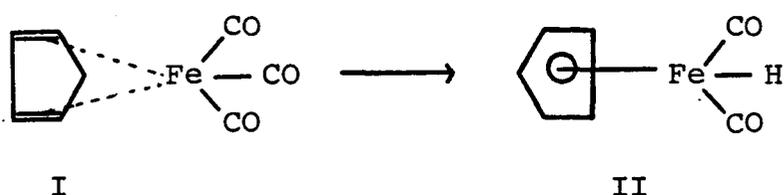
Os processos de obtenção industrial de ferroceno geralmente empregados, utilizam a reação direta entre ciclopentadieno e ferropentacarbonilo pré-formado ou formado "in situ" a partir de ferro metálico em presença de monóxido de carbono sob pressão. Metalocenos de Cr, Mo, W, Ni e Co⁽⁷⁴⁾ podem ser preparados por método análogo.

Mecanicamente, a reação provavelmente ocorre em várias etapas:

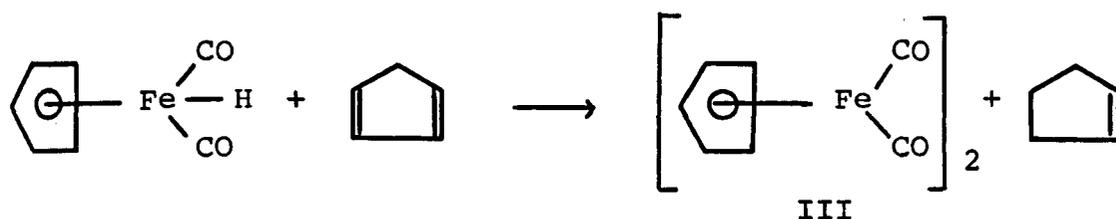
1^a - um deslocamento de duas moléculas de monóxido de carbono:



2^a - Transferência do hidrogênio ácido do complexo de ciclopentadieno I para o átomo de ferro, originando um hidreto complexo II; composto conhecido:



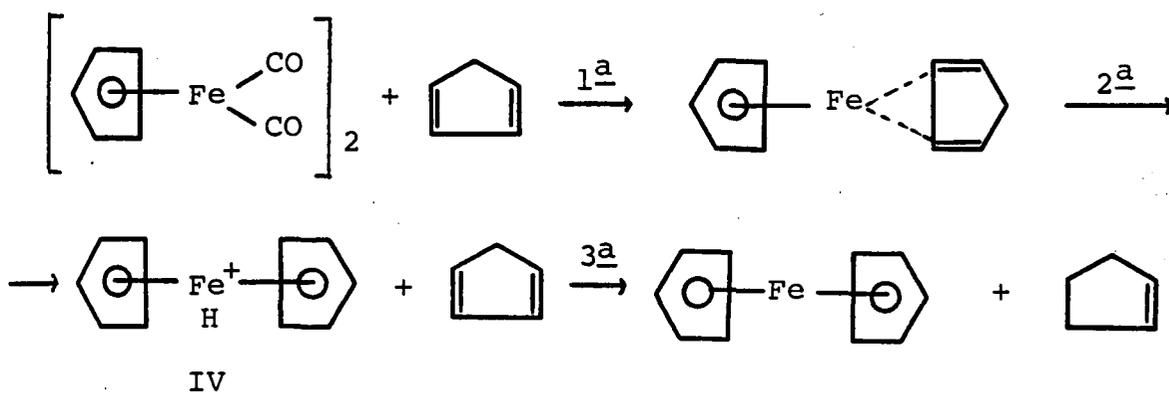
3^a - Redução do ciclopentadieno pelo hidreto complexo, seguido de dimerização:



O dímero III, composto já conhecido, foi isolado com rendimento baixo, da reação entre ferro carbonilo e dicitclopentadieno⁽⁷⁰⁾.

A seguir, repetem-se as mesmas etapas

mecanísticas:



Compostos do tipo IV são conhecidos, obtidos por protonação do ferroceno^(166,170,172).

2.1.3.2 - Ciclopentadieno + metais:

A reação direta entre vapor de ciclopentadieno e ferro metálico, preparado por redução do óxido ou oxalato, produz ferroceno.

O rendimento é baixo (< 40%) e a reação tem pouco interesse como processo de laboratório ou industrial^(8,21).

O vapor de ciclopentadieno e de metais podem ser co-condensados produzindo metallocenos (ferroceno, níqueloceno e cromoceno)^(71,81). Este processo ("Hot Atom Synthesis") será discutido com mais detalhes na síntese de bis(areno)derivados.

2.1.4 - Método D:

Eletrólise de derivados do ciclopentadieno com ânodo de metal de transição:

Metallocenos⁽⁷³⁾ (ferroceno⁽⁷²⁾, cobaltoceno, níqueloceno), podem ser obtidos por eletrólise do ciclopentadieno, em presença de cloreto de lítio, com ânodo do metal de transição adequado.

A eletrólise de ciclopentadieneto de tálio com ânodo de ferro, é um bom método de laboratório para preparar ferroceno⁽²⁵⁹⁾.

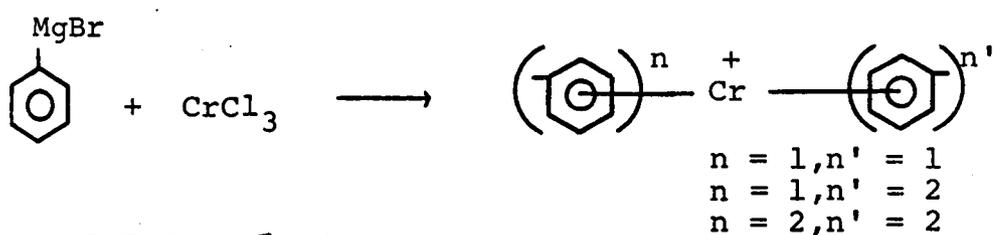
2.2 - Síntese de bis(areno)metais:

2.2.1 - Método A:

Reação entre compostos organometálicos tipo σ e haletos de metal:

A reação entre cloreto de cromo anidro e brometo de fenilmagnésio, em éter, seguida de hidrólise, fornece uma mistura de cátions bis(η^6 -bifenilo) cromo (I) (1-5%), (η^6 -benzeno) (η^6 -bifenilo) cromo (I) (10-12%) e bis

(η^6 -benzeno) cromo (I) (10-12%)⁽⁴⁾, os primeiros sais de bis(areno) metal conhecidos⁽⁶⁾. O método foi aplicado à síntese de bis(η^6 -areno) derivados de cobalto e manganês⁽⁸²⁾, mas os baixos rendimentos e a formação de misturas, de difícil separação⁽⁷⁴⁾, tornaram o processo inconveniente para uso geral.



2.2.2 - Método:

Reação entre sais de metais de transição ou organometálicos e arenos:

2.2.2.1 - Derivados inorgânicos de metal + arenos:

O principal método de obtenção de derivados bis(η^6 -areno)metal envolve a reação de Fischer-Hafner, entre compostos de metais de transição (haletos ou outros sais de Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Ni, Tc, Re, Rh, V) e benzeno ou arenos substituídos (principalmente alquil benzenos)^(3,4,14) (TABELA VII).

A reação é catalizada por ácidos de Lewis. Comumente emprega-se cloreto de alumínio anidro.

Se o haleto de partida possuir o metal em valência alta, pó de alumínio é adicionado à mistura reacional, como redutor. Para preparar sais de bis(η^6 -areno)ferro, o próprio areno pode ser usado como redutor⁽⁷⁹⁾.

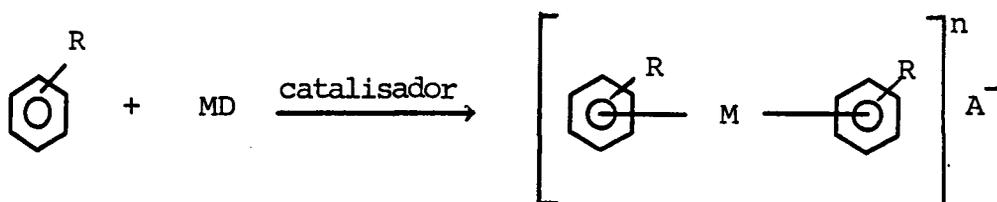


TABELA VII - Reações de Fischer-Hafner.

Areno	MD	Catalizador	Carga (n)/ contra-íon(A ⁻)	Rend.	Ref.
(CH ₃) ₆ φ	CoCl ₂	AlCl ₃	+2/PtCl ₆ ²⁻	86,9	(75)
(CH ₃) ₆ φ	NiBr ₂	AlBr ₃	+2/PtCl ₆ ²⁻	60	(76)
(CH ₃) ₆ φ	TcCl ₄	AlCl ₃ /AlBr ₃ /Al	+1/PF ₆ ⁻	34	(77)
(CH ₃) ₆ φ	ReCl ₅	AlCl ₃ /Al	+1/PF ₆ ⁻	15	(78)
φ	ReCl ₅	AlCl ₃ /Al	+1/PF ₆ ⁻	12	(78)
φ	FeCl ₂	AlCl ₃	+2/PF ₆ ⁻) ₂	3	(79)
(CH ₃)φ	FeCl ₂	AlCl ₃	+2/PF ₆ ⁻) ₂	28	(79)
φ	FeCl ₃	AlCl ₃	+2/PF ₆ ⁻) ₂	79	(79)
(CH ₃)φ	FeCl ₃	AlCl ₃	+2/PF ₆ ⁻) ₂	68	(79)
(CH ₃) ₆ φ	FeCl ₃	AlCl ₃	+2/PF ₆ ⁻) ₂	86	(79)
m(CH ₃) ₂ φ	FeCl ₂	AlCl ₃	+2/PF ₆ ⁻) ₂	62	(83)
φ	CrCl ₃	AlCl ₃ /Al	+1/I ⁻	62	(85)
φ	Na ₂ O ₈ Cl ₆	AlCl ₃ /Al	+2/PF ₆ ⁻) ₂	--	(86)
1,3,5(CH ₃) ₃ φ	RuCl ₃	AlCl ₃ /Al	+2/Bφ ₄) ₂	55	(88)

Clorobenzeno, anisol e certos polialquil benzenos podem ser, total ou parcialmente, deshalogenados ou desalquilados, originando sais sem substituinte^(80,81). Foi reportado em literatura que essas reações podem ser minimizadas pelo uso de trietilalumínio, em substituição a cloreto de alumínio, como catalizador⁽⁸⁴⁾.

2.2.2.2 - Derivados organometálicos + arenos:

Sais de bis(η^6 -areno) ferro (II), análogos aos obtidos por reação de Fischer-Hafner, são sintetizados por reação entre arenos e acetilferroceno em presença de cloreto de alumínio⁽¹³¹⁾. O deslocamento dos dois ligantes ciclopentadienil em ferroceno sem substituinte não foi descrito em literatura (veja troca de ligantes, págs. 44-55).

Cátions bis-(η^6 -areno) rutênio (II) assimétricos, contendo dois ligantes diferentemente substituídos podem ser preparados a partir de dímero de (η^6 -areno)bis(cloro)rutênio (II) (TABELA VIII).

Variante 1^a - O dímero é tratado com tetrafluorborato ou hexafluorfosfato de prata em acetona, e a seguir com o outro areno diferentemente substituído, em presença de ácido⁽⁸⁷⁾.

Variante 2^a - O dímero é tratado com tetrafluorborato ou nitrato de prata em água, o complexo isolado e tratado posteriormente com o outro areno e ácido⁽⁸⁸⁾.

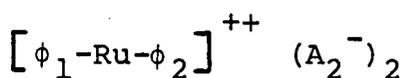
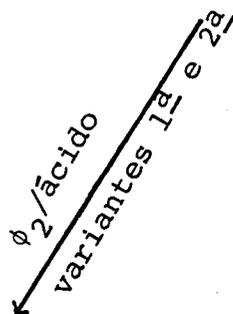
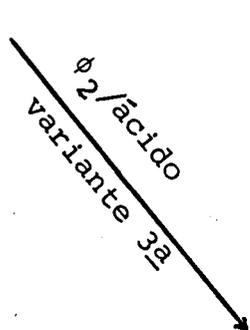
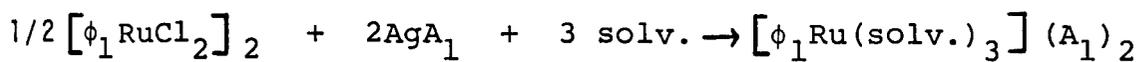


TABELA VIII - Síntese de sais de cátions bis(η^6 -areno) rutênio(II), em condições suaves.

ϕ_1	ϕ_2	Solv.	A_1	A_2	Ácido	Rend. (%)	Ref.
1,3,5(Me) $_3\phi$	ϕ	acetona	BF_4^-	$(\text{BF}_4)^-$	HBF_4	68	(87)
1,3,5(Me) $_3\phi$	ϕ	acetona	PF_6^-	$(\text{PF}_6)^-$	HPF_6	78	(87)
ϕ	$\text{Cl}\phi$	acetona	BF_4^-	$(\text{BF}_4)^-$	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	65	(87)
ϕ	1,3,5(Me) $_3\phi$	água	BF_4^-	$(\text{BF}_4)^-$	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	73	(88)
ϕ	$\text{Me}\phi$	água	BF_4^-	$(\text{BF}_4)^-$	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	74	(88)
ϕ	$\text{EtO}\phi$	água	BF_4^-	$(\text{BF}_4)^-$	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	76	(88)
ϕ	1,3,5(Me) $_3\phi$	água	NO_3^-	$(\text{BF}_4)^-$	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	64	(88)
ϕ	1,3,5(Me) $_3\phi$	---	---	$(\text{BF}_4)^-$	HBF_4/HAc	96	(89)
ϕ	$\text{NH}_2\phi$	---	---	$(\text{PF}_6)^-$	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	89	(89)
ϕ	$\text{EtO}\phi$	---	---	$(\text{PF}_6)^-$	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	87	(89)

Variante 3^a - Mais recentemente uma variante simplificada foi descrita. O dímero é refluxado diretamente com o areno, em ácido trifluoracético ou tetrafluorbórico. Não é necessário empregar sal de prata⁽⁸⁹⁾.

2.2.3 - Método C:

Reação entre metais de transição e ligantes arílicos ("Hot atom Synthesis", "Metal atom Synthesis")⁽⁹¹⁾.

Metais de transição podem ser atomizados, facilitando a reação com arenos ou misturas de arenos formando bis(η^6 -areno) complexos simétricos ou misturas de bis(η^6 -areno) complexos assimétricos.

2.2.3.1 - Vaporização do metal:

O metal é vaporizado de diversas maneiras, a saber^(90,92) (Figura 2, pág. 43).

Técnica A - Cadinho de alumina, aquecido por resistência, contendo o pó metálico (a), para metais facilmente voláteis (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pd).

Técnica B - Navilha de tântalo ou tungstênio, eletricamente aquecida contendo o pó de metais voláteis, que atacam alumina (Cr, V) (b).

Técnica C - Aquecimento elétrico direto de um fio de metal a ser vaporizado (c). Conveniente para vaporizar

pequenas quantidades de metais refratários pouco voláteis (Ti, Mo, W).

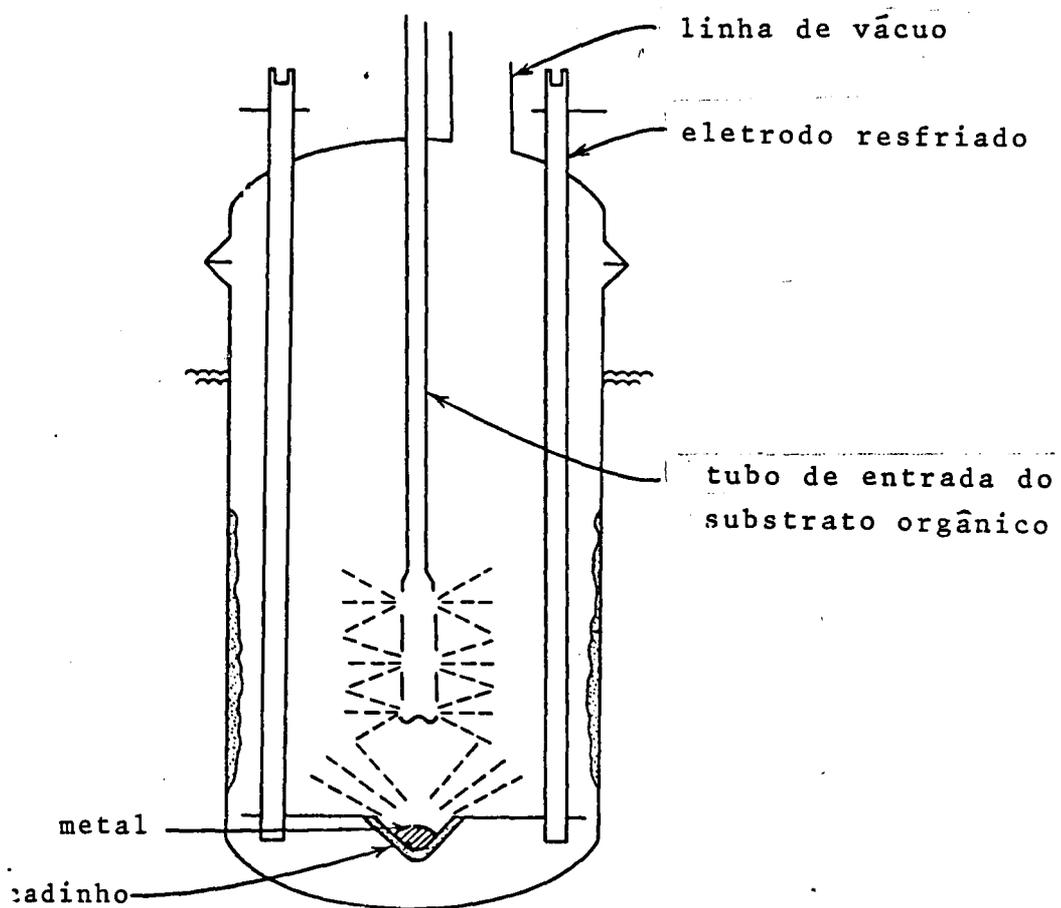
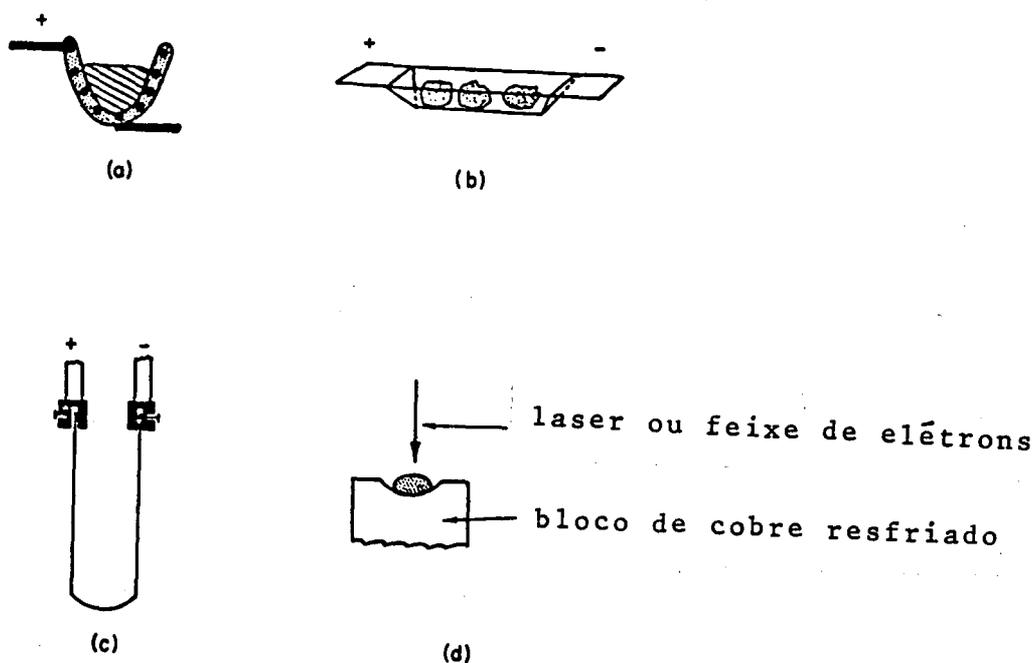
Técnica D - Bombardeamento do pó de metal em um cadinho de cobre resfriado, com laser, ou vantajosamente, com canhão de elétrons^(94,101) (d). Substitui com vantagens a técnica C. Permite vaporização de quantidades próximas à grama de metais refratários (Ti, Mo, W, Nb, Re, Ta)⁽⁹⁶⁾.

Técnica E - Aquecimento de uma resistência de tungstênio, semelhante a descrita no método C, envolvida por uma mistura de resina epoxy e o pó do metal (Ru) a ser vaporizado. É uma simplificação da técnica A, não utilizando cadinho, e se baseia na pequena volatilidade do tungstênio, comparativamente à do rutênio⁽⁹⁷⁾.

2.2.3.2 - Reação do vapor com arenos:

O vapor obtido, contendo átomos dissociados ou íons, é co-condensado com o vapor do ligante arílico à temperatura do nitrogênio líquido (técnica da co-condensação (I)), ou condensação em uma solução diluída (10-20%) do ligante em solvente inerte (alcano) (técnica da condensação em solução (II)) (Ver TABELA IX, pág. 45).

FIGURA 2 - Vaporização de metal e co-condensação.



2.2.3.3 - Escopo do método:

O processo de "Hot atom Synthesis" permite a obtenção de complexos geralmente instáveis ao calor bis(η^6 -areno) derivados de Ti, Nb), ou possuindo ligantes arílicos metoxilados ou clorados, inacessíveis por reação de Fischer-Hafner⁽²²⁶⁾.

Apesar disto, apresenta desvantagens :

- escala máxima relativamente pequena (máximo 5g), e o ligante deve estar presente em grande excesso, o que dificulta o isolamento do produto. A TABELA IX exemplifica e ilustra as técnicas utilizadas e a versatilidade do método.

2.3 - Síntese de (η^6 -areno) (η^5 -ciclopentadienil) metais (derivados de arenocínio ("Mixed sandwich compounds"))

2.3.1 - Método A

Reação entre complexos organometálicos e arenos^(4,5,14).

Complexos contendo ligantes ciclopentadienil podem reagir com arenos, na presença ou não de catalisadores, originando sais de arenocínio (substituição de ligantes ciclopentadienil)⁽¹⁰³⁾.

2.3.1.1 - Metalocenos + arenos: Troca de ligantes em metalocenos:

Aplicada a metalocenos, a substituição de ligantes é o melhor e mais eficiente método de síntese de

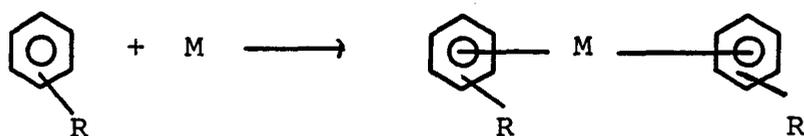


TABELA IX - Aplicações de técnicas empregando metal vaporizado.

ARENO	M	Téc. vap.	Téc. cond.	Rend.(%) baseado na quant. de metal utilizado	Ref.
$\text{OCH}_3\phi$	Cr	B	I	7,8 - 11	(99,224)
$\text{F}\phi$	Cr	A	I	19	(93)
ϕ	Cr	B	I	31,7	(99)
$\text{CH}_3\phi$	Cr	B	I	50,7	(99)
ϕ	Ti	D	I	30	(101)
ϕ	W	D	II	30	(94)
$1,3,5(\text{CH}_3)_3\phi$	Nb	D	II	40	(95)
ϕ	Ru	E	I	--	(97)
vários arenos substituídos	W,Mo	C	I	30-50	(98)
$\text{Cl}\phi$	Cr	A	II	27	(100)
$\text{Cl}\phi$	Cr	B	I	23,6	(99)
$\text{Cl}\phi$	Mo	C	II	55	(92)
$(\text{CH}_3)_2\text{N}\phi$	Mo	C	II	42	(92)
ϕ	Cr	A	I	60	(71)

câtions (η^6 -areno) (η^5 -ciclopentadienil) metal⁽²⁷³⁾.

Podem ser usados como substratos⁽¹¹⁷⁾: Ferroceno⁽¹⁰³⁾ e rutenoceno, com ou sem substituintes anelares (alquil, acil) e grande variedade de derivados benzênicos (alquil⁽¹²³⁾, alcoxi, halo, amino, alquilamino, acetamino, mono e polisubstituídos)⁽¹⁴⁾, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos condensados (naftaleno, pireno, criseno, coroneno⁽¹¹³⁾, etc...), heterocíclicos condensados a anéis benzênicos (benzimidazol, dibenzotiofeno, carbazol, etc...) e alguns heterocíclicos aromáticos não benzenóides (di e tetrametiltofenos).

A reação é feita a 80-190°C, em excesso de areno ou hidrocarbonetos alquílicos inertes (decano, decalina, querosene, octano, ciclohexano) como solventes.

O catalizador mais usado é cloreto de alumínio anidro, em presença de pó de alumínio para impedir a oxidação ao cátion metalocênio. Outros ácidos de Lewis (AlBr_3 , GaCl_3 , ZrCl_4 , HfCl_4) catalizam a reação, mas SnCl_4 , FeCl_3 , ZnCl_2 , não são efetivos^(14,102,104). Em certos casos, melhores rendimentos são obtidos quando pequenas quantidades de água são adicionadas, como co-catalizador⁽¹⁰⁶⁻¹⁰⁸⁾.

Os cations produzidos são isolados por hidrólise da mistura reacional e precipitação como sais. Tetrafenilboratos^(104,109) e reineckatos⁽¹¹⁾ são pouco solúveis e fáceis de obter, mas apresentam interferência, quando são usados como intermediários. Tetraiodobismutatos⁽¹¹²⁾, iodetos e poliiodetos^(109,111) são mais instáveis e são pouco estudados. Tetrafluorboratos e hexafluorofosfatos são os con-

tra íons mais utilizados, pela ausência de interferência em reações subsequentes. No entanto, são isolados e purificados com dificuldades e rendimentos menores, em virtude de sua higroscopicidade e grande solubilidade no meio reacional. Além disso, são muito sensíveis à luz e de conservação difícil.

A TABELA X exemplifica a versatilidade da reação, o grande número de contra íons que podem ser utilizados para isolamento e o efeito de água sobre o rendimento da reação

2.3.1.2 - Reações secundárias da troca de ligantes em ferroceno:

Com arenos halogenados, desalogenação parcial ou total pode ocorrer. Iodobenzeno não forma cátion halogenado por substituição de ligantes. Com bromobenzeno e clorobenzeno, em condições drásticas⁽¹⁰⁴⁾, a perda de halogênio ocorre com formação de fenil radicais, que dimerizam. Misturas de cátions são formadas.

A deshalogenação é minimizada pela redução de temperatura e ausência de alumínio metálico no meio reacional. Pequenas quantidades de cátion ferricínio se formam nessas condições, e são eliminadas, antes do isolamento, por redução com sulfito de sódio⁽¹⁰⁴⁾, ou ácido ascórbico⁽¹⁰⁵⁾.

Com hidrocarbonetos policondensados pode ocorrer hidrogenação do substrato aromático, nos anéis não coordenados. A hidrogenação é favorecida pelo aumento da temperatura e da concentração de cloreto de alumínio. (pág.50).

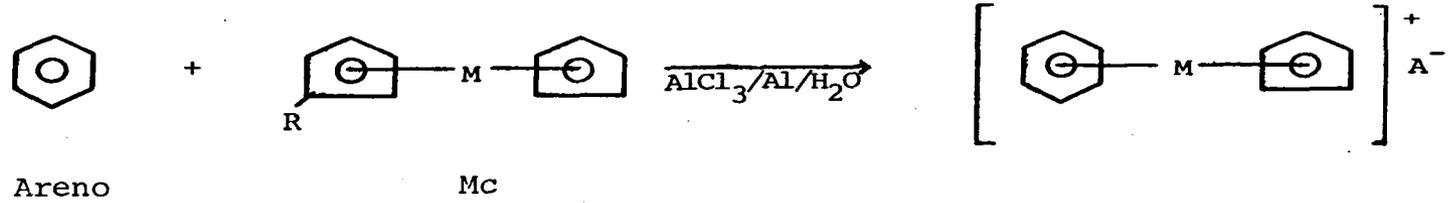
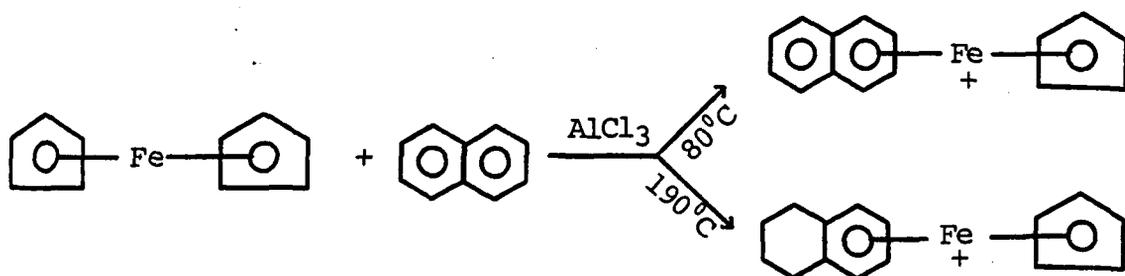


TABELA X - Exemplos de aplicação da reação de substituição de ligantes ciclopentadienil em meta locenos.

Arene	R	M	Solvente	Proporções dos reagentes					T(h)	T(°C)	A ⁻	Rend.(%)	Ref.
				arene	Mc	AlCl ₃	Al	H ₂ O					
benzeno	H	Fe	areno excesso	1	2	1	---	6	Refluxo	BiI ₄ ⁻	---	(112)	
benzeno	H	Fe	areno excesso	1	2	1	---	6	Refluxo	HgI ₃ ⁻	---	(112)	
benzeno	H	Fe	areno excesso	1	2	1	---	6	Refluxo	B(φ) ₄ ⁻ , I ₃ ⁻	20	(111)	
mesitileno	H	Fe	areno excesso	1	2	1	---	6	Refluxo	B(φ) ₄ ⁻	66	(111)	
benzeno	H	Fe	areno excesso	1	2	1	---	8	80	PF ₆ ⁻	80	(107)	
mesitileno	H	Fe	areno excesso	1	2	1	---	8	165	PF ₆ ⁻	40-65	(107)	
benzeno	H	Fe	areno excesso	1	3	1	1	8	80	PF ₆ ⁻	90	(107)	
mesitileno	H	Fe	areno excesso	1	3	1	1	8	165	PF ₆ ⁻	90	(107)	
-clorobenzeno	H	Fe	areno excesso	1	2	1	---	3	130-135	BF ₄ ⁻	25	(104)	

p-clorotolueno	H	Fe	areno	excesso	1	3	1	1	6	refluxo	reineckato	36	(110)
p-clorotolueno	H	Fe	areno	excesso	1	2	1	---	4	100	BF_4^-	53	(118)
anilina	H	Fe	decalina		1	7	5	---	5	200	PF_6^-	36,9	(119)
metoxibenzeno	H	Fe	areno	excesso	1	2	1	---	4	refluxo	reineckato	40-50	(124)
fluorbenzeno	H	Fe	areno	excesso	1	2	1	---	6	90	PF_6^-	9,8	(120)
acetanilida	H	Fe	decalina		2	10	--	---	5	115-125	PF_6^-	23	(120)
carbazol	H	Fe	decalina		2	3	2	---	4	140-150	PF_6^-	43	(121)
antraceno	H	Fe	decalina		1	12	1	---	24	157	$\text{B}(\phi)_4^-$	11,1	(109)
coroneno	H	Fe	metil ciclohe- xano		1	6	3	---	5	refluxo	BF_6^-	49	(113)
coroneno	Me	Fe	ciclohexano		1	6	3	---	5	refluxo	PF_6^-	10	(113)
hexametilbenzeno	H	Ru	decalina		1	2	1	---	8	190	PF_6^-	10	(107)
hexametilbenzeno	H	Ru	decalina		1	3	1	1	8	190	PF_6^-	50	(107)
benzeno	Et	Ru	areno	excesso	-	6	1	---	10,5	100	PF_6^-	12	(116)
benzeno	C	Fe	areno	excesso	-	4	-	---	3	80	PF_6^-	95	(131)
mesitileno	Et	Fe	areno	excesso	-	2	1	1	5	120-130	$\text{B}(\phi)_4^-$	39	(106)



Desalquilação também pode ocorrer. Pentaetilbenzeno perde um grupo alquila, reduzindo o rendimento de sal de (η^6 -pentaetilbenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II), principalmente em presença de água como co-catalizador (114).

2.3.1.3 - Mecanismo da reação de substituição de ligantes ciclopentadienil em ferroceno:

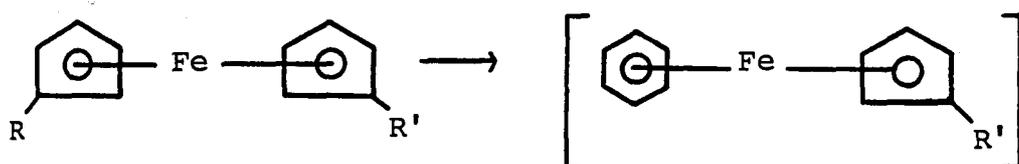
Ferroceno não é detectável na mistura reacional da troca de ligantes após o período de aquecimento, mas é recuperado, em substanciais quantidades, na camada orgânica, após a hidrólise.

Isto indica que a troca de ligantes, não é uma reação quantitativa, e que o ferroceno, na mistura reacional, forma um complexo com cloreto de alumínio, dissociável por hidrólise^(14,130).

De modo geral, substituintes doadores de elétrons, tanto no areno, como no ligante ciclopentadienil do ferroceno facilitam a reação. Exemplificando, dietilferroceno é mais reativo que o composto sem substituinte⁽¹⁰³⁾. Os rendimentos em cátions de arenocínio derivados do meso-

tileno, são mais altos que os de benzeno. Ao contrário, substituintes aceptores, ou outro fator que implique em perda de elétron-densidade, dificultam a reação. Exemplificando: benzonitrila, acetofenona, piridina, quinolina e isoquinolina são inertes e não formam complexos por reação com ferroceno.

Por outro lado, ASTRUC & DABARD⁽¹⁰³⁾ observaram que, como o esperado, 1.1'-diacetilferroceno era pouco reativo, mas monoacetilferroceno reagia com benzeno a 80°C, mais facilmente do que ferroceno e o próprio dietilferroceno, produzindo o cátion acilado com alto rendimento:



ϕ , 80°C, $R=R' = \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_3$, produto não formado

ϕ , 80°C, $R=R' = \text{Et}$, rend. 32%

ϕ , 80°C, $R=R' = \text{H}$, rend. 20%

ϕ , 80°C, $R = \text{H}$, $R' = \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_3$, rend. 80%

Empregando-se ferrocenos acilados, e aumentando-se a temperatura, obtêm-se cátions bis(η^6 -areno) ferro (II), resultantes da substituição dos dois ligantes.



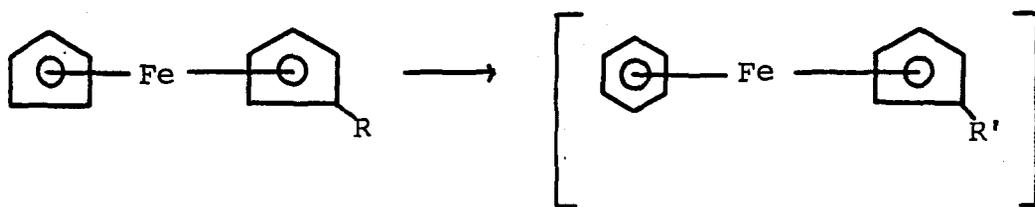
dureno, 190°C, 90% ($R = \text{C} - \text{CH}_3$, $R' = \text{H}$)
 \parallel
 O

dureno, 190°C, 75% ($R = R' = \text{C} - \text{CH}_3$)
 \parallel
 O

Observando essas reações, os autores verificaram que: um substituinte acil no ferroceno favorece a reação mais do que um ou dois grupos alquila. Ao contrário, dois substituintes acilados dificultam a reação. A sequência de reatividade observada foi dada:



Um substituinte alquil no ferroceno favorece a remoção do grupo sobre o qual está fixo, e um substituinte acil favorece a remoção do ligante ciclopentadienil não substituído⁽¹³²⁾:



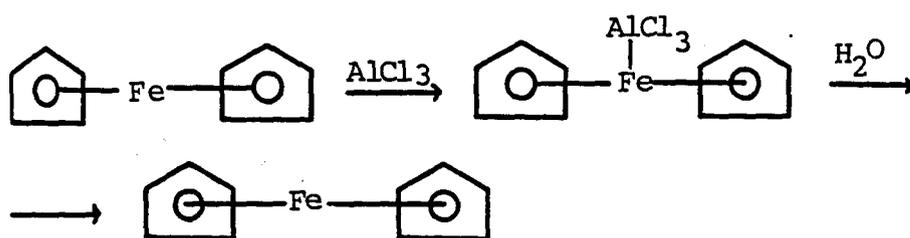
Se $R = \text{-C-Me}$, então $R' = \text{-C-Me}$
 \parallel \parallel
 O O

Se $R = \text{Et}$, então $R' = \text{H}$

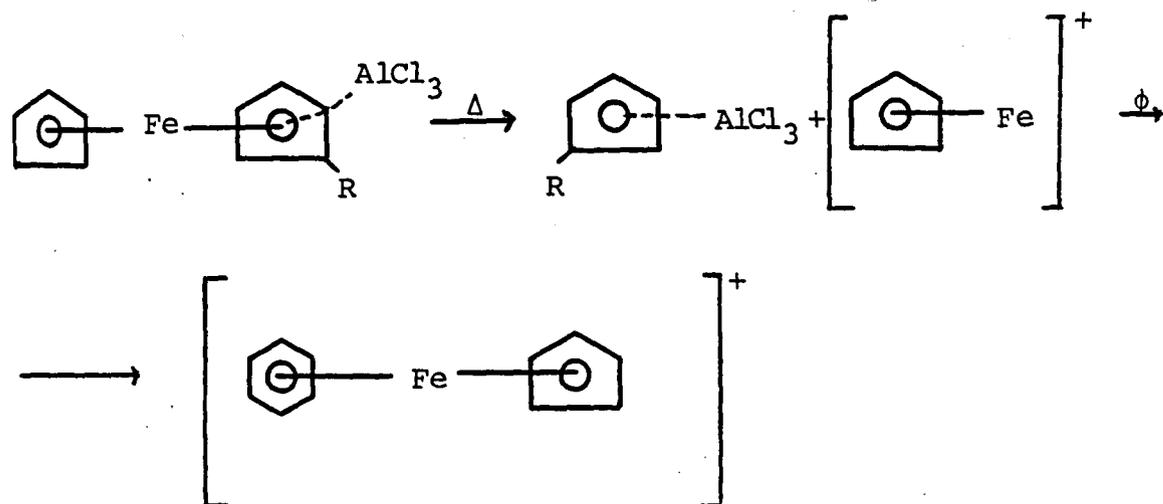
Um substituinte doador no areno facilita a troca e um aceptor, a dificulta.

Com base nestes fatos, um mecanismo foi proposto, considerando 3 sítios de coordenação do cloreto de alumínio a ferrocenos, competindo entre si^(14,130-132):

Sítio I - o cloreto de alumínio pode complexar no átomo metálico de ferro, inibindo a clivagem. O aduto é dissociável por água, regenerando o ferroceno. Este tipo de complexação torna a reação não quantitativa:

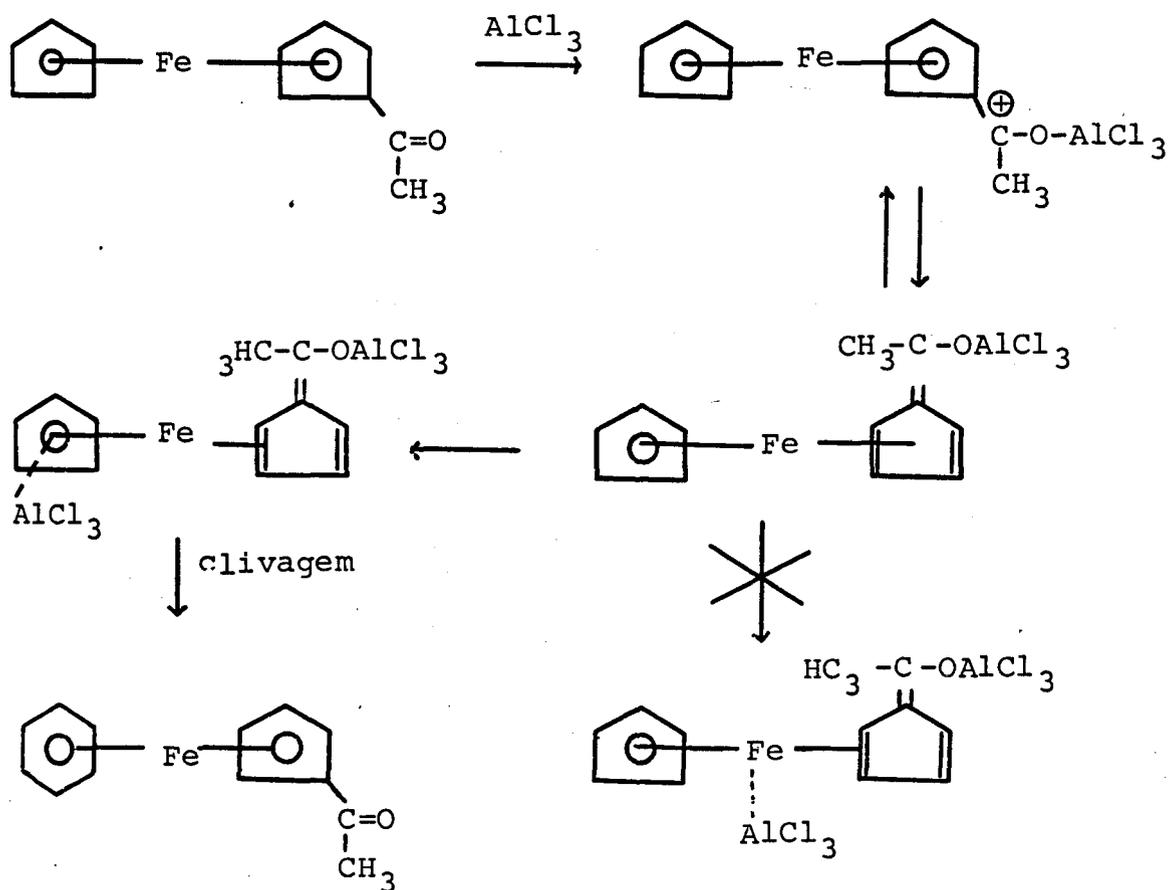


Sítio II - O ácido de Lewis pode complexar no anel ciclopentadienil. Este tipo de coordenação é facilitada pela presença de substituinte alquílico e enfraquece a ligação ferro-anel que é clivada termicamente, produzindo um intermediário catiônico, que reage com o areno nucleofílico:

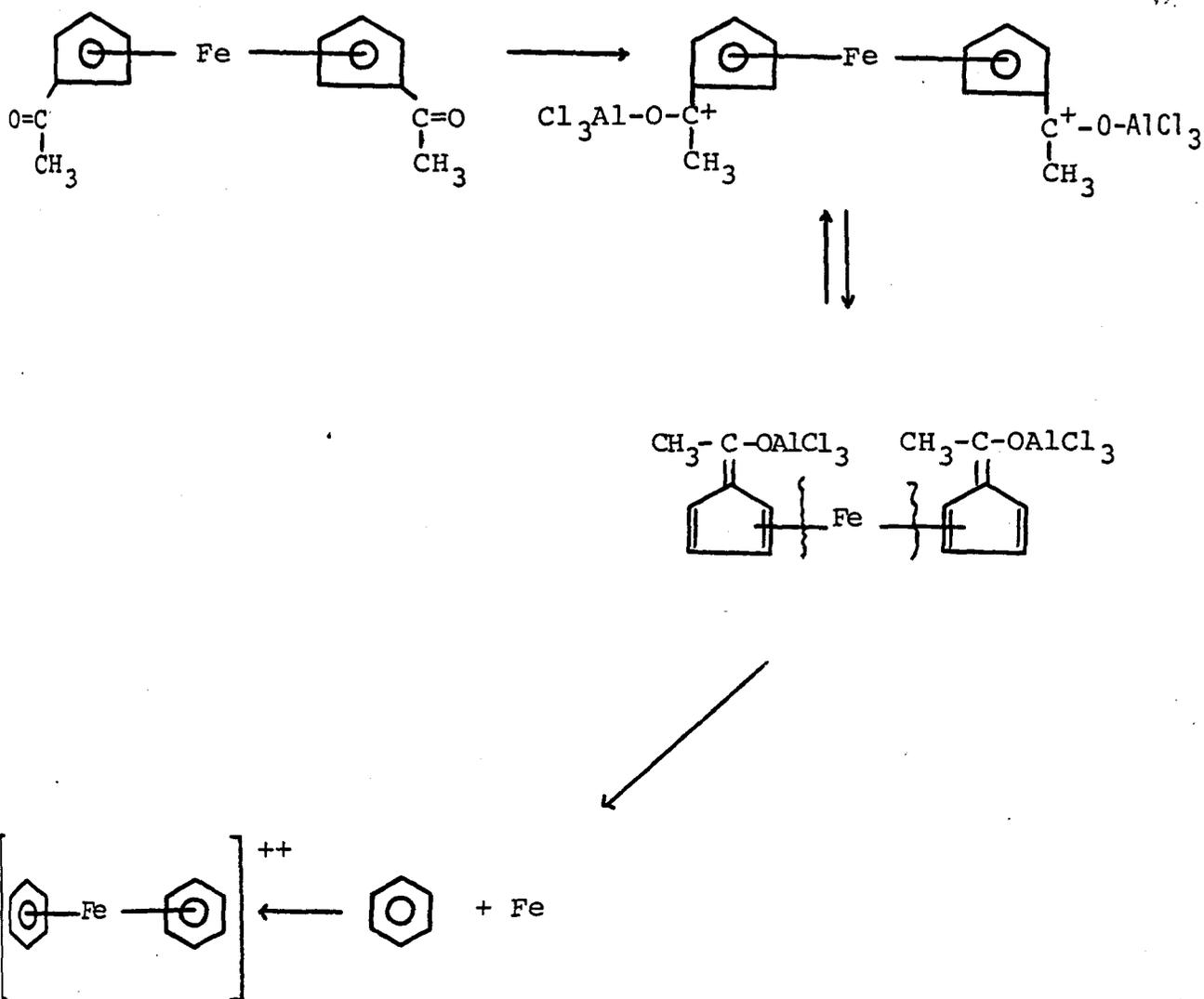


R = H ou Et

Sítio III - Em ferrocenos monoacilados, o cloreto de alumínio complexará no átomo de oxigênio carbonílico, produzindo um intermediário similar a um cátion ferrocenil carbênio, estabilizado por ressonância⁽²⁶³⁾. Portanto, a clivagem deste anel substituído é inibida, pois incorreria em perda de estabilidade. Por outro lado, o outro anel não substituído está livre para complexação no sítio II e, ao mesmo tempo, a coordenação no sítio I é também, inibido porque a densidade eletrônica do ferro é muito menor do que no ferroceno não substituído. Estes fatores fariam monoacilferroceno ser clivado a sal de arenocínio acilado, com mais facilidade do que ferroceno:



Em ferroceno diacilado, a complexação no oxigênio origina intermediário instável, pois a formação de dois íons de carbênio remove muita densidade eletrônica do átomo de ferro, conseqüentemente o derivado se cliva a ferro metálico, que reage, dando cátions bis(η^6 -areno) ferro (II):



2.3.1.4 - Outros organometálicos ciclopentadienílicos + arenos:

Outras rotas similares envolvem substituição de ligantes em outros tipos de organometálicos. Sais de arenocínio derivados de ferro ou rutênio podem ser preparados por reação de halocarbonilciclopentadienil complexos com arenos. O método não é vantajoso, devido à dificuldade de preparar o intermediário, mas é útil para a síntese de sais de arenocínio permetilados no anel ciclopentadienil, devido ao fato de decametilferroceno ser inerte à troca de ligantes⁽¹⁰⁸⁾ (TABELA XI):

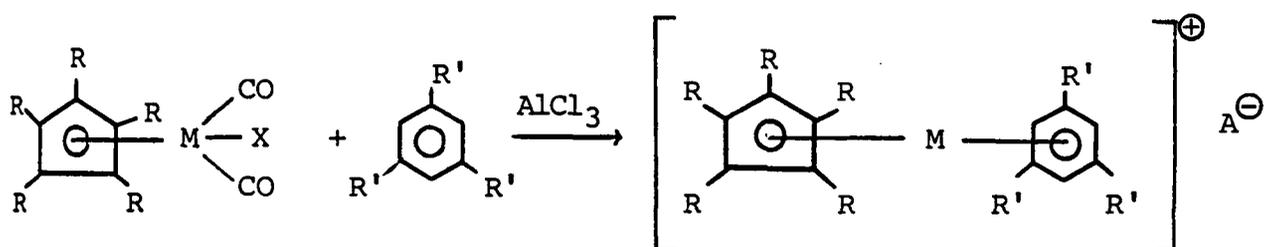
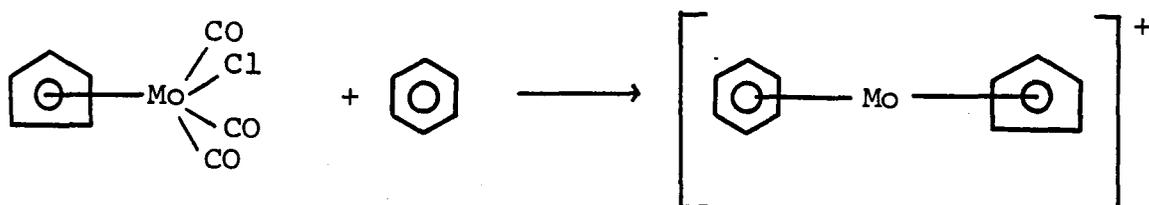


TABELA XI - Síntese de sais de arenocínio por deslocamento de ligantes carbonil e halogênio.

R	R'	X	M	A ⁻	Rend.(%)	Ref.
H	Me	Cl	Fe	I ⁻	40	(13)
H	H	Cl	Fe	Br ₃ ⁻	60	(125)
φ	H	Br	Fe	Br ⁻	75	(126)
H	H	Br	Ru	SO ₄ ⁻	--	(127)
Me	H	Br	Fe	PF ₆ ⁻	57	(108)

Uma reação similar produz sal de arenocínio derivado do molibdênio, instável ao ar, mas outras rotas sintéticas melhores para este tipo de composto foram descritas⁽¹²⁹⁾.



Dímeros de (η^5 -pentametilciclopentadienil) bis(cloro) ródio e irídio, reagem com arenos em presença de ácidos próticos. Obtêm-se os únicos sais de arenocínio desses metais descritos em literatura⁽⁸⁹⁾.



M. = Rh, Ir

A⁻ = BF₄⁻, PF₆⁻

R = H ou alquil

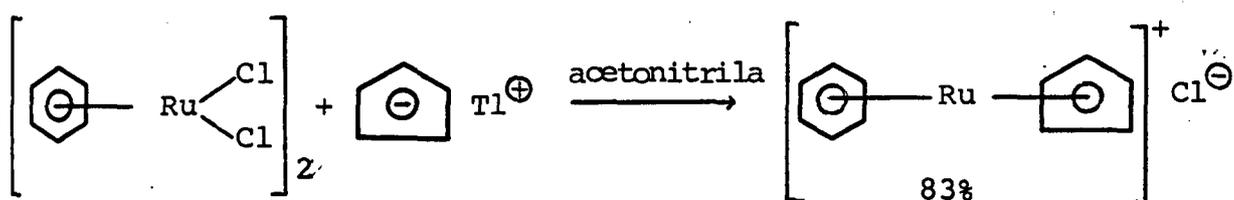
ácidos: trifluoracético, fluorbórico + acético.

2.3.2 - Método B

Reação entre complexos organometálicos, ou sais de metais de transição, e nucleófilos metalados.

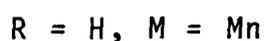
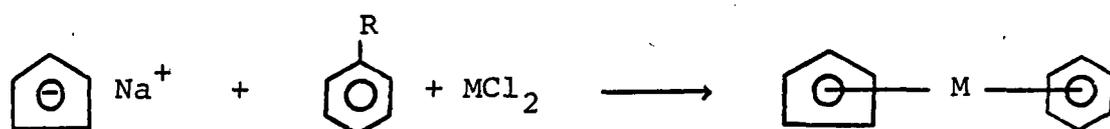
2.3.2.1 - Organometálicos + nucleófilos
metalados:

A reação entre o dímero do (η^6 -benzeno) bis(cloro) rutênio e ciclopentadieneto de tálio, é uma via sintética especial, conduzindo ao monocâtion (η^6 -benzeno) (η^5 -ciclopentadienil) rutênio (II)⁽¹²⁸⁾, isoeletrônico do rutenoceno. O mesmo produto pode ser obtido por troca de ligantes em rutenoceno.



2.3.2.2 - Haletos de metal + nucleófilos
metalados:

Cloretos de metal de transição reagem com misturas de ciclopentadieneto de sódio e reagente de Grignard, ou fenil sódio formado "in situ" por metalação de benzeno. Os produtos são complexos (η^6 -areno) (η^5 -ciclopentadienil) metal neutros (Cr, Mn). São difíceis de serem isolados, instáveis e muito pouco estudados⁽⁴⁾.



2.3.3 - Método C

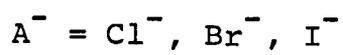
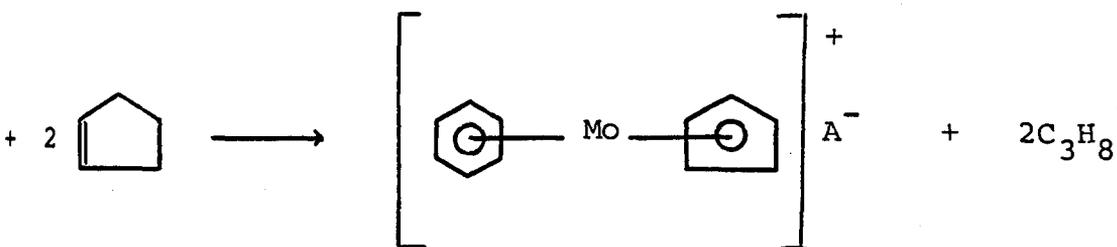
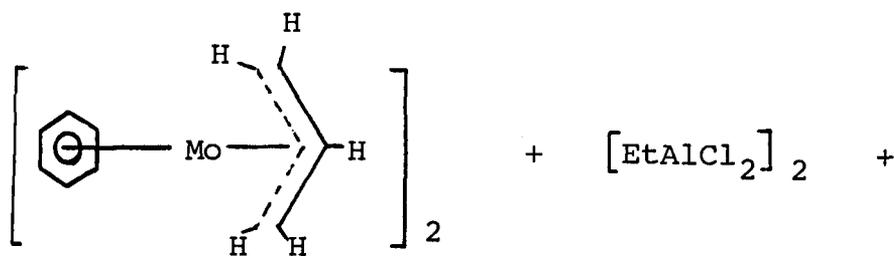
Reação entre haletos de metal ou complexos organometálicos e olefinas, em presença de reagentes organometalados nucleofílicos, como bases:

Alguns complexos, tipo (η^6 -areno) (η^5 -ciclopentadienil) metal neutros, podem ser sintetizados pela reação entre o haleto correspondente e cloreto de isopropil magnésio em presença de ciclopentadieno e 1,3-ciclohexadieno. Não é um processo muito conveniente, pela dificuldade de execução e baixos rendimentos^(4,129).



Um método correlacionado à reação acima citada utiliza um complexo aril-alílico como fonte de metal de transição e organo-alumínio como base.

A fonte de ânion ciclopentadieneto é ciclopenteno, que transfere três hidrogênios para o sistema alílico. É a mais eficiente síntese descrita para os sais de arenocínio derivados de molibdênio⁽¹²⁹⁾:



CAPÍTULO III

REATIVIDADE E FUNCIONALIZAÇÃO DE COMPLEXOS "SANDWICH"

3.1 - Oxiredução ao átomo central:

Qualquer que seja o método de síntese, um complexo organometálico π é geralmente obtido com o metal em um estado de oxidação característico. Isto depende do próprio metal, da estabilidade do complexo isolado e das características do meio reacional. Exemplificando:

Ferroceno e rutenoceno sempre são obtidos como compostos neutros; a reação entre ciclopentadienetos e haletos de cobalto origina misturas de cobaltoceno e cobalticínio, ambos isoláveis⁽³⁷⁾. A reação entre tetracloreto de vanádio e ciclopentadienetos pode fornecer ciclopentadienil derivados de vanádio (II) ou (IV)^(3,21,23); complexos bis(η^6 -areno) cromo formados por reação de Fischer são catiônicos, possuindo o cromo em estado de oxidação +1⁽⁸⁵⁾ enquanto os obtidos por "Hot Atom Synthesis" são neutros, com Cr (0). A reação de Fischer aplicada a haletos de outros metais de transição origina derivados em valências características, dependentes do metal. Assim, partindo de FeCl_3 , consegue-se reduzi-lo a estado de oxidação +2, formando um bis(η^6 -areno) bivalente, mas usando-se ReCl_2 , obtêm-se derivados monocatiônicos.

A oxiredução pode ser utilizada para preparar, a partir do produto sintético, o derivado com o me

tal em um outro estado de oxidação, necessário para um determinado estudo.

Ferroceno é facilmente oxidável a seu cátion radical paramagnético ferricínio, em meio aquoso ou orgânico, por uma série de substâncias (incluindo sais de metais mais eletronegativos que o ferro, ar ou oxigênio em presença de ácidos, halogênios e oxidantes orgânicos) (TABELA XII).

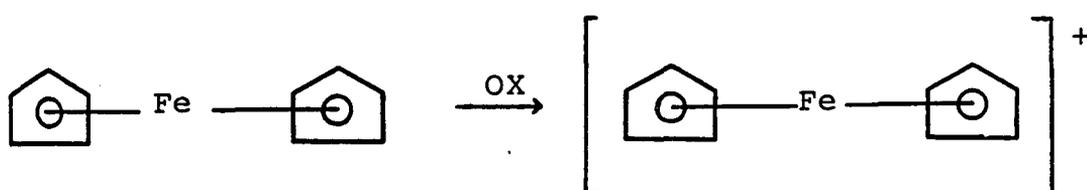


TABELA XII - Oxidantes usados em síntese de sais de ferricínio.

OXIDANTE	REFERÊNCIA
ácido pícrico	(133)
outros nitroderivados aromáticos	(136)
quinonas	(21)
cloranil	(134,135)
benzoquinona	(137,149)
cloreto de sulfurila	(137,138)
bromo	(21,137,139,144)
cloro	(137)
iodo	(137,140,141,142)
ácidos nítrico e sulfúrico conc.	(21,143,144,160,203)
ar em presença de ácidos	(143,156)

Cont.

TABELA XII (continuação)

OXIDANTE	REFERÊNCIA
sal de nitrosilo	(145)
ácido cloroáurico	(146)
H ₂ O ₂ /peroxidase	(175)
cloreto de paládio	(147)
tribrometo de vanádio	(148)
cloroantimoniatos de quaternários de amônio	(149)
haletos fêrricos	(144,154)
cloreto mercúrico	(150,155)
sais de cobre (II)	(169)
haletos de arsênio	(154,204)
sulfato cérico (cério IV)	(21)
ácido fluorbórico em nitrocompos _{tos}	(156)
haletos de bismuto	(204)
brometo de bismuto/O ₂	(198)
haleto de fósforo e fosfinas	(204)
estibinas	(204)
óxido de prata	(206)

Especialmente vantajosos, do ponto de vista sintético, são os sais de prata (SO₄⁻, ClO₄⁻⁽¹⁵²⁾, BF₄⁻⁽¹⁵³⁾) e cobre (II)⁽¹⁶⁰⁾ e o ácido tetrafluorbórico em nitrometano⁽¹⁵⁶⁾ em virtude da facilidade de manuseio e isolamento dos produtos.

A oxidação também pode ser conseguida por eletrólise^(155,161,163), irradiação fotoquímica^(157,176), ou irradiação nuclear^(158,159).

Ferrocenos substituídos (acil^(153,205), vinyl⁽¹⁴⁷⁾, alquil^(160,161), halo, ciano, fenil, nitro⁽¹⁴⁶⁾, etc...) também formam sais de ferricínio, em geral, instáveis, por via química^(161,205) ou eletroquímica⁽²⁰⁶⁾.

Outros metallocenos também são oxidáveis. Cobaltoceno forma cátions cobalticínio, estáveis e isoeletrônicos do ferroceno⁽³⁷⁾. Rutenicínio⁽¹⁶²⁾, cromicínio, vanadicínio⁽¹⁶³⁾, etc... também são conhecidos.

Niqueloceno oxidado forma o cátion contendo três anéis ciclopentadienil ("Triple Decker Sandwich")^(164,166), ou simplesmente o cátion niquelicínio, instável, e pouco estudado⁽²³⁾.

A oxidação do metal foi observada em outros tipos de complexos. Derivados de bis(η^6 -areno) cromo (0), por exemplo, são convertidos aos correspondentes cátions de cromo (I), por reação com oxigênio em meio aquoso^(85, 99). Ao contrário, em sais de arenocínio $[(\eta^6\text{-areno})(\eta^5\text{-ciclopentadienil})\text{ferro (II)}]$, o átomo central é estável à oxidação, mesmo em presença de permanganato de potássio^(118,120, 167,200).

Analogamente, se o composto oxidado for mais facilmente obtido por síntese direta, o produto reduzido é acessível por via química ou eletroquímica⁽¹⁶³⁾.

Sais de ferricínio são reduzidos a ferroceno por uma série de redutores: sulfito de sódio⁽¹⁰⁴⁾, bisulfito de sódio, ditionito de sódio⁽²¹⁾, cloreto de estanho (II)⁽⁵¹⁾, cloreto de titânio (II)⁽²¹⁾, ácido ascórbico⁽¹¹⁹⁾, alumínio⁽¹¹¹⁾. Estes reagentes atuam em meio aquoso. Empregando-se solvente orgânico (metanol, acetona, tetrahidrofurano, dimetoxietano) torna-se mais fácil isolar o produto. Emprega-se então, como redutores: sódio, zinco, magnésio, amálgamas de sódio e zinco, borohidreto de sódio, ou com vantagens, hidreto de lítio e alumínio. Metalocenos de Ti, Zr, V, Ta, Nb, Cr, Mn, Co, W, Ni, Ir, Rh, etc... reagem similarmente⁽¹⁶⁸⁾.

Também bis(η^6 -areno) derivados de cromo (I) e ferro (I) são redutíveis aos compostos de valência (0) por ditionito de sódio^(14,85).

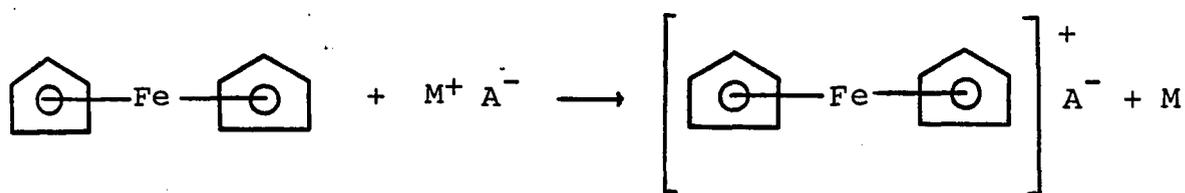
Se o complexo possuir ligantes halogenados, estes poderão ser removidos, como consequência à redução da valência do metal^(23,33,34).



M = V, Nb, Ta.

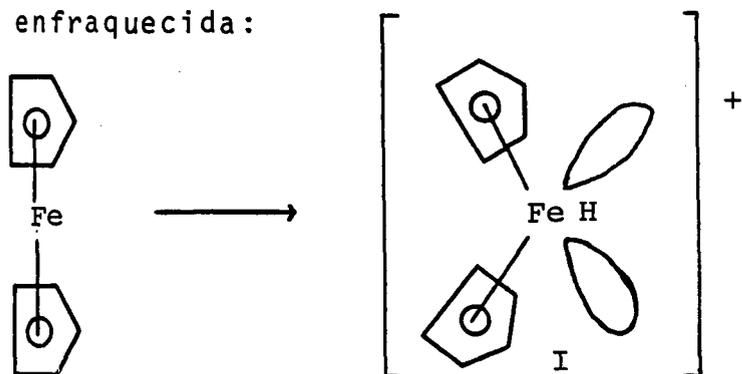
3.1.1 - Mecanismo de oxiredução ao átomo central:

O mecanismo de oxiredução de metalocenos não é bem conhecido. Parece possível que a oxidação por sais de metais mais eletropositivos do que o ferro ocorra via transferência direta de elétron do ferro para o outro metal.



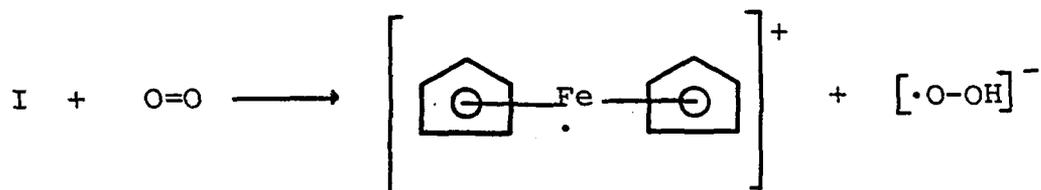
Porém, ferroceno é facilmente oxidado por nitrocompostos⁽¹⁶⁵⁾, SO_2 ou O_2 ⁽¹⁷¹⁾, mas somente na presença de ácidos. Foi proposto um mecanismo para essas reações anômalas:

É conhecido que ferroceno é protonável no átomo de ferro por ácido trifluorbórico (H_2BOF_3)⁽¹⁷⁰⁾ e outros ácidos halobóricos⁽²⁴⁰⁾, ácido cloroalumínico⁽¹⁷¹⁾, tetrfluorborato de dietiloxônio⁽¹⁶⁵⁾, ou ácidos minerais⁽²⁶⁵⁾, formando cátions ferrocenônio, isoláveis. A protonação "puxa" os elétrons da ligação ferro-anel (o que é evidenciado pelo caráter paramagnético do cátion ferrocenônio), e os anéis saem de linearidade⁽²⁶⁶⁾ e são deslocados da estrutura "sandwich", dispondo-se em ângulo⁽¹⁷⁰⁾. A ligação ferro-anel é enfraquecida:



Nesta situação, os orbitais do ferro se tornam mais "externos" em relação aos anéis ciclopentadienil e mais disponíveis para o ataque do eletrófilo neutro (O_2 , SO_2), que se insere homoliticamente na ligação Fe-H. Após

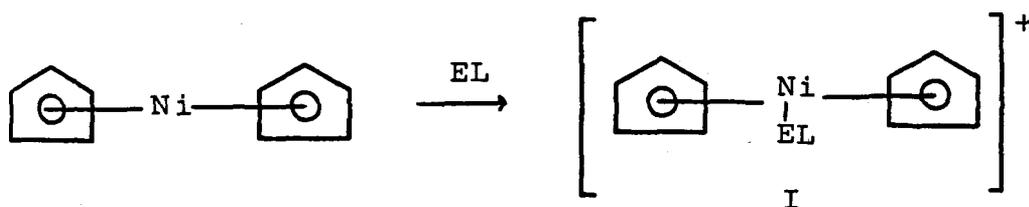
heterólise, forma-se o derivado de ferro (III) (cãtion ferricĩnio), com saída de ãon hidroperõxido:



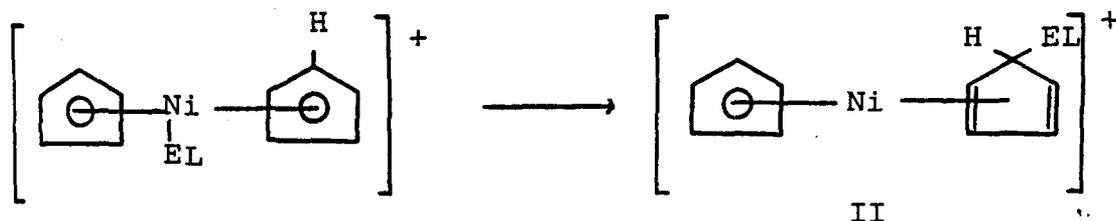
Segundo Schumann, a oxidaçãõ por nitro compostos ocorre de maneira anãloga⁽¹⁶⁵⁾.

Niqueloceno, por outro lado, ã facilmente convertido no "Triple Decker Sandwich", por ácidos ou ácidos de Lewis, mesmo na ausẽncia de ar, ou quaisquer outros oxidantes. Para explicar este fato, outro mecanismo foi proposto, por WERNER^(166,172).

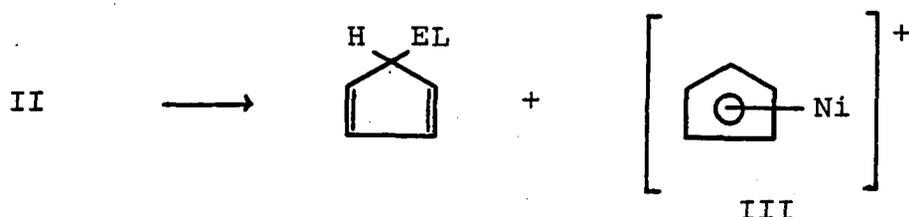
O ácido, ou ácido de Lewis, ataca o metal, de maneira correlata ã protonaçãõ de ferroceno:



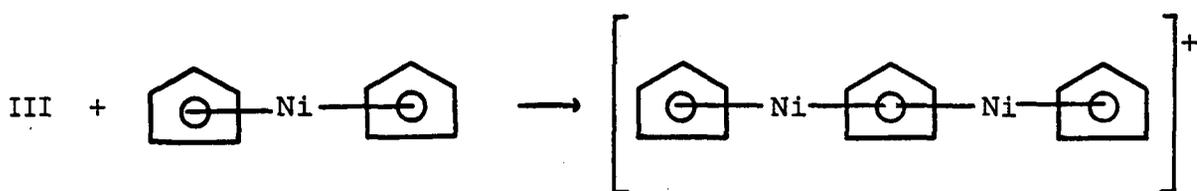
O eletrõfilo transfere-se ao carbono, formando um complexo de dieno, similar a um intermediãrio de substituiçãõ eletrofĩlica aromãtica em metaloceno:



O intermediário II, devido à labilidade da ligação níquel-olefina, sofre clivagem formando um cátion $[(\eta^5\text{-ciclopentadienil})\text{níquel}(\text{III})]^+$, espécie-elétron deficiente, isolável ⁽¹⁷²⁾, com o átomo de níquel contendo 14 elétrons.



O produto final ("Triple Decker Sandwich") (IV) se forma pela reação entre a espécie elétron-deficiente III e outra molécula de niqueloceno, elétron-excedente (níquel com 20 elétrons).



Deste modo, cada átomo de níquel deverá ter 17 elétrons de valência, sem necessidade de transferência de elétrons a um oxidante. A reação é comumente denominada de "oxidação" em virtude da formação de um cátion.

3.2 - Substituição eletrofílica em metallocenos:

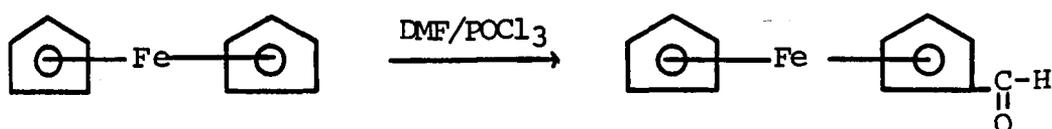
Metallocenos estáveis, com o metal em configuração de gás inerte (18 elétrons de valência) (ferroceno, rutenoceno e osmioceno) podem ser funcionalizados por reações de substituição eletrofílica aromática, análogas às observadas em benzeno e aromáticos heterocíclicos não benze-

nóides. Infelizmente, a maior parte dos metallocenos e bis (η^6 -areno) complexos de metais de transição neutros são instáveis e decompostos em condições de substituição eletrofílica. Algumas espécies mais estáveis frente aos reagentes (ferrocênio, sais de arenocênio e cobaltocênio) são, no entanto, catiônicas, e repelem o eletrófilo.

Alguns eletrófilos oxidantes convertem metallocenos em espécies carregadas. Por isso, ferroceno não pode ser bromado ou nitrado diretamente⁽¹⁷⁴⁾.

3.2.1 - Formilação⁽²²⁾:

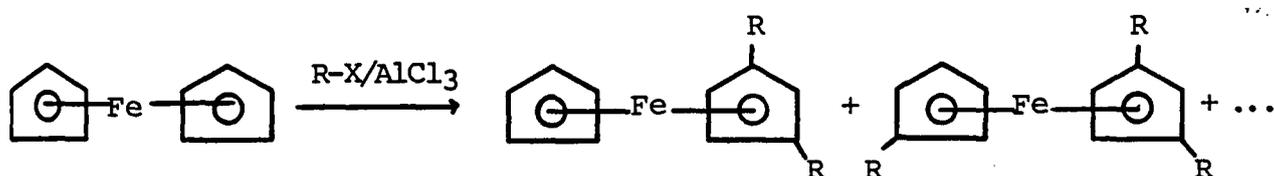
Ferroceno pode ser formilado usando o reagente formado pela reação de cloreto de fosforila com dimetilformamida (método de Villsmeier-Haack), ou N-metilformanilida. É o melhor método de obtenção de ferrocenilaldeído, importante intermediário chave em síntese de compostos organometálicos de transição.



Rutenoceno pode ser formilado de maneira similar, mas é muito menos reativo^(22,69).

3.2.2 - Alquilação de FRIEDEL e CRAFTS

Ferroceno é facilmente alquilado por haletos de alquila em presença de cloreto de alumínio. O caráter ativante do grupo alquila, juntamente com a grande reatividade do anel, dificultam o controle da reação. Em geral, misturas de vários poli-alquil ferrocenos, de difícil separação, são obtidas⁽²²⁾, e a reação é de pequeno valor preparativo.



3.2.3 - Acilação de FRIEDEL e CRAFTS⁽²²⁾:

Metalocenos estáveis, com ou sem substituintes (ferrocenos, rutenocenos, osmiocenos)⁽¹⁹⁵⁾, reagem com haletos de acila, anidridos ou ácidos carboxílicos, em presença de catalizadores, originando acil derivados.

O caráter desativante do grupo acila dificulta a polissubstituição no mesmo anel. Contudo, em geral são obtidas misturas de derivados monoacil e 1,1'-diacil, com somente traços de derivados poliacilados⁽¹⁹⁷⁾, além de pequenas quantidades de sais de ferricínio. Proporções substanciais de ferroceno são recuperadas. Os solventes usados são os mesmos da reação de Friedel & Crafts clássica, a saber, dissulfeto de carbono e diclorometano. Em casos em que o acilante é barato (anidridos acético e propiônico)^(178,179), este pode ser usado em excesso, como solvente.

Para obter 1,1'-diacil derivados, o único catalizador utilizado é cloreto de alumínio. Para preparar monoacilferrocenos, minimizando a diacilação, ácidos de Lewis suaves como trifluoreto de boro gasoso e hexa (carbonil) molibdênio são mais utilizados. Cloreto de zinco e eterato de trifluoreto de boro não são satisfatórios. Alguns ácidos próticos catalizam a reação (ácido fluorídrico gasoso).

De emprego particularmente conveniente em acetilação, é o ácido fosfórico concentrado, cômodo de usar e solúvel em anidrido acético. Monoacetilferroceno é o único produto formado.

A TABELA XIII (pág. 72-73) exemplifica a variedade dos catalisadores, substratos e acilantes utilizados.

3.2.4 - Carboxilação direta de ferroceno:

Pela sua grande reatividade, este composto é diretamente carboxilável por CO_2 em presença de cloreto de alumínio.

É uma boa rota para ácido ferroceno carboxílico, em etapa única. Apresenta algumas desvantagens. É necessário usar excesso grande de ferroceno e o isolamento não é muito fácil (201,256).

3.2.5 - Sulfonação de ferroceno (22):

Ácido monoferrocenilsulfônico pode ser preparado com bom rendimento (62-66%) pela sulfonação (ver pág.75), com

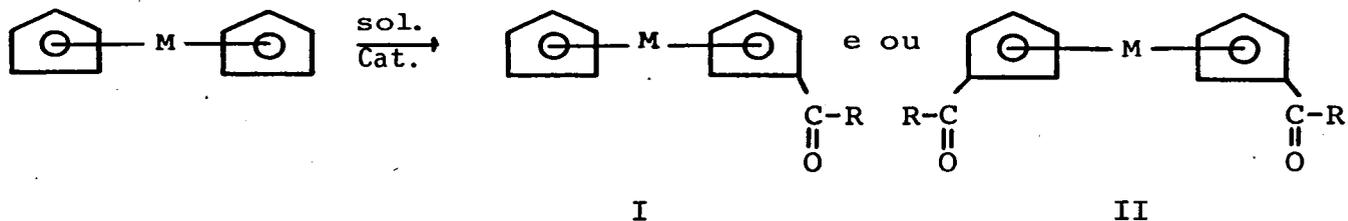


TABELA XIII - Exemplo de acilação de metalocenos.

M	Acilante	Solvente	Cat.	T (°C)	Rendimento (em ferroceno reagido ou bruto (%))	Tipo de derivado acilado obtido	Ref.
Fe	anid. acético	anid. acético	H ₃ PO ₄	45-100	71, provavelmente bruto	(I)	(22,53,78,79, 178, 199)
Fe	anid. acético	diclorometano	BF ₃ gas.	0	90	(I)	(22)
Fe	anid. acético	anid. acético	HF gas.	ambiente	86, bruto	(I)	(22)
Fe	cloreto de o-clorobenzoila	diclorometano	AlCl ₃	00-ambiente	43-98 94-96	(I)	(180,181,195)
Fe	diversos cloretos de benzoila	diclorometano	AlCl ₃	---	---		(182) Cont.

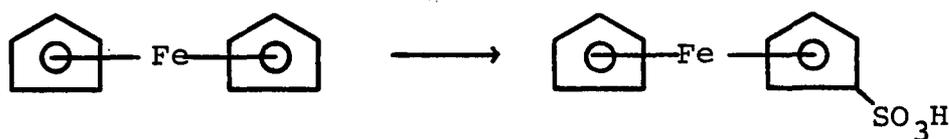
Fe	anid. acético	anid. acético	H_3PO_4/P_2O_5	---	---	(I)	(183)
Fe	ac.acético/ anid.trifluor acético	acetonitrila	H_3PO_4	209	70	(I)	(217)
Fe	anid. acético	---	haletos de magnésio	---	---	(I)	(184)
Fe	cloreto de benzoila	diclorometano	$AlCl_3$	ambiente	70-75 bruto	(I)	(22, 85)
Fe	cloreto de clo roacetila	diclorometano	$AlCl_3$	ambiente	37	(I)	(22, 186)
Fe	cloreto de di- cloroacetila	diclorometano		ambiente	30	(II)	(22, 186)
Fe	cloreto de cro tonila	diclorometano	$AlCl_3$	ambiente	60	(I)	(187)
Fe	cloreto de ben zoila		$AlCl_3$	ambiente	81-91%	(II)	(22, 185)
Fe	diversos clore tos de acila	diclorometano	$AlCl_3$	ambiente	80-90%	(II)	(189)
Fe	cloreto de ace tila	diclorometano	$AlCl_3$	ambiente	72%	(II)	(22, 192)

Cont.

Fe	cloreto de o- clorobenzoila	diclorometano	$AlCl_3$	ambiente	96%	(II)	(188)
Fe	cloreto de me sitoila	diclorometano	$AlCl_3$	ambiente	70%	(II)	(191)
Fe	cloreto de ada mantanoila	diclorometano	$AlCl_3$	ambiente	46%	(I)	(191)
Fe	diversos clore tos de acila	diclorometano	$AlCl_3$	ambiente	20-70	(I)	(191)
Fe	diversos clore tos de acila	heptano	$Mo(CO)_6$	refluxo	41-76	(I)	(193)
Os	diversos clore tos de acila	---	---	---	---	(II)	(22)
Ru	diversos clore tos de acila	---	---	---	---	(II)	(22, 196)

anidrido acético/ácido clorossulfônico⁽²⁰²⁾ ou dioxano/SO₃ em dicloroetano, e, com menor rendimento⁽²⁵⁹⁾, ácido sulfúrico em presença de anidrido acético.

Empregando-se dois moles ou excesso de reagente sulfonante, obtêm-se exclusivamente ácido 1,1-ferrocenil dissulfônico, sem mistura com produto monosulfonado.



Reagente

Rendimento (%)

ácido clorossulfônico/an.acético	66(ácido livre dihidratado)
dioxano (SO ₃)/dicloroetano	62(ácido livre dihidratado)
ácido sulfúrico 100%/anidrido acético	25 (sal de amônio)

Ferrocenos substituídos (alquil, aril, carboxi) também são sulfonáveis.

O tratamento de ferroceno por ácido sulfúrico concentrado na ausência de agente desidratante (anidrido acético), leva a formação exclusiva de sulfato de ferrocênio^(144,203).

3.2.6 - Introdução direta de grupos semimetálicos ou ametálicos:

Ferroceno reage diretamente com eletrófilos semimetálicos (haletos de trialkilsilício⁽²²⁾, haletos de boro⁽²⁵⁷⁾) ou ametálicos (haletos de fósforo) dando produtos substituídos.

3.2.7 - Metalação de complexos π

3.2.7.1 - Metalação com butil-lítio

Ferroceno reage com butil-lítio, em solventes etéris (éter, THF) formando misturas de mono e 1,1'-dilítio ferrocenos, em proporções variáveis, de acordo com as condições utilizadas^(22,238). Os produtos litiados são utilizados "in situ", reagindo com uma série de eletrófilos, para formar misturas de ferrocenos, separáveis por cromatografia ou cristalização fracionada.

1,1'-Dilítio ferroceno pode ser obtido puro, sem mistura com derivado monolitiado, por metalação de ferroceno com butil-lítio, em hexano como solvente, em presença de bases pouco nucleofílicas como tetrametiletlenodiamina⁽²⁰⁷⁾ ou pentametildietilenotriamina⁽²⁰⁸⁾. Infortunadamente, a obtenção de monolítioderivado, por metalação direta, sem mistura com produtos polilitiados, apesar de possível, por controle cuidadoso das condições (polaridade de solvente e quantidade de butil-lítio) é de difícil reprodutibilidade^(22, 209,238).

O uso de organometálicos nucleofílicos mais reativos, como alquil⁽²⁹⁹⁾ e aril sódio⁽²¹⁰⁾, alquil potássio⁽²¹¹⁾ como metalantes, produz misturas aonde o componente predominante é ferroceno 1,1'-dissubstituído, com pequenas quantidades de produtos mono e polimetalados.

A metalação é uma reação muito geral, aplicável a uma série de ferrocenos substituídos (alquil, alcoxí, aril)^{15,199)}, a rutenoceno⁽²³⁸⁾ e a outros tipos de complexos, como bis(η^6 -benzeno) cromo (0)^(4,225).

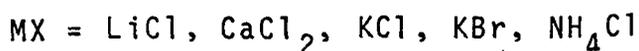
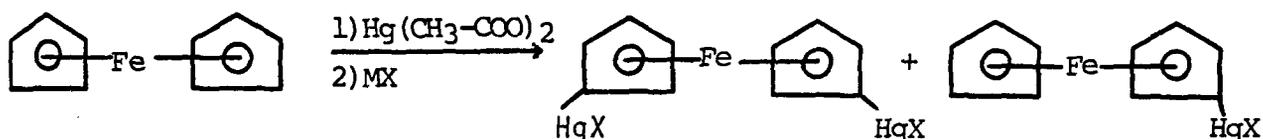
Apesar de mecanisticamente diferente, a metalação com butil-lítio é classificada e estudada em literatura como substituição eletrofílica⁽¹⁷⁾.

3.2.7.2 - Metalação com eletrófilos metálicos:

Eletrófilos metálicos também reagem com metallocenos.

Ferroceno reage com acetato de mercúrio em metanol⁽²¹⁵⁾, benzeno/metanol⁽²²⁾, éter/metanol⁽²¹³⁾, acetonitrila⁽²¹⁴⁾ a temperatura ambiente, ou mais rapidamente, a refluxo, originando misturas de monoacetoximercúrio ferroceno, 1,1'-bis-acetoximercúrio ferroceno e pequenas quantidades de derivados bis mercurados homoanulares (1,3, ou, mais possivelmente, 1,2-bis-acetoximercúrio ferrocenos)^(213, 214). A adição de haletos alcalinos, solúveis em metanol, ao meio reacional (cloreto de lítio, cloreto de cálcio) ou outro tratamento posterior dos acetatos com brometo de potássio⁽²¹³⁾ origina os correspondentes halo-mercúrio derivados, valiosos intermediários sintéticos.

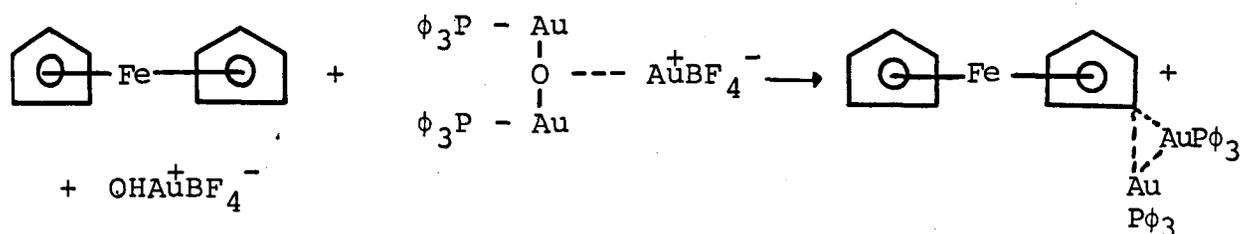
Os acetatos também podem ser obtidos a partir dos próprios cloromercúrio derivados, por tratamento com acetato de prata, mas a reação não é vantajosa⁽²¹⁴⁾.



Utilizando-se sais de mercúrio mais eletrofílicos, como trifluoracetato, ocorre substituição de todos os hidrogênios do ferroceno, originando decakis (trifluoracetoxi) mercúrio ferroceno, facilmente convertido em cloro mercúrio derivado por reação com cloreto de potássio⁽²¹⁶⁾.

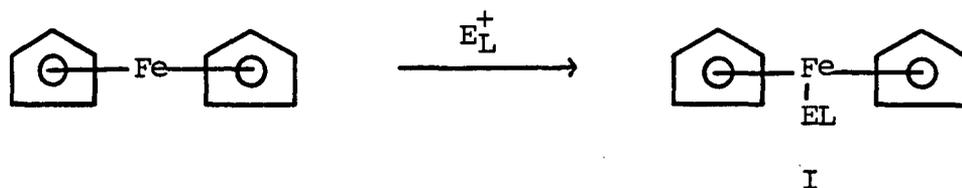
Surpreendentemente, apesar da potencialidade dos compostos organotaliados aromáticos em síntese orgânica e organometálica, metalação de ferroceno por sais de tálio (III), (similar mecanisticamente à mercuração), é muito pouco estudada, existindo somente um trabalho, preliminar⁽²¹⁸⁾.

Ainda, ferroceno pode ser aurado diretamente⁽²⁶⁴⁾, por eletrófilos de ouro:

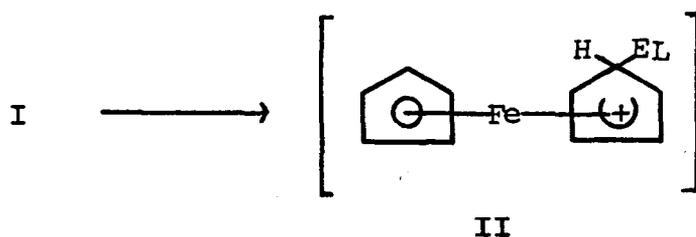


3.2.8 - Mecanismo de substituição eletrofílica em ferroceno:

Com base na facilidade de protonação do átomo de ferro em ferroceno^(166,170,172,249) e da formação de um complexo de transferência de carga com cloreto de alumínio⁽²⁴¹⁾, diversos pesquisadores sugeriram que o átomo de ferro é coordenável a eletrófilos, e aceitam um mecanismo proposto por ROSEMBLUM, aonde a coordenação ao ferro é a 1ª etapa da substituição eletrofílica^(166,169,170,223):



Segue-se uma segunda etapa, lenta, de transferência do eletrófilo ao carbono, com formação de intermediário II ("mecanismo ricochete").



COURT e WERNER⁽¹⁷²⁾, sugeriram um equilíbrio entre as formas I e II.

A terceira etapa é uma rápida abstração de próton, restabelecendo o sexteto aromático do anel:



Outra possibilidade é o ataque do eletrófilo ao carbono do anel, com formação direta do intermediário II.

Certos pesquisadores reportam que a protonação de ferroceno somente ocorre em meio fortemente ácido⁽²⁶⁵⁾ e defendem o mecanismo de ataque direto ao carbono.

Ciclopentadieneto é formalmente um ânion. "A priori", o grau de doação de densidade eletrônica do anel ao átomo de ferro é grande, facilitando o ataque ao metal.

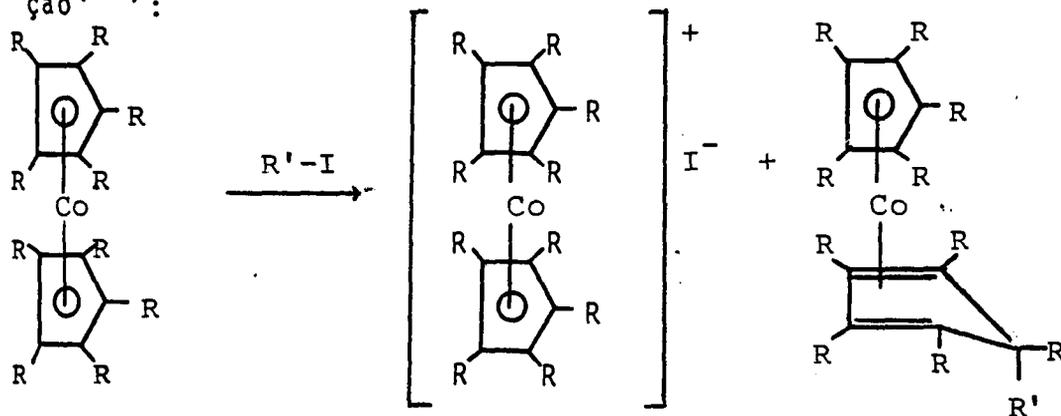
Por outro lado, estudos de efeitos de substituintes em acilação de ferrocenos, mostram que o grupo metoxi é bem menos ativante em ferroceno do que em benzeno, o que pode ser interpretado como forte influência de retrodoação, e a diminuição na densidade eletrônica do ferro, dificultando o ataque direto do eletrófilo a este metal.

De acordo com MAROSO, BODSTEIN GOMES, MILLER e VICHI (228,229), o sítio de ataque (metal ou carbono) deve depender grandemente da natureza do eletrófilo e do grau de "moleza" ou "dureza" (avaliável pelo nível de densidade eletrônica) do metal, em ferrocenos substituídos. Ainda, se determinado eletrófilo tem preferência pelo metal, não deve ser facilmente transferível novamente ao carbono.

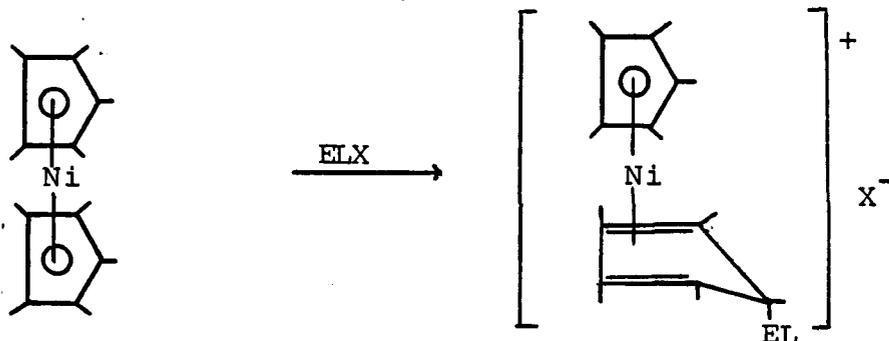
3.3 - Adição eletrofílica:

Metallocenos instáveis em condições de Friedel & Crafts, e elétron-excedentes, podem adicionar eletrófilos, em posição exo, concomitantemente ou não com oxida

ção (39):



Exemplo 29 - decametil niqueloceno com eletrófilos:



Eletrófilos: haletos de alquila, prótons, haletos de acila, etc...

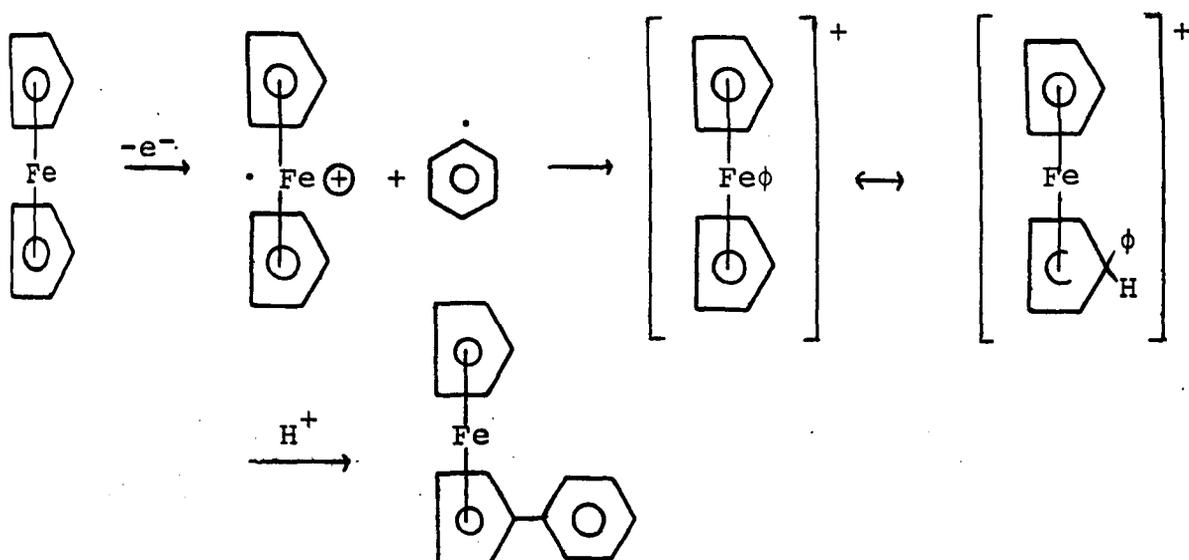
3.4 - Substituição radicalar em complexos de metal de transição:

3.4.1 - Arilação de ferrocenos⁽²²⁾:

Ferrocenos substituídos com grupos arílicos⁽²²¹⁾ ou heterocíclicos não benzenóides^(203,219) são facilmente obtidos por reação entre ferroceno ou, com melhor resultado, sal de ferricínio⁽²⁰³⁾, e um sal de diazônio, ânions heterocíclicos⁽²¹⁹⁾ ou fenilhidrazina em presença de óxido de prata⁽²⁰⁶⁾.

Os rendimentos são variáveis, em função das características eletrônicas dos reagentes e das condições de reação.

O mecanismo geralmente proposto é radicalar^(219,22,223), envolvendo formação de ferricínio.



3.4.2 - Outras substituições radiculares:

Ferroceno é oxidado ao cátion radical ferricínio por FeCl_3 ⁽²²⁾, tetrafluorborato de cobre (II)⁽¹⁶⁹⁾ ou ácido sulfúrico concentrado⁽²⁴⁹⁾ e reage "in situ" com cianeto^(22,228,229,169), sulfinato⁽¹⁶⁹⁾, tetrafenilborato⁽¹⁶⁹⁾, aldeídos e cetonas⁽²⁴⁹⁾ dando os correspondentes ferrocenos substituídos.

Apesar dos rendimentos baixos a moderados, a simplicidade da reação e possibilidade de obter produtos são acessíveis por outras rotas, de muitas etapas, tornam a proposta substituição radicalar um método útil para preparar ferrocenos com substituintes aceptores de elétrons (TABELA XIV).

O mecanismo da reação é muito pouco estudado. Para o reagente cianeto⁽²²⁾, um mecanismo nucleofílico foi proposto por NESMEYANOV e comentado por MAROSO, MILLER⁽²²⁹⁾, BODSTEIN GOMES e VICHI⁽²²⁸⁾. Ele parece possível, principalmente em meio aquoso. No entanto, NEFEDOV e TARYGINA⁽¹⁶⁹⁾ reportam que cianeto em meio aquoso, reduz ferricínio a ferroceno e não se formam outros produtos.

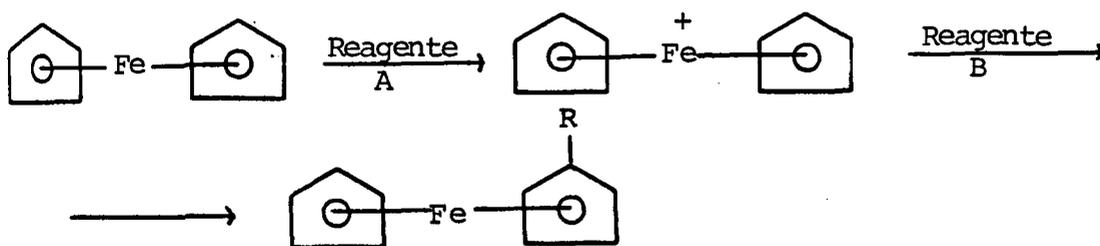


TABELA XIV - Produtos de substituição direta em sais de ferrocênio.

Reagente A	Reagente B	R	Rend. (%)	Ref.
FeCl_3	HCN	CN	52	(22)
$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{CN})_2$ formado "in situ"	CN	40	(169)
$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{SO}_2 \phi)_2$	$\text{SO}_2 \phi$	60	(169)
$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{N}_2)\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CN}$	$\text{C}-(\text{CH}_3)_2-\text{CN}$	43	(169)
H_2SO_4 conc.	MeCHO	COMe	25	(249)
H_2SO_4 conc.	$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Me}$	$(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Me}$	24	(249)

Radicais foram propostos como intermediários e parece possível que estejam envolvidos em substituições com reagentes pouco nucleofílicos (aldeídos, tetraferroboratos), que são classicamente fontes de radicais.

3.5 - Substituição nucleofílica em complexos de metais de transição com ligante π deslocalizado:

A coordenação com um metal de transição torna os anéis aromáticos consideravelmente mais eletrofílicos. Consequentemente, se possuírem um substituinte que é bom grupo nucleofugitivo, este pode ser deslocado por ação de um nucleófilo.

Poucos estudos de substituição nucleofílica de halogênio em derivados de bis(η^6 -areno) metais foram publicados em literatura. Bis(η^6 -fluorbenzeno) cromo(0) neutro, reage com metóxido⁽²²⁴⁾, formando bis(η^6 -anisol) cromo(0). BENNETT *et al.*, descreveram a transformação de cations (η^6 -clorobenzeno) (η^6 -areno) rutênio (II) nos correspondentes derivados metoxi, por recristalização em presença de metanol⁽⁸⁷⁾ e LITVAK *et al.*, prepararam uma série de cations substituídos por reação entre sais de (η^6 -clorobenzeno) (η^6 -areno) cromo (I) e alcóxidos e amins. A menor reatividade dos sais de bis (η^6 -areno) cromo, comparativamente aos derivados de arenocínio de ferro, permite a obtenção de complexos assimétricos por reação sucessiva com dois nucleófilos diferentes (TABELA XV):



TABELA XV - Sais de bis-areno cromo obtidos por substituição nucleofílica.

Reagente		Produto		Nucleófilos e condições	Ref.
R ₁	R ₂	R ₃	R ₄		
Cl	Cl	OCH ₃	Cl	NaOCH ₃ , TA, 5 min.	(100)
Cl	Cl	OCH ₃	OCH ₃	NaOCH ₃ , TA, 7 hrs.	(100)
Cl	Cl	OC ₂ H ₅	Cl	NaOEt, TA, 50 min.	(225)
Cl	Cl	piperidina	Cl	piperidina, TA, 2 hrs.	(225)
Cl	Cl	N(Me) ₂	Cl	dimetilamina, TA 0,5 hrs.	(225)
N-(Me) ₂	Cl	N(Me) ₂	OCH ₃	NaOCH ₃ , TA, 65 hrs.	(225)
CO ₂ H	Cl	CO ₂ H	OCH ₃	NaOCH ₃ , TA, 6 hrs.	(226)

A reação entre cátions arenocínio (η^6 -areno) (η^5 -ciclopentadienil) metais (M = Fe, Ru)⁽²³⁹⁾ halogenados e nucleófilos oxigenados e sulfurados é uma das principais rotas sintéticas de funcionalização destes complexos^(5, 14).

O substrato halogenado catiônico (F,Cl) reage com o nucleófilo, em diversos solventes, formando o correspondente produto substituído. A TABELA XVI sumariza as reações conhecidas de sais de arenocínio de ferro (II) com nucleófilos:

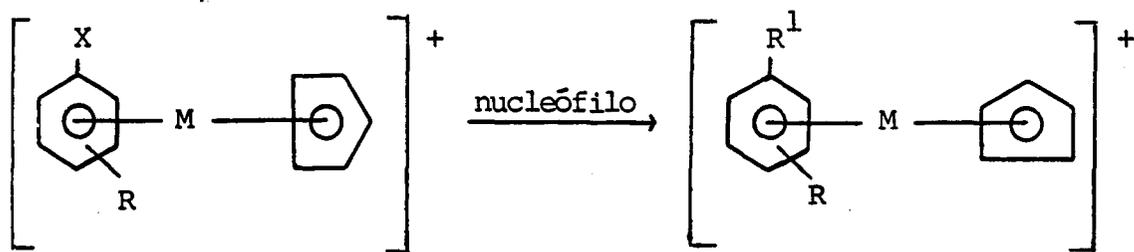


TABELA XVI - Reações de sais de arenocínio de ferro e nucleófilos.

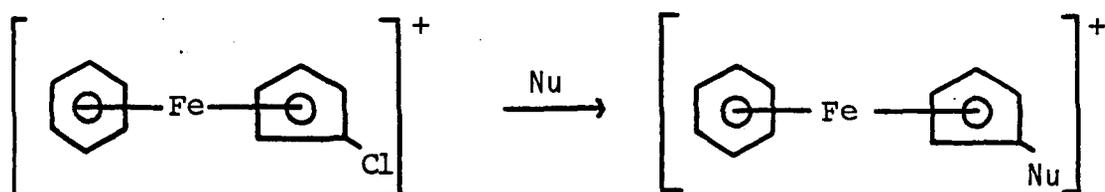
R	R ¹	X	Reagente nucleofílico	Ref.
H	-NH ₂	Cl	NH ₃	(5,14,105)
H	-N-(ftalimido)	Cl	ftalimida potássica	(227)
o-CH ₃ , m-CH ₃	fenóxi substituídos	Cl	fenóxidos substituídos	(231)
H	-N(morfolino)	Cl	morfolina	(228)
H	N(piperidino)	Cl	piperidina	(228, 230)
H	-OMe	Cl	metóxido	(228)
o-CH ₃ , m-CH ₃ , p-CH ₃ , p-COOH	-OMe	Cl	metóxido	(167, 232)
H	-OEt	Cl	etóxido e sódio	(227)
H	-O φ	Cl	fenóxido de sódio	(227, 228)
H	-S φ	Cl	tiofenóxido	(227, 229)
H	-S-Bu	Cl	butil mercapto	(227)
			teto	

Cont.

CONTINUAÇÃO - TABELA XVI.

H	-S-Me	Cl	metil mercap teto	(228)
p-COOH	-S-φ	Cl	tiofenóxido	(118)
p-COOH	-O-φ	Cl	fenóxido	(118)
p-CH ₃	-NH ₂	Cl	NH ₃ , autoclave	(120)
p-CH ₃	-O-Me	Cl	metóxido	(120)
m-CH ₃	S-φ	Cl	metóxido	(120)
p-CH ₃	CN	Cl	cianeto	(120)
p-CH ₃	OMe	F	metóxido	(120)
H	OMe	F	metóxido	(232)
H-OCH ₃ , m-CH ₃ , p-CH ₃	alquilamino	Cl	aminas	(233)
H	N ₃	Cl	azida	(229, 234)
Cl	heterocíclico	Cl	diversos fenóis e aminas dis- substituídas	(14)
H	---	Cl	guanidina	(229)
H	---	Cl	sulfito	(229)
H	OH	Cl	hidróxido	(105, 237)
H	SH	Cl	sulfidrato	(105, 237)

Uma reação semelhante é a substituição nucleofílica de halogênio em cátion (η^6 -benzeno) (η^5 -halociclopentadienil) ferro (II) por alcóxidos, tiolatos e aminas, mas este composto é bem menos reativo e requer temperaturas mais altas e condições vigorosas⁽¹⁴⁾.



3.6 - Mecanismo de substituição nucleofílica em derivados de metais de transição:

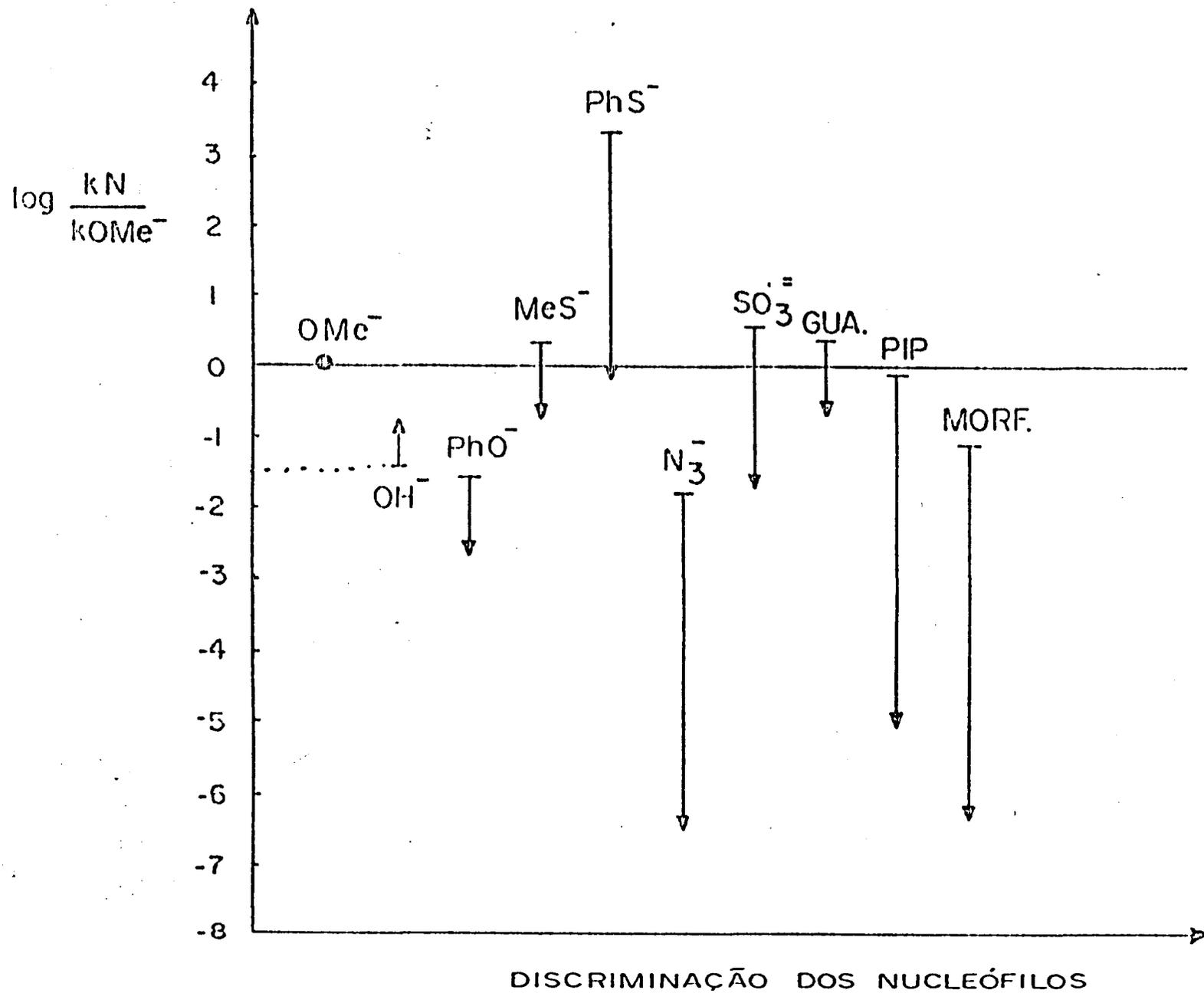
Os primeiros estudos cinéticos de substituição nucleofílica em cátion (η^6 -clorobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II), foram feitos por NESMEYANOV⁽¹⁰⁴⁾, para a reação com metóxido de sódio. Eles obtiveram um coeficiente bimolecular de velocidade comparável ao encontrado para metanólise de 1-cloro, 2,4-dinitrobenzeno.

O mesmo resultado foi obtido posteriormente por MAROSO e MILLER⁽²²⁹⁾, BODSTEIN GOMES e VICHI⁽²²⁸⁾, por método titulométrico e KNIPE et al., por via espectrofotométrica⁽²³²⁾.

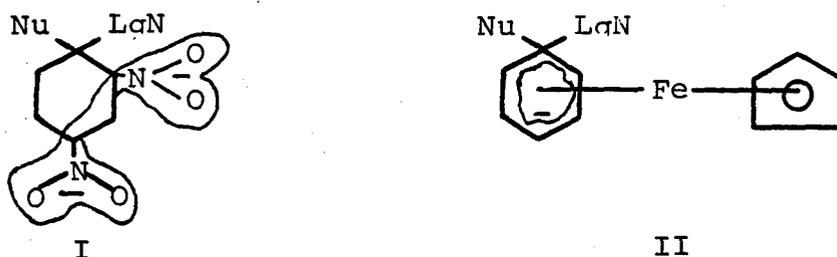
Para o mesmo substrato organometalado, a reatividade com diversos nucleófilos foi estudada por MAROSO e MILLER⁽²²⁹⁾, BODSTEIN GOMES e VICHI⁽²²⁸⁾ e comparada à apresentada por 1-cloro 2,4-dinitrobenzeno.

Os pesquisadores observaram um decréscimo de reatividade para todos os nucleófilos usados, exceto para hidróxido, como ilustra o gráfico.

88a.



A diminuição foi explicada pela interação entre os nucleófilos e os elétrons arenetos (que são repelidos do centro reacional pela aproximação do nucleófilo), e que, em derivados organometalados de transição, devem concentrar-se no anel arílico:



A Figura acima ilustra a região de densidade de carga negativa. O nucleófilo é mais repelido em sais de arenocínio (II) (efeito Miller).

Nucleófilos que tem pouca repulsão (pequeno tamanho) como metóxido ou hidróxido, não tem sua reatividade muito diminuída.

A reatividade de hidróxido é ligeiramente maior do que em 1-cloro 2,4-dinitrobenzeno, possivelmente porque sua grande densidade de carga negativa minimiza os efeitos dos elétrons arenetos e o 1º estado de transição é antecipado em relação ao substrato orgânico.

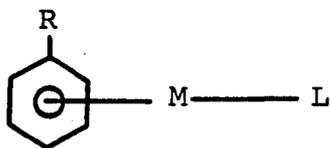
LITVAK et al. (290) estudaram a reação de hexafluorofosfato de (η^5 -ciclopentadienil) (η^6 -clorobenzeno) ferro (II) com excesso de piperidina, em diferentes solventes, especulam sobre a possibilidade da etapa de adição, para formar o complexo, ocorrer com entrada do nucleófilo em

"exo". A mesma possibilidade é aceita por MILLER e por BODS TEIN GOMES e VICHI⁽²²⁸⁾.

O efeito de substituinte acceptor (ânion carboxilato) no substrato metalorgânico eletrofílico, foi estudado, usando metóxido de sódio como nucleófilo, por LITVAK et al.⁽¹⁶⁷⁾, que observaram uma inversão de efeito, passando de fracamente ativante, para desativante fraco. Isto foi atribuído, pelos autores e por MILLER, como devido a fatores entrópicos.

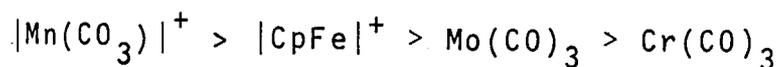
O efeito dos substituintes no nucleófilo foi estudada pelo mesmo grupo, em reações de cátion (η^6 -clorobenzeno)(η^5 -ciclopentadienil)ferro (II), com uma série de fenóis substituídos. O qualitativo dos efeitos de substituintes é similar ao observado em halonitrobenzenos⁽²³¹⁾.

KNIFE et al.⁽²³²⁾, estudaram a reatividade comparativa de diversos substratos arílicos organometalados contendo grupos nucleofugitivos diferentes (F, Cl) e metades organometálicos diferentes. Os resultados estão sumarizados na Figura abaixo:



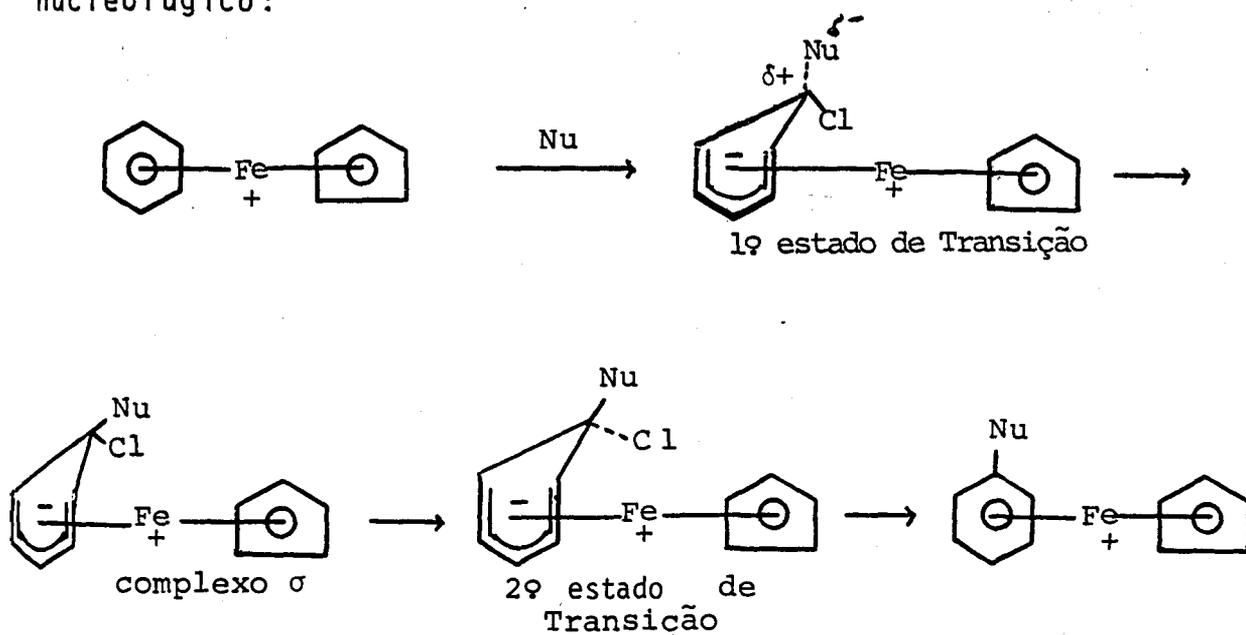
R = F, Cl mobilidade F > Cl

M-L, em ordem de ativação para substituição nucleofílica:



Os autores afirmam que três grupamentos carbonilo ativam mais fortemente que um ciclopentadienil. Isto é esperado, pelo grande caráter aceptor do ligante CO. Por outro lado, esferas de coordenação catiônicas estabilizam melhor o complexo σ e são mais ativantes que as neutras.

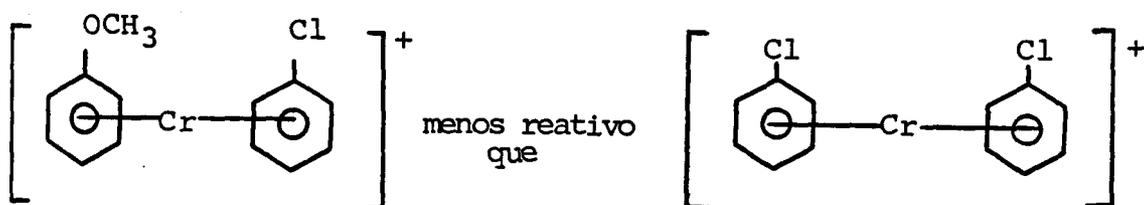
Todos os autores são concordantes com um mecanismo bi-molecular, semelhante a uma substituição nucleofílica aromática S_NAr_2 , tendo como intermediário o complexo σ , formado por um nucleófilo que adiciona em posição "exo", estruturalmente semelhante a um produto estável de adição nucleofílica a complexos eletrodeficientes, sem grupo nucleofúgico:



Poucos estudos cinéticos de substituição nucleofílica em sais de bis(η^6 -areno) cromo foram realizados.

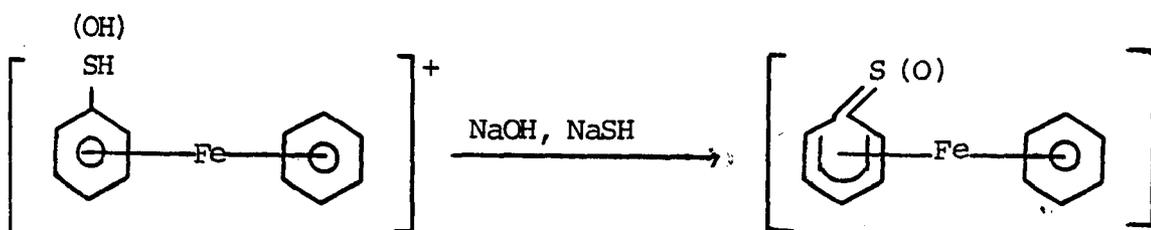
LITVAK et al., estudaram as reações de hexofluorofosfato de bis(η^6 -clorobenzeno) cromo (I) com diversos alcóxidos e aminas (100,226).

Por seus resultados, concluem que esfe_{ras} de coordenação catiônicas estabilizam o complexo σ (tra_{duzido} pelo fato da unidade "fenilcromo cãtion" ser mais ati_{vante} para substituição nucleofílica que "cromo tricarbonil". Concluem também que sais de bis(η^6 -areno) cromo (I), com subs_{tituintes} doadores de elêtrons em um dos anêis, reagem mais dificilmente em substituição nucleofílica⁽²⁶¹⁾. Portanto, a saí_{da} do átomo de halogênio no outro anel é dificultada:



3.7 - Desprotonação de areno complexos de ferro:

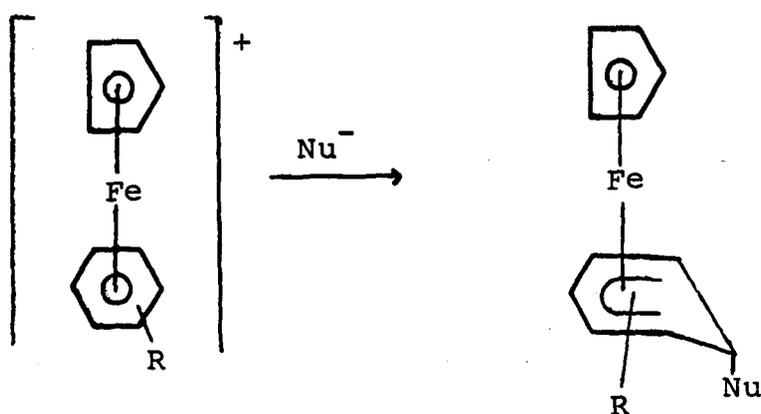
Não possuindo substituintes halogenados, sais de arenocínio contendo hidrogênios ácidos podem ser desprotonados por base^(105,121), abrindo caminho para mais um leque de complexos organometálicos derivados de ferro: Ex.: derivados de (η^6 -areno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro com duplas exocíclicas são obtidos por desprotonação de complexos de fenol e tiofenol:



3.8 - Adição nucleofílica a complexos π eletrofílicos:

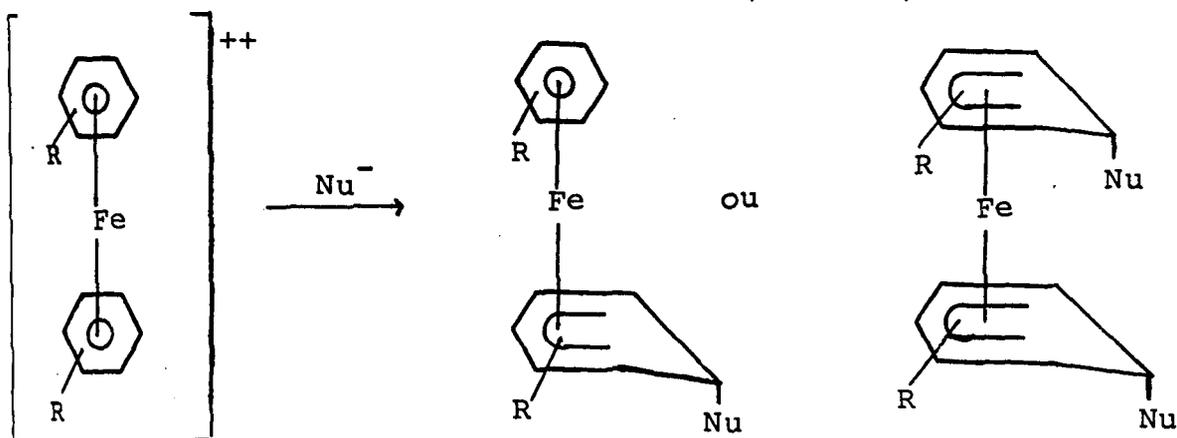
Se o complexo π não possui halogênio a ser deslocado e tem anéis suficientemente eletrofílicos, ele pode adicionar nucleófilos.

Assim, cátions (η^6 -areno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II) e bis (η^6 -areno) ferro (II) adicionam reagentes de Grignard, alquilas de lítio, carbânions, hidretos, fosfitos, fosfinas^(14,186,236), exclusivamente em posição "exo", originando derivados de ciclopentadieno coordenado (ligante ciclopentadienil):



R = H, Me, Et

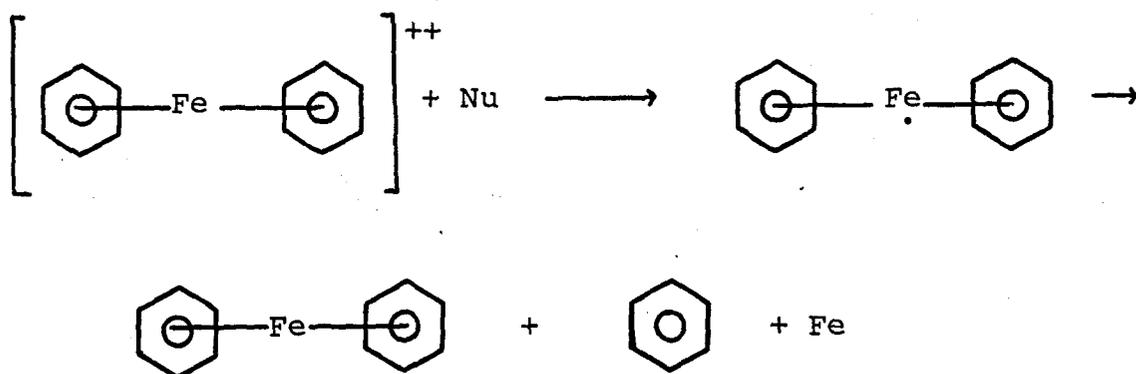
Nu⁻ = RLi, RMgX, LiCH₂MeCN, NaBH₄, LiAlH₄



R = alquil, aril

Nu = R-Li, R-MgX, LiCN, NO₂-CH₂-Li, NO₂CH(Me)Si
Li-CH₂-CO₂ Bu NaBH₄, LiAlH₄, P(OR)₃, PR₃.

Uma reação secundária que pode ocorrer é o ataque nucleofílico ao centro metálico (transferência de elétron a este centro) o que conduz a descomplexação, com liberação de areno e metal^(14,132).



A adição de nucleófilos a derivados de outros metais são conhecidos:

Reação entre fosfinas e bis (η^6 -areno) derivados de rutênio e ósmio^(86,236), redução (adição de hidreto) a bis (η^6 -areno) derivados de manganês, tecnécio, rênio⁽⁴⁾, adição de hidretos, alquilas de lítio e reagentes de Grignard a sais de cobalticínio (metallocenos elétron deficientes estáveis)⁽³⁷⁾.

3.9 - Outras reações

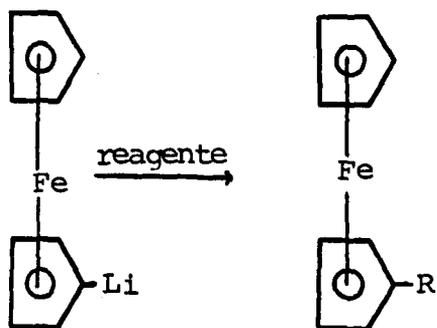
Funcionalização por modificação de grupos funcionais em complexos π de metais de transição:

A modificação de grupos funcionais assume grande importância em química de complexos bis(η^5 -ciclo pentadienil) metal estáveis (ferroceno, rutenoceno, osmioceno).

3.9.1 - Modificação de lítio ferroceno:

Lítio ferroceno reage com uma variedade de eletrófilos⁽²²⁾. Por exemplo, com aldeídos e cetonas originando alcoóis, com dióxido de carbono produzindo ácido ferroceno carboxílico, com borato de butila, produzindo ácido ferrocenil borônico, um importante intermediário chave.

Também eletrófilos metálicos ou semi-metálicos reagem, produzindo interessantes derivados bis-metálicos ou bis-elemento, não disponíveis por metalação direta: ferrocenil silanas, germanil ferrocenos⁽²⁶⁹⁾, ferrocenil derivados de tálio⁽²⁵⁰⁾, cobre, prata:



Reagente	R	Ref.
R_3SiCl, R_3GeCl	R_3Si, R_3Ge	(22)
$ CuBr \cdot (P\phi_3) _4$	Cu	(251)
$ AgNO_3 \cdot 3 P\phi_3 $	Ag	(252)

3.9.2 - Modificação de ferrocenos mercurados

Outro intermediário organometalado importante é cloromercurioferroceno, que pode ser simetrizado por dititionito de sódio, produzindo diferrocenil mercúrio, provavelmente mais reativo. O átomo de mercúrio pode ser deslocado de ferrocenos mercurados por reagentes eletrofílicos⁽²²⁾. A reação com iodo⁽²¹³⁻²¹⁶⁾, n-halo succinimidas⁽²⁷¹⁾, bromo, é uma rota para halo ferrocenos, que não podem ser preparados por halogenação direta. Estes compostos também são obtidos por reação entre ácido ferrocenilborônico e haletos de

cobre (II). Outra utilidade dos ferrocenos mercurados como precursores sintéticos é na obtenção de outros compostos organo-bis(elemento). Por exemplo, reagem com haletos de selênio (IV) haletos de selênio (II) ou selenocianato de cobre obtendo-se diversos ferrocenil selenetos, disselenetos e selenocianatos (22,253). Ferrocenilítio, isento de 1,1'-dilítio derivado pode ser obtido com rendimento moderado, por transmetalção entre cloromercúrioferroceno ou diferrocenil mercúrio e etil-lítio (22,269), ou butil-lítio (238).



R = Cl, Ferrocenila

R' = Et, Bu

Outro método de obtenção de monolítio ferroceno, com alto rendimento, é a reação de butil lítio com halo ferrocenos (238,251,252), que pode ser empregada para preparar monolítiorutenoceno.

3.9.3 - Outras modificações de cadeia lateral em ferrocenos:

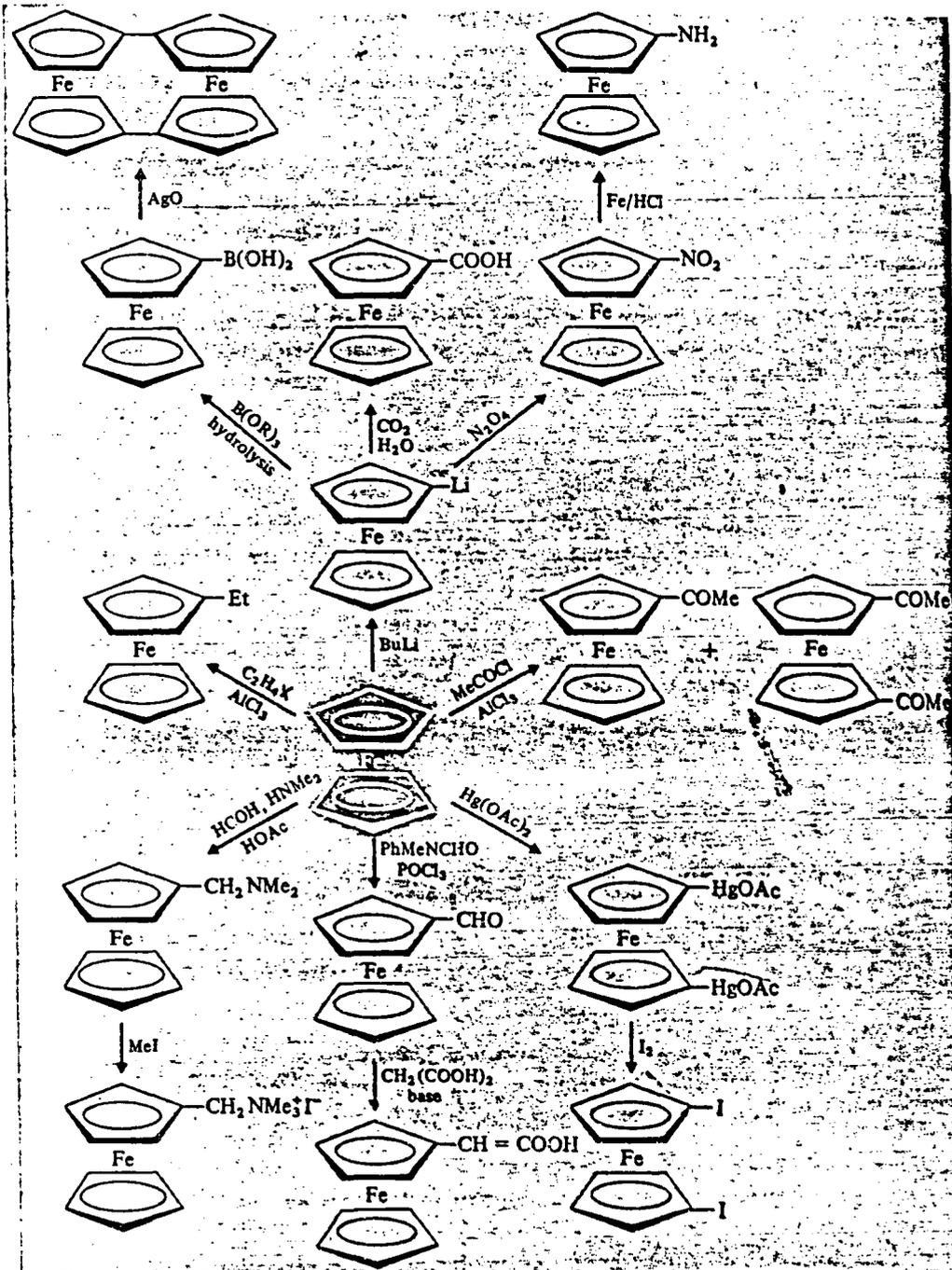
Outros tipos de modificações de cadeia lateral, ou substituintes em ferrocenos, são muito semelhantes às reações dos hidrocarbonetos aromáticos substituídos (22).

Assim, ferrocenos acilados reagem com Grignard ou alquilas de lítio originando alcoóis terciários, são reduzidos aos alcoóis secundários por borohidreto de sô-

dio ou hidreto de lítio e alumínio⁽¹⁸²⁾, e aos alcanos correspondentes por hidreto de alumínio (gerado "in situ" a partir de cloreto de alumínio e hidreto de lítio e alumínio^(22, 182, 197)), ou por bohohidreto de sódio e ácidos minerais ou de Lewis⁽²⁵⁴⁾. A redução de acil grupo a alquil também pode ser executada por reação de Clemmensen ou Wolf-Kisher, mas o rendimento não é satisfatório. A redução é a melhor maneira de obter alquil ferrocenos, visto a alquilação de Friedel & Crafts produzir misturas de difícil separação.

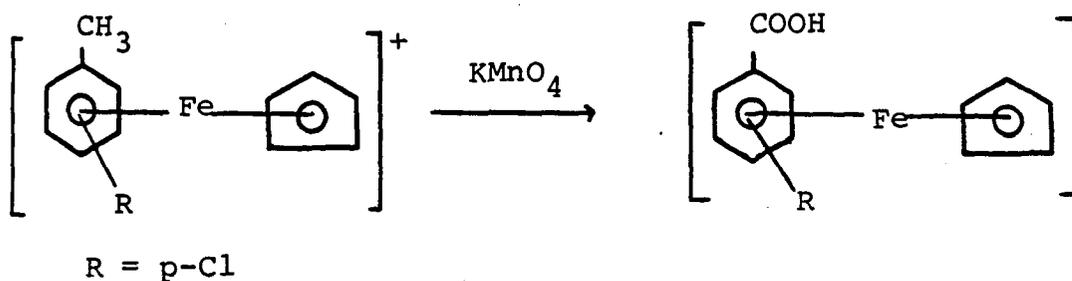
Outra finalidade de acil ferrocenos como intermediários é a obtenção de ácido carboxílico por oxidação ou clivagem. A clivagem de halofórmio de acetil ferroceno dá rendimento muito baixo, mas a oxidação de acetil ferrocenos e outros ferrocenos substituídos, por oxigênio gasoso, em hexametilfosforotriamida como solvente e t-butóxido de potássio como base, é mais satisfatória, apesar de difícil de conduzir⁽²⁵⁵⁾. A clivagem oxidativa de o-clorobenzoil ferroceno por t-butóxido de potássio e traços de água é uma das melhores rotas, em termos de simplicidade e rendimento, para ácido ferrocenocarboxílico^(180, 181, 186).

O quadro ilustra a modificação de grupos funcionais em derivados de ferroceno:



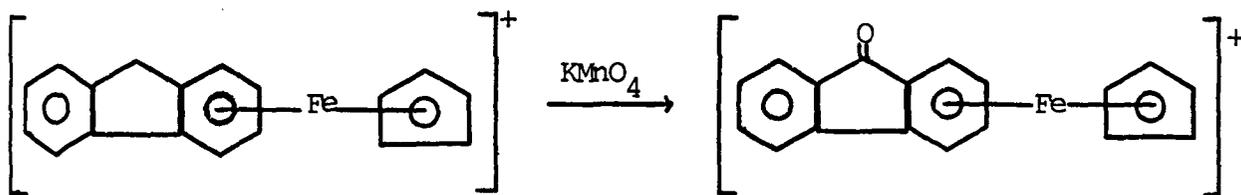
3.9.4 - Modificações de grupos funcionais em (areno) complexos:

Em bis(η^6 -areno) derivados e sais de arenocínio de ferro, a modificação de grupos funcionais é pouco estudada. Uma reação importante é a oxidação de grupamentos alquil em cátions (η^6 -areno) (η^5 -ciclopentadienil)ferro (II), por permanganato de potássio, ou, com melhor resultado, por permanganato em presença de sulfato de magnésio. É a única rota de obtenção descrita para sais de arenocínio funcionalizados com grupamentos carboxila, no anel arílico^(118,167).



Para sais de arenocínio carboxilados no anel de ciclopentadienila, pode ser usada a reação acima, mas é mais conveniente a carboxilação direta do anel por dióxido de carbono, simultânea com a troca de ligantes⁽²⁵⁶⁾.

Sais de arenocínio com grupos arílicos homocíclicos condensados são oxidados às correspondentes cetonas por permanganato de potássio^(200,258).



Peróxido de hidrogênio oxida sais de arenocínio amino substituídos para os correspondentes nitro-derivados (233).

O quadro (pág. 102) ilustra as diversas possibilidades de reação de cátions do tipo (η^6 -areno) (η^5 -ciclohexadienil) ferro (II).

3.10 - Uso da reatividade de complexos organometálicos de transição em síntese orgânica - Potencial de sais de arenocínio e ciclohexadienil complexos de ferro, como intermediários em síntese:

Complexos de (η^6 -areno)(η^6 -tricarbonil) cromo (0) são os mais utilizados em síntese orgânica, pois podem ser descomplexados em monóxido de carbono e areno modificado livre, facilitando o isolamento dos produtos orgânicos finais.

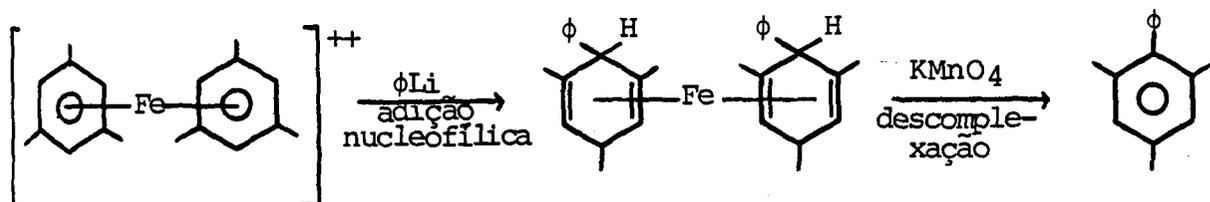
Apesar da maior dificuldade de purificação dos produtos, ASTRUC⁽¹⁴⁾ discute o potencial sintético dos complexos de ferro (II), pois podem ser funcionalizados por substituição nucleofílica de halogênio, adição nucleofílica, desprotonação por base e ou oxidação da cadeia lateral.

Obtido o complexo organometalado modificado, este pode ser descomplexado, com liberação do ligante orgânico (o produto que se quer obter). Complexos com ligantes ciclohexadienil são descomplexados por oxidantes relativamente suaves, como permanganato de potássio aquoso^(5,83).

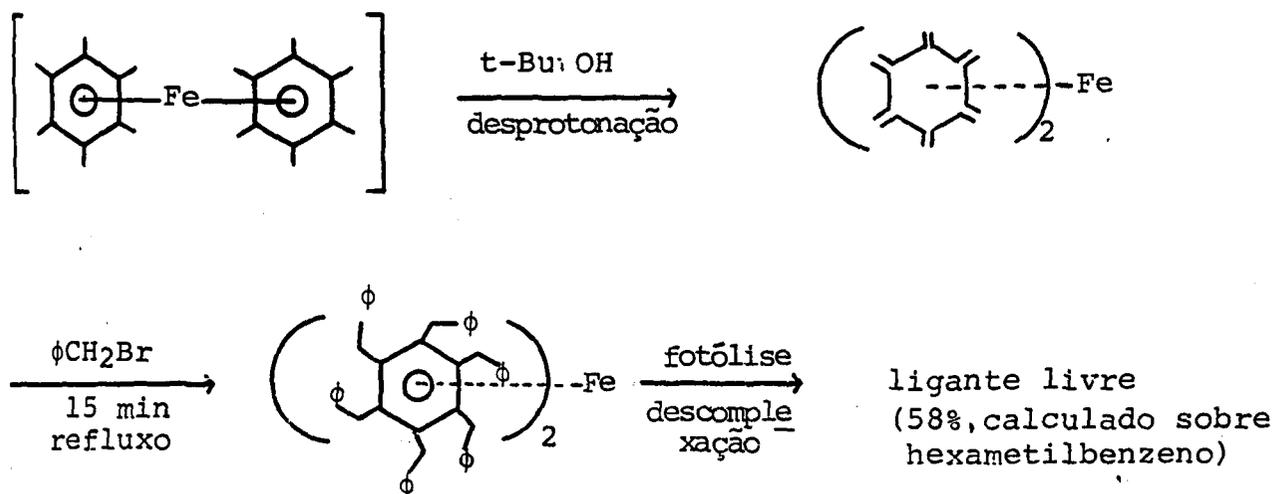
Sais de arenocínio exigem reagentes mais enérgicos como n-bromosuccinimida⁽²³⁵⁾. Os dois tipos de complexos podem ser vantajosamente descoordenados, por simples fotólise, sem impurificação dos produtos, facilitando o isolamento^(114,260).

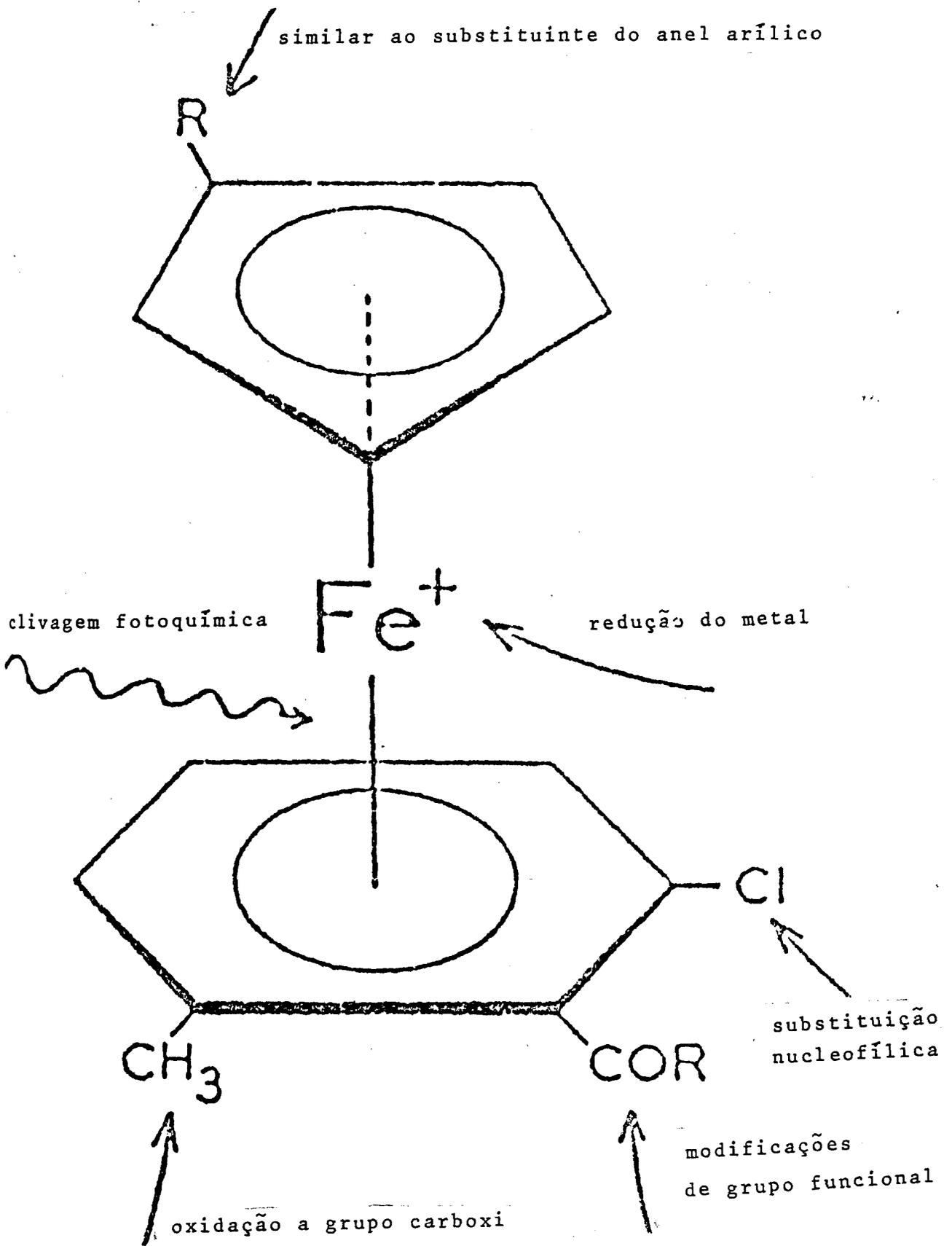
Ex.: nº 1. Uma mistura de ácidos isômeros, difíceis de serem preparados, foram obtidos por adição, não regioseletiva, de carbânion de propionitrila, a um cátion de arenocínio, originando um ciclopentadienil derivado, que forneceu o produto orgânico após abstração de hidreto e descomplexação⁽²³⁵⁾.

Ex.: nº 2. Obtenção de fenil mesitile_{no}(83).



Ex.: nº 3. Síntese de hexa(feniletil)benzeno⁽¹¹⁴⁾:





SEÇÃO B - PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO IV - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Métodos empregados na análise e caracterização de substâncias:

4.1.1 - Pontos de fusão

Foram obtidos em aparelho com placa de aquecimento tipo Kofler, não corrigidos.

4.1.2 - Espectros de RMP

Obtidos em espectrômetro Varian, modelo T-60, usando tetrametilsilano como referência interna. De modo geral, a obtenção de espectros de ressonância de compostos organo-ferro é dificultada pela instabilidade dessas substâncias em solução⁽²³⁾. Os produtos de decomposição são fortemente paramagnéticos. Em nosso trabalho, foram particularmente instáveis, soluções de acilferrocenos em solventes clorados. Para sais de arenocínio, a formação de impurezas paramagnéticas é rápida, principalmente quando as soluções são fotolizadas pela luz solar ou fluorescente.

Picratos de arenocínio são pouco solúveis em solvente orgânicos, porém utilizando-se solventes deuterados polares (Dimetilsulfóxido, acetonitrila) conseguiu-se uma solução de concentração suficiente, mas não ideal.

4.1.3 - Espectros de IV

Obtidos em espectrofotômetros Perkin Elmer, modelos 457A e 283. Os picos a 1028cm^{-1} e 1601cm^{-1} de poliestireno, foram empregados como referência.

Preferiu-se o uso de pastilhas de brometo de potássio, para estender o espectro abaixo de 600cm^{-1} ($600-200\text{cm}^{-1}$). Entretanto, certos compostos, principalmente ferrocenos substituídos, deram maus espectros em pastilhas (mã resolução ou com perda de energia). Para esses produtos, filmes em Nujol, entre placas de cloreto de sódio, foram utilizadas. Naturalmente, a região abaixo de 600cm^{-1} foi perdida, devido a absorção da própria plaqueta salina. Com compostos potencialmente explosivos foram utilizados filmes cristalinos, depositados por evaporação, sobre plaquetas de cloreto de sódio.

4.1.4 - Espectros de UV

Os espectros de sal de ferricínio, na região do ultravioleta e visível, foram obtidos, preliminarmente, em um espectrofotômetro Hitachi—Perkin-Elmer, modelo Coleman 124, munido de registrador simples, analógico. O espectro registrado graficamente foi obtido em aparelho Varian modelo Acta IV.

4.1.5 - Métodos de ensaio analítico qualitativo para elementos

Foram utilizados diversos procedimentos, adaptados de técnicas clássicas de análise qualitativa, com

o objetivo de confirmar a presença de halogênio em todos os sais de arenocínio clorados e fluorados e em cloreto de ferricínio.

Testes de presença de ferro foram feitos, em casos de dúvida a respeito da obtenção de alguns picratos de arenocínio, visto haver possibilidade da formação de picrato de nucleófilo como subproduto.

Os reagentes analíticos utilizados foram previamente ensaiados, e comprovada a ausência de halogênios e ferro.

A vidraria foi previamente lavada, sucessivamente com: mistura sulfocrômica, água, ácido nítrico concentrado, água e água destilada e seca em estufa a 100°C.

4.1.5.1 - Preparação da solução de amostra

Alguns miligramas do composto organometálico (sal de arenocínio) foram calcinados em um tubo de ensaio, com cerca de 10 vezes a própria massa de carbonato de sódio P.A., até a carbonização e volatilização da matéria orgânica.

Após resfriamento, o resíduo foi retomado com água destilada, diluído, e a solução, filtrada.

4.1.5.2 - Ensaio para cloro

Alguns mililitros da solução de amostra foram fortemente acidulados com ácido nítrico P.A., 2M e tratados com algumas gotas de solução de nitrato de prata 5%. A

formação de um precipitado branco de cloreto de prata comprovou a presença de cloreto na amostra.

4.1.5.3 - Ensaio para flúor

Alguns mililitros de solução-amostra, foram acidulados com ácido acético P.A., 50%, e tratados com gotas de solução reagente de "laca" (complexo) de zircônio-alizarina S. A presença de flúor na amostra foi confirmada pela viragem da coloração da "laca", de vermelho violáceo para amarelo devido a descomplexação do zircônio presente na "laca", e formação do ânion hexa(flúor)zircônio (IV)⁽²⁹⁶⁾.

4.1.5.4 - Ensaio para ferro

Alguns mililitros da solução de amostra, foram acidulados fortemente com ácido nítrico P.A., 2M e tratados com algumas gotas de solução de tiocianato de potássio ou de amônio, a 5%. A formação de uma coloração vermelho-púrpura, devida a tiocianato fêrrico ou a íon hexa(tiociano)ferato (III), comprovou a presença de ferro na amostra analisada.

4.1.5.5 - Ensaio para cloreto, em cloreto de ferricínio

A presença de halogênio iônico, neste sal, pôde ser verificada sem necessidade de mineralização da amostra, ou calcinação, para eliminar material orgânico.

Alguns miligramas de cloreto de ferricínio foram diluídos em água destilada, a solução acidulada com

ácido nítrico P.A., 2M e tratada com algumas gotas de nitrato de prata 5%. Houve formação de um precipitado branco de cloreto de prata, restando uma solução sobrenadante, azul, contendo provavelmente, nitrato de ferricínio.

4.2 - Métodos de purificação de solventes comerciais:

4.2.1 - Éter etílico anidro

Éter P.A., previamente purificado pelo método de HARSHBERG & NEWMAN (274), foi redestilado sobre hidreto de cálcio e estocado sobre sódio metálico, hidreto de cálcio ou tamiz molecular 3 A⁰, previamente ativado.

4.2.2 - Tetrahidrofurano anidro

Foi refluxado sobre KOH (30g/litro de solvente) por 3 horas, destilado, e, a seguir, estocado sobre tamiz molecular 3 A⁰. Antes do uso, foi redestilado sobre benzofenona e sódio metálico (ânion radical cetil).

4.2.3 - Metanol e etanol anidros

Produtos P.A. de boa qualidade, foram redestilados em presença de etóxido de magnésio pelo método de LUND & BJERRUM(287).

4.2.4 - Acetona

Redestilada e secada sobre carbonato de potássio anidro.

4.2.5 - Diclorometano

O produto para síntese foi redestilado e secado sobre cloreto de cálcio.

4.2.6 - Benzeno

Secado sobre cloreto de cálcio.

4.2.7 - Clorobenzeno

Redestilado e secado sobre cloreto de cálcio.

4.2.8 - Nitrometano e nitrobenzeno

Redestilados e estocados sobre cloreto de cálcio.

4.2.9 - Querosene purificado

O produto comercial (800ml) foi lavado com várias porções de 50ml de ácido sulfúrico concentrado, até que as camadas ácidas ficaram incolores. O solvente foi lavado sucessivamente com água, solução de carbonato de sódio 10% e três porções de água destilada, secado sobre cloreto de cálcio e destilado com 0,5g de cloreto de mercúrio (II), recolhendo-se a fração entre 102-160°C. O produto foi tratado novamente com cloreto de cálcio e redestilado, recolhendo-se a fração entre 102-120°C (cerca de 450ml). O produto redestilado não reagiu com solução de permanganato de potássio, nem com bromo em tetracloreto de carbono.

4.2.10 - Hexano anidro

Hexano P.A. foi secado sobre cloreto de cálcio, decantado e estocado sobre sódio metálico.

4.3 - Método de purificação de nitrogênio:

4.3.1 - Preparação de zinco amalgamado

Zinco granulado (35g) foi lavado com água acidulada com ácido clorídrico e, a seguir, com água destilada e secado em estufa a 100°C. O metal foi amalgamado por lavagem com solução de cloreto de mercúrio (II) 0,5%, filtrado a vácuo e lavado com várias porções de água destilada até que as águas de lavagem ficaram livres de íons de mercúrio (II), secado em dessecador a vácuo e estocado.

4.3.2 - Solução de sal de cromo (II) - Método de preparação modificado(229,288)

A 150ml de uma solução de 10g de sulfato de cromo (III) técnico em ácido clorídrico 2M, foram adicionadas 15g de zinco em pó, em pequenas porções. A suspensão foi transferida para um frasco lavador de gás, contendo 35g de zinco amalgamado, e recoberta com uma camada de vaselina líquida para cortar o contacto com o ar. A solução, inicialmente verde, passou a azul escuro, coloração característica das formas hidratadas do cátion cromo (II).

A purificação de N_2 com sal cromoso é vantajosa, pois a solução é continuamente regenerável. O zinco amalgamado mantém o íon reduzido.

O sulfato de cromo (III) é mais barato que o cloroeto ou perclorato comumente utilizados^(229,288), e igualmente eficiente.

4.3.3 - Nitrogênio

Purificado e secado pela passagem sobre a solução de sal de cromo (II), preparada como acima, e, a seguir, através de uma torre de secagem, carregada com hidróxido de potássio e cloroeto de cálcio.

4.4 - Métodos de preparação de intermediários:

4.4.1 - Ciclopentadieno

Obtido por destilação do dímero comercial, recolhendo-se a fração abaixo de 46°C, mantida em banho de gelo seco / acetona, até o momento do uso.

4.4.2 - Ferroceno

Parte do produto utilizado foi obtido comercialmente, ou por doação, e recristalizado de etanol ou ciclohexano. Em parte, foi preparado por reação entre brometo de ciclopentadienilmagnésio e bis(acetilacetonato) bis(piridina) ferro (II)⁽⁷⁴⁾ ou por uma modificação do método de JOLLY⁽⁵¹⁻⁵³⁾.

Agitou-se por 10 min, uma suspensão de 50g de hidróxido de potássio pulverizado, 134mM de ciclopentadieno e 120ml de 1,2 dimetoxietano em atm. de N₂ seco. Adicionou-se lentamente, gota a gota, uma solução de 65mM de clo

reto de ferro (II) tetrahidratado, em 70ml de dimetilsulfóxido. A seguir, agitou-se por mais 45 min. Após o término da agitação, a mistura foi adicionada, em pequenas porções, sobre gelo contendo 150ml de ácido clorídrico concentrado. A suspensão azulada, contendo ferroceno e cátion ferricínio, foi reduzida pela adição de solução 10% de cloreto estanoso em ácido clorídrico concentrado. O sólido foi filtrado, lavado com água, secado em estufa a 50°C, e extraído com éter de petróleo (pe 60-120°C) em um Soxhlet. O solvente, evaporado a vácuo, forneceu o ferroceno, purificado por recristalização, de ciclohexano.

Rendimento: 85%

P.F. : 174°C (lit. 173-174°C).

4.4.3 - Picrato de sódio

Preparado por uma técnica similar ao método de PHILLIPS⁽²⁸⁹⁾, porém empregando bicarbonato de sódio.

A uma solução quente de 100mM de ácido pícrico em 300ml de etanol e 50ml de água, foram adicionados, em pequenas porções 100mM de bicarbonato de sódio. A solução obtida foi levada à ebulição e filtrada. Com resfriamento, o picrato de sódio cristalizou em agulhas amarelas.

Rendimento: 98%

P.F. : 308°C (lit. 310-315°C).

4.4.4 - Ácido tetrafluorbórico

Obtido por reação entre ácido bórico e solução comercial de ácido fluorídrico a 48%⁽²⁹⁰⁾.

4.4.5 - Tetrafluorborato de potássio

Preparado por neutralização do ácido fluorbórico com hidróxido de potássio P.A.

Cristais brancos, infusíveis.

Rendimento: 99% (lit. 86-93%)⁽²⁹⁰⁾.

A presença de ânion tetrafluorborato foi confirmada pela formação de um precipitado azulado de tetrafluorborato de (hexamin)níquel (II), quando em presença do reagente de WILKE-DORFURT⁽²⁹¹⁾.

4.4.6 - Perclorato de amônio

Ácido perclórico 70% (\approx 1M) foi diluído com 100ml de água, resfriado em banho de gelo e, a seguir, salificado por adição de solução de hidróxido de amônio \approx 25%, até reação levemente alcalina ao tornassol. A solução resultante foi evaporada a vácuo, e o sal obtido, recristalizado de água quente.

Agulhas brancas, infusíveis.

Rendimento: 97%.

4.4.7 - Óxido de mercúrio (II)

Cloreto de mercúrio (II), (50mM), foi diluído em 250ml de água, a 80°C. Adicionou-se solução aquosa concentrada (\approx 25%) de hidróxido de amônio até que não se formou mais precipitado. O sólido amarelo amorfo foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada, e finalmente, secado ao ar, ao abrigo da luz. Rendimento quantitativo.

4.4.8 - Acetato de mercúrio (II)

Preparado a partir de 50mM de óxido de mercúrio (II) e ácido acético aquoso a 50%, pelo método descrito por BRAUER⁽²⁴⁾. Rendimento quantitativo.

4.5 - Outros solventes e materiais de partida:

As demais substâncias químicas citadas nesta tese são produtos comerciais, de diversas procedências e graus de pureza, utilizados tal como adquiridos, sem tratamento prévio.

CAPÍTULO V

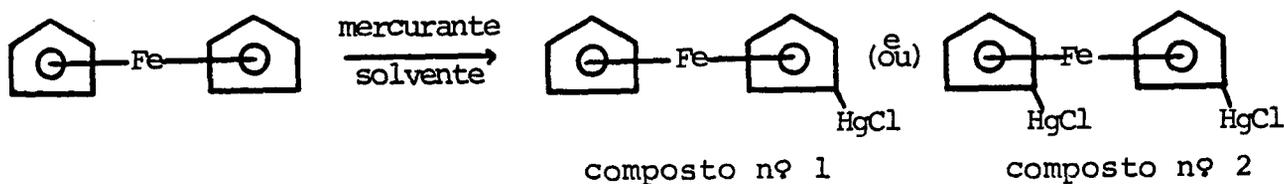
SÍNTESES

5.1 - Desenvolvimento de métodos e técnicas de substituição eletrofílica em ferrocenos:

5.1.1 - Nova técnica de mercuração de ferroceno

Síntese otimizada de monocloromercúrio

ferroceno:



Solventes: metanol ou metanol/benzeno.

Mercurantes: cloreto de mercúrio (II)/acetatos de sódio ou potássio ou acetato de mercúrio(II)/cloreto de lítio.

Procedimento geral:

Excesso de ferroceno (100mM = 5 eq) foi refluxado em atmosfera de nitrogênio, com o mercurante, em metanol, ou metanol/benzeno, por 5 horas. A solução foi evaporada a vácuo e o sólido extraído em aparelho de Soxhlet, sucessivamente com:

150ml de éter de petróleo 30-60°C, ou hexano, para remover o ferroceno.

250ml de diclorometano, para remover o monocloromercúrioferroceno.

1000ml de acetona, para remover o 1,1'-bis(cloromercúrio)ferroceno.

Cada um dos extratos orgânicos foi secado rapidamente sobre sulfato de sódio anidro e evaporado a vãcuo para isolar o composto correspondente.

Ferroceno foi estocado e reciclado.

Mono(cloromercúrio)ferroceno foi recristalizado de n-butanol.

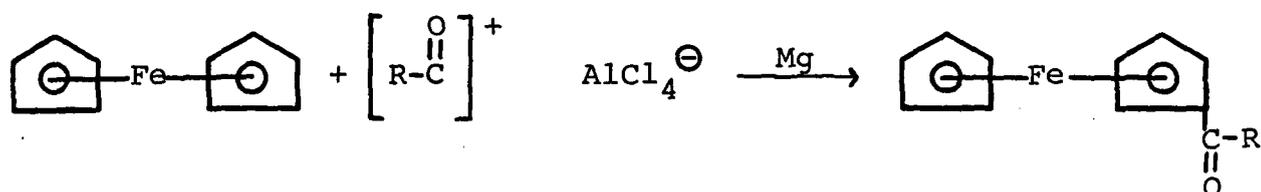
O 1,1'-bis(cloromercúrio)ferroceno, muito pouco solúvel em solventes orgânicos, foi lavado com acetona para remover traços de ferroceno e produto monomercurado, e, a seguir, secado ao ar, ao abrigo da luz.

A TABELA XVII ilustra os mercurantes utilizados, as quantidades de reagentes e solventes, condições e rendimentos obtidos.

TABELA XVII - Mercuração de ferrocenos.

Ferroceno [mM] (eq.)	Quantidades de reagentes		Tempo de refluxo (h)	Ferroceno recuperado (mM) (teoricamente 4 eq.)	Ferroceno que efetivamente reagiu (mM) (teoricamente 1 eq.)	Monocloromercurioferro ceno recristalizado = (substância nº 1) rendimento em relação a massa de ferroceno reagido (o/o)	Bis-cloromercurioferro ceno (substância nº 2) rendimento em relação a ferroceno reagido - (o/o) (subproduto)
	Mercurante [mM] (eq.)	Solvente (ml)					
[100] (5)	HgCl ₂ [20] (1) NaAc.3H ₂ O [40] (2)	metanol (200)	5	82,6	17,4	43	3
[100] (5)	HgCl ₂ [20] (1) NaAc.3H ₂ O [40] (2)	metanol (80) + benzeno (120)	5	95,1	4,9	39	0,4
[100] (5)	HgCl [20] (1) NaAc.3H ₂ O [40] (2)	metanol (120) + benzeno (80)	5	80,3	19,7	77	---
[100] (5)	HgCl ₂ [20] (1) KAc [40] (2)	metanol (100) + THF (20) + benzeno (80)	5	82,8	17,2	74	12
[100] (5)	HgCl ₂ [20] (1) NaAc anidro [40] (2)	metanol (120) + benzeno (80)	5	90,9	9,1	18	---
[100] (5)	HgAc [20] (1) LiCl [40] (2)	metanol (120) + benzeno (80)	5	78,1	21,9	92	---

5.1.2 - Acilação FRIEDEL - CRAFTS de ferroceno em presença de metal redutor - Novo método de síntese de acilferrocenos:



Produtos obtidos:

R	Composto Nº
CH ₃	15
φ	16
(2,4-dicloro)fenil	17
(4-benziloxi)fenil	18

Procedimentos gerais:

Técnica A - Uma solução do complexo entre o catalisador e o reagente acilante foi preparada a partir de cloreto de acila (10mM) e cloreto de alumínio (10-12mM), em 30ml de diclorometano, e gotejada sobre uma suspensão de ferroceno (10mM) e pó de magnésio (10mM) em 20ml do mesmo solvente.

A mistura foi agitada, a temperatura ambiente (ou, eventualmente, a refluxo), mantida em gelo e água, tratada com bicarbonato de sódio sólido, até pH = 6, e os sais de magnésio solubilizados por adição de 3g de cloreto de amônio.

A mistura foi filtrada, extraída com diclorometano e os extratos secados sobre sulfato de magnésio anidro e evaporados a vácuo. O resíduo foi purificado por cromatografia em coluna de sílica 60 (Merck) usando benzeno para eluir o ferroceno, e éter etílico para o derivado acilado. Os eluídos eterais foram secados sobre sulfato de magnésio anidro, filtrados e evaporados, e os acil derivados obtidos purificados por recristalização. O ferroceno foi recuperado, a partir de eluído benzênico, por evaporação, e recyclado.

Técnica B - Uma solução de haleto de acila (10mM) em 20ml de diclorometano, foi adicionada, gota a gota, a uma suspensão de ferroceno (10mM), magnésio em pó (10 mM) e cloreto de alumínio (10mM), em diclorometano (30ml).

A mistura reacional resultante foi tratada de maneira similar ao método A.

A TABELA XVIII sumariza os haletos de acila utilizados, as variações nas proporções do cloreto de alumínio, as técnicas empregadas (A ou B), os solventes de recristalização e os rendimentos.

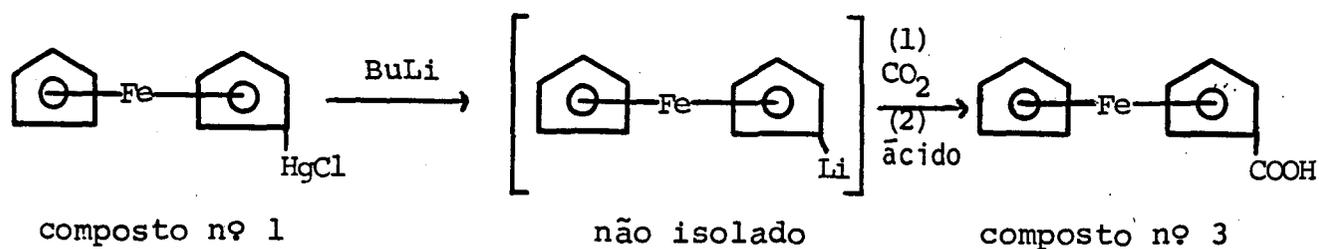
TABELA XVIII - Acilação de ferroceno em presença de metal redutor

Proporções dos reagentes				Condições e tempo de reação (h)	Técnica utilizada	Acil derivados obtidos substância nº	Ferroceno não reagido recuperado (%)	Rendimento (%) de ferroceno acilado, sobre o total do ferroceno adicionado
R-C-Cl " 0 (eq.)	Ferroceno (eq.)	Mg p ^o (eq.)	AlCl ₃ (eq.)					
R=CH ₃ (1,0)	1,0	1,0	1,0	refluxo (1 h)	A	5	8	32
R=CH ₃ (1,0)	1,0	1,0	1,0	ambiente (1 h)	A	5	65	12
R=CH ₃ (1,0)	1,0	1,0	1,2	ambiente (3 h)	A	5	13	46
R=CH ₃ (1,0)	1,0	1,0	1,0	ambiente (3 h)	A	5	17	77
R= φ(1,0)	1,0	1,0	1,0	refluxo (1 h)	A	6	21	70
R= φ(1,0)	1,0	1,0	1,2	ambiente (3 h)	A	6	24	64
R= φ(1,0)	1,0	1,0	1,0	ambiente (3 h)	A	6	17	87
R= φ(1,0)	1,0	1,0	1,0	ambiente (3 h)	B	6	31	66
R=2,4(Cl ₂) φ(1,0)	1,0	1,0	1,0	ambiente (3 h)	A	7	24	63
R=(4-benziloxi) fenil (1,0)	1,0	1,0	1,0	ambiente (2 h)	A	8	84	7
R=(4-benziloxi) fenil (1,0)	1,0	1,0	1,0	ambiente (3 h)	B	8	29	55

5.2 - Síntese de ferrocenos por modificação de substituintes,
"via" transmetalção:

5.2.1 - Otimização de transmetalção mercúrio/lítio em monocloromercúrioferroceno.

Síntese conveniente de ácido ferroceno-monocarboxílico:



Procedimento geral:

Mono(cloromercúrio)ferroceno (3mM), diluído em 25ml do solvente anidro (veja TABELA XIX) foi tratado com o volume adequado (equivalente a 6 a 12mM) de butil-lítio em hexano, em atmosfera de nitrogênio.

Após o término da adição a mistura foi agitada por 15 minutos e carbonatada com uma mistura de gelo seco e éter etílico anidro.

Após a vaporização de todo o dióxido de carbono, 100ml de água foram adicionados e a solução de ferrocenoato de lítio foi extraída com éter etílico (para remover o dibutil-mercúrio). O ácido ferrocenônico (ferrocenomocarboxílico) foi obtido por acidulação da camada aquosa com ácido clorídrico 3M. Purificado por recristalização, de n-butanol,

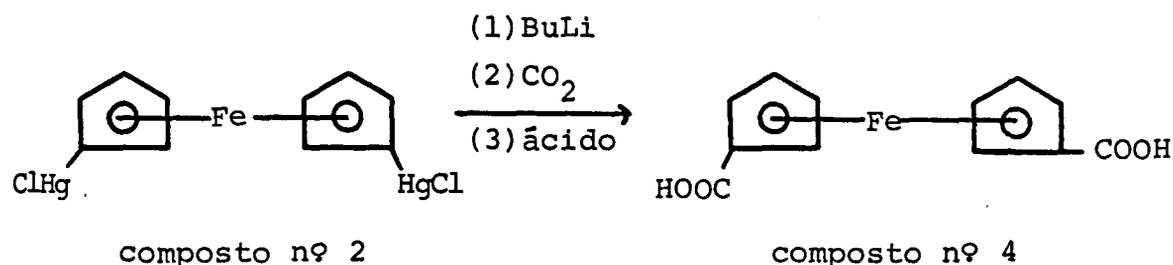
ou por diluição em hidróxido de amônio 10%, seguida de reprecipitação por acidulação com ácido clorídrico.

A TABELA XIX reporta os rendimentos obtidos em função do solvente, temperatura e proporção de alquil-lítio empregados.

TABELA XIX - Síntese de ácido ferrocenomonocarboxílico.

Solventes	Quant. butil-lítio (mM)	Temperatura	Rendimento (%)
éter etílico	6	0°C	17
tetrahidrofurano	6	ambiente	29
tetrahidrofurano	6	0°C	52
tetrahidrofurano	10-12	0°C	72 - 78
dioxano	6	0°C	50

5.2.2 - Aplicação de reação de transmetalção, à síntese de ácido 1,1'-ferrocenodicarboxílico - Procedimento não otimizado:

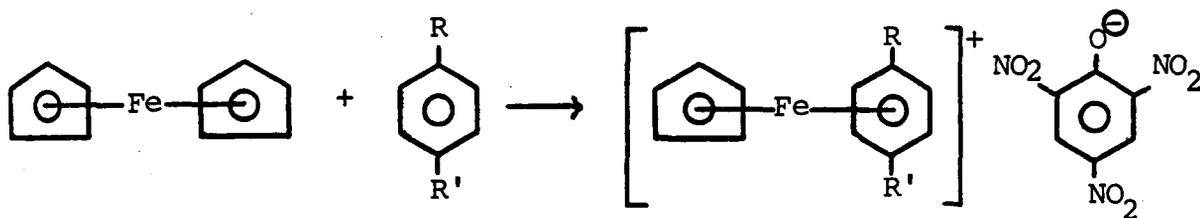


1mM de 1,1'-bis-cloromercúrio ferroceno foi suspenso em 30ml de tetrahidrofurano anidro e tratados com 8mM de butil-lítio em hexano. A mistura reacional foi trata

da de maneira idêntica ao descrito na técnica anterior. O ácido dicarboxílico foi purificado por reprecipitação. Rendimento: 69%.

5.3 - Síntese de sais de arenocínio por substituição de ligante ciclopentadienil em ferroceno:

5.3.1 - Picratos de (η^6 -areno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)



Substâncias obtidas:

Substituinte	Composto nº
R = Cl, R' = H	10
R = F, R' = H	12
R = Cl, R' = CH ₃	13
R = OCH ₃ , R' = H	15
R = Cl, R' = OCH ₃	16
R = $\begin{array}{c} \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array} - \text{C} - \text{CH}_3$, R' = H O	18
R = $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$, R' = H	22

Procedimento geral:

Ferroceno (e demais reagentes) foram aquecidos em excesso de areno líquido como solvente (ou solvente inerte, no caso de arenos sólidos), em atmosfera de N_2 purificado. Após o período de aquecimento, a mistura reacional foi resfriada ($-10/0^{\circ}C$), em banho de gelo-sal, hidrolisada e agitada por 30 minutos. Filtrou-se, usando Celite como auxiliar, e separou-se a camada orgânica. A camada aquosa foi lavada com solvente orgânico, para remover ferroceno residual, e os picratos, diretamente obtidos por adição de solução saturada resfriada de ácido pícrico ou picrato de sódio (até total precipitação). Os sólidos foram filtrados, secados em estufa a $50-60^{\circ}C$, e purificados como segue:

Purificação - os produtos brutos foram refluxados com cerca de 150ml de etanol por grama por 15-20 minutos, e a solução resultante, filtrada (Ver nota, pág.124). Com resfriamento, precipitaram-se picratos de $(\eta^6\text{-areno})(\eta^5\text{-ciclopentadienil})$ ferro (II) puros, que foram isolados por filtração e secos em dessecador a vácuo, ao abrigo da luz e estocados em atmosfera de N_2 , em frascos âmbar.

5.3.2 - Picrato de $(\eta^6\text{-metoxibenzeno})(\eta^5\text{-ciclopentadienil})$ ferro (II) - Técnica de isolamento especial

A mistura reacional foi obtida da maneira descrita na técnica geral. Após a etapa de hidrólise, a mistura foi saturada com cloreto de sódio sólido, sob agitação, e os excessos de metoxibenzeno e ferroceno, removidos por extração com várias porções de tolueno, até que os extra

tos orgânicos saíram ligeiramente amarelados. A camada aquosa foi filtrada e o picrato isolado como descrito na técnica geral. Este procedimento de isolamento alternativo foi necessário, devido a formação de uma emulsão, difícil de ser separada em funil, ou filtrada diretamente.

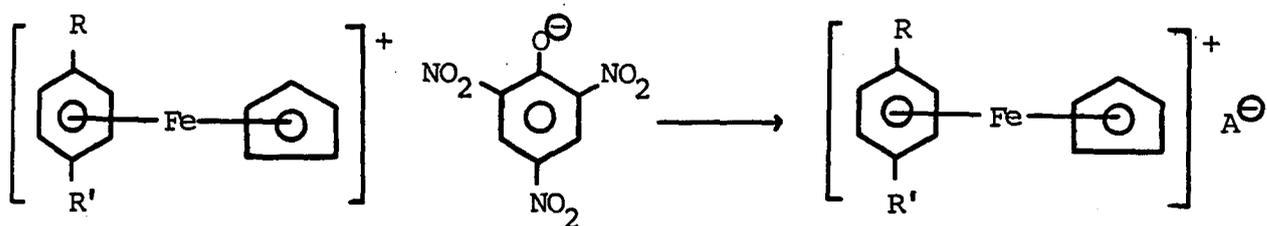
5.3.3 - Picrato de (η^6 -acetaminobenzeno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II) - Procedimento especial

A reação foi feita de maneira análoga ao procedimento geral, mas não foi adicionado pó de alumínio, para evitar a redução do grupamento carbonílico. Após a hidrólise, o cátion ferricínio, formado como subproduto, foi reduzido por adição de solução saturada de bissulfito de sódio, ou sulfito de sódio, até que a mistura azulada tornou-se verde. A seguir, tratou-se a mistura reacional como descrito no procedimento geral.

NOTA: Dos resíduos de recristalização de todos os picratos de arenocínio preparados por substituição de ligantes, foram isolados sólidos organometálicos, contendo ferro, completamente insolúveis em água e solventes orgânicos. Todas as tentativas de substituição do contra-íon, para torná-los mais solúveis, resultaram em decomposição e formação de sais inorgânicos de ferro. Pelas propriedades e dados preliminares de análise elementar e espectros de infravermelho, estes sólidos devem ser formas impuras de bispicratos de bis(η^6 -areno) ferro (II).

A TABELA XX sumariza os experimentos feitos, a natureza e proporções dos reagentes, condições de reação, soluções e solventes usados para hidrólise, lavagem da camada aquosa e precipitação, os produtos e os rendimentos.

5.4 - Preparação de sais de arenocínio por metátese (substituição de contra-íon) em picratos de (η^6 -areno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)



Substâncias obtidas:

Substituente	Composto Nº
R = Cl, R' = H, A ⁻ = BF ₄ ⁻	ref.(104)
R = Cl, R' = H, A ⁻ = ClO ₄ ⁻	11
R = Cl, R' = CH ₃ , A ⁻ = ClO ₄ ⁻	14
R = Cl, R' = OCH ₃ , A ⁻ = ClO ₄ ⁻	17

5.4.1 - Método utilizando resina de troca iônica -
Preparação de fluorborato de (η^6 -clorobenzeno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)

Uma solução de 8mM de picrato de (η^6 -clorobenzeno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II) em 150ml de acetonitrila e 150ml de acetona foi eluída lentamente, 4 vezes

TABELA XX - Síntese de picratos, de substituição de ligantes.

Proporções dos reagentes (eq.)						Condições	Tempo	Solventes e reagentes para isolamento			Produto composto nº	Rendimento (%)
Ferroceno	Areno	Solvente	AlCl ₃	Al	H ₂ O			Liq. hidrólise	Liq. lavagem	Precipitante(ml)		
1	φF	φF	2	1	-	refluxo	4	H ₂ O	hexano	ácido pícrico	12	< 1
1	φF	φF	3	1	1	refluxo	6	H ₂ O	hexano	ácido pícrico	12	7
1	φF	φF	4	1	1	refluxo	6	H ₂ O	tolueno	ácido pícrico	12	30
1	φF	φF	3	1	-	refluxo	6	H ₂ O	éter de petróleo 30-60°C	picrato de sódio	12	31
1	φCl	φCl	2	1	-	refluxo	6	H ₂ O	hexano	ácido pícrico	10	12
1	φCl	φCl	3	1	-	refluxo	6	H ₂ O	éter de petróleo 30-60°C	ácido pícrico	10	26
1	φCl	φCl	3	1	-	refluxo	6	H ₂ O	benzeno	picrato de sódio	10	27
1	φCl	φCl	3	1	1	refluxo	6	H ₂ O	éter de petróleo 30-60°C	ácido pícrico	10	23
1	φCl	φCl	4	1	1	refluxo	6	H ₂ O	benzeno	ácido pícrico	10	27
1	φCl	φCl	3	1	-	refluxo	6	H ₂ O	éter de petróleo 30-60°C	picrato de sódio	10	27-31
1	φCl	φCl	4	1	-	refluxo	6	H ₂ O	tolueno	ácido pícrico	10	26
1	p-MeφCl	p-MeφCl	3	1	-	refluxo	4	MeOH/H ₂ O(1:9)	hexano	ácido pícrico	sal de bis-areno ferro	
1	p-MeφCl	p-MeφCl	3	1	-	100°C	6	MeOH/H ₂ O(1:9)	tolueno	ácido pícrico	13	23
1	p-MeφCl	p-MeφCl	3	1	-	120-130°C	6	MeOH/H ₂ O(1:9)	tolueno	ácido pícrico	13	47
1	p-MeφCl	p-MeφCl	3	1	-	120-130°C	6	MeOH/H ₂ O(1:9)	tolueno	picrato de sódio	13	46
1	p-MeOφ	MeOφ	3	1	-	90-100°C	6	MeOH/H ₂ O(1:9)	tolueno	ácido pícrico	15	10
1	MeOφ	MeOφ	3	1	-	120-130°C	6	MeOH/H ₂ O(1:9)	tolueno	ácido pícrico	15	61
1	MeOφ	MeOφ	3	1	-	refluxo	4	MeOH/H ₂ O(1:9)	tolueno	ácido pícrico	sal de bis-areno ferro	
1	NH ₂ φ(1)	decalina	4	1	-	190-200°C	5	MeOH/H ₂ O(1:9)			sal de bis-areno ferro	
1	p-MeO-φ-Cl	p-MeφCl	3	1	-	120-130°C	6	H ₂ O	tolueno	ácido pícrico	13	68
1	p-MeO-φ-Cl	p-MeO-φ-Cl	3	1	-	130°C	4	MeOH/H ₂ O(1:9)	hexano	ácido pícrico	13	9
1	p-MeO-φ-Cl	p-MeO-φ-Cl	3	1	-	100-120°C	6	MeOH/H ₂ O(1:9)	hexano	ácido pícrico	13	27
1	CH ₃ (CO)NH-φ(1)	ciclohexano	3	-	-	refluxo	6	H ₂ O	hexano	ácido pícrico	18	18
1	CH ₃ (CO)NH-φ(1)	ciclohexano	4	-	-	refluxo	6	H ₂ O	hexano	ácido pícrico	18	37
1	CH ₃ (CO)NH-φ(1)	decalina	4	-	-	120-130°C	6	H ₂ O	hexano	ácido pícrico	18	46
1	CH ₃ (CO)NH-φ(1)	querosene	4	-	-	refluxo	6	H ₂ O	hexano	ácido pícrico	18	49
1	(CH ₃) ₂ Nφ(1)	querosene	4	1	-	120°C	6	MeOH/H ₂ O(1:9)	tolueno	ácido pícrico	22	8-13
1	NO ₂ φ	NO ₂ φ	3	1	-							

somente sal de ferricínio

sucessivas, por uma coluna pequena carregada com 5g de resina de troca-iônica fortemente básica, na forma de tetrafluorborato. A coluna foi lavada com acetona e os extratos orgânicos reunidos, evaporados a vácuo até 1/3 do volume original e o tetrafluorborato, precipitado por adição de éter seco e recristalizado de etanol. Rendimento: 63%. PF = 211°C (lit. 214°C) ⁽¹⁰⁴⁾.

Ácido pícrico pôde ser removido da coluna por eluição com etanol acidulado com ácido clorídrico concentrado, para regenerar a resina, que teve sua atividade catalítica muito diminuída.

5.4.2 - Método em meio aquoso - percloratos de (η^6 -haloareno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)

2mM de picrato de cátion (η^6 -haloareno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II) foi agitado com 10ml de água e grande excesso (3ml) de solução de ácido perclórico 70%, por 3 horas. Ácido pícrico precipitou-se da mistura reacional. A solução, saturada com perclorato alcalino, foi extraída com éter etílico para remover o ácido pícrico, e a seguir, com diclorometano. Os extratos, em solventes clorado, rapidamente secados sobre sulfato de sódio, foram filtrados e a solução, evaporada a vácuo até um pequeno volume. A adição de éter etílico anidro precipitou o perclorato, purificado por diluição em acetona seca e reprecipitação com éter etílico, e secado dessecador a vácuo, ao abrigo da luz.

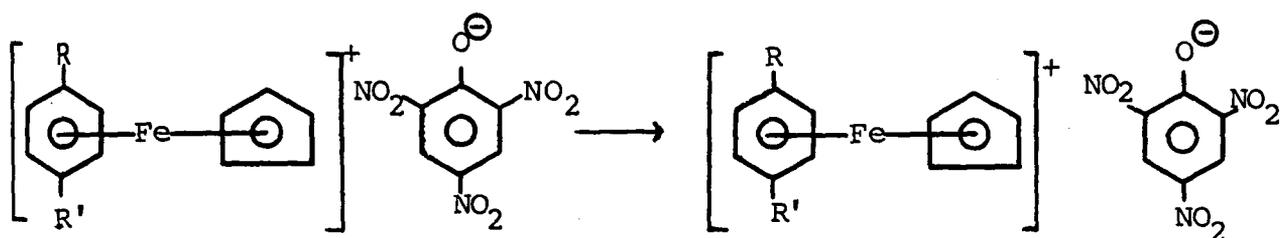
A TABELA XXI exemplifica os produtos de partida e obtido, o perclorato alcalino utilizado e os rendimentos.

TABELA XXI - Preparações de percloratos de (η^6 -areno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II).

Picrato de partida	Perclorato obtido	Sal alcalino	Rendimento
Composto nº 10	Composto nº 11	NH_4ClO_4	24
Composto nº 10	Composto nº 11	NaClO_4	86
Composto nº 13	Composto nº 14	NH_4ClO_4	19
Composto nº 13	Composto nº 14	NaClO_4	90
Composto nº 16	Composto nº 17	NaClO_4	69

NOTA: A técnica, quando aplicada à preparação de tetrafluorboratos, usando ácido tetrafluorbórico 48% e tetrafluorborato de potássio, deu resultados insatisfatórios (rendimentos muito pequenos) devido à grande solubilidade dos tetrafluorboratos de arenocínio, em água.

5.5 - Síntese de sais de arenocínio por substituição nucleofílica de halogênio em picratos de (η^6 -haloareno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)



Produtos obtidos:

Substituintes	Composto Nº
R = NH ₂ , R' = H	19
R = NH-NH ₂ , R' = H	20
R = NH-CH ₃ , R' = H	21
R = N $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, R' = H	22
R = N  , R' = H	23
R = N  , R' = H	24
R = OCH ₃ , R' = H	15
R = N ₃ , R' = H	25
R = N ₃ , R' = CH ₃	26
R = Oφ, R' = H	27

Procedimento geral:

Uma solução de picrato de arenocínio ha-
logenado, em solvente orgânico, foi tratada com o nucleófilo
adequado, nas condições especificadas na TABELA XXII.

Após a reação, o produto foi isolado por
uma das técnicas descritas a seguir:

Método A - A solução foi evaporada a vácuo, e o resíduo sólido
resultante recristalizado diretamente, de um
solvente adequado.

Método B - A solução foi evaporada a vácuo, até cerca de 1/10
de seu volume original. O precipitado formado em
alguns casos (haleto de sódio e/ou picrato do nu-
cleófilo) foi removido por filtração. Ao filtrado,
adicionou-se, gota a gota, éter etílico anidro até
total precipitação. O organometálico substituído
resultante foi repurificado, por recristalização,
ou diluição em um volume mínimo de acetona anidra
e reprecipitação com éter etílico anidro.

A natureza dos reagentes e solventes,
condições de reação, produtos obtidos, técnicas de
isolamento e purificação e rendimentos, encontram-
se sumarizados na TABELA XXII.

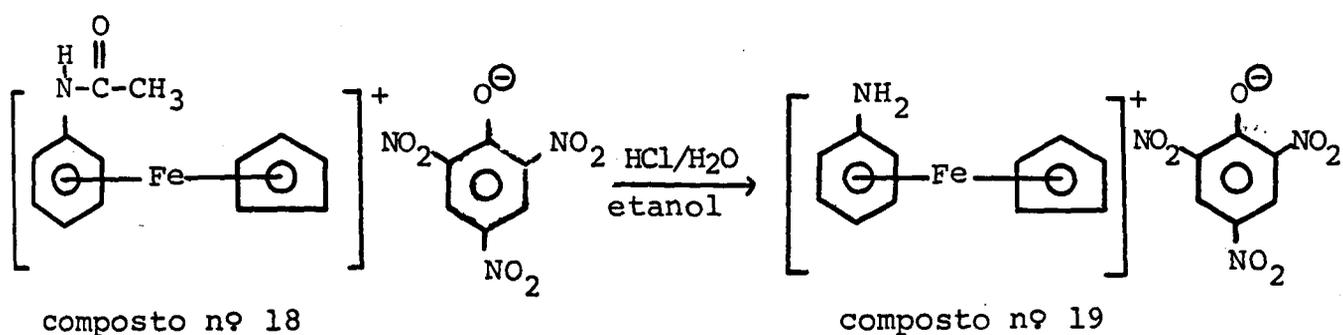
TABELA XXII - Síntese de sais de arenocínio, por reações de substituição nucleofílica.

Organometálico (1mM)		Reagentes nucleofílico quant.	Solvente para a reação (quant. ml)	Condições de temperatura e tempo de reação	Técnica de isolamento	Purificado por	Solvente para recristalização	Picrato de arenocínio:	
X	R'							Obtida:	Rendimento (%)
Cl	H	NH ₃ aq(10ml)	etanol(50ml)	60°C, 1 h	A	recristalização	etanol - éter	R=NH ₂	72
Cl	H	NH ₃ aq(10ml)	etanol(50ml)	65-70°C, 6 h	A	recristalização	etanol - éter	R=NH ₂	29
F	H	NH ₃ aq(10ml)	metanol(50ml)	60°C, 3 h	B	reprecipitação		R=NH ₂	87
F	H	NaNH ₂ (1mM)	THF (50ml)	ambiente, 3 h	A	reprecipitação		R=NH ₂	46
F	H	NH ₃ aq(10ml)	etanol(50ml)	ambiente, 6 h	B	reprecipitação		R=F(prod.partida)	
Cl	H	NH ₂ -NH ₂ .H ₂ O(1mM)	etanol(50ml)	ambiente, 3 h	A	recristalização	etanol	R=NH-NH ₂	44
Cl	H	NH ₂ -NH ₂ .H ₂ O(1mM)	etanol(50ml)	ambiente, 3 h	A	reprecipitação		R=NH-NH ₂	94
Cl	H	NH ₂ -NH ₂ .H ₂ O(1,5mM)	etanol(50ml)	ambiente, 3 h	A	recristalização	etanol	R=NH-NH ₂	45
Cl	H	CH ₃ -NH ₂ (5mM)	acetona(25ml)	refluxo, 3 h	B	reprecipitação		R=NH-CH ₃	94
Cl	H	(CH ₃) ₂ NH(5mM)	acetona(25ml)	refluxo, 3 h	B	reprecipitação		R=N(CH ₃) ₂	21
Cl	H	piperidina(2mM)	metanol(50ml)	refluxo, 2 h	B	recristalização	etanol	R=OCH ₃	
Cl	H	piperidina(2mM)	acetona(25ml)	refluxo, 3 h	B	recristalização	etanol	R=N(piperidino)	68
Cl	H	piperidina(2mM)	acetona(25ml)	ambiente, 3 h	B	recristalização	etanol	R=N(piperidino)	43
Cl	H	piperidina(2mM)	acetona(25ml)	ambiente, 12 h	B	recristalização	etanol	R=N(piperidino)	85
Cl	H	morfolina(2mM)	acetona(25ml)	ambiente, 3 h	B	reprecipitação		R=Cl(prod.partida)	
Cl	H	morfolina(2mM)	acetona(25ml)	ambiente, 12 h	B	reprecipitação		R=N(morfolino)	35
F	H	morfolina(2mM)	acetona(25ml)	refluxo, 3 h	B	recristalização	etanol	R=N(morfolino)	62
Cl	H	CH ₃ O ⁻ Na ⁺ (1mM)	metanol(50ml)	ambiente, 12 h	B	reprecipitação		R=OCH ₃	93
Cl	H	CH ₃ O ⁻ Na ⁺ (1mM)	metanol(50ml)	30-40°C, 3 h	B	recristalização	metanol	R=OCH ₃	76
F	H	CH ₃ O ⁻ Na ⁺ (1mM)	metanol(50ml)	refluxo, 2 h	B	recristalização	metanol	R=OCH ₃	93
F	H	NaN ₃ (1mM)	metanol(50ml)	ambiente, 3 h	B	reprecipitação		R=F(prod.partida)	
Cl	H	NaN ₃ (1mM)	acetona(25ml)	refluxo, 3 h	B	reprecipitação		R=N ₃	67
F	H	NaN ₃ (1mM)	acetona(25ml)	refluxo, 3 h	B	reprecipitação		R=N ₃	62
Cl	CH ₃	NaN ₃ (1mM)	acetona(25ml)	refluxo, 3 h	B	reprecipitação		R=N ₃	79
Cl	H	φ-O ⁻ Na ⁺ (1mM)	metanol(50ml)	ambiente, 3 h	B	reprecipitação		R=O-θ	28
Cl	H	φ-O ⁻ Na ⁺ (1mM)	metanol(50ml)	ambiente, 24 h	B	reprecipitação		R=O-θ	

5.6 - Síntese de sais de arenocínio por modificação estrutural do grupo substituinte do anel arílico

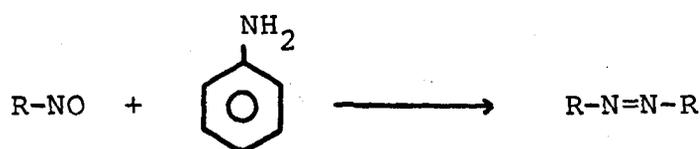
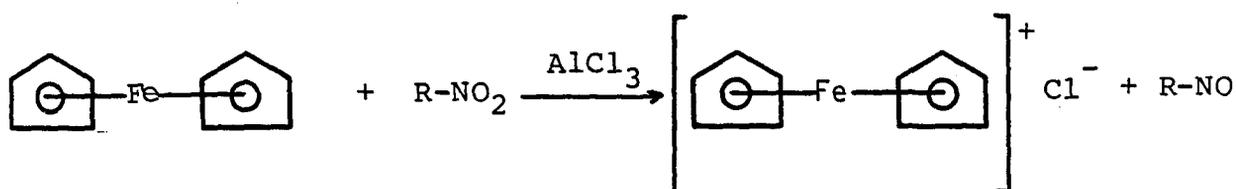
5.6.1 - Hidrólise ácida em sal de (η^6 -acetaminobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)

Preparação de picrato de (η^6 -aminobenzeno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II):



Picrato de (η^6 -acetamino)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II) (0,5mM) foi diluído em 50ml de etanol. Adicionou-se 5ml de água e 1ml de ácido clorídrico concentrado. A mistura foi aquecida a 60°C por 1 hora, evaporada a vácuo e, do resíduo sólido, o composto formado foi isolado por recristalização, de etanol-éter. Rendimento: 64%.

5.7 - Investigações sobre uma nova reação - Oxidação de ferrocenos por nitrocompostos, em presença de tricloreto de alumínio - Síntese de cloreto de ferricínio



Substâncias isoladas	Composto nº
cloreto de ferricínio	9
R = φ, azobenzeno	28

Substâncias detectadas:

R = CH₃, φ, nitrosometano e nitrosobenzeno
 R = CH₃, azometano

5.7.1 - Verificações preliminares da ocorrência da reação

Pela primeira vez observada durante tentativa de efetuar substituição de ligante ciclopentadienil, em ferroceno, por nitrobenzeno (ver Capítulo V, ítem 5.3, sub-ítem 5.3.1, Tabela XX, págs. 122-126).

A reação foi facilmente comprovada, através de experimentos simples.

Diluiu-se, em um tubo de ensaio, 1mM de ferroceno, ou de acetilferroceno, em nitrometano ou nitrobenzeno. Adicionou-se cloreto de alumínio anidro, ou algumas gotas de ácido acético glacial. Instantaneamente, formou-se uma coloração azul, característica de sais de ferricínio.

Quando foram utilizados dois ou mais equivalentes de tricloreto de alumínio, a conversão em sal de ferricínio foi quantitativa, como pôde ser verificado por cromatografia de camada delgada, em placa de sílica, usando-se benzeno como eluente.

5.7.2 - Detecção e isolamento dos produtos de reação

5.7.2.1 - Detecção da formação de nitrosometano

Dissolveu-se 20mM de tricloreto de alumínio anidro, em 20ml de nitrometano anidro, com aquecimento. Adicionou-se, gota a gota, sob agitação, uma solução de 10mM de ferroceno em 20ml de nitrometano anidro. Após o término da adição, todo o material inorgânico presente foi precipitado por adição de hexano seco e coletado por filtração. A solução orgânica, límpida e ligeiramente amarelada, foi concentrada por evaporação a vácuo. Uma alíquota do óleo resultante, diluída em éter etílico, e exposta ao ar, tornou-se azulada, depois marrom, propriedades características de nitrosoderivados alifáticos⁽¹¹⁵⁾. Uma outra alíquota foi diluída em ácido acético glacial e gotejou-se uma solução de aminobenzeno a 5% em ácido acético glacial⁽¹¹⁵⁾. Imediatamente, for-

mou-se uma coloração vermelha, devida a azometano (reação característica de nitrosoderivados)^(17,40).

5.7.2.2 - Detecção da formação de nitrosobenzeno
- Isolamento de azobenzeno

Preparou-se uma solução de 20mM de tricloreto de alumínio (puro ressublimado, ou desidratado pelo método de PRAY⁽²⁶⁸⁾), no volume mínimo necessário de nitrobenzeno seco, com ligeiro aquecimento, de maneira similar ao anteriormente descrito para nitrometano. Adicionou-se 10mM de ferroceno sólido e agitou-se a mistura por quinze minutos. O material inorgânico, azul, foi removido por precipitação com hexano, seguida de filtração, como anteriormente descrito. Os extratos orgânicos foram evaporados a vácuo e o resíduo oleoso amarelo, diluído em ácido acético glacial e tratado com aminobenzeno. Imediatamente, observou-se a formação de uma coloração avermelhada. O líquido vermelho foi evaporado a vácuo, para remover o ácido acético glacial, vertido no topo de uma coluna cromatográfica carregada com sílica 60 (Merck), eluindo-se, a seguir, com benzeno/hexano 2/8. Recolheu-se somente a fração alaranjada, de azobenzeno, que foi evaporada a vácuo, e o resíduo, diluído em benzeno/hexano 2/8 e repurificado através de outra cromatografia.

5.7.2.3 - Isolamento de cloreto de ferricínio

Os produtos inorgânicos da reação de oxidação são mais sensíveis ao ar, do que os nitrosoderivados. Por esta razão, todas as operações descritas a seguir foram feitas em atmosfera de nitrogênio seco, com o mínimo possível de contacto com o ar. O ar foi previamente removido dos solventes, borbulhando-se nitrogênio seco através deles.

A mistura reacional, contendo o sal de ferricínio, foi obtida de maneira similar aos procedimentos anteriores, a partir de 20mM de tricloreto de alumínio (desidratado pelo método de PRAY⁽²⁶⁸⁾), 10mM de ferroceno, em um volume mínimo necessário de nitrometano seco. Os sais inorgânicos foram precipitados por adição de hexano seco, e filtrados, em placa sinterizada, por pressão positiva de nitrogênio. O material recolhido sobre o sinter, foi extraído com várias porções de acetonitrila anidra quente, até que os extratos saíram azuis claros ou incolores.

Restou, na placa, um sólido amarelado (provavelmente um hidroxihaleto de alumínio, ou uma mistura de hidroxihaletos de alumínio, impurificados com ferro). Este material é reativo, ligeiramente fumegante ao ar, decomposto por água, dando uma solução de cloreto de alumínio. Nossas tentativas preliminares de caracterizá-lo^(297,298), demonstram que ele possui alumínio ligado a grupos cloro e hidroxí.

O cloreto de ferricínio foi precipitado da solução azul, em acetonitrila, por adição de hexano anidro, filtrado em atmosfera inerte, lavado com várias porções de benzeno seco, para remover algum ferroceno formado por decomposi-

ção, lavado novamente com hexano, e secado, a vácuo, em dessecador cujo ar foi deslocado previamente com nitrogênio. Purificado por diluição em acetonitrila e reprecipitação com hexano. Rendimento: 85%, em relação a ferroceno.

CAPÍTULO VI

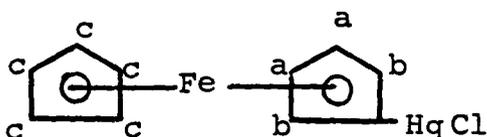
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E ESPECTRAIS DAS SUBSTÂNCIAS OBTIDAS

COMPOSTO Nº 1 - Monocloromercúrioferroceno

Propriedades:

Cristais amarelo-claros, em forma de agulhas (quando recristalizado de n-butanol). Pouco solúvel em etanol, solúvel em tetrahydrofurano, dimetilsulfóxido, clorofórmio, diclorometano. Ligeiramente sensível à luz. As soluções decompõem por aquecimento ou exposição à luz.

PF = 196-198°C (lit. 193-196°C⁽²¹³⁾, 196-198°C⁽²⁷¹⁾).

Estrutura:

Espectros: veja pág. 189, 190.

RMP - clorofórmio-d como solvente, TMS como referência interna.

Observa-se um multiplete, formado por um singlete e dois tripletes, quase justapostos:

4,10 δ , triplete, a
 4,30 δ , triplete, b
 4,20 δ , singlete, c

O espectro de ressonância de próton deste composto não foi encontrado em literatura, no entanto, é similar ao do monoacetoximercúrioferroceno⁽²¹⁴⁾.

I.V. - Emulsão em Nujol, plaquetas de cloreto de sódio,
4000-600cm⁻¹:

Em pastilhas de KBr, a amostra se torna opaca, produzindo espectro de má qualidade. Utilizando filme em Nujol, obtivemos espectro idêntico ao da literatura^(278,279):

1000cm⁻², deformação de ligação CH, no plano. Característica de ferrocenos contendo um anel ciclopentadienil sem substituinte⁽²⁷⁷⁾.

1100cm⁻², estiramento CC do anel. Característico de ferroceno monossustituído^(277,278,280).

1150 e 860cm⁻², modos vibracionais característicos, sensíveis à mudança de substituinte⁽²⁷⁸⁾.

800cm⁻², deformação CH, fora do plano.

Na região por nós estudada, (4000 - 600 cm⁻²) todas as vibrações descritas como características deste composto por MASLOWSKY Jr.,⁽²⁷⁸⁾ foram observadas.

COMPOSTO Nº 2 - 1,1'-Bis-cloromercúrioferroceno

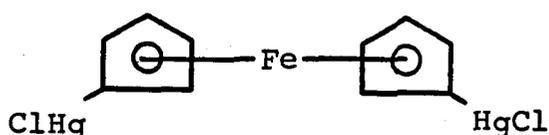
Propriedades:

Sólido amarelo, amorfo, muito sensível a luz, muito pouco solúvel em acetona, dimetilsulfóxido e di

metilformamida. Insolúvel em outros solventes. Extremamente hidrofóbico, repele a água (similarmente ao talco em pó). Devido a pequena solubilidade, é difícil de purificar e caracterizar⁽²²⁾.

P.F. - decompõe a 218°C, sem fundir (lit. > 300°C)

Estrutura:



Espectros: veja pág. 191.

I.V. - Emulsão em Nujol, plaquetas de cloreto de sódio,
4000-600cm⁻¹:

Não conseguimos localizar o espectro desta substância em literatura. O obtido por nós se assemelha muito ao do derivado monomercurado. Contudo, a diferença de intensidade das bandas a 1000 e 1100cm⁻¹, pode ser evidência da ausência de anel ciclopentadienil sem substituinte (280). As bandas características de ferroceno substituído com mercúrio estão presentes (1150 e 860cm⁻¹)(278).

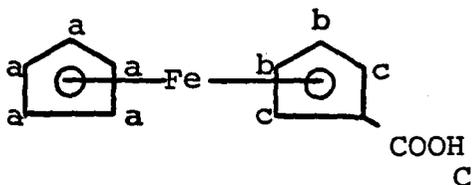
COMPOSTO Nº 3 - Ácido ferrocenônico (ácido ferrocenomonocarboxílico ou monocarboxiferroceno)

Propriedades:

Pó amorfo, amarelo claro, insolúvel em água, forma sais solúveis nesse solvente, por reação com hidróxidos de metais alcalinos e amônio. O ácido ferrocenônico sólido é sensível a luz e suas soluções em solventes orgânicos se decompõem lentamente a temperatura ambiente, e rapidamente a quente.

P.F. - 198-203°C, (lit. 199-203°C, (269), 208-230°C (182),
190-194°C, 195-205°C (207).

Estrutura:



Espectros: veja pág. 192, 193.

RMP - acetona-d₆ como solvente, TMS como referência interna.

4,10 δ, (5H), singlete, a

4,30 δ, (2H), triplete, b

4,60 δ, (2H), triplete, c

Padrão de espectro característico de ferrocenos monossustituídos com grupo aceptor de elétrons⁽²⁸²⁾, e similar ao reportado em literatura, para o mesmo composto em clorofórmio deuterado⁽²⁸¹⁾. O próton ácido não pode ser detectado.

I.V. - Emulsão em Nujol, plaquetas de cloreto de sódio, 4000-600cm⁻¹:

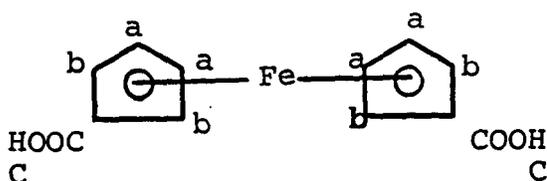
Idêntico ao espectro de literatura, já detalhadamente interpretado⁽²⁷⁷⁾. Padrão característico de ferroceno monossustituído⁽²⁸⁰⁾.

COMPOSTO Nº 4 - Ácido 1,1'-ferrocenodióico (ácido 1,1'-ferrocenodicarboxílico ou 1,1'-dicarboxiferroceno)

Propriedades:

Sólido de coloração ocre de solubilidade nula, ou muito pequena, na maioria dos solventes orgânicos, razoavelmente solúvel em piridina. Insolúvel em água. Solúvel em soluções aquosas de hidróxidos alcalinos e de amônio, com formação de sais. Possivelmente, também forma sais com bases orgânicas. As soluções alcalinas são estáveis a luz. A substância no estado sólido, é estável a luz, em contraste com o ácido monossustituído (Composto nº 3).

P.F. - Sublima, com início de decomposição, a 242°C (lit. sublimável acima de 230°C⁽²⁹⁹⁾), decomposição ao redor de 240-250°C⁽²⁰⁷⁾.

Estrutura:

Espectros: veja pág. 194, 195.

R.M.P. - Piridina- d_5 como solvente, TMS como referência interna.

4,20 δ , (4H), triplete, a

4,80 δ , (4H), triplete, b

13,10 δ , (2H), singlete muito largo, c

8,40, 7,30, 6,90 δ , picos residuais de prótons de piridina⁽²⁷⁶⁾.

O espectro desta substância não foi reportado em literatura, talvez devido a pequena solubilidade nos solventes usuais. O padrão observável em nosso espectro (2 tripletes, perfeitamente reconhecíveis principalmente quando registrados em largura de campo de 250 Hz) é característico de ferroceno 1,1'-dissubstituído⁽²⁸²⁾.

I.V. - Pastilha de brometo de potássio, 4000-200 cm^{-1} :

3120-2870 cm^{-1} , estiramento de ligação OH

2640-2660 cm^{-1} , estiramento de ligação CH

1660-1700 cm^{-1} , estiramento assimétrico de ligação CO
de carboxilato

1300cm^{-1} , estiramento simétrico de ligação CO de ânion carboxilato

480cm^{-1} , estiramento de ligação ferro-anéis

490cm^{-1} , "vibração de anéis ciclopentadienila".

A ausência de bandas médias ou intensas a 1000 e 1100cm^{-1} é, geralmente, indicativa de substituição 1,1'. Neste composto, no entanto, observa-se uma banda intensa a $1025-1030\text{cm}^{-1}$ (280).

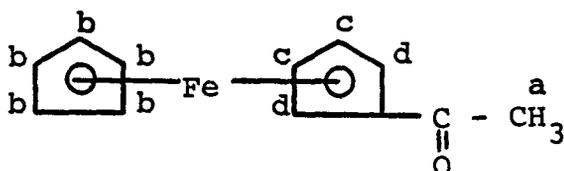
COMPOSTO Nº 5 - Monoacetilferroceno.

Propriedades:

Sólido cristalino, alaranjado, solúvel em solventes orgânicos (etanol, hexano, diclorometano, benzeno) insolúvel em água, estável ao ar. Soluções orgânicas ligeiramente sensíveis à luz.

P.F. - $81-84^{\circ}\text{C}$ (lit. $85-86^{\circ}\text{C}$) (275,22).

Estrutura:



Espectros: veja pág. 196, 197.

R.M.P. - Clorofórmio-d, como solvente, TMS como referência interna:

2,40 δ , (3H), singlete, a

4,20 δ , (5H), singlete, b

4,50 δ , (2H), triplete, c

4,80 δ , (2H), triplete, d

Deslocamentos químicos em acordo com o reportado em literatura (282,196).

I.V. - Emulsão em Nujol, plaquetas de cloreto de sódio, 4000-600 cm^{-1} :

3100 cm^{-1} , estiramento CH fraco

1670 cm^{-1} , estiramento CO carbonílico

1275 cm^{-1} , estiramento CC, da ligação carbono do anel-carbono do grupo acetil

1110 cm^{-1} , banda característica de ferroceno monossustituído (280)

960 cm^{-1} , "vibração de metila"

820 cm^{-1} , deformação CH fora do plano, característica de derivados ferrocênicos

1000 cm^{-1} , característica de ferroceno contendo anel sem substituinte (280).

Espectro e atribuição conforme esperado para este composto, em acordo com a literatura (275).

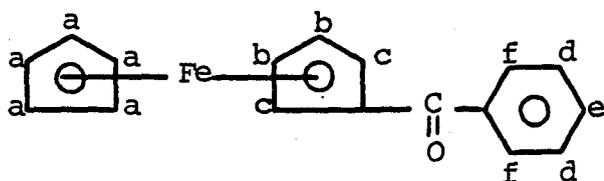
COMPOSTO Nº 6 - Monobenzoilferroceno.

Propriedades:

Agulhas vermelha-escuras (recristalizado de etanol). Solúvel em solventes orgânicos (benzeno, etanol, éter etílico, clorofórmio, diclorometano). Insolúvel em água. Estável à luz, quando cristalino, mas em solução, de compõe-se rapidamente.

P.F. - 107-108°C (lit. 108,1-108,3°C)⁽¹⁸⁵⁾:

Estrutura:



Espectros: veja pág. 198, 199.

R.M.P. - Clorofórmio-d como solvente, TMS como referência in terna.

- 4,10 δ , (5H), singlete, a
- 4,45 δ , (2H), triplete, b
- 4,82 δ , (2H), triplete, c
- 7,30 δ , (3H), multiplete, d, e
- 7,70 δ , (2H), multiplete, f.

Os deslocamentos químicos dos prótons do anel ciclopentadienil são idênticos aos reportados em literatura (196,282).

I.V. - Emulsão em Nujol, plaquetas de cloreto de sódio, 4000-600 cm^{-1} .

Espectro idêntico ao de catálogo (283).

Podem ser observadas as bandas características de acil ferroceno e da presença de anel aromático derivado de benzeno:

1620 cm^{-1} , estiramento de ligação CO, característico de acil ferrocenos

1100-1020 cm^{-1} , bandas características, observáveis neste composto (280) e em outros ferrocenos monossubstituídos.

720 cm^{-1} , deformação CH fora do plano, de anel fenílico monossubstituído (276).

COMPOSTO Nº 7 - Mono(2,4-diclorobenzoil)ferroceno.

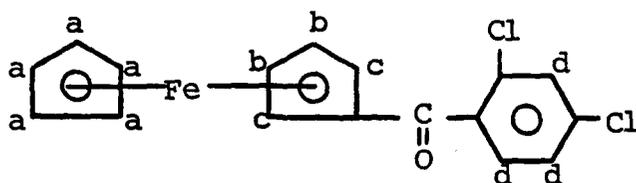
Propriedades:

Cristais vermelho-escuros, estáveis ao ar, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos (etanol, metanol, hexano, benzeno, clorofórmio, diclorometano). As soluções são instáveis, se decompõem em algumas horas, depositando material sólido, paramagnético.

P.F. - 94-95°C.

Análise elementar:

Calculada:	Obtida:
C = 56,82%	C = 56,41%
H = 3,34%	H = 3,27%

Estrutura:

Espectros: veja pág. 200, 201.

R.M.P. - Clorofórmio-d como solvente, TMS como referência interna.

- 4,20 δ , (5H), singlete, a
- 4,50 δ , (2H), triplete, b
- 4,60 δ , (2H), triplete, c
- 7,20 δ , (3H), multiplete, d

I.V. - Pastilha de brometo de potássio, 4000-200 cm^{-1} :

- 1635 cm^{-1} , estiramento CO de carbonila
- 1605 cm^{-1} , estiramento de ligação CC do anel aromático fenílico
- 1110 e 1020 cm^{-1} , características de ferrocenos monosubstituídos⁽²⁸⁰⁾

810 a 860cm^{-1} , banda larga, possivelmente englobando vibrações de deformação de ligação CH fora do plano dos anéis de ciclopentadienila⁽²⁷⁷⁾, e vibrações de mesma atribuição, devidas a presença do anel aromático trissubstituído em posições 1,2,4⁽²⁷⁶⁾

720cm^{-1} , possivelmente, estiramento de ligação C-Cl
 500 a 485cm^{-1} , de acordo com LIPPINCOTT & NELSON^(276, 278), atribuíveis respectivamente a "vibração de anéis ciclopentadienila" e estiramento anti-simétrico da ligação ferro-anéis, ambas características de estrutura "sandwich".

COMPOSTO Nº 8 - Mono(4-benziloxibenzoil)ferroceno

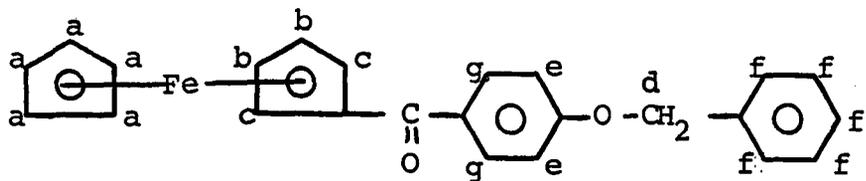
Propriedades:

Cristais vermelho-escuros. Estável ao ar, insolúvel em água, solúvel em solventes orgânicos. Soluções instáveis, similarmente a outros acil ferrocenos.

P.F. - 118-123°C.

Análise elementar:

Calculada:	Obtida:
C = 72,72%	C = 73,16%
H = 5,05%	H = 5,32%

Estrutura:

Espectros: veja pág. 202, 203.

R.M.P. - Clorofórmio-d como solvente, TMS como referência interna.

- 4,10 δ , (5H), singleto, a
- 4,40 δ , (2H), tripleto, b
- 4,80 δ , (2H), tripleto, c
- 5,00 δ , (2H), singleto, d
- 6,90 δ , (2H), dublete, e
- 7,20 δ , (5H), singleto, f
- 7,80 δ , (2H), dublete, g

Podem ser observados os padrões espectrais característicos de: ferroceno monossustituído com grupo aceptor de elétrons (1 singleto, 2 tripletes)⁽²⁸¹⁾ e derivados de 4-benziloxibenzoila⁽²⁸⁴⁾.

I.V. - Pastilha de brometo de potássio, 4000-200 cm^{-1} :

1640 cm^{-1} , estiramento CO

1590 cm^{-1} , estiramento C-C dos anéis aromáticos benzenóides

1110 e 1000cm^{-1} , bandas características de ferrocenos monossubstituídos⁽²⁸⁰⁾

825cm^{-1} , deformação CH, fora do plano em sistemas ferrocênicos⁽²⁷⁵⁾

780, 755, 740cm^{-1} , deformação CH, fora do plano de anéis benzênicos⁽²⁷⁶⁾

495cm^{-1} , "vibração de anéis" em ferrocenos^(275,278)

480cm^{-1} , estiramento anti-simétrico ferro-anéis^(275,278).

Um espectro similar, na região entre $4000-600\text{cm}^{-1}$, foi obtido, em filme de Nujol, entre plaquetas de cloreto de sódio.

COMPOSTO Nº 9 - Cloreto de ferricínio (cloreto de bis(η^5 -ciclo pentadienil)ferro (III).

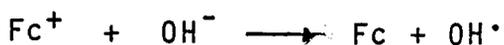
Propriedades:

Sólido cristalino, azul muito escuro, sensível ao ar e à luz, no estado sólido. Solúvel em acetonitrila, nitrobenzeno. Insolúvel em hexano, benzeno. Decompõe rapidamente em contato com etanol, éter etílico. Solúvel em água, reage com solução de nitrato de prata acidulada com ácido nítrico, precipitando cloreto de prata (reação característica de íon cloreto). As soluções aquosas de cloreto de ferricínio apresentam propriedades interessantes, análogas de outros sais desse cátion.

São dicrônicas, fluorescentes, azuis por reflexão, avermelhadas por transparência^(169,303), razoavelmente estáveis em meio ácido, instáveis em meio neutro, quando alcalinizadas, se decompõem, precipitando ferroceno^(152,303).

Uma solução ácida de cloreto de ferricínio, recentemente preparada, exposta a luz e ao ar, lentamente precipita ferroceno.

Para explicar a formação de ferroceno em soluções aquosas de sais de ferricínio, e sua maior estabilidade em meio ácido, ALY et al. (304) sugeriram que íons hidróxido transferem elétrons ao cátion organometálico.



LELIEVRE et al. (303), por sua vez, estudaram um equilíbrio entre o ferricínio e o ferroceno formado na solução, sugerindo a existência de uma espécie catiônica de transferência de carga, entre os dois metalocenos, que seria responsável pela coloração azul:



O cátion de ferricínio é radicalar e paramagnético. No entanto, ressonância paramagnética nuclear e ressonância nuclear protônica não são métodos adequados para caracterização dos sais desse cátion, pois os deslocamentos químicos são dependentes da temperatura da amostra (177,220). De fato, não conseguimos obter o espectro de ressonância de próton do cloreto de ferricínio, em água deuterada, em condições de rotina.

Análise elementar:

Calculada:	Obtida:
C = 54,23%	C = 54,67%
H = 4,55%	H = 5,03%

Espectros: veja pág. 204-206.

Absorção: U.V. - Solução $10^{-8}M$, em ácido clorídrico 1M, velocidade de registro no papel = 10nm/pol, 400-207 μ m.

$$\lambda_{\text{max.}} = 253\text{nm}$$

Característico de sal de ferricínio: lit. 250nm⁽³⁰⁵⁾, 252nm⁽¹⁵²⁾, 253nm⁽³⁰⁶⁾.

Absorção na região do visível: Solução $10^{-4}M$, em ácido clorídrico 1M, registro no papel: 25nm/pol, 720-358nm.

$$\lambda_{\text{max.}} = 620\text{nm}$$

Característico de soluções aquosas de sais de ferricínio: lit. 617nm⁽³⁰⁵⁾, 619nm⁽³⁰⁶⁾, 620nm^(152,303,307).

I.V. Pastilha de brometo de potássio, 4000-200 cm^{-1} .

A substância é muito sensível ao ar. Foi pastilhada após rápida trituração com brometo de potássio e o espectro gravado a seguir, para minimizar a decomposição.

Observamos a presença de todas as bandas características de sais de ferricínio, que atribuímos, por analogia com o artigo de PAVLIK & KLIKORKA⁽¹⁴⁴⁾, que estudaram o espectro de infravermelho de uma série derivados desse cátion:

3100 cm^{-1} , estiramento de ligação CH
 1530 e 1480 cm^{-1} , provavelmente, bandas de combinação, fracas

1420 cm^{-1} , estiramento anti-simétrico de ligação CC
 1080, 1010 cm^{-1} , deformação de ligação CH, no plano
 850 cm^{-1} , deformação, fora do plano, de ligação CH
 380 cm^{-1} , estiramento anti-simétrico de ligação ferro-
 anéis e "vibração de anéis".

COMPOSTO Nº 10 - Picrato de (η^6 -clorobenzeno)(η^5 -ciclopenta-
 dienil)ferro (II):

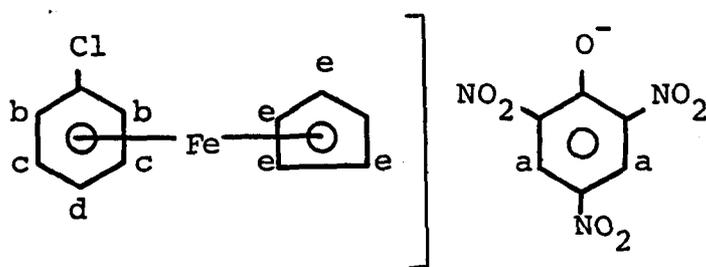
Propriedades:

Agulhas amarelas, douradas, sensíveis à luz, insolúveis em solventes apolares ou pouco polares (benzeno, hexano, clorofórmio), pouco solúveis em etanol, metanol, acetona, acetonitrila. Apreciavelmente solúveis em dimetilsulfóxido e dimetilformamida.

Deflagra quando rapidamente aquecido, deixando um resíduo de óxido férrico. P.F. > 320°C.

Análise elementar:

Calculada:	Obtida:
C = 44,20%	C = 44,37%
H = 2,60%	H = 2,51%
N = 9,10%	N = 9,33%

Estrutura:

Espectros: veja pág. 207, 208.

R.M.P - Dimetilsulfóxido- d_6 como solvente, TMS como referência interna.

- 8,60 δ , (2H), singlete, a
 6,70 δ , (2H), multiplete, b
 6,40 δ , (3H), multiplete, c,d
 5,20 δ , (5H), singlete, e

I.V. - Pastilha de KBr, $4000-200\text{cm}^{-1}$

$870, 3080\text{cm}^{-1}$, características de anéis ciclopentadienila (285) e arila.

$1010, 1112\text{cm}^{-1}$, características da presença de anel ciclopentadienila não substituído (280).

$1415 - 1430\text{cm}^{-1}$, deformação de anel ciclopentadienila, em cátion areno ciclopentadienil ferro (II).

$850, 860\text{cm}^{-1}$, deformação fora do plano de anéis fenila e ciclopentadienila.

920cm^{-1} , característica de compostos aromáticos

trissubstituídos com grupos nitro nas posições dois, quatro e seis⁽²⁸⁶⁾.

Observa-se as bandas características de íon picrato⁽²⁸⁶⁾ e também, as existentes no fluorborato do mesmo cátion organometálico, descritas em literatura⁽²⁸⁵⁾.

As bandas de "vibração de anéis" e estiramento ferro-anéis em cátions de arenocínio não foram reportadas em literatura. NESMEYANOV et al.⁽²⁸⁵⁾, somente atribuem as bandas da região $4000-600\text{cm}^{-1}$. Nossa atribuição tentativa foi feita por comparação com as bandas correspondentes, existentes em sistemas ferrocênicos⁽²⁷⁸⁾:

480cm^{-1} , "vibração de anéis"
 470cm^{-1} , estiramento ferro-anéis.

Um espectro de IV similar, com menor resolução, foi obtido em filme de Nujol, entre plaquetas de cloreto de sódio, $4000-600\text{cm}^{-1}$.

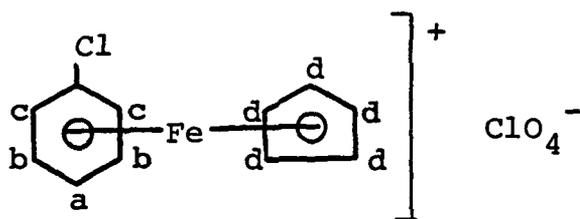
COMPOSTO Nº 11 - Perclorato de (η^6 -clorobenzeno)(η^5 -ciclopentadienil)ferro (II):

Propriedades:

Sólido amarelo claro, ligeiramente higroscópico, pouco sensível ao ar, extremamente sensível à luz, especialmente em solução. Mais instável que o picrato do mesmo cátion (Composto nº 10). Solúvel em água, em acetona, metanol, etanol e diclorometano. Pouco solúvel em clorofórmio. Insolúvel em hexano, benzeno, tetracloreto de carbono. Provavelmente explosivo. P.F. > 300°C.

Análise elementar:

Calculada:	Obtida:
C = 39,64%	C = 39,10%
H = 3,00%	H = 2,76%

Estrutura:

Espectros: veja pág. 209, 210.

R.M.P. - Acetona- d_6 como solvente, TMS como referência interna.

δ ,30 δ , (3H), multiplete, a,b

δ ,70 δ , (2H), multiplete, c

5,20 δ , (5H), singlete, d

Similar aos espectros dos correspondentes picrato (veja: Composto nº 10, pg. 154) e fluorfosfato (reportado em literatura⁽²⁹³⁾).

I.V. - Filme cristalino, depositado por evaporação sobre placa de cloreto de sódio - $4000-600\text{cm}^{-1}$

O uso de perclorato facilita a interpretação dos espectros de infravermelho, pois esse contra-íon,

simples, não contém anel aromático, o que reduz muito o número de bandas. Aparecem todos os picos característicos, análogos aos observados no espectro do fluorborato do mesmo cátion, por NESMEYANOV et al., (285).

3080cm⁻¹, estiramento de ligação CH

1010cm⁻¹, deformação C-H no plano, característico de anel ciclopentadienila não substituído.

1090cm⁻¹, outra banda de deformação CH no plano, de ciclopentadienil não substituído⁽²⁸⁰⁾, sobreposta à banda intensa de estiramento Cl-O, característica de ânion perclorato⁽²⁹⁷⁾.

1400-1450cm⁻¹, deformação axial C-C de anéis ciclopentadienil e arila em cátions de arenocínio.

860cm⁻¹, deformação CH fora do plano, de anel ciclopentadienil, possivelmente encobrindo outra banda de similar atribuição, devida a presença de anel benzênico.

Um espectro similar, com menor resolução, foi obtido da solução clorofórmica do mesmo composto, em cela para líquidos.

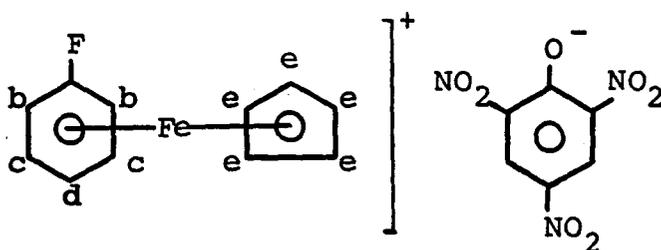
COMPOSTO Nº 12 - Picrato de (η^6 -fluorbenzeno)(η^5 -ciclopentadienil)ferro (II):

Propriedades:

Agulhas amarelas, sensíveis à luz, (principalmente em solução). Pouco solúveis em solventes apolares. De características semelhantes ao derivado clorado (Comp.nº 10). PF>320°C.

Análise elementar:

Calculada:	Obtida:
C = 45,85%	C = 45,94%
H = 2,70%	H = 2,68%
N = 9,44%	N = 9,69%

Estrutura:

Espectros: veja pág. 211, 212.

R.M.P. - Dimetilsulfóxido- d_6 como solvente, TMS como referência interna.

- 8,40 δ , (2H), singlete, a
- 6,70 δ , (2H), multiplete, b
- 6,30 δ , (3H), multiplete, c,d
- 5,20 δ , (5H), singlete, e

I.V. - Pastilha de KBr, $4000-200\text{cm}^{-1}$:

1230cm^{-1} , absorção característica da presença de anel de monofluorbenzeno⁽²⁷⁶⁾.

As demais bandas são características do sistema sal de arenocínio, e análogas às observadas no picra

to derivado de clorobenzeno. Atribuimos as bandas de estrutura "sandwich": 480 e 460cm^{-1} , respectivamente "vibração de anéis" e estiramento ferro-anéis.

Um espectro similar foi obtido, em filme de Nujol, usando-se plaquetas de cloreto de sódio, e apresenta as mesmas bandas características, na região $4000-600\text{cm}^{-1}$.

COMPOSTO Nº 13 - Picrato de (η^6 -1-cloro-4-metilbenzeno) (η^5 -clopentadienil)ferro (II):

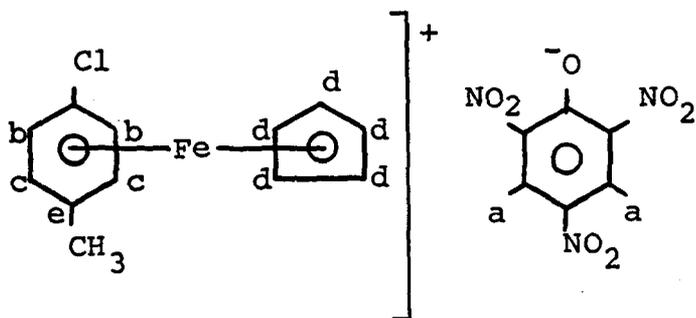
Propriedades:

Agulhas amarelas, com aspecto e solubilidade semelhantes a outros picratos de arenocínio halogenados, pouco sensível à luz, quando puro e sólido. Sensível em solução. Ponto de fusão $> 320^\circ\text{C}$.

Análise elementar:

Calculada:	Obtida:
C = 45,42%	C = 45,18%
H = 2,94%	H = 3,07%
N = 8,83%	N = 8,99%

Estrutura:



Espectros: veja pág. 213, 214.

R.M.P. - Dimetilsulfóxido- d_6 como solvente, TMS como referência interna.

8,40 δ , (2H), singlete, a

6,60 δ , (2H), dublete, b

6,20 δ , (2H), dublete, c

5,10 δ , (5H), singlete, d

2,30 δ , (3H), singlete, e

Padrão característico de anel aromático 1,4-dissubstituído.

I.V. - Pastilha de KBr, $4000-200\text{cm}^{-1}$

Todas as bandas características de picratos de arenocínio são observáveis, mas o espectro é muito similar ao picrato de (η^6 -clorobenzeno)(η^5 -ciclopentadienil)ferro (II).

Observa-se uma banda a 650cm^{-1} , inexistente no espectro de picrato de (η^6 -clorobenzeno)(η^5 -ciclopentadienil)ferro (II). De acordo com BENTLEY, SMITHSON & ROZEK(277), bandas nessa região podem ser atribuídas a deformação de ligação C-C-C, em compostos aromáticos 1,4-dissubstituídos. Atribuimos as bandas características da estrutura "sandwich": $480-490\text{cm}^{-1}$, "vibração de anéis" e estiramento de ligação ferro-anéis justapostas.

COMPOSTO Nº 14 - Perclorato de (η^6 -1-cloro-4-metilbenzeno)
 (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II):

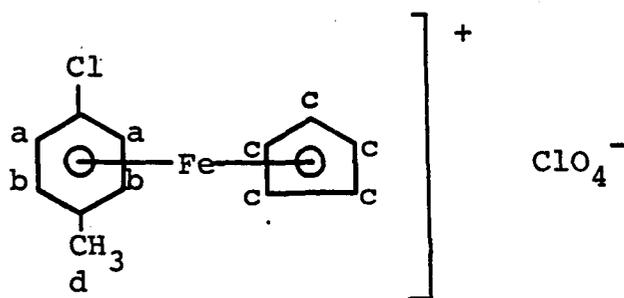
Propriedades:

Sólido microcristalino, amarelo claro e características de solubilidade similares ao composto nº 11. Este derivado de p-clorotolueno é fortemente explosivo, tendo ocorrido uma detonação, quando uma pequena quantidade do composto foi levemente atritada com uma espátula metálica. A combustão deixou um resíduo sólido contendo ferro (III), possivelmente na forma de óxido. P.F. > 300°C.

Análise elementar:

Calculada:	Obtida:
C = 41,50%	C = 41,18%
H = 3,46%	H = 3,42%

Estrutura:



Espectros: veja pág. 216, 217.

R.M.P. - Acetona-d₆ como solvente, TMS como referência interna.

6,70 δ , (2H), dublete, a
6,40 δ , (2H), dublete, b
5,20 δ , (5H), singlete, c
2,50 δ , (3H), singlete, d

Padrão de espectro similar ao obtido para o correspondente picrato (Composto nº 13) e de acordo com o reportado em literatura para o fluorfosfato⁽²⁹³⁾.

I.V. - Filme cristalino, sobre placa de cloreto de sódio
4000-600cm⁻¹:

Observa-se todas as bandas características de sais de arenocínio⁽²⁸⁵⁾, análogas às observadas para o perclorato derivado do clorobenzeno, inclusive a banda intensa característica de ânion perclorato ($\approx 1100\text{cm}^{-1}$). Comparando-se com o espectro de perclorato derivado de clorobenzeno, na região próximo a 1400-1500cm⁻¹, nota-se a modificação na forma e intensidade dos picos, possivelmente devido a superposição das bandas de deformação axial CC dos anéis com picos resultantes de deformações angulares CH de grupo metila⁽²⁷⁶⁾. No entanto, as atribuições não são seguras, devido a presença de várias estruturas que absorvem na região⁽²⁸⁵⁾.

COMPOSTO Nº 15 - Picrato de (η^6 -metoxibenzeno)(η^5 -ciclopentadienil)ferro (II):

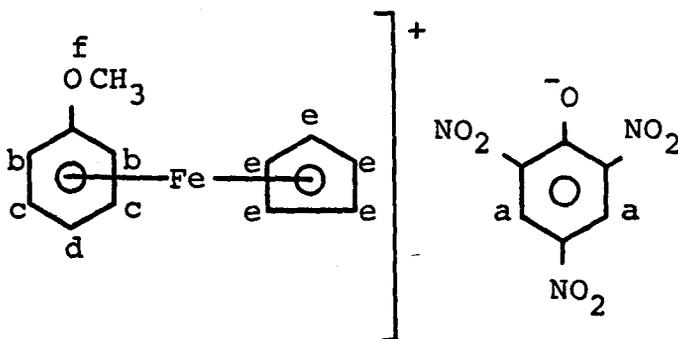
Propriedades:

Agulhas amarelas, claras, de solubilidade semelhante aos picratos de arenocínio clorados. Consideravelmente mais estável à luz (sólido ou em solução), que todos os outros picratos de arenocínio preparados por nós.
P.F. = 273°C.

Análise elementar:

Calculada:	Obtida:
C = 47,26%	C = 47,33%
H = 3,28%	H = 3,30%
N = 9,19%	N = 9,40%

Estrutura:



Espectros: veja pág. 218, 219.

R.M.P. - Dimetilsulfóxido- d_6 como solvente, TMS como referência interna.

8,60 δ , (2H), singlete, a

6,00 δ , (5H), multiplete, b,c,d

4,80 δ , (5H), singlete, e

2,80 δ , (3H), singlete, f

Espectro similar ao do mesmo cation, na forma de hexafluorofosfato⁽²⁹³⁾.

I.V. - Pastilha de cloreto de potássio, 4000-200 cm^{-1} .

Há dificuldade de atribuição de bandas de ligação C-O do grupo éter (região 1200-1270 cm^{-1} e 1020-1070 cm^{-1})(275), provavelmente devido a superposição com bandas da ligação C-O de picrato. Aparecem as bandas características de presença de anel ciclopentadienila não substituído (região de 1000 cm^{-1})(280), deformação no plano de anel fenílico, estiramento simétrico de grupo nitro (região de 1250-1350 cm^{-1})(286), em suma, as bandas fundamentais de sais de arenocínio de ferro (II)(285) e de íon picrato(286). Atribuímos as bandas não reportadas em literatura para esse tipo de cation organometálico:

470 cm^{-1} , estiramento ferro-anéis

490 cm^{-1} , "vibração de anéis".

COMPOSTO Nº 16 - Picrato de (η^6 -1-cloro-4-metoxibenzeno)(η^5 -ciclopentadienil)ferro (II):

Propriedades:

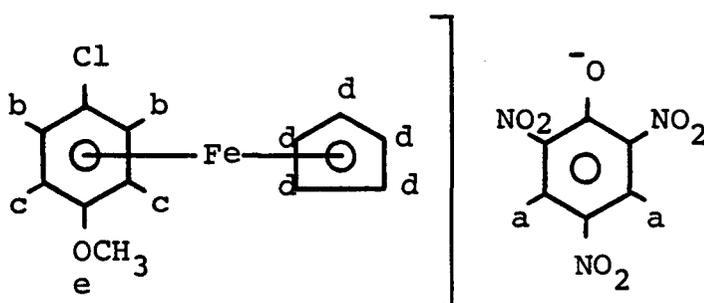
Sólido, cristalizado na forma de agulhas, amarelo-dourado, pouco solúvel em metanol, etanol, aceto

tona. Apreciavelmente solúvel em dimetilsulfóxido. Decompõe-se por exposição à luz, mais rapidamente quando em solução. P.F. > 320°C.

Análise elementar:

Calculada:	Obtida:
C = 43,95%	C = 43,68%
H = 2,85%	H = 2,46%
N = 8,54%	N = 8,85%

Estrutura:



Espectros: veja pág. 220, 221.

R.M.P. - Dimetilsulfóxido- d_6 como solvente, TMS como referência interna.

8,40 δ , (2H), singlete, a

6,60 δ , (2H), dublete, b

6,40 δ , (2H), dublete, c

5,20 δ , (5H), singlete, d

4,00 δ , (3H), singlete, e

I.V. - Pastilha de brometo de potássio, $4000-200\text{cm}^{-1}$:

640cm^{-1} , atribuída a deformação de ligação C-C-C e característica de presença de anel aromático 1,4-dissubstituído⁽²⁷⁷⁾. Análoga a banda por nós observada no picrato de (η^6 -1-cloro-4-metilbenzeno) (η^5 -ciclopentadienil)ferro (II).

480cm^{-1} , "vibração de anéis"

460cm^{-1} , estiramento ferro-anéis.

Todas as outras bandas características de picratos de arenocínio são observáveis.

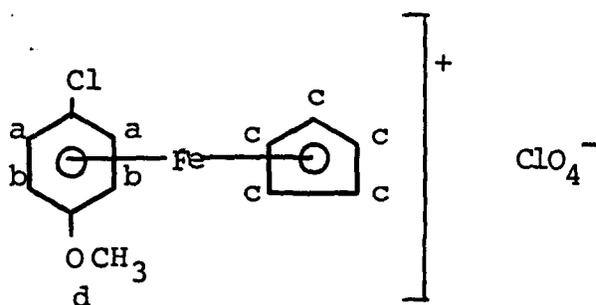
COMPOSTO Nº 17 - Perclorato de (η^6 -1-cloro-4-metoxibenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II).

Propriedades:

Sólido cristalino, amarelo, mais estável a luz que os derivados correspondentes contendo anéis de clorobenzeno e p-clorotolueno (Composto nºs 10 e 14). Características de solubilidade similares a outros percloratos de arenocínio. Provavelmente explosivo. P.F. > 300°C.

Análise elementar:

Calculada:	Obtida:
C = 39,67%	C = 39,21%
H = 3,31%	H = 3,30%

Estrutura:

Espectros: veja pág. 222, 223.

R.M.P. - Acetona- d_6 como solvente, tetrametilsilano como referência interna.

6,60 δ , (2H), dublete, a

6,40 δ , (2H), dublete, b

5,20 δ , (5H), singlete, c

4,00 δ , (3H), singlete, d

Padrão característico de anel aromático 1,4-dissubstituído. Análogo ao espectro do correspondente picrato (Composto nº 16).

I.V. - Filme cristalino depositado sobre plaqueta de cloreto de sódio - $4000-600\text{cm}^{-1}$

Observa-se as bandas características da presença de anéis ciclopentadienílicos, arílicos p-substituídos, grupos metila e ânion perclorato, análogas às observadas para os derivados de clorobenzeno e p-clorotolueno. 1260cm^{-1} , deformação axial simétrica de ligação C-O-C, característica da presença de função éter.

COMPOSTO Nº 18 - Picrato de (η^6 -acetaminobenzeno) (η^5 -ciclo-pentadienil) ferro (II)

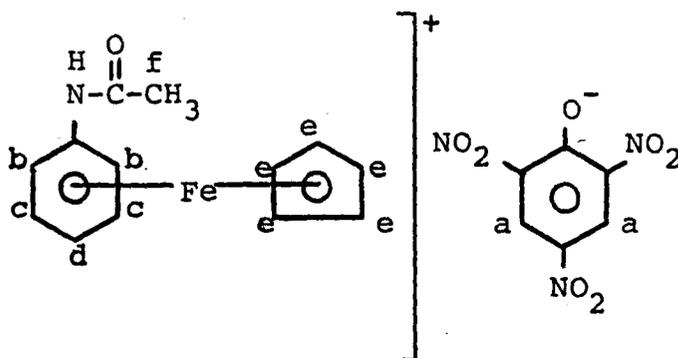
Propriedades:

Agulhas amarelas claras, insolúveis em água, pouco solúveis em álcool, metanol, razoavelmente solúveis em ácido trifluoracético, sensíveis à luz. P.F. = 200°C (dec.).

Análise elementar:

Calculada:	Obtida:
C = 47,10%	C = 47,35%
H = 3,30%	H = 3,53%
N = 11,57%	N = 12,08%

Estrutura:



Espectros: veja pág. 224, 225.

R.M.P. - Ácido trifluoracético- d_1 como solvente, TMS como referência externa, em capilar de vidro, (diluído em tetracloreto de carbono).

8,40 δ , singlete largo, a (provavelmente na forma de ácido pícrico).

6,20-6,40 δ , (2H), multiplete, b

5,60-5,80 δ , (3H), multiplete, c,d

4,60 δ , (5H), singlete, e

1,90 δ , (3H), singlete, f

Próton de grupamento NH não foi observado. Espectro análogo ao reportado em literatura para o hexafluorofosfato de (η^6 -acetaminobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)⁽²⁹³⁾.

I.V. - Pastilha de brometo de potássio, 4000-200 cm^{-1} :

3470 cm^{-1} , estiramento de ligação

3000-3120 cm^{-1} , estiramento de ligações CH

1600-1660 cm^{-1} , superposição de bandas de estiramento assimétrico de ligação CO com estiramentos de ligação C-C do anel arílico do ânion picrato,

490 cm^{-1} , "vibração de anéis"

470 cm^{-1} , estiramento anti-simétrico de ligação ferro-anéis.

COMPOSTO Nº 19 - Picrato de (η^6 -aminobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)

Propriedades:

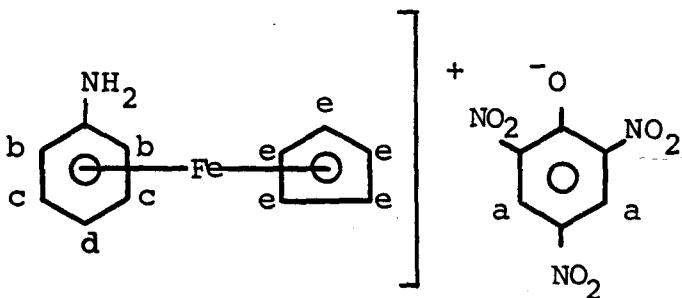
Agulhas amarelo-escuras, sensíveis à luz, no estado sólido ou em solução, bastante solúveis em

etanol e acetona, extremamente solúveis em dimetilsulfóxido, insolúveis em água. A solubilidade em solventes orgânicos é maior que a de outros picratos de arenocínio diferentemente substituídos. P.F. = 163°C (dec.), 165-167°C (dec.).

Análise elementar:

Calculada:	Obtida:
C = 46,15%	C = 46,29%
H = 3,17%	H = 3,39%
N = 12,67%	N = 12,21%

Estrutura:



Espectros: veja pág. 226, 227.

R.M.P. - DMSO-d₆ como solvente, TMS como referência interna.

- 8,40 δ, (2H), singlete, a
- 6,60 δ, (2H), multiplete, b
- 6,20 δ, (3H), multiplete, c,d
- 5,00 δ, (5H), singlete, e

Prótons amínicos não observados.

Os deslocamentos químicos são compatíveis com o espectro do mesmo cátion, na forma de hexafluorofosfato, em acetonitrila deuterada. Os prótons amínicos poderiam aparecer a 5,70 δ , de acordo com NESMEYANOV et al.,⁽²⁹³⁾.

I.V. - Pastilha de brometo de potássio, 4000-200 cm^{-1} :

3300-3520 cm^{-1} , estiramento N-H
região 390-500 cm^{-1} , encobre a "vibração de anéis" e o estiramento-Fe anéis. O alargamento da banda na região 400-500 cm^{-1} é, provavelmente, devido a "vibração de anéis" aromáticos de aminobenzeno⁽²⁷⁷⁾. As outras bandas são análogas às observadas em outros picratos de arenocínio de ferro (II).

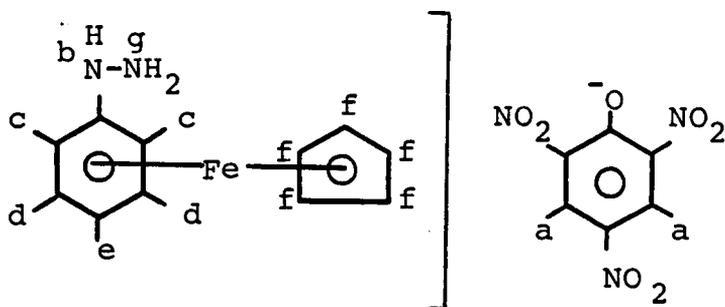
COMPOSTO Nº 20 - Picrato de (η^6 -hidrazinobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)

Propriedades:

Agulhas alaranjadas, altamente sensíveis à luz, solúveis em metanol, etanol, acetona, extremamente solúveis em dimetilsulfóxido. Deflagram, quando aquecidas rapidamente. P.F. = 140°C (dec.).

Análise elementar:

Calculada:	Obtida:
C = 44,64%	C = 44,71%
H = 3,28%	H = 3,32%
N = 15,32%	N = 15,48%

Estrutura:

Espectros: veja pág. 228, 229.

R.M.P. - Dimetilsulfóxido- d_6 como solvente, TMS como referência interna:

- 8,40 δ , (2H), singlete, a
- 7,60 δ , (1H), singlete largo, b
- 5,80 δ , (5H), multiplete, c,d,e
- 4,80 δ , (5H), singlete, f
- 4,40 δ , (2H), singlete largo, g

I.V. - Pastilha de brometo de potássio, $4000-200\text{cm}^{-1}$:

3230 e 3260cm^{-1} , estiramento de ligação N-H.

A banda a 570cm^{-1} (média intensidade) não aparece no espectro do correspondente derivado clorado (Composto nº 10). É possível que seja devida ao substituinte hidrazínico. Espectros de infravermelho de hidrazinas substituídas são pouco estudados. De acordo com RAO⁽²⁹⁴⁾, as bandas de grupos amínicos e hidrazínicos são muito semelhantes. Ainda, o mesmo autor observou, no espectro de anilina, bandas

na região 570cm^{-1} , atribuídas a vibrações torsionais (torsão) da ligação C-N. Bandas similares foram observadas, mas não atribuídas, por BENTLEY et al. (277).

480cm^{-1} , estiramento Fe-anéis,
 490cm^{-1} , "vibração de anéis".

Aparecem as bandas características da estrutura geral, análogas às do picrato de (η^6 -clorobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II) e outros sais de arenocínio.

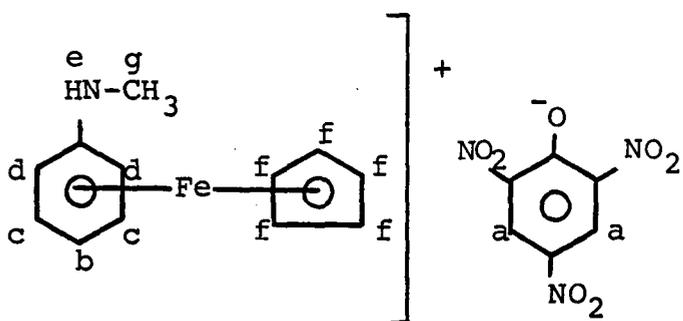
COMPOSTO Nº 21 - Picrato de (η^6 -N-metilaminobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II).

Propriedades:

Sólido alaranjado, cristalino, sensível à luz, pouco solúvel em metanol, etanol, acetona, apreciavelmente solúvel em dimetilsulfóxido. As soluções orgânicas, expostas a luz, decompõem-se em poucos minutos, depositando um sólido paramagnético escuro.

Análise elementar:

Calculada:	Obtida:
C = 47,37%	C = 47,66%
H = 3,51%	H = 3,29%
N = 12,28%	N = 12,25%

Estrutura:

Espectros: veja pág. 230, 231.

R.M.P. - Dimetilsulfóxido- d_6 como solvente, TMS como referência interna.

- 8,40 δ , (2H), singlete, a
 5,30-6,20 δ , (6H), multipletes, b,c,d,e
 4,60 δ , (5H), singlete, f
 2,80-3,00 δ , (3H), singlete largo, g

I.V. - Pastilha de brometo de potássio, 4000-200 cm^{-1} :

- 3360 e 3380 cm^{-1} , estiramento de ligação NH
 3100 cm^{-1} , estiramento de ligação CH (aromática).
 Bandas características de estrutura "sandwich":
 470 cm^{-1} , estiramento ferro-anéis e "vibração de anéis".

COMPOSTO Nº 22 - Picrato de (η^6 -N,N-dimetilaminobenzeno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)

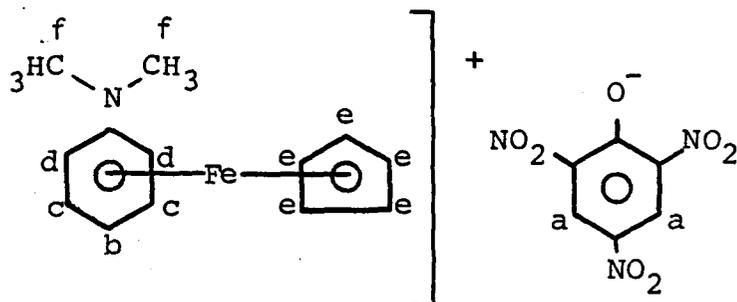
Propriedades:

Sólido alaranjado, o mais instável dos picratos de arenocínio por nós isolados, solubilidade semelhante ao metilamino derivado (composto nº 21). Decompõe-se em poucos minutos, quando diluído em solvente orgânicos. Estável por algumas horas em estado sólido, desde que ao abrigo da luz. P.F. - escurece com aquecimento, decompõe-se rapidamente acima de 98°C.

Análise elementar:

Calculada:	Obtida:
C = 48,51%	C = 48,10%
H = 3,83%	H = 4,83%
N = 11,91%	N = 9,41%

Provavelmente, amostra em decomposição quando a análise foi feita.

Estrutura:

Espectros: veja pág. 232, 233.

R.M.P. - Dimetilsulfóxido- d_6 como solvente, TMS como referência interna, amostra de substância recentemente preparada. Devido a instabilidade da solução, o espectro obtido não é muito satisfatório.

8,50 δ , singlete, a

5,20-5,90 δ , multiplete, b,c,d

4,80 δ , singlete, e

3,00 δ , prováveis dublete, largo, f

I.V. - Pastilha de brometo de potássio, $4000-200\text{cm}^{-1}$, amostra recentemente preparada.

$2900-3000\text{cm}^{-1}$, estiramento CH (alifático)

$420-440\text{cm}^{-1}$, estiramento anti-simétrico ferro-anéis e "vibração de anéis".

O espectro apresenta as bandas características de picratos de (η^6 -areno) (η^5 -ciclopentadienil)ferro (II), e assemelha-se ao do picrato de (η^6 -N-metilaminobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II).

COMPOSTO Nº 23 - Picrato de (η^6 -N-piperidinobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)

Propriedades:

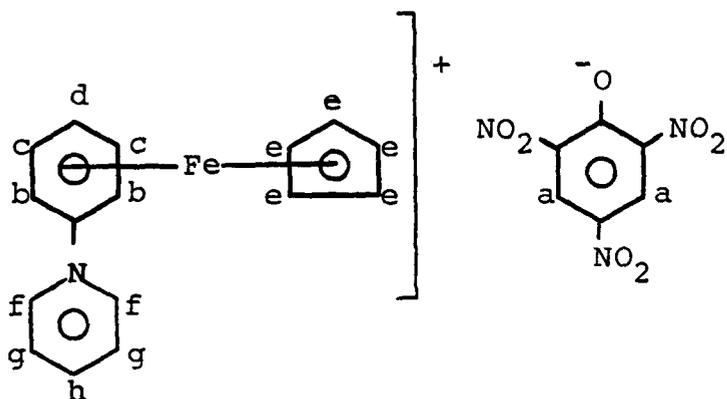
Sólido amarelo-alaranjado, cristalizado em forma de agulhas, sensível à luz, principalmente em solução. Pouco solúvel em metanol, etanol, acetona, solúvel em dimetilsulfóxido. As soluções são alaranjadas, diferindo das de picratos de arenocínio clorados, que são amarelas. Exposta ao sol, uma solução em dimetilsulfóxido se decompõe, com precipitação de um resíduo marrom, paramagnético.

P.F. = 110-113°C (dec.).

Análise elementar:

Calculada:	Obtida:
C = 51,75%	C = 51,23%
H = 4,31%	H = 4,28%
N = 10,98%	N = 10,86%

Estrutura:



Espectros: veja pág. 234, 235.

R.M.P. - Dimetilsulfóxido- d_6 como solvente, TMS como referência interna.

8,50 δ , (2H), singlete, a

6,00 δ , (5H), multiplete, b,c,d

4,90 δ , (5H), singlete, e

3,00-3,60 δ , (10H), multiplete, largo, f,g,h

I.V. - Pastilha de KBr, 4000-200 cm^{-1} :

2820 e 2915 cm^{-1} , estiramento C-H (alquílico) (276).

420-520 cm^{-1} , picos devidos, possivelmente, à superposição de bandas de "vibração de anéis" aromáticos coordenados, estiramento ferro anéis e vibrações de deformação angular CC de esqueleto. Aparecem as demais bandas, características de anéis benzênicos, ciclopentadienílicos e ânion picrato. As bandas de ligação C-N estão encobertas (região de 1000-1400 cm^{-1}) (276).

COMPOSTO Nº 24 - Picrato de (n^6 -N-morfolinobenzeno) (n^5 -ciclopentadienil) ferro (II)

Propriedades:

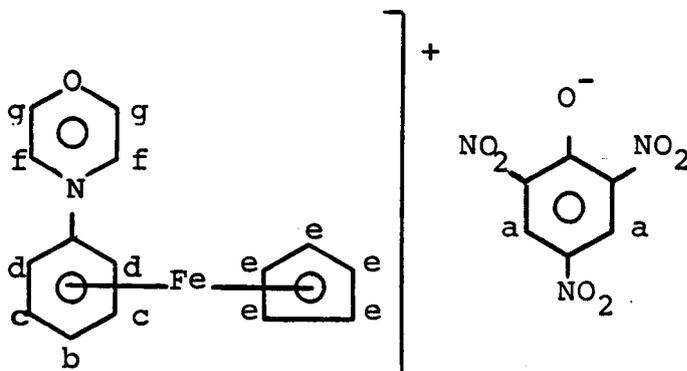
Agulhas amarelo-alaranjadas, pouco solúveis em solventes orgânicos de baixa polaridade (etanol, acetona), mais solúveis em dimetilsulfóxido, dimetilformamida

mais estável (em estado sólido ou em solução) que o picrato aminossustituído derivado da piperidina (Composto nº 23) e, em geral, que outros picratos de arenocínio com substituintes aminados, por nós preparados. P.F. = 157-159°C (dec.).

Análise elementar:

Calculada:	Obtida:
C = 49,22%	C = 49,42%
H = 3,91%	H = 3,84%
N = 10,94%	N = 10,47%

Estrutura:



Espectros: veja pág. 236, 237.

R.M.P. - Dimetilsulfóxido-d₆ como solvente, TMS como referência interna.

- 8,40 δ, (2H), singlete, a
- 6,90 δ, (5H), multiplete, b,c,d
- 5,00 δ, (5H), singlete, e
- 3,60-4,00 δ, (4H), multiplete, f
- 3,00-3,40 δ, (4H), multiplete, g

I.V. - Pastilha de brometo de potássio, $4000-200\text{cm}^{-1}$:

$2800-2980\text{cm}^{-1}$, estiramento CH (alquílico). As bandas

As bandas características de ligações C-N e C-O estão encobertas, mas uma banda intensa a 1020cm^{-1} , pode ser atribuída a estiramento simétrico C-O do anel de morfolina, visto ser fraca no composto clorado de partida.

420cm^{-1} , estiramento de ligação ferro-anéis

440cm^{-1} , "vibração de anéis" aromáticos coordenados

$460-470\text{cm}^{-1}$, bandas de deformação CC de esqueleto alifático⁽²⁷⁶⁾. Demais bandas análogas às de outros picratos de arenocínio.

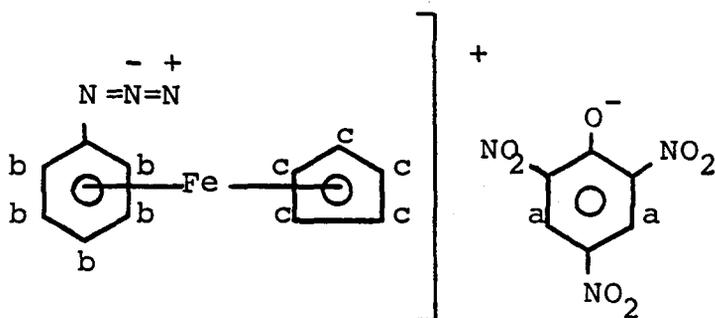
COMPOSTO Nº 25 - Picrato de (η^6 -azidobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)

Propriedades:

Sólido amarelo, cristalino, em forma de agulhas, instável, solúvel em dimetilsulfóxido e acetonitrila, pouco solúvel em etanol, metanol e acetona. Altamente sensível à luz, em estado sólido ou em solução.

Análise elementar:

Calculada:	Obtida:
C = 43,59%	C = 43,08%
H = 2,56%	H = 2,46%
N = 17,95%	N = 17,27%

Estrutura:

Espectros: veja pág. 238, 239.

R.M.P. - Acetonitrila- d_6 como solvente, TMS como referência interna.

8,40 δ , (2H), singlete, a

5,80-6,50 δ , (5H), multiplete, b

5,00 δ , (5H), singlete, c

I.V. - Pastilha de KBr, $4000-200\text{cm}^{-1}$:

Atribuimos as bandas características da estrutura "sandwich"

$470-480\text{cm}^{-1}$, englobando as bandas de "vibração de anel" e estiramento anti-simétrico de ligação ferro-anéis. Observa-se as bandas indicativas da presença do grupo azido:

2030 a 2150cm^{-1} , estiramento assimétrico de ligação
NNN

640cm^{-1} , deformação de ligação NNN.

COMPOSTO Nº 26 - Picrato de (η^6 -4-metilazidobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)

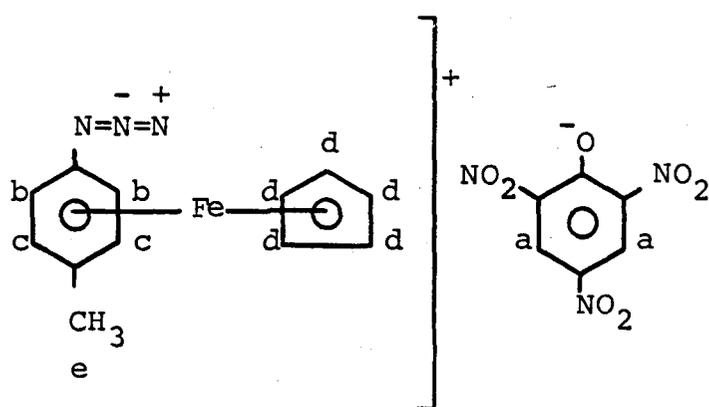
Propriedades:

Sólido amarelo dourado, cristalizado em forma de agulhas, solúvel em dimetilsulfóxido e dimetilformamida, pouco solúvel em etanol, insolúvel em solventes apolares. Altamente instável à luz, principalmente em solução.

Análise elementar:

Calculada:	Obtida:
C = 44,81%	C = 44,62%
H = 2,90%	H = 3,31%
N = 17,43%	N = 17,35%

Estrutura:



Espectros: veja pág. 240, 241.

R.M.P. - Dimetilsulfóxido-d₆ como solvente, TMS como referência interna.

8,50 δ , (2H), singlete largo, a

6,30 e 6,00 δ , (4H), dubletes distorcidos, b,c

4,90 δ , (5H), singlete largo, d

2,30 δ , (3H), singlete largo, e

O espectro é similar ao do picrato de (η^6 -1-cloro-4-metilbenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II). O padrão de substituição aromática em posição 1,4 pode ser observado, apesar do alargamento de todos os picos, devido possivelmente a uma decomposição da substância, instável em solução.

I.V. - Pastilha de brometo de potássio, 4000-200cm⁻¹:

Observa-se na região de 470-480cm⁻¹, uma banda larga, possivelmente incluindo a "vibração do anel" e estiramento ferro-anéis. Observa-se as bandas características de picratos de arenocínio, da presença de grupamento azida e indicativas do padrão de substituição do anel aromático:

2120cm⁻¹, estiramento assimétrico de ligação NNN

640cm⁻¹, deformação de ligação CCC de anel aromático 1,4-dissubstituído, análoga a observada em outros picratos de arenocínio para substituídos no anel fenílico (Compostos nos 13, 16). Neste composto, esta banda está, possivelmente, sobreposta à vibração de deformação de ligação NNN.

COMPOSTO Nº 27 - Picrato de (n^6 -fenoxibenzeno) (n^5 -ciclopentadienil) ferro (II)

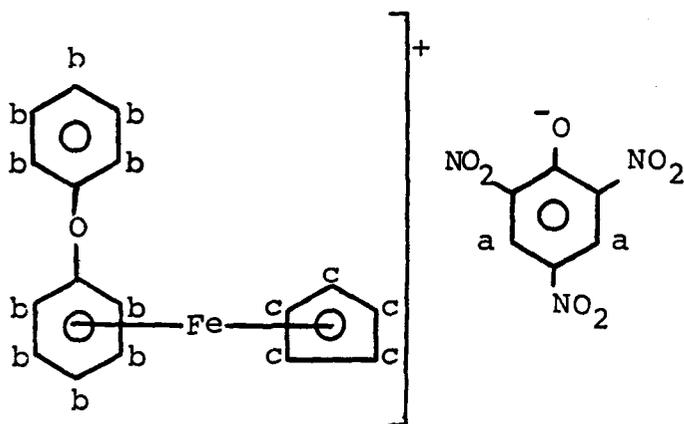
Propriedades:

Agulhas amarelo-claras, insolúveis em solventes orgânicos apolares e em água, ligeiramente solúveis em acetona e álcoois (metanol, etanol), razoavelmente solúveis em dimetilsulfóxido e acetonitrila. As soluções orgânicas sofrem rápida decomposição, quando expostas à luz solar ou ultravioleta. O composto sólido, cristalino, é pouco sensível à luz. P.F. = 210-214°C (dec.).

Análise elementar:

Calculada:	Obtida:
C = 53,18%	C = 53,45%
H = 3,27%	H = 2,97%
N = 8,09%	N = 7,87%

Estrutura:



Espectros: veja pág. 242, 243.

R.M.P. - Dimetilsulfóxido- d_6 como solvente, TMS como referência interna.

8,40 δ , (2H), singlete largo, a

6,00-6,70 δ , (10H), multiplete, b

5,10 δ , (5H), singlete largo, c

I.V. - Pastilha de brometo de potássio, $4000-200\text{cm}^{-1}$:

Devido a presença de outros anéis aromáticos no composto, a caracterização pela análise do espectro de infravermelho é difícil. No entanto, nota-se a presença de algumas bandas que podem ser atribuídas ao substituinte aromático não coordenado, visto serem inexistentes no picrato de (η^6 -clorobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II):

660cm^{-1} , deformação angular, fora do plano de ligação CC do anel aromático

810cm^{-1} , deformação angular, fora do plano de ligação CH do anel aromático⁽²⁷⁶⁾. Atribuição tentativa das bandas características de estrutura "sandwich".

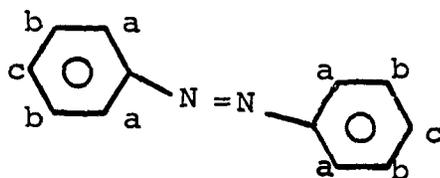
470cm^{-1} , estiramento anti-simétrico Fe-anéis

485cm^{-1} , "vibração de anéis".

COMPOSTO Nº 28 - Azobenzeno

Propriedades:

Composto orgânico, muito investigado, conhecido a muitos anos. Sólido alaranjado, solúvel em solventes orgânicos, muito pouco solúvel em água. P.F. = 65-66°C (lit. 68,3°C^(312,314), 68,5°C⁽³¹¹⁾, 68°C⁽⁴⁰⁾)

Estrutura:

Espectros: veja pág. 244, 245.

R.M.P. - Tetracloreto de carbono como solvente, TMS como referência interna:

7,50-8,00 δ , (4H), multiplete, a

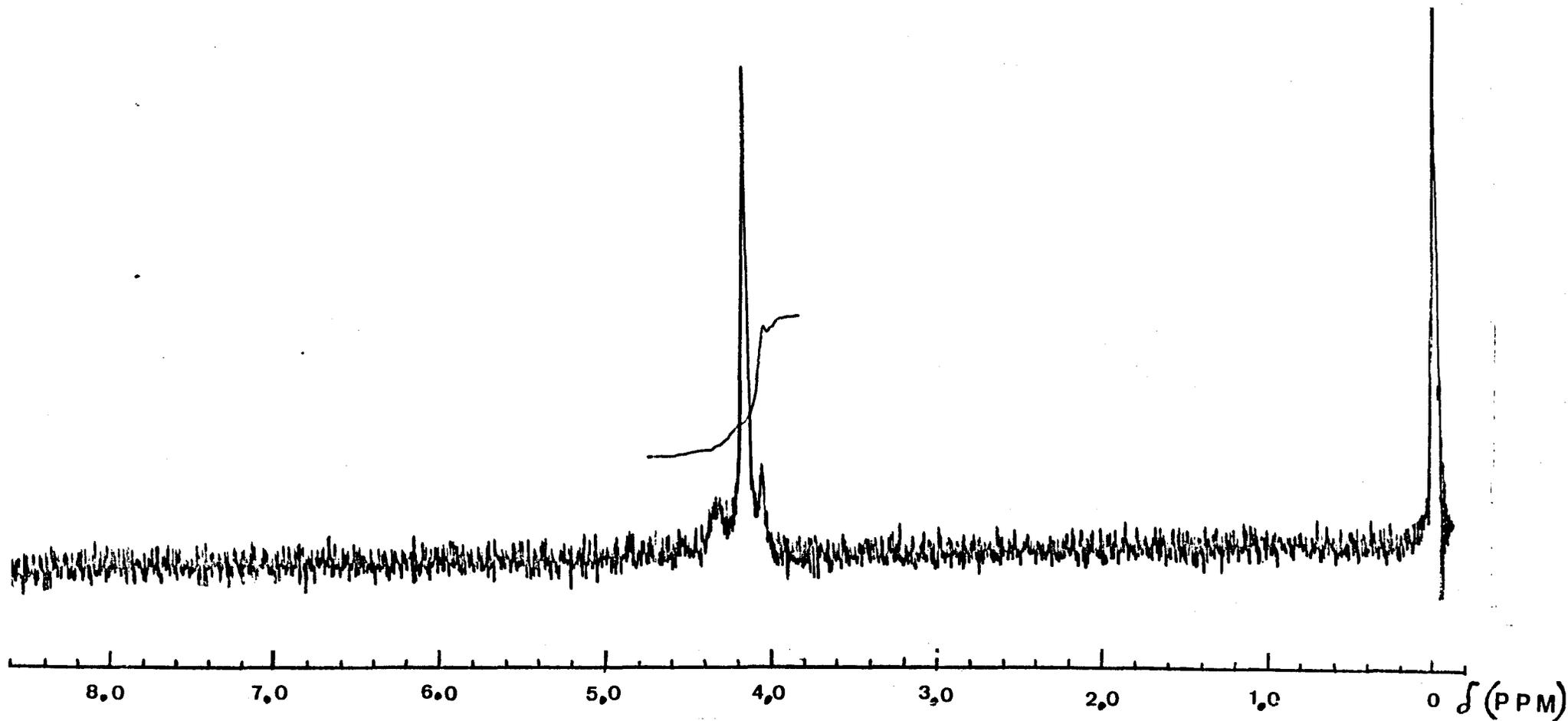
7,00-7,40 δ , (6H), multiplete, b,c

Espectro característico de compostos aromáticos⁽³¹⁰⁾, em acordo com o reportado em literatura⁽³¹¹⁾, e idêntico ao de catálogo⁽³¹²⁾.

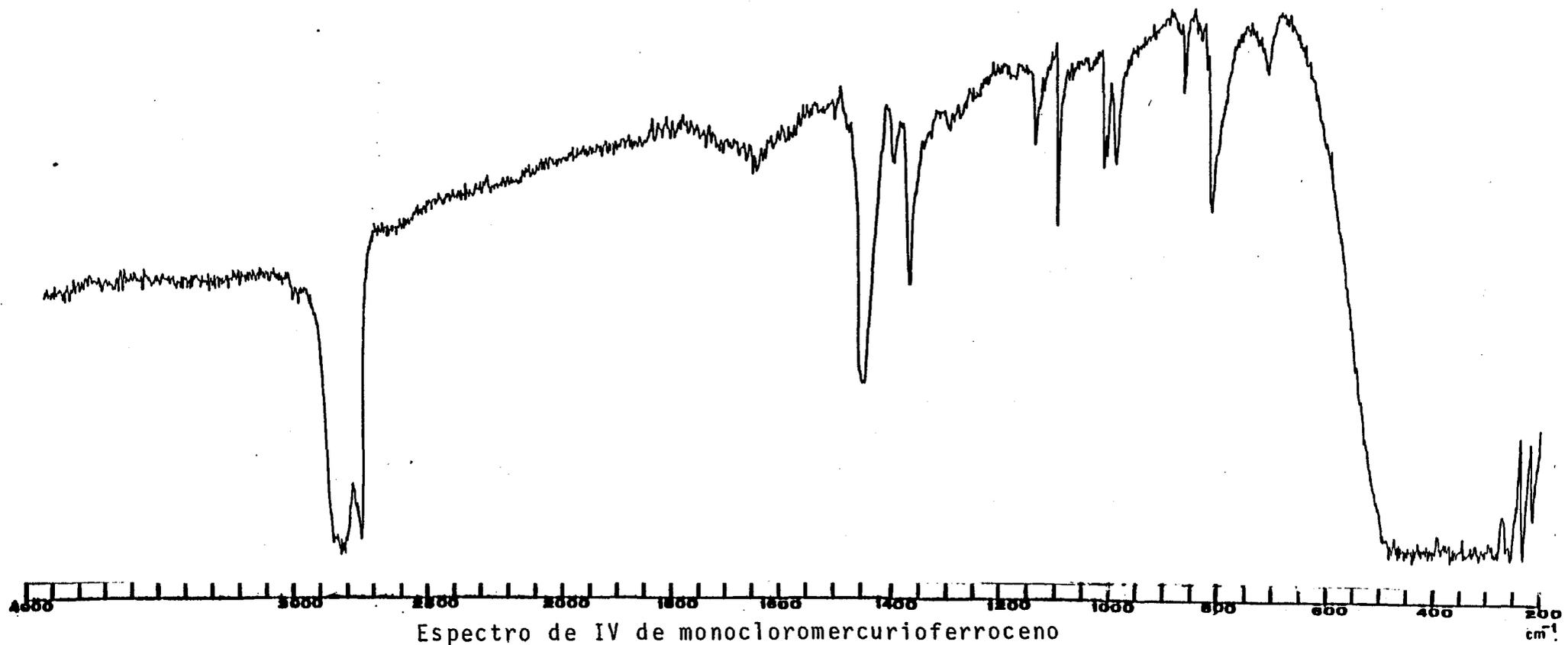
I.R. - Pastilha de brometo de potássio, 4000-200cm⁻¹:

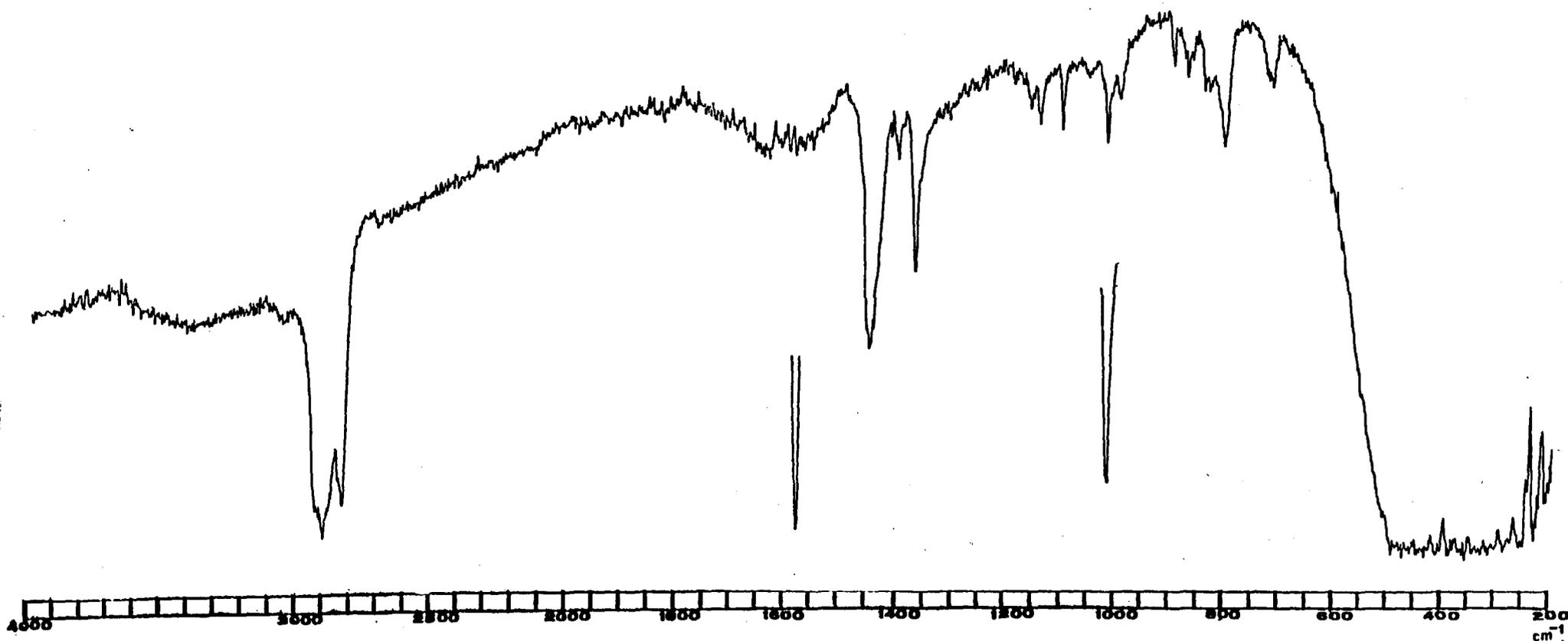
Espectro característico de compostos com anéis aromáticos, em acordo com a literatura⁽³¹³⁾ e

os espectros publicados em catálogos^(314,315), demonstrando a identidade da substância.

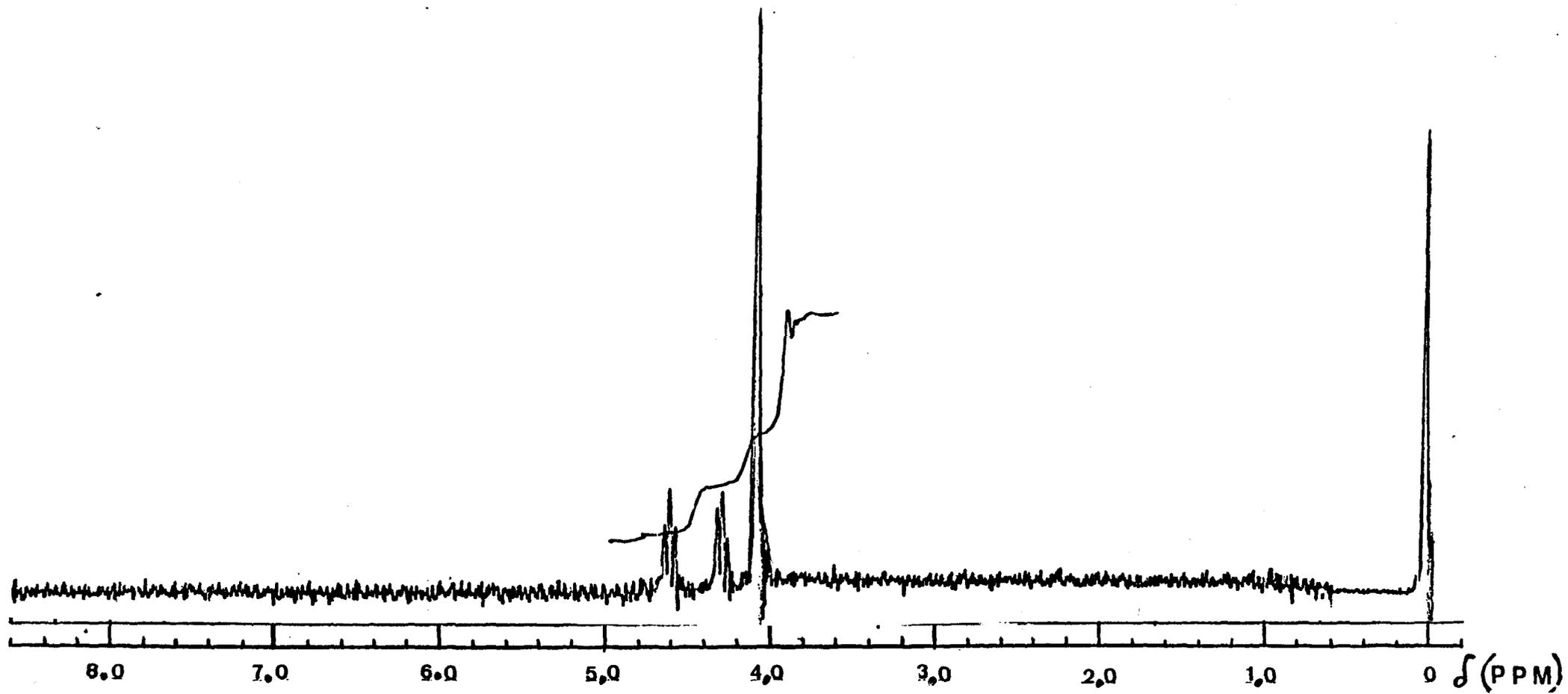


Espectro de RMP de monocloromercurioferroceno

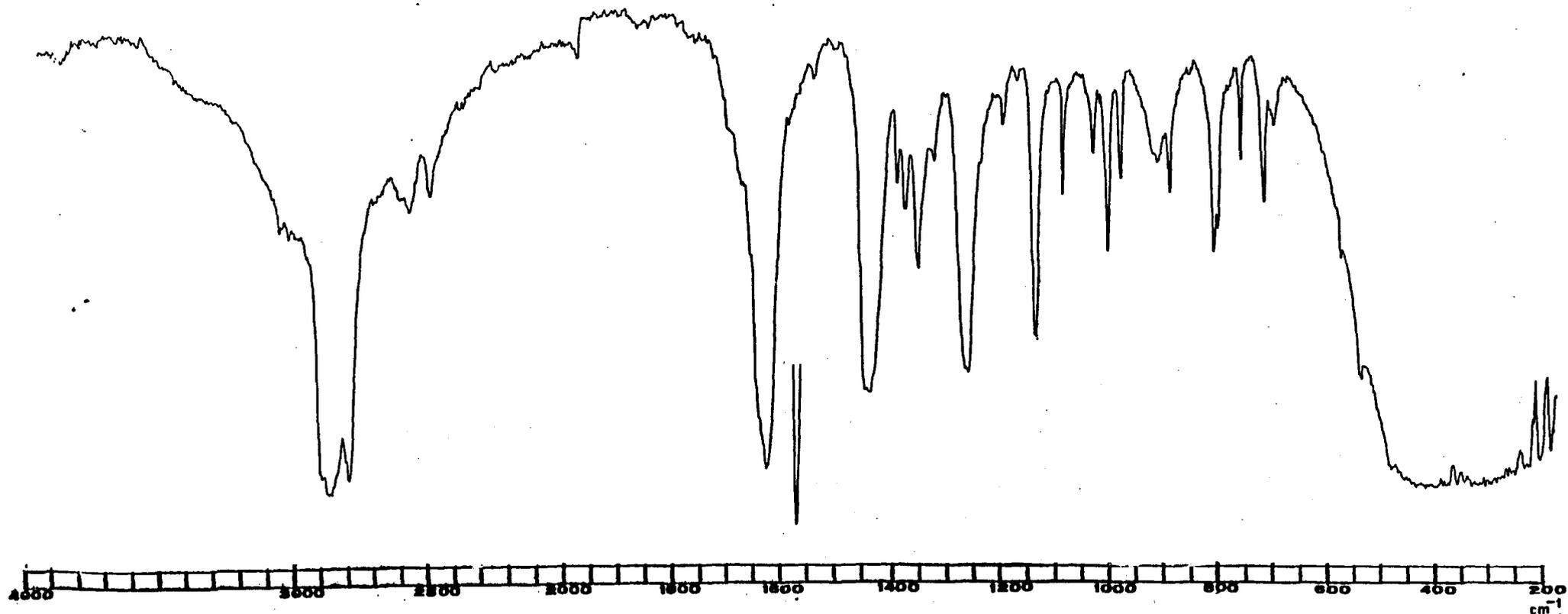




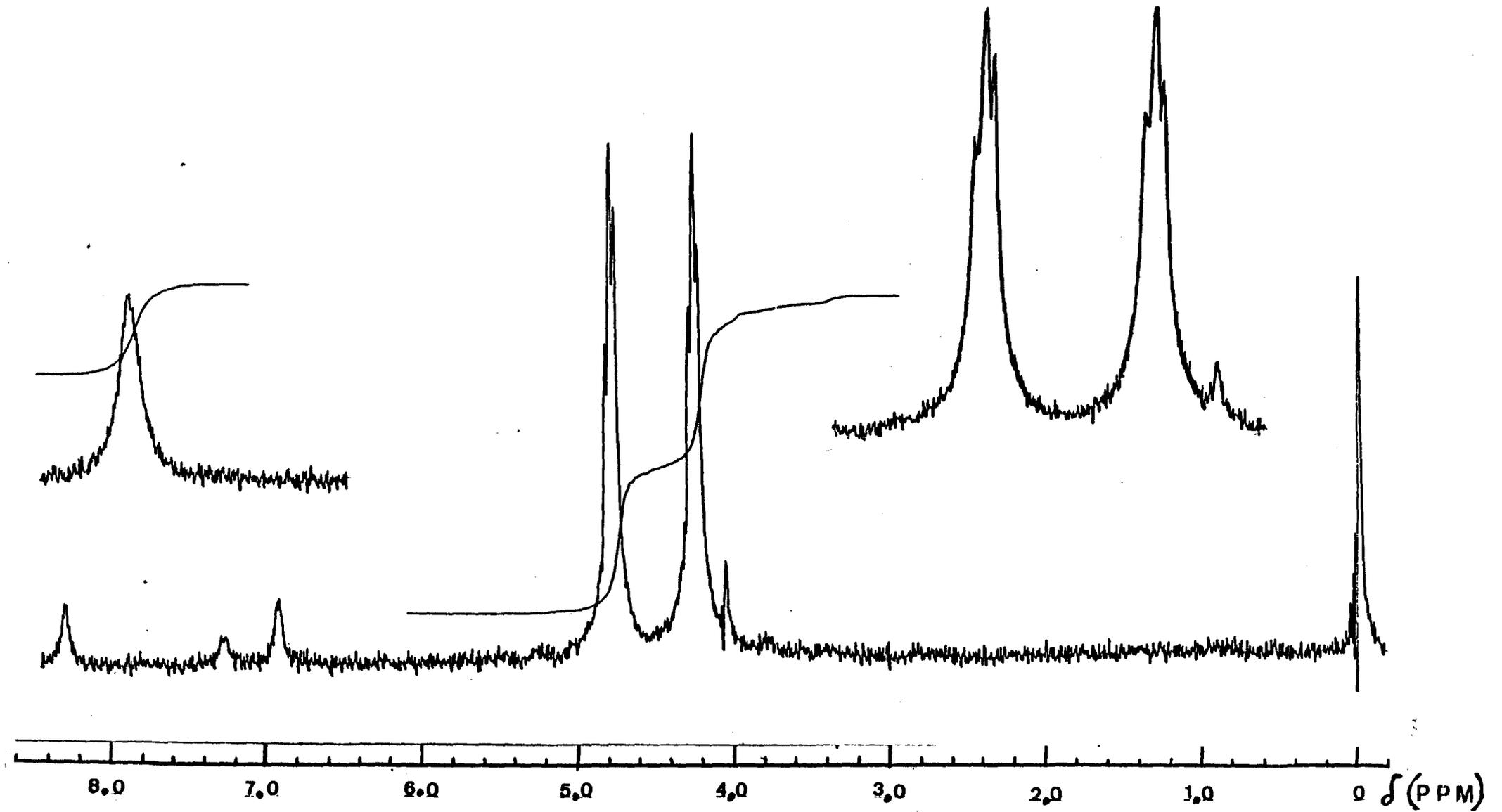
Espectro de IV de 1,1'-bis-cloromercúrioferroceno



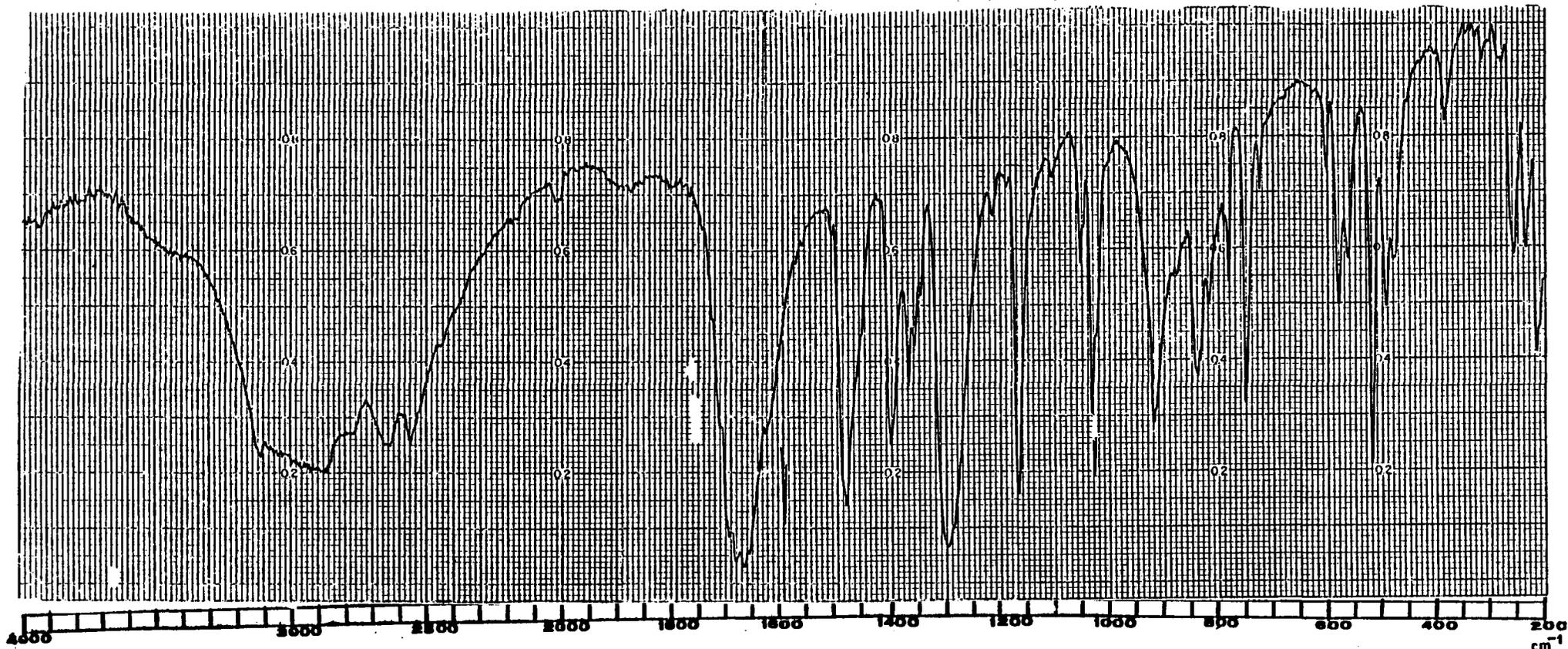
Espectro de RMP de ácido ferrocenônico



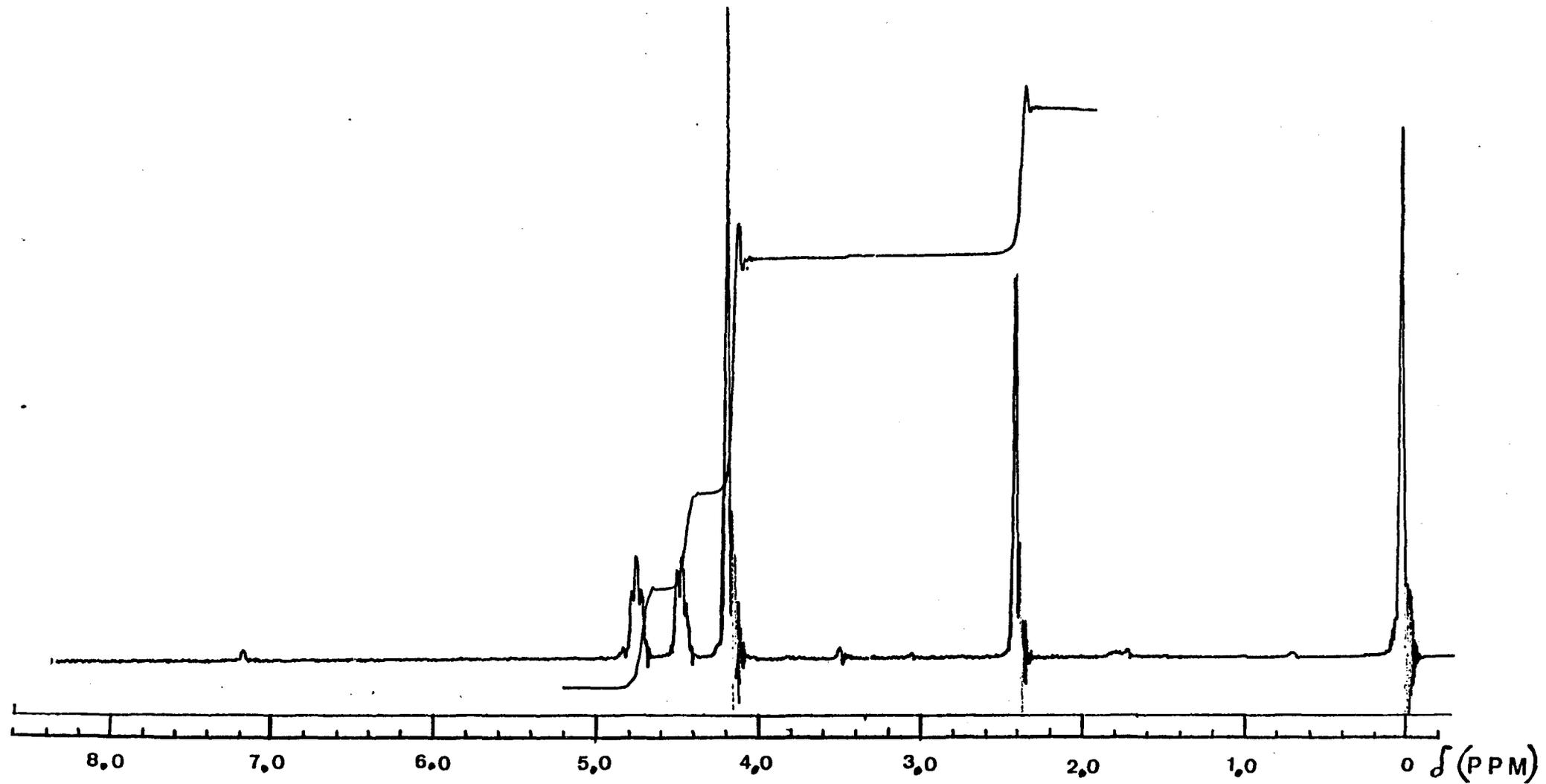
Espectro de IV de ácido ferrocenônico



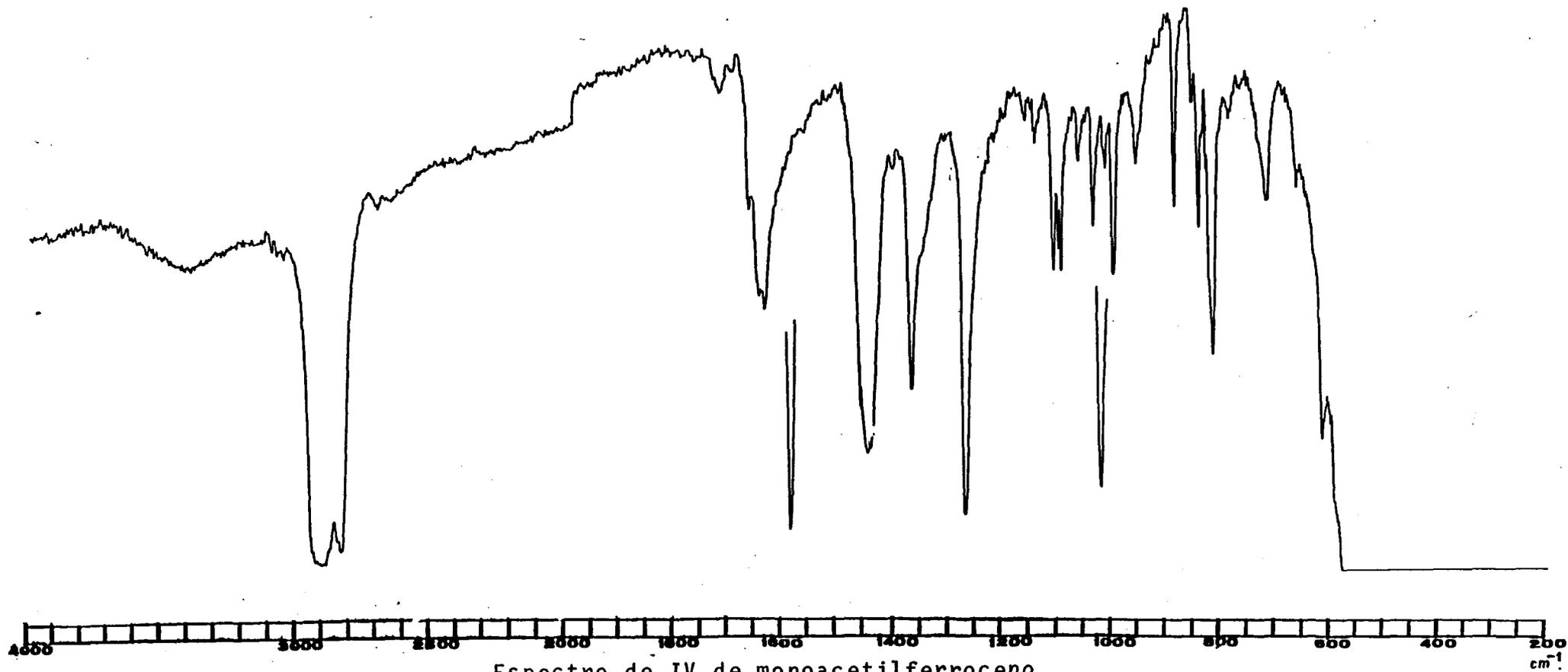
Espectro de RMP de ácido 1,1'-ferrocenodióico



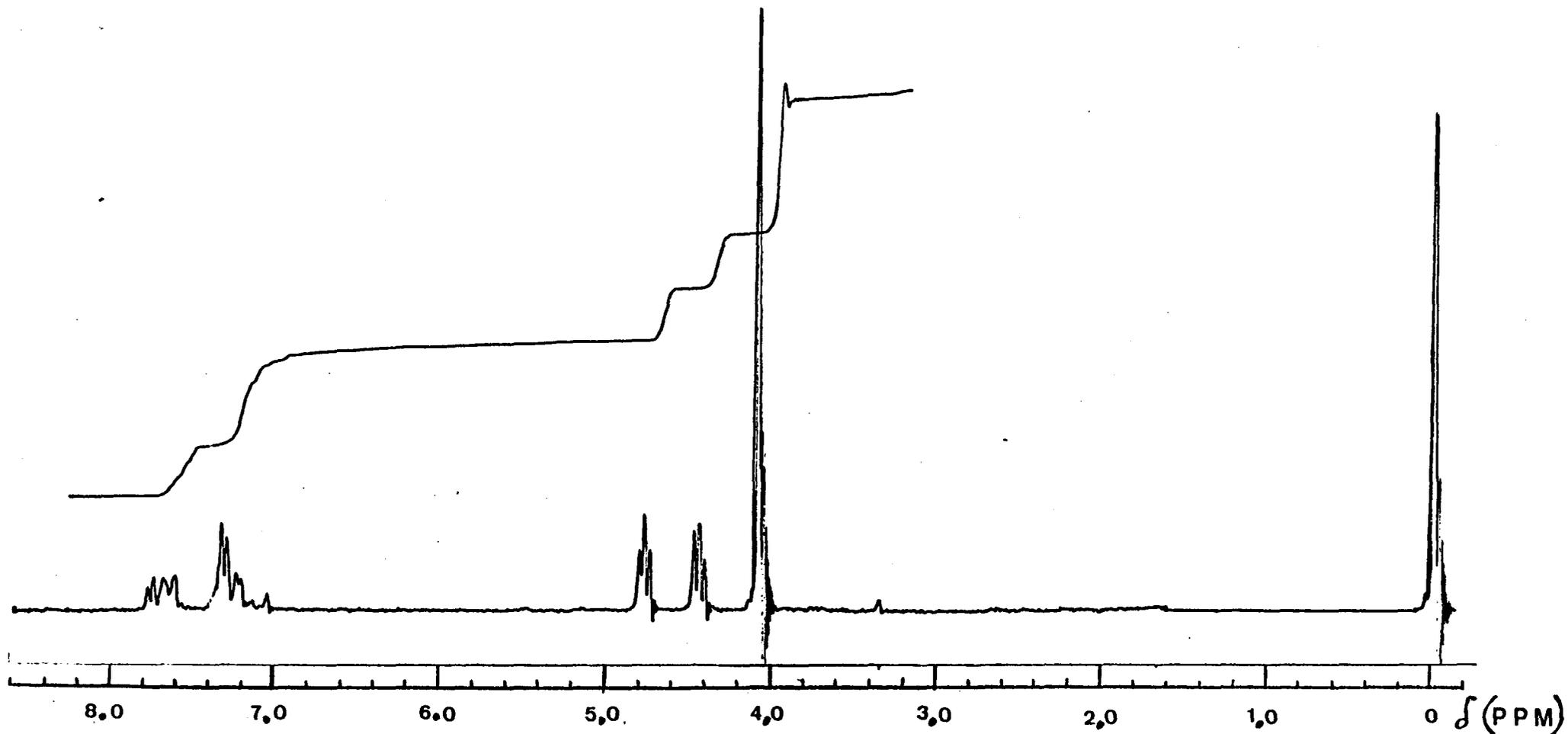
Espectro de IV de ácido 1,1'-ferrocenodióico



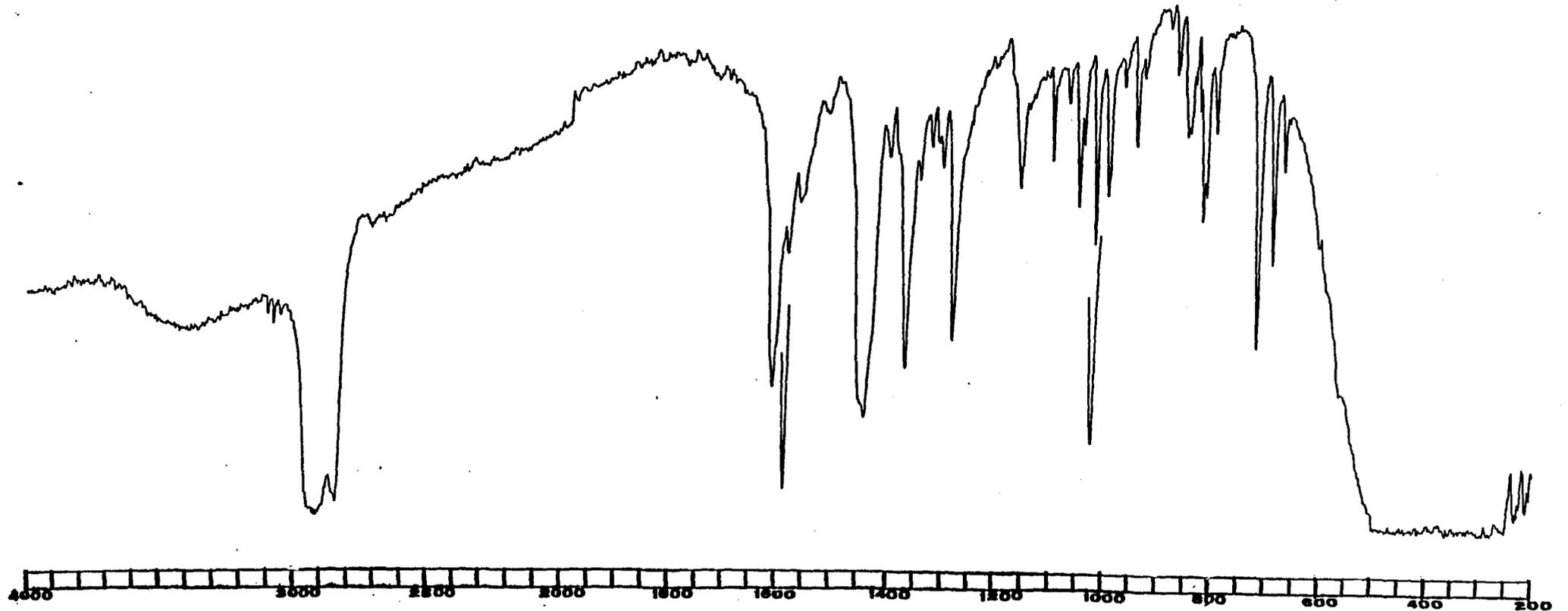
Espectro de RMP de monoacetilferroceno



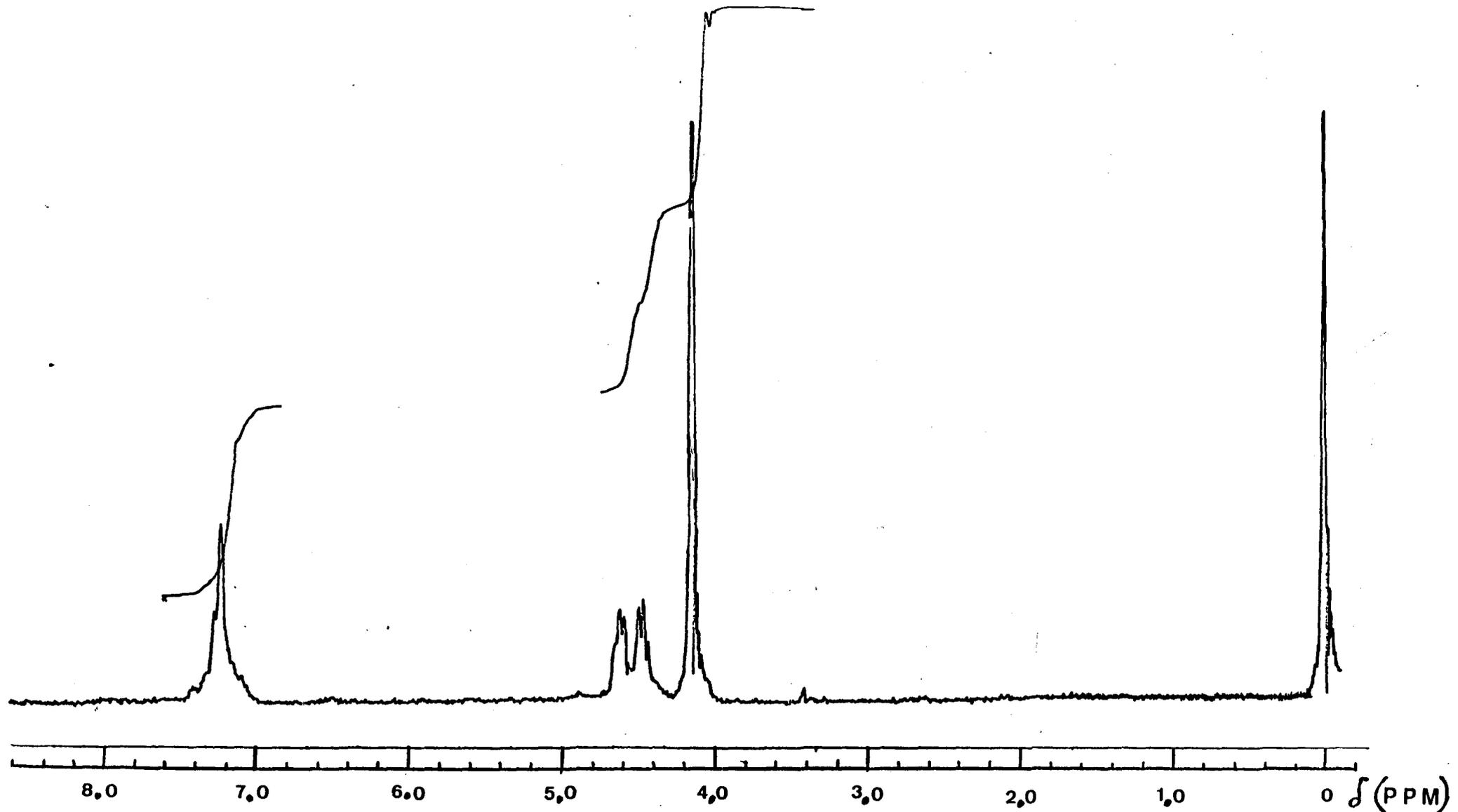
Espectro de IV de monoacetilferroceno



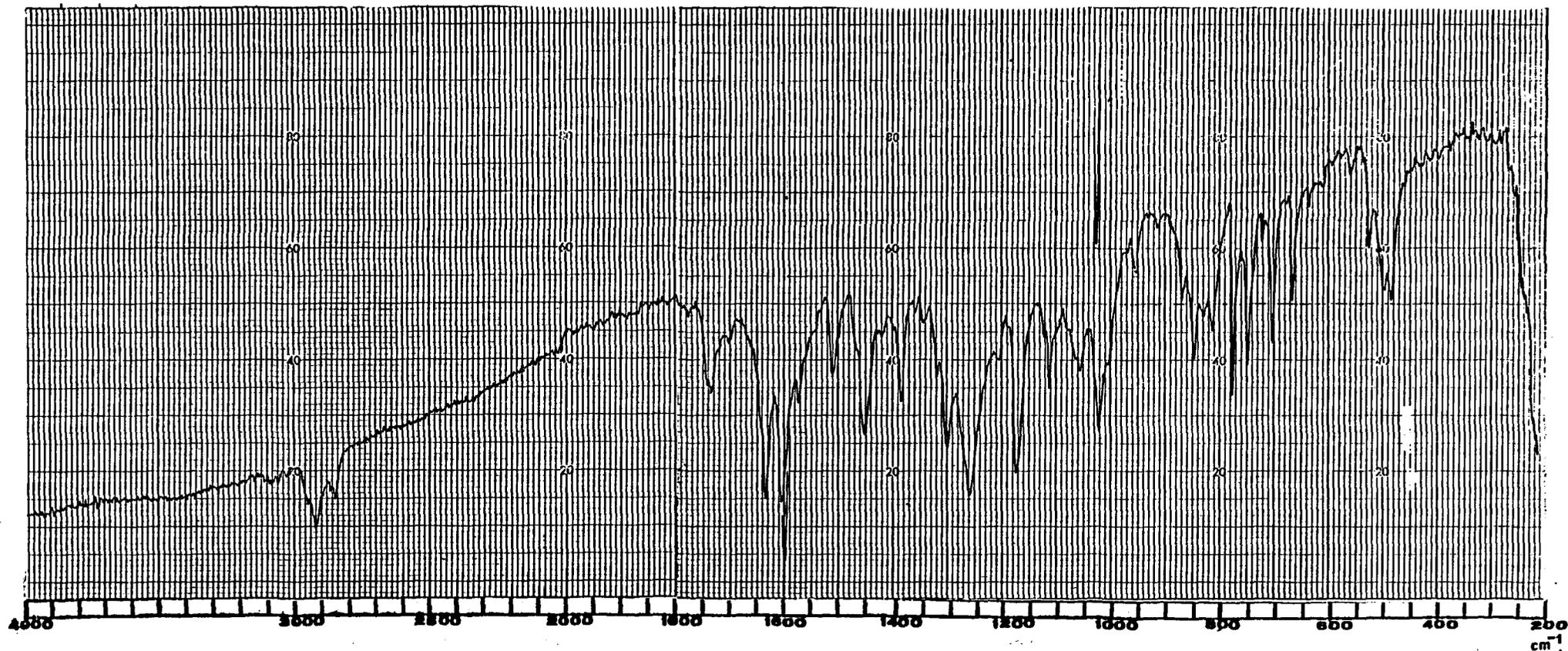
Espectro de RMP de monobenzoilferroceno



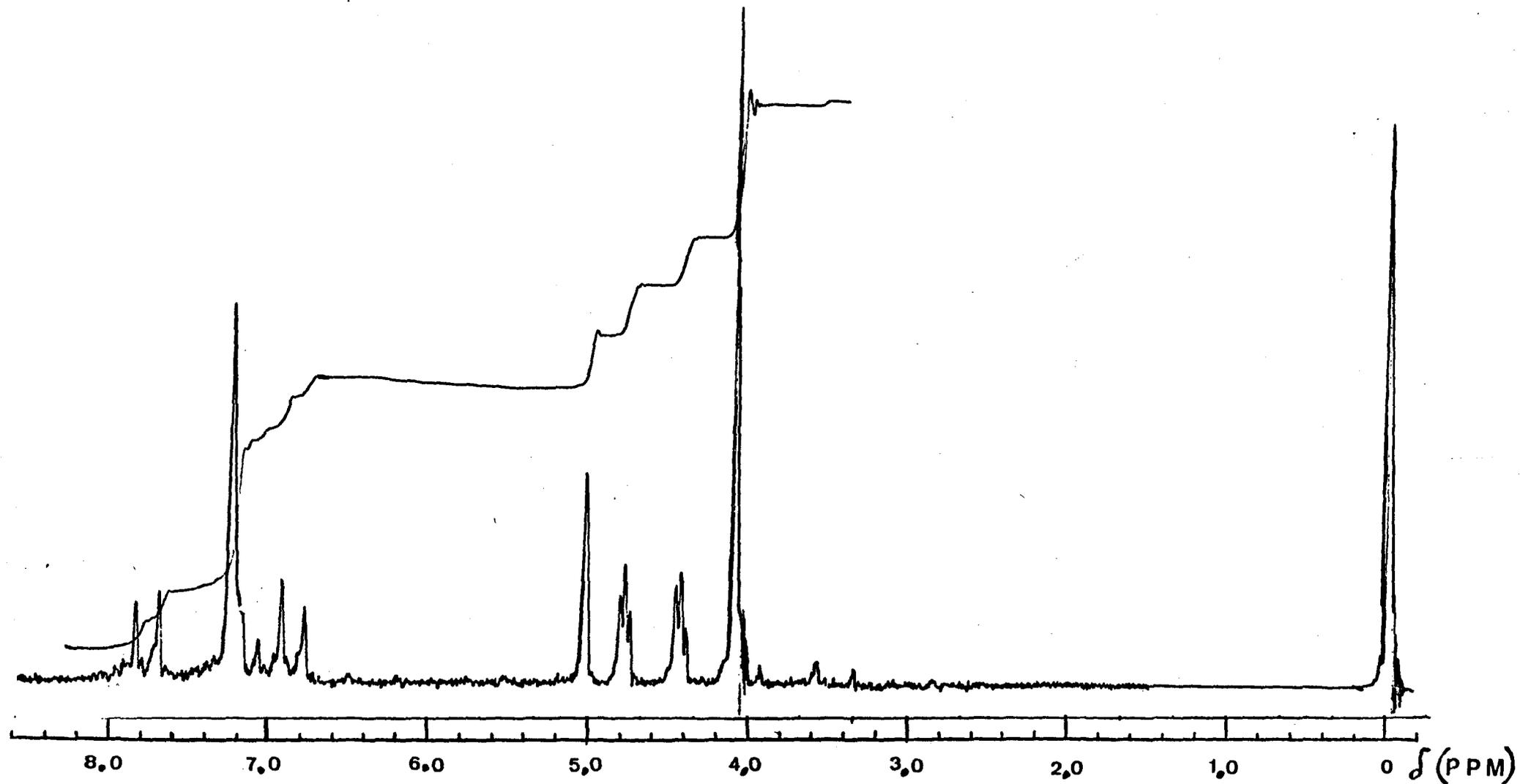
Espectro de IV de monobenzoilferroceno



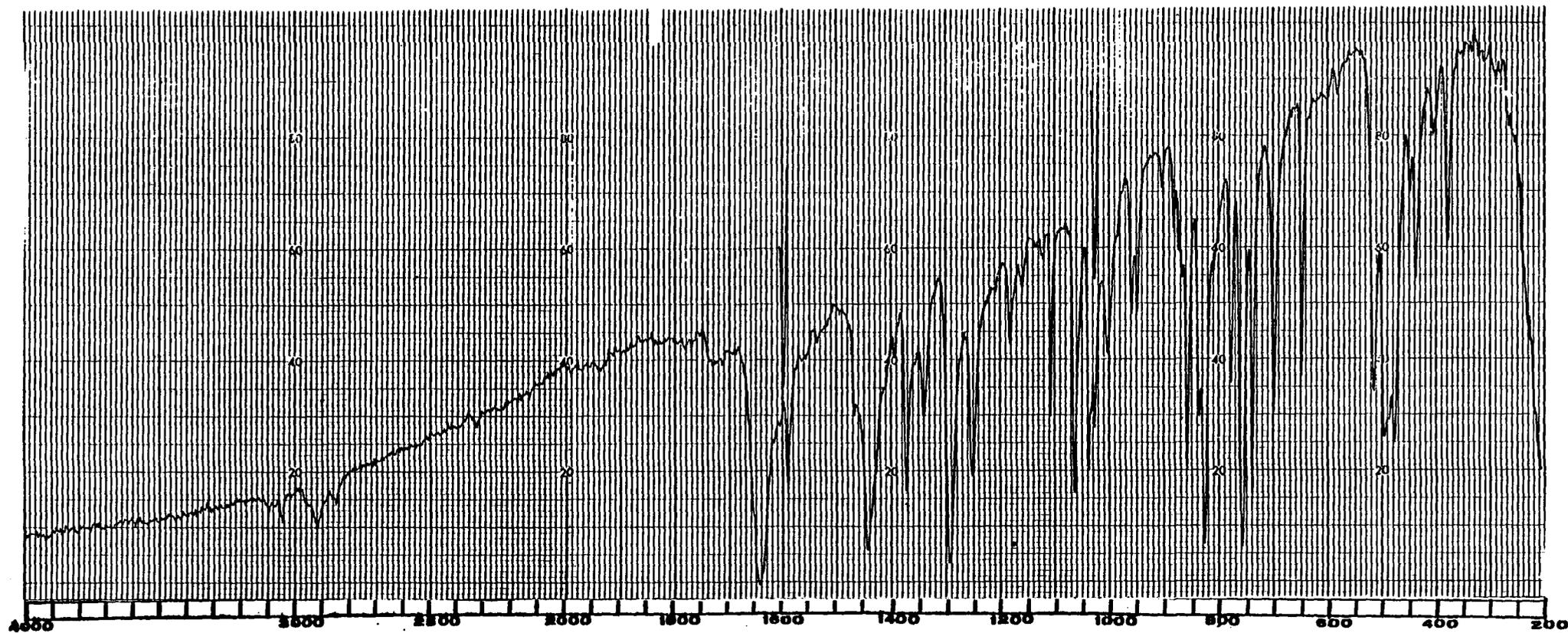
Espectro de RMP de mono(2,4-diclorobenzoil)ferroceno



Espectro de IV de mono(2,4-diclorobenzoil)ferroceno

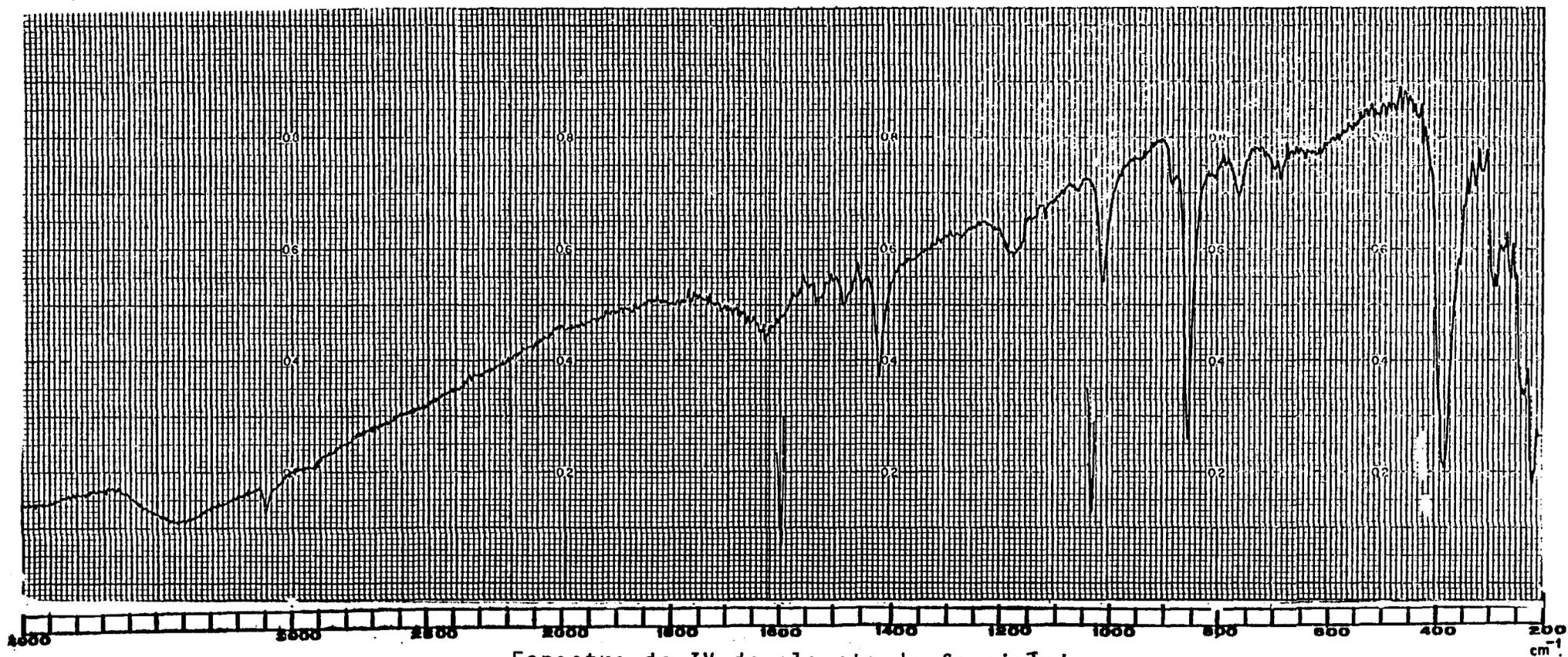


Espectro de RMP de mono(4-benziloxibenzoil)ferroceno

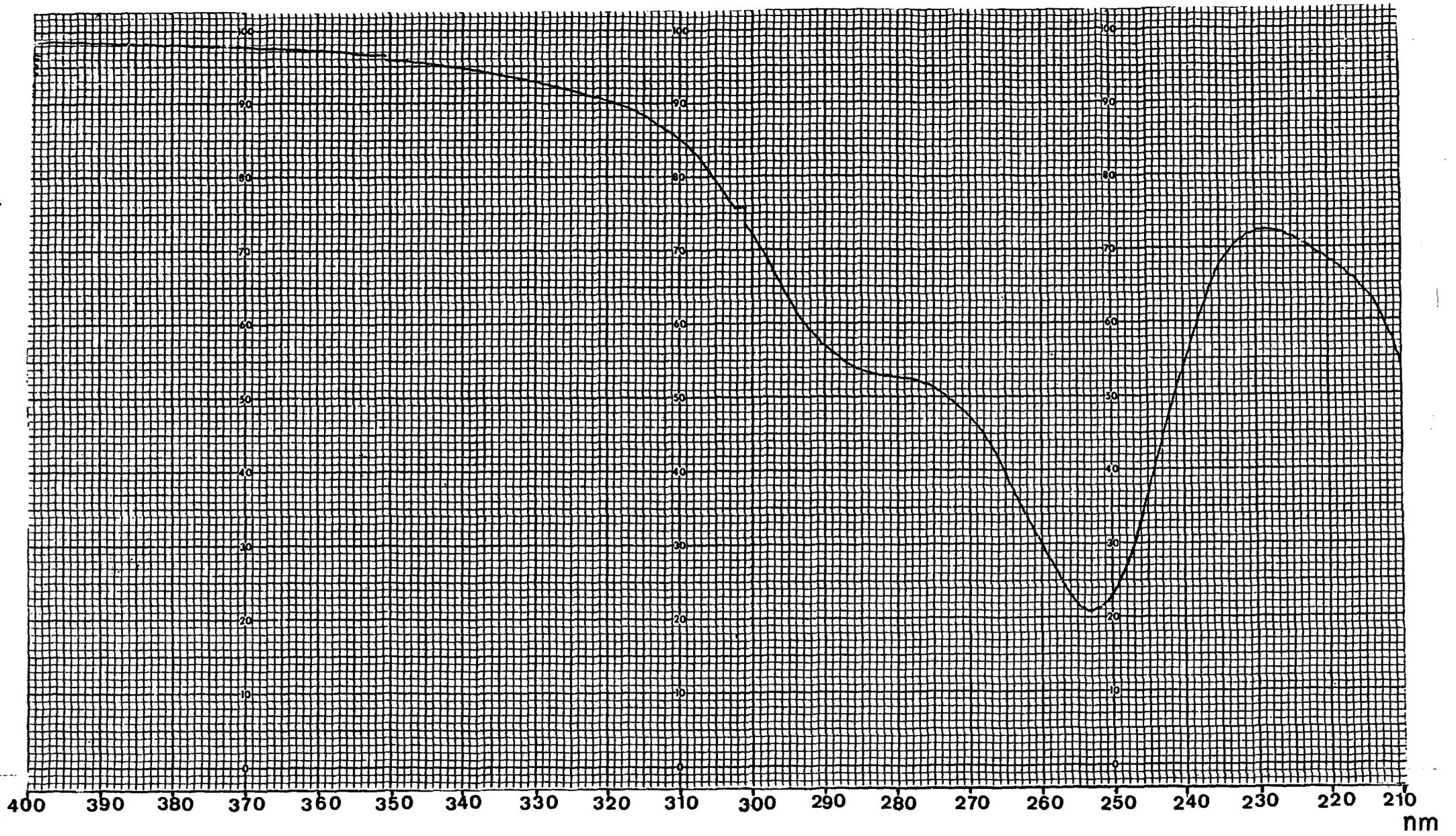


Espectro de IV de mono(4-benziloxibenzoil)ferroceno

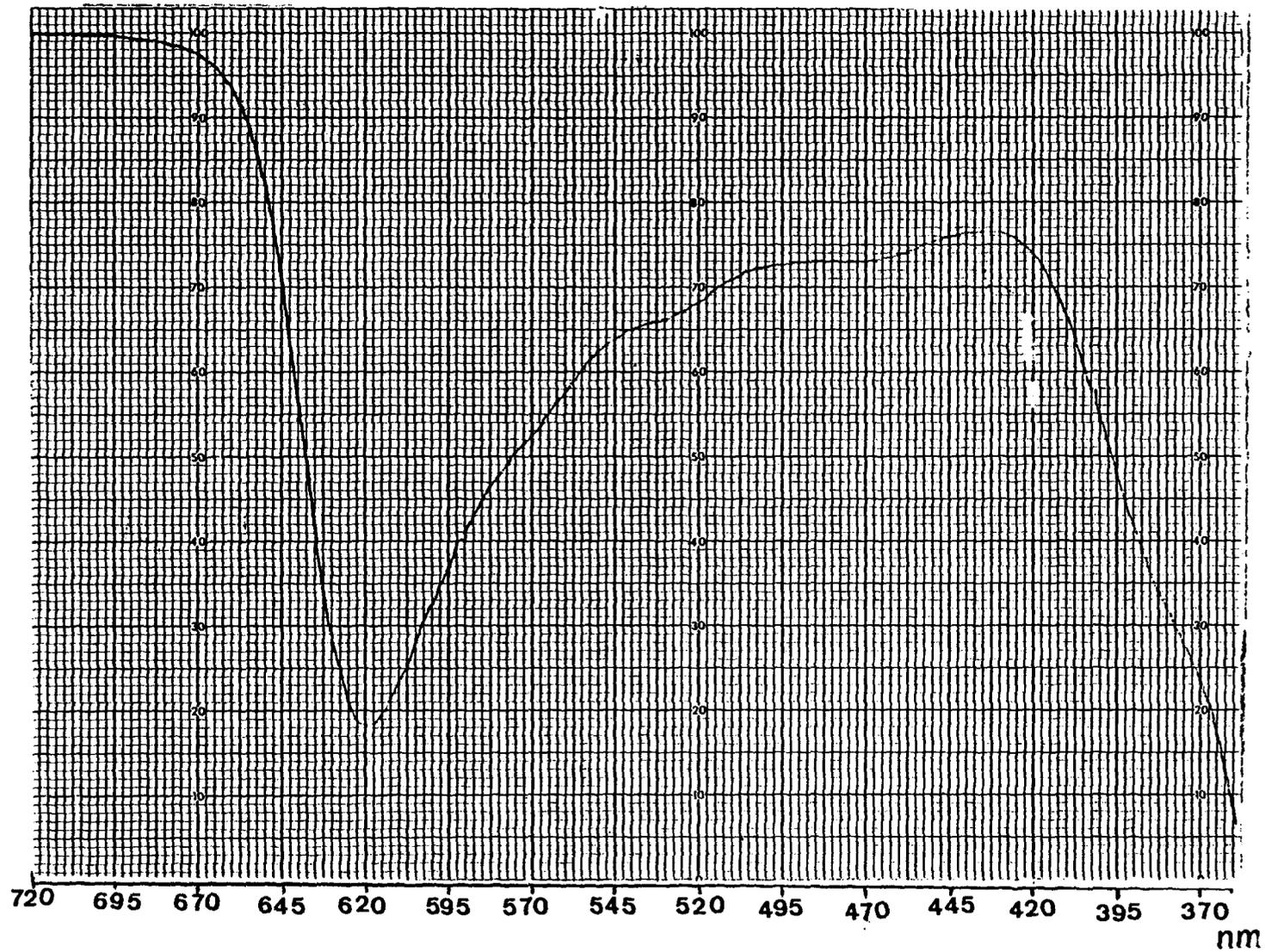
cm⁻¹



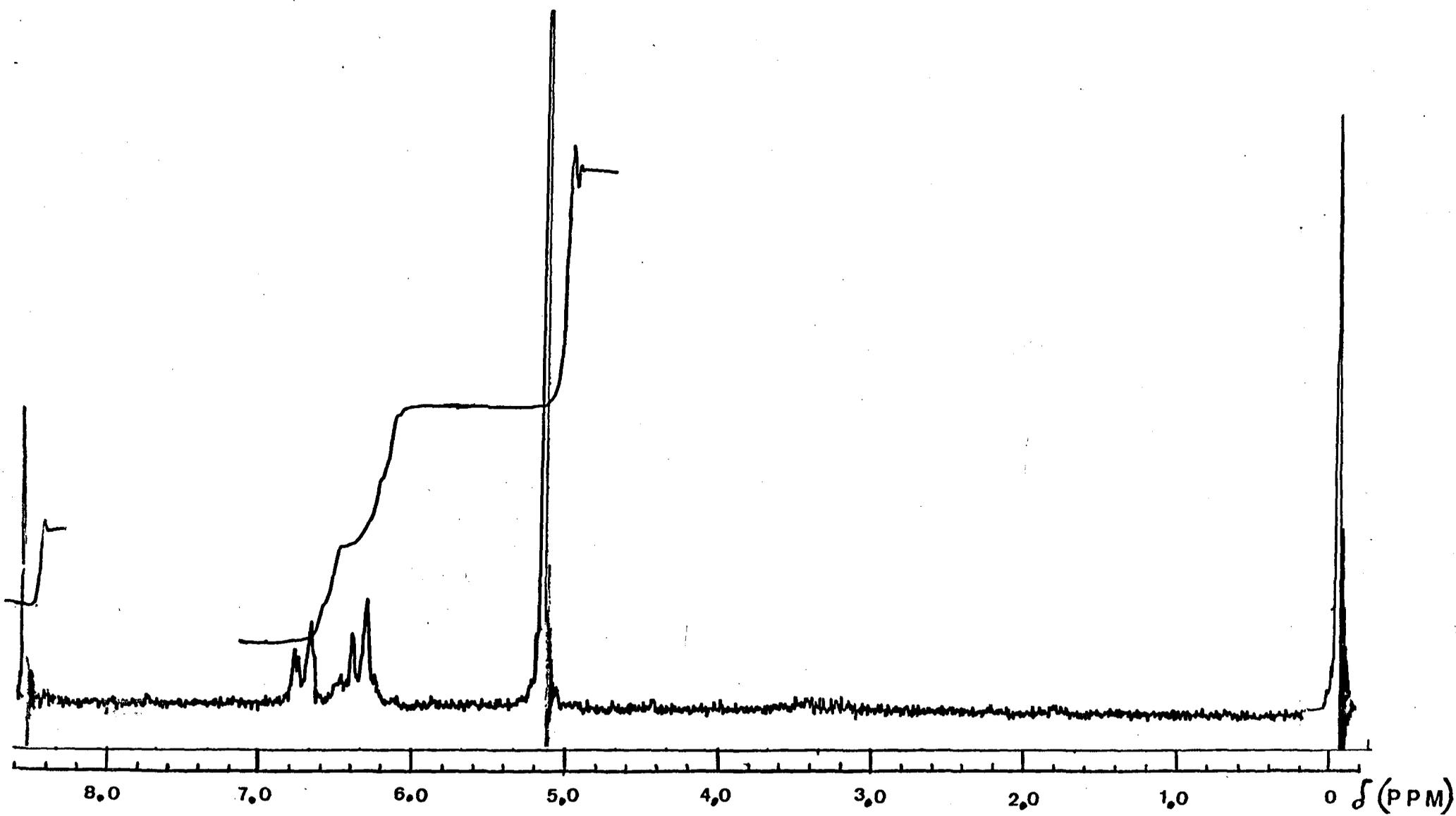
Espectro de IV de cloreto de ferricínio



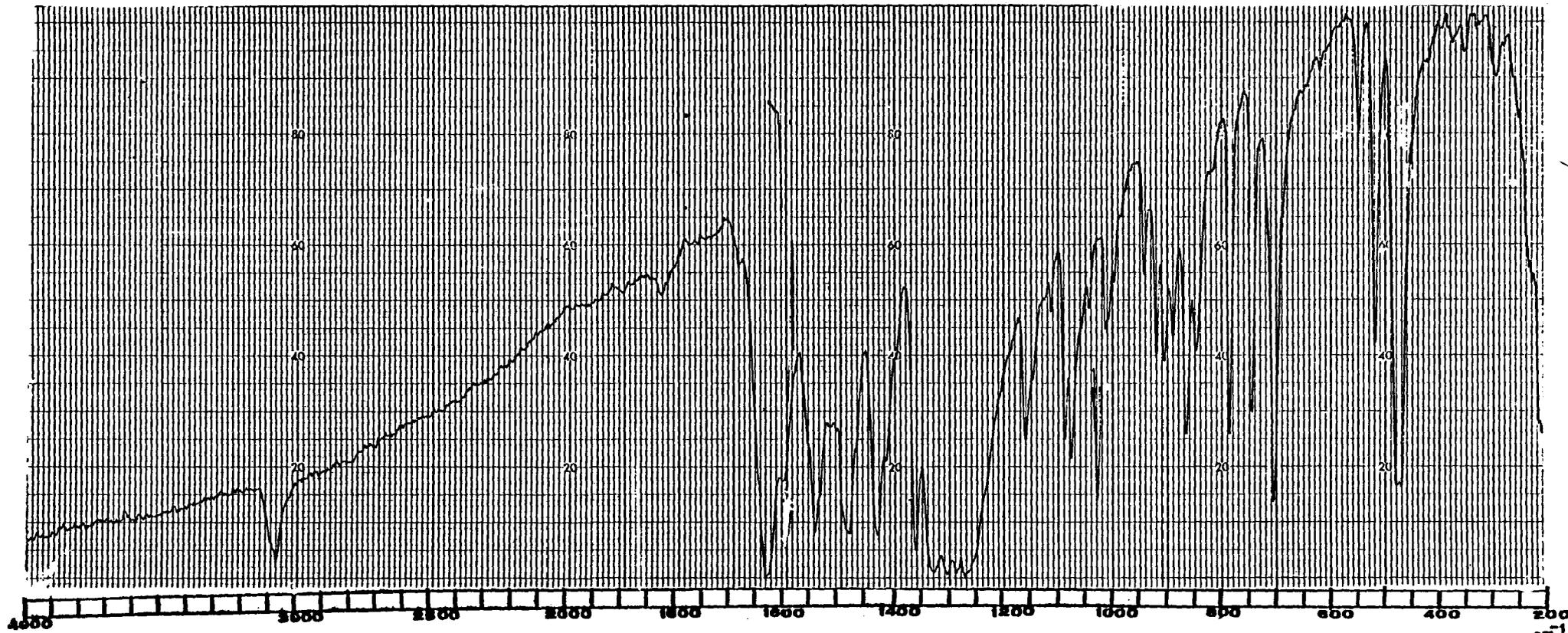
Espectro de UV de cloreto de ferricínio



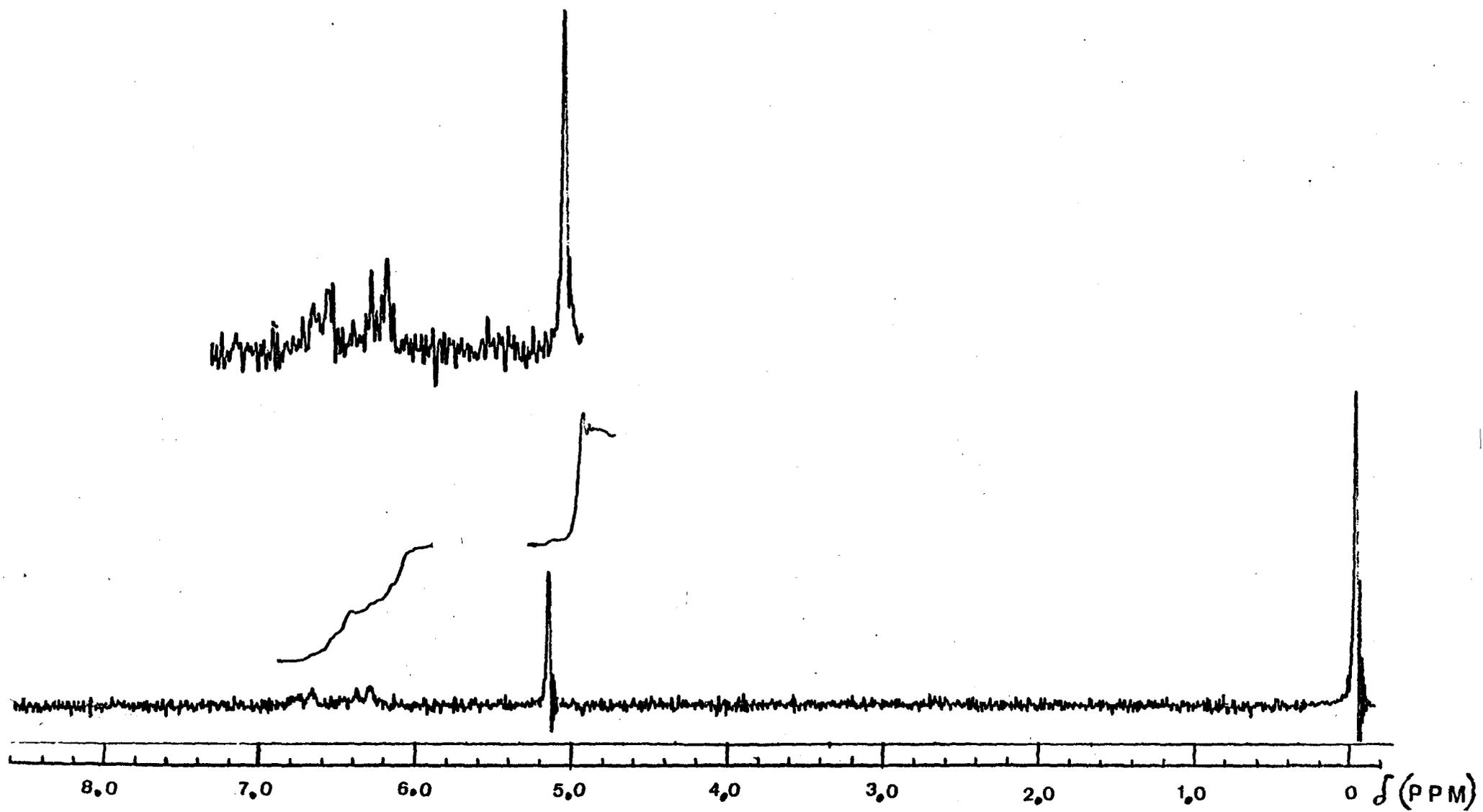
Espectro de absorção na região do visível de cloreto de ferricínio



Espectro de RMP de picrato de (η^6 -clorobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)



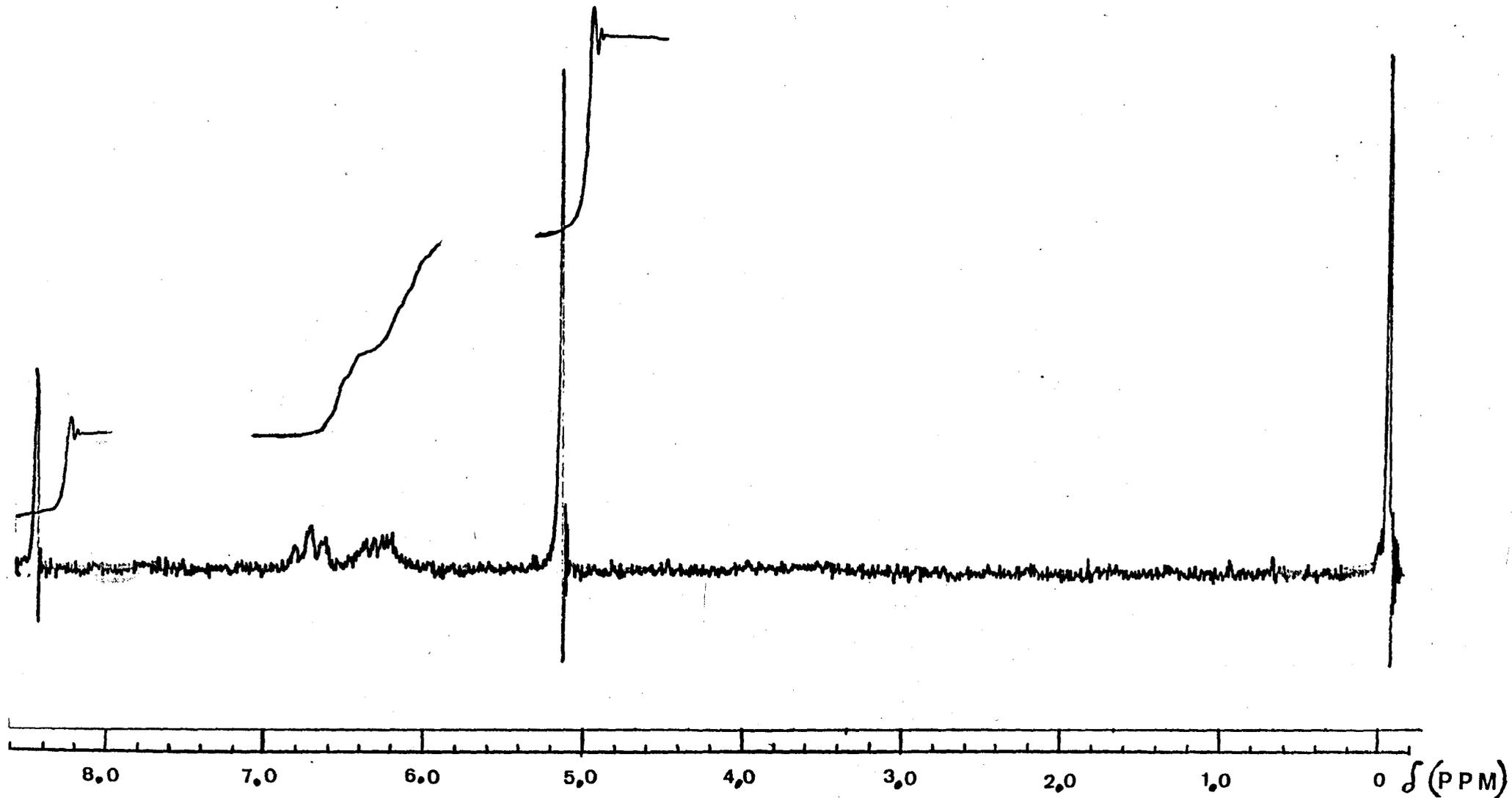
Espectro de IV de picrato de (η^6 -clorobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)



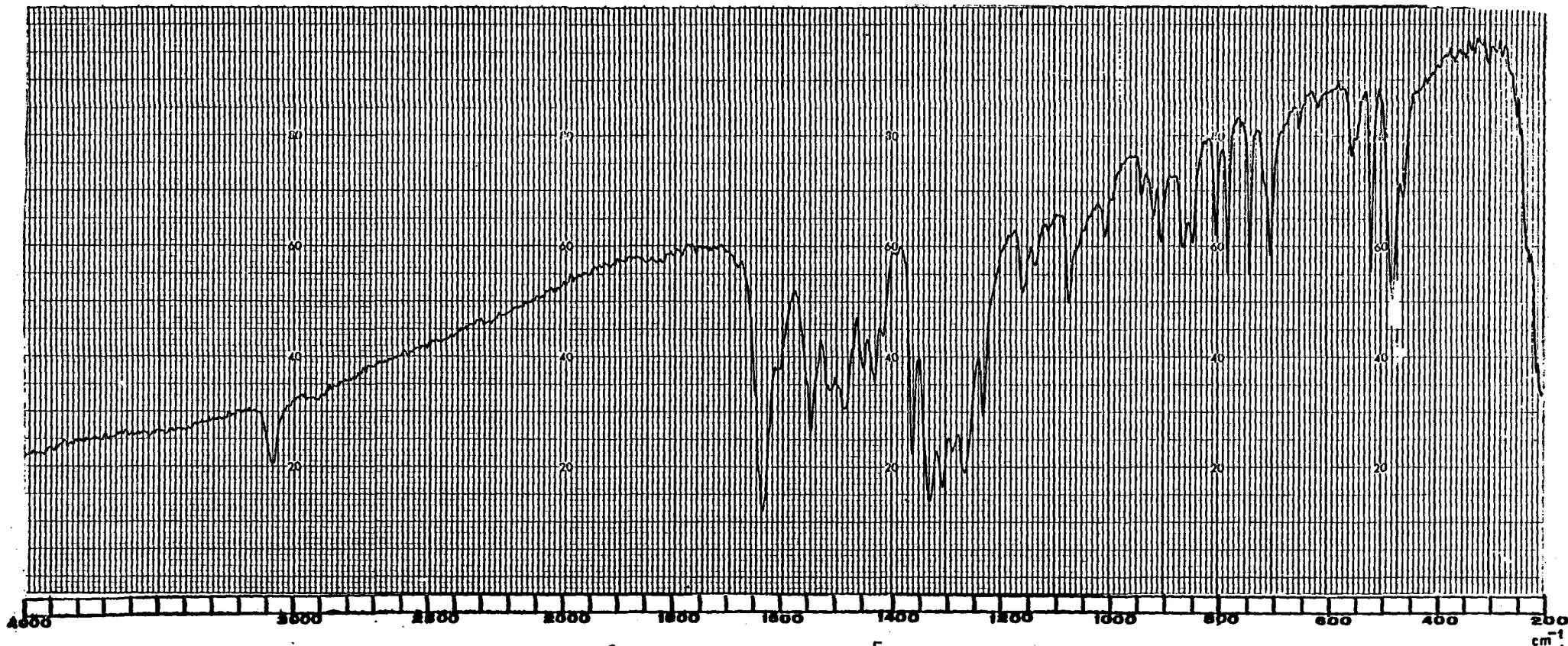
Espectro de RMP de perclorato de (η^6 -clorobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)



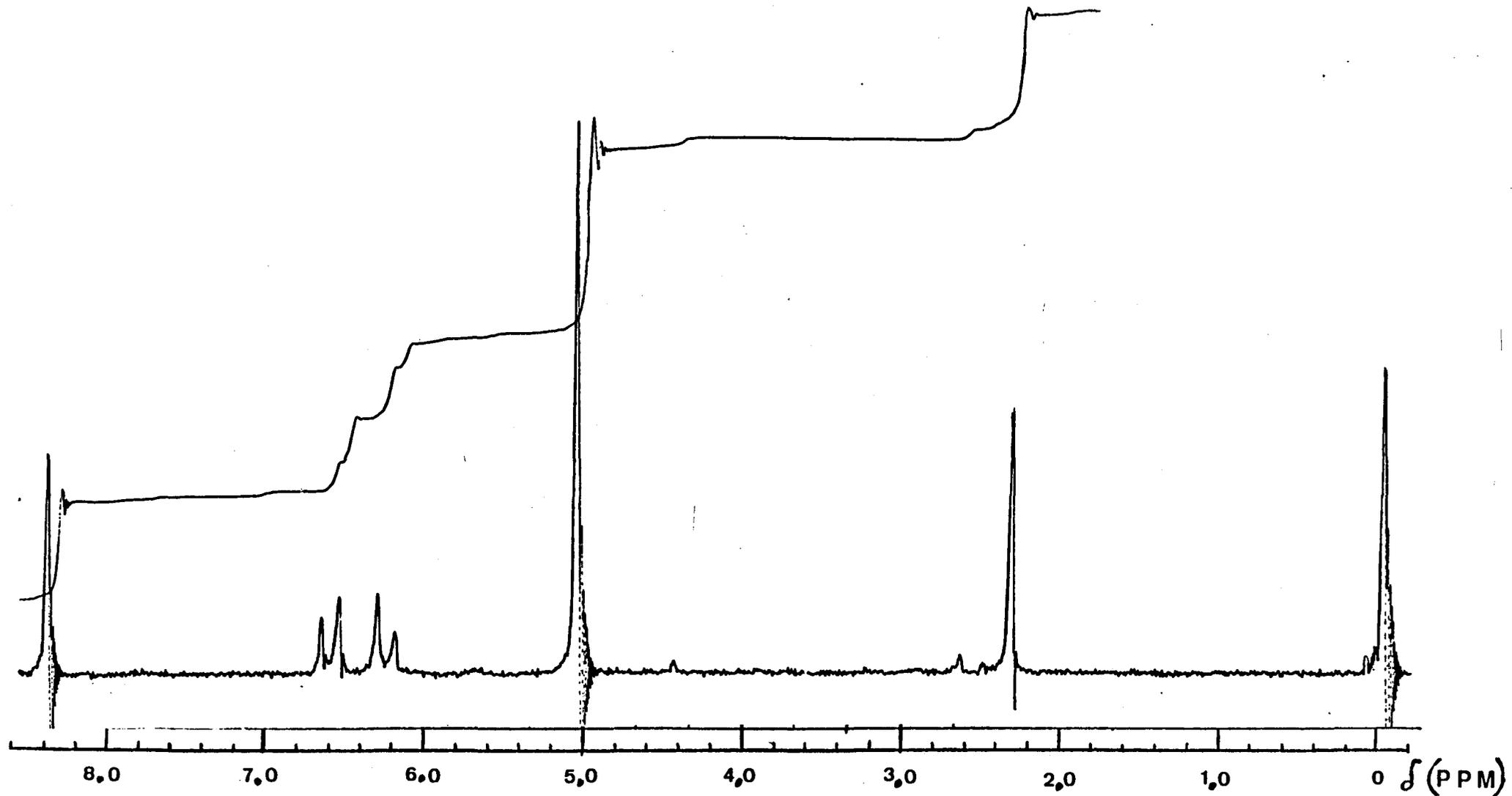
Espectro de IV de perclorato de (η^6 -clorobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)



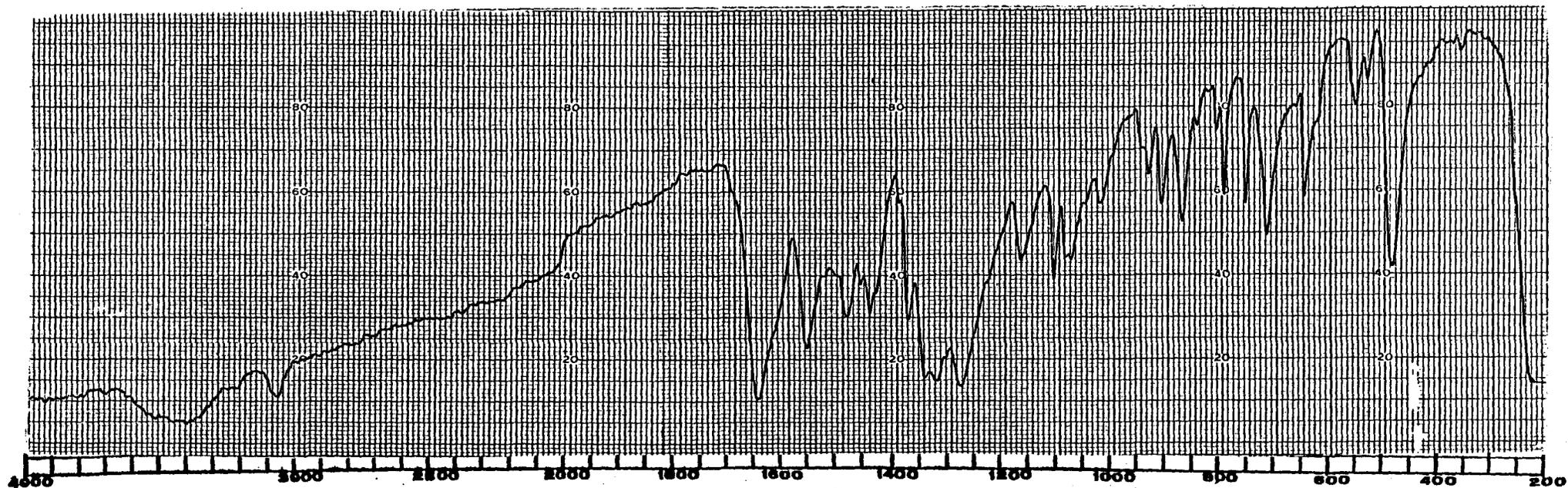
Espectro de RMP de picrato de (η^6 -fluorbenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)



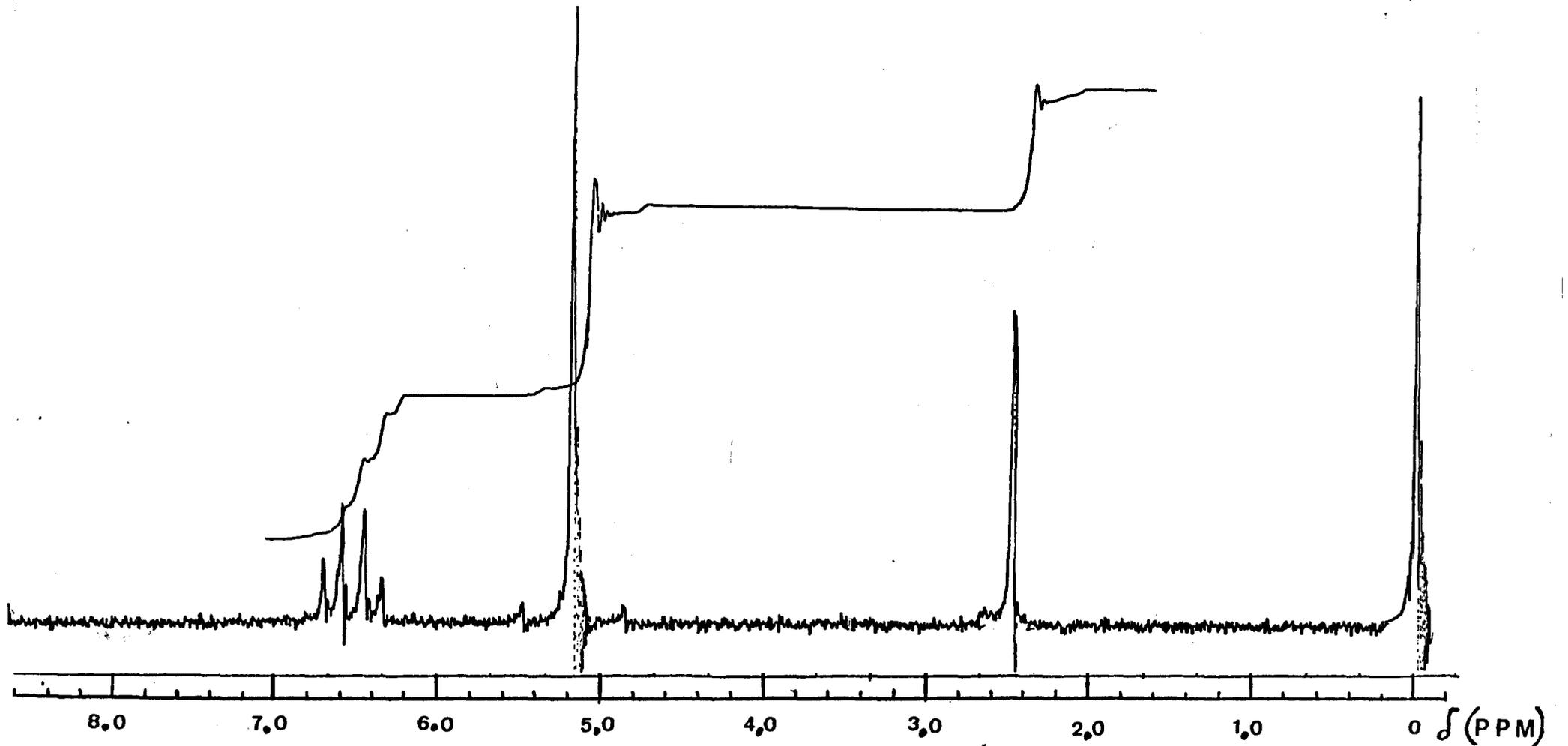
Espectro de IV de picrato de (n^6 -fluorbenzeno) (n^5 -ciclopentadienil) ferro (II)



Espectro de RMP de picrato de $(\eta^6\text{-1-cloro-4-metilbenzeno})(\eta^5\text{-ciclopentadienil})$ ferro (II)



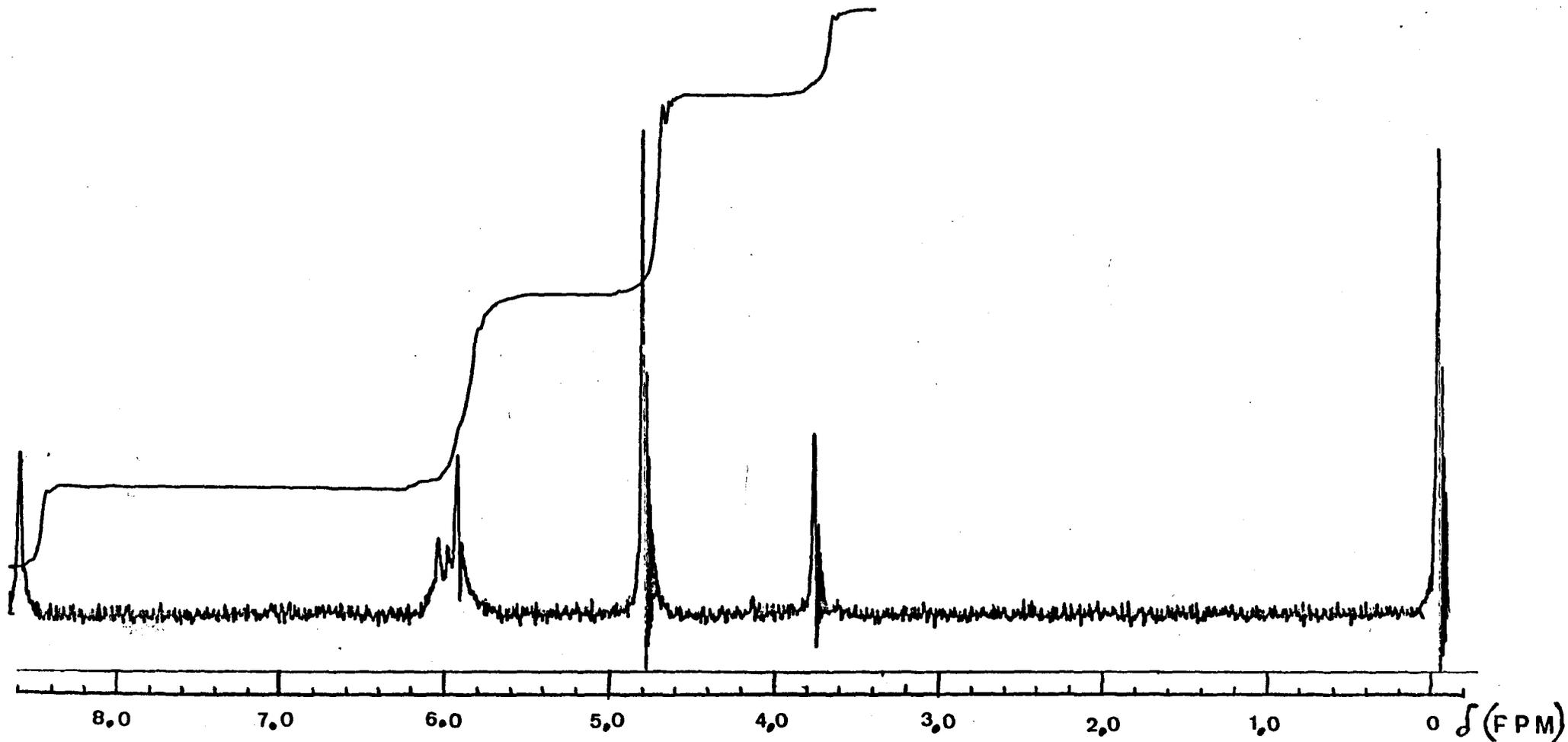
Espectro de IV de picrato de (η^6 -1-cloro-4-metilbenzeno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)



Espectro de RMP de perclorato de $(\eta^6\text{-1-cloro-4-metilbenzeno})(\eta^5\text{-ciclopentadienil})\text{ferro (II)}$



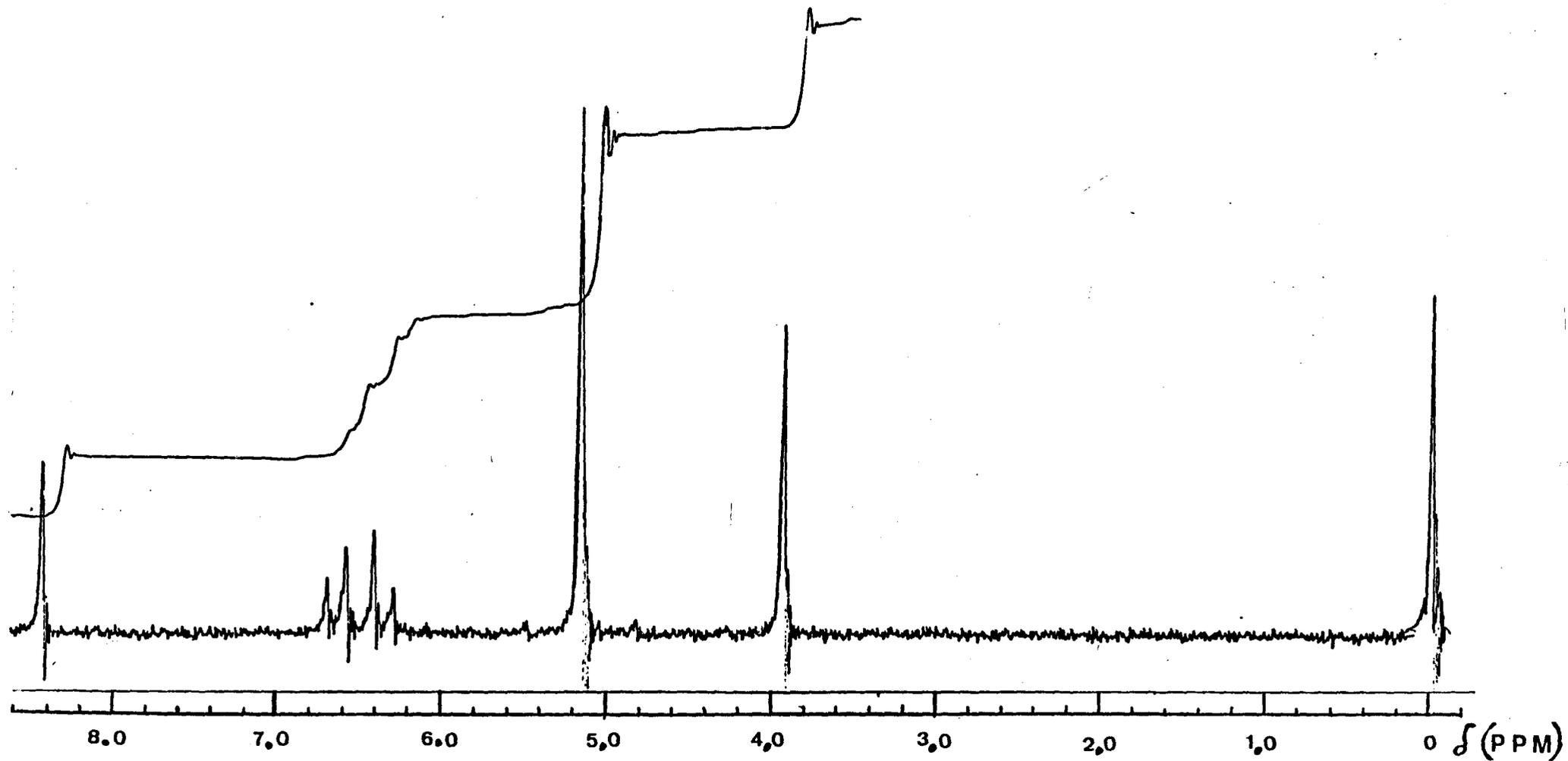
Espectro de IV de perclorato de $(\eta^6\text{-1-cloro-4-metilbenzeno})(\eta^5\text{-ciclopentadienil})\text{ferro (II)}$



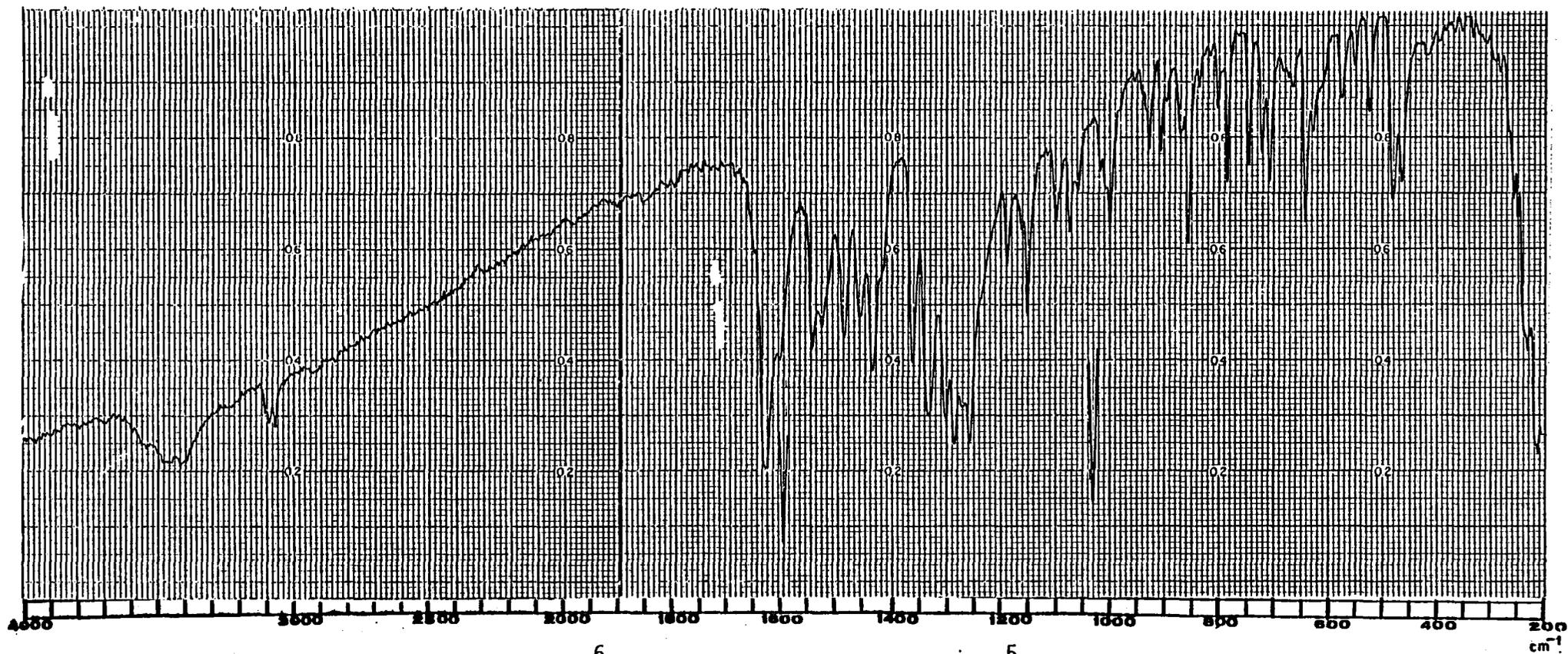
Espectro de RMP de picrato de (n^6 -metoxibenzeno) (n^5 -ciclopentadienil) ferro (II)



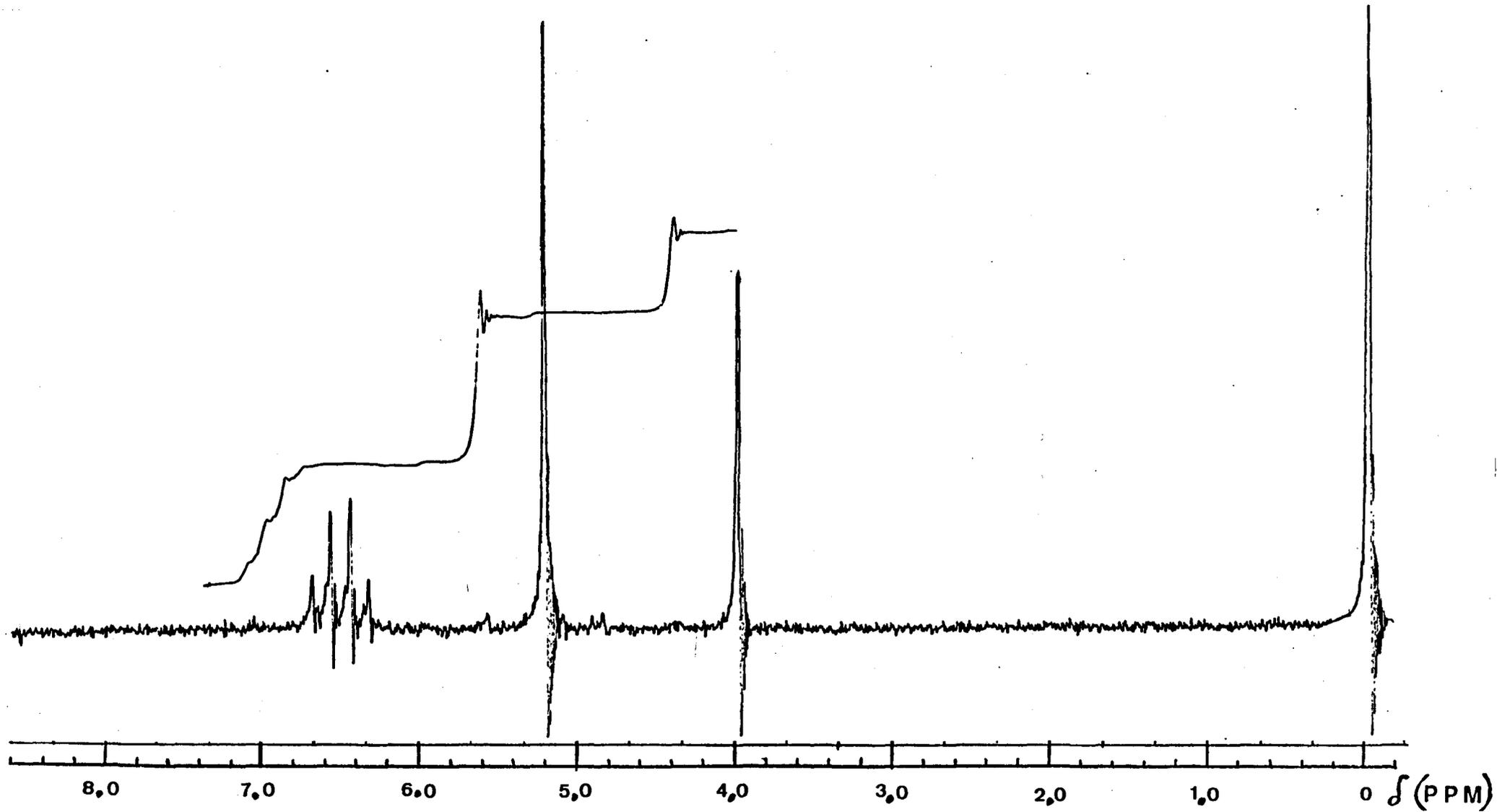
Espectro de IV de picrato de (η^6 -metoxibenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)



Espectro de RMP de picrato de $(\eta^6\text{-1-cloro-4-metoxibenzeno})(\eta^5\text{-ciclopentadienil})\text{ferro (II)}$



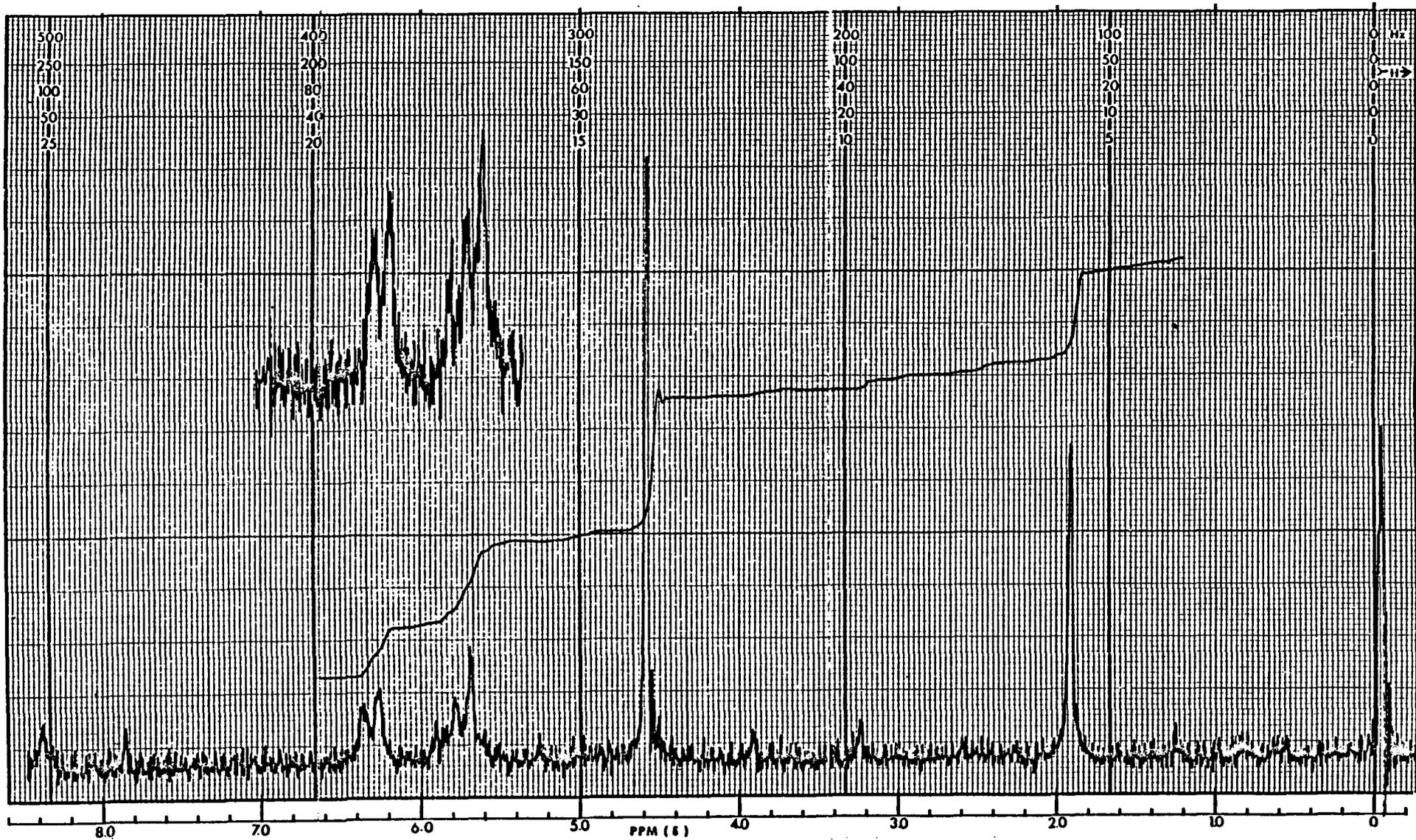
Espectro de IV de picrato de $(\eta^6\text{-1-cloro-4-metoxibenzeno})(\eta^5\text{-ciclopentadienil})$ ferro (II)



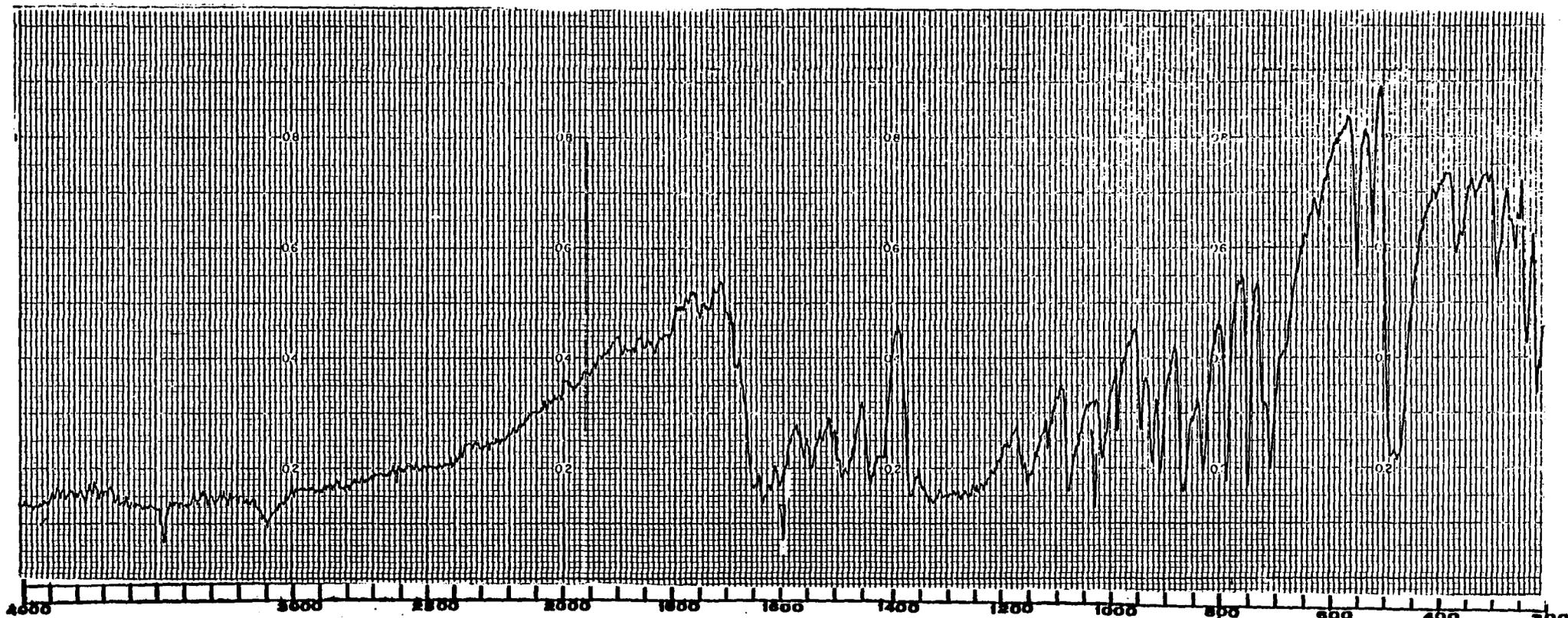
Espectro de RMP de perclorato de $(\eta^6\text{-1-cloro-4-metoxibenzeno})(\eta^5\text{-ciclopentadienil})\text{ferro (II)}$



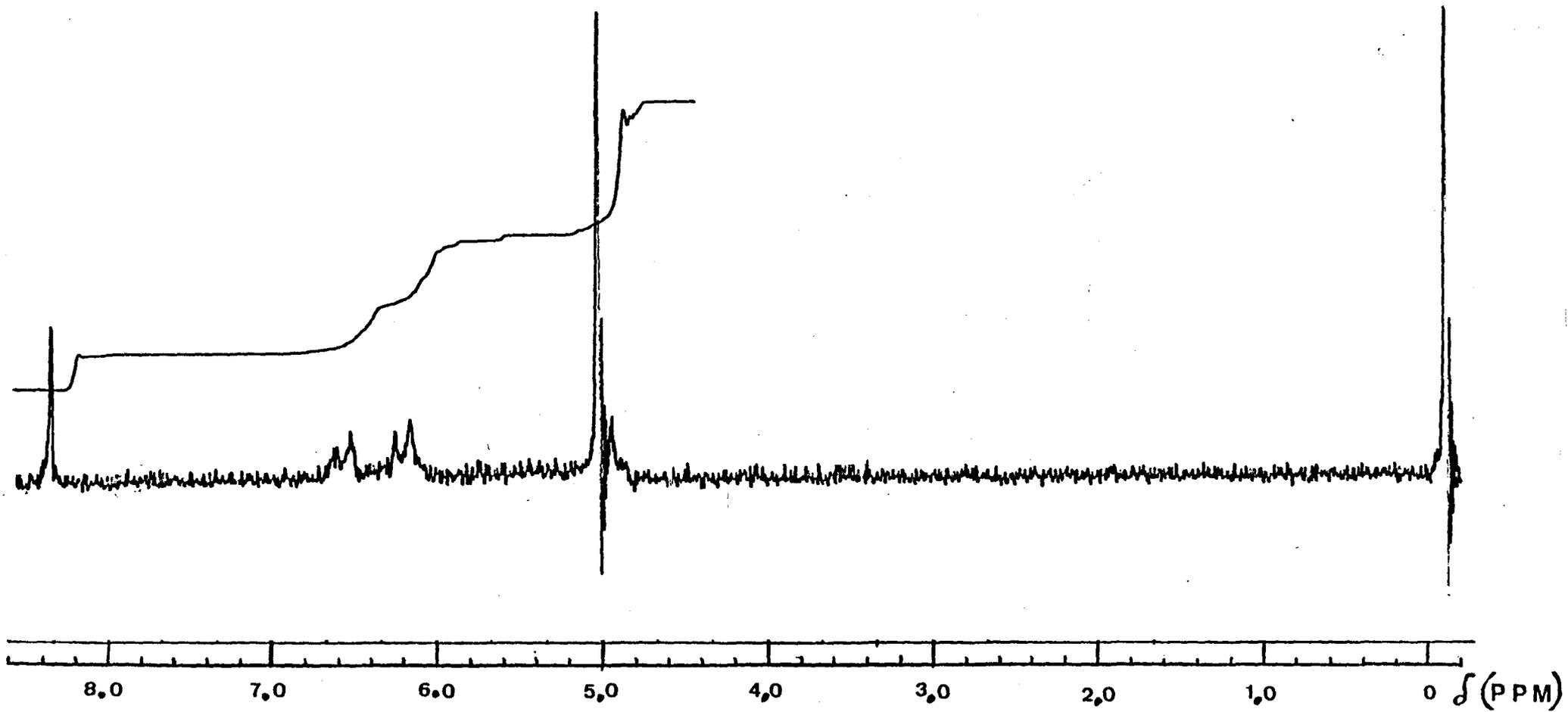
Espectro de IV de perclorato de (η^6 -1-cloro-4-metoxibenzeno)(η^5 -ciclopentadienil)ferro (II)



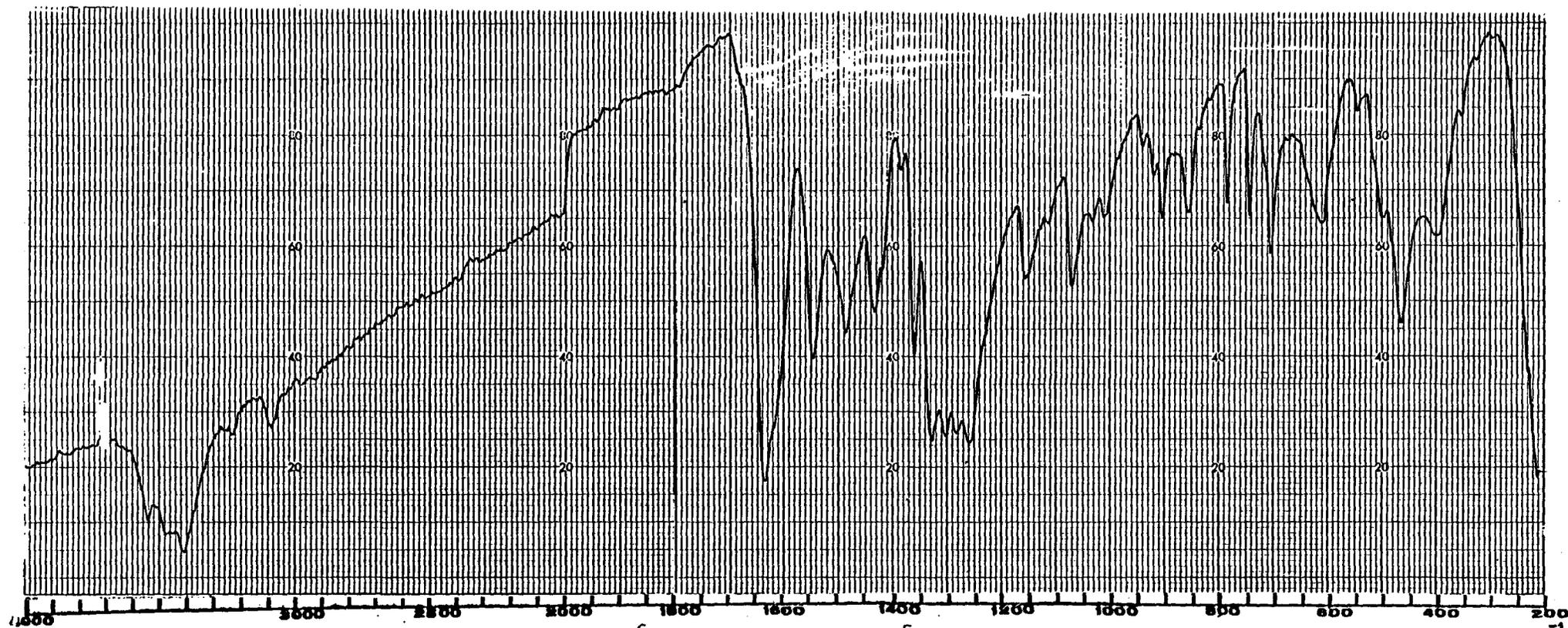
Espectro de RMP de picrato de $(\eta^6\text{-acetaminobenzene})(\eta^5\text{-ciclopentadienil})$ ferro (II)



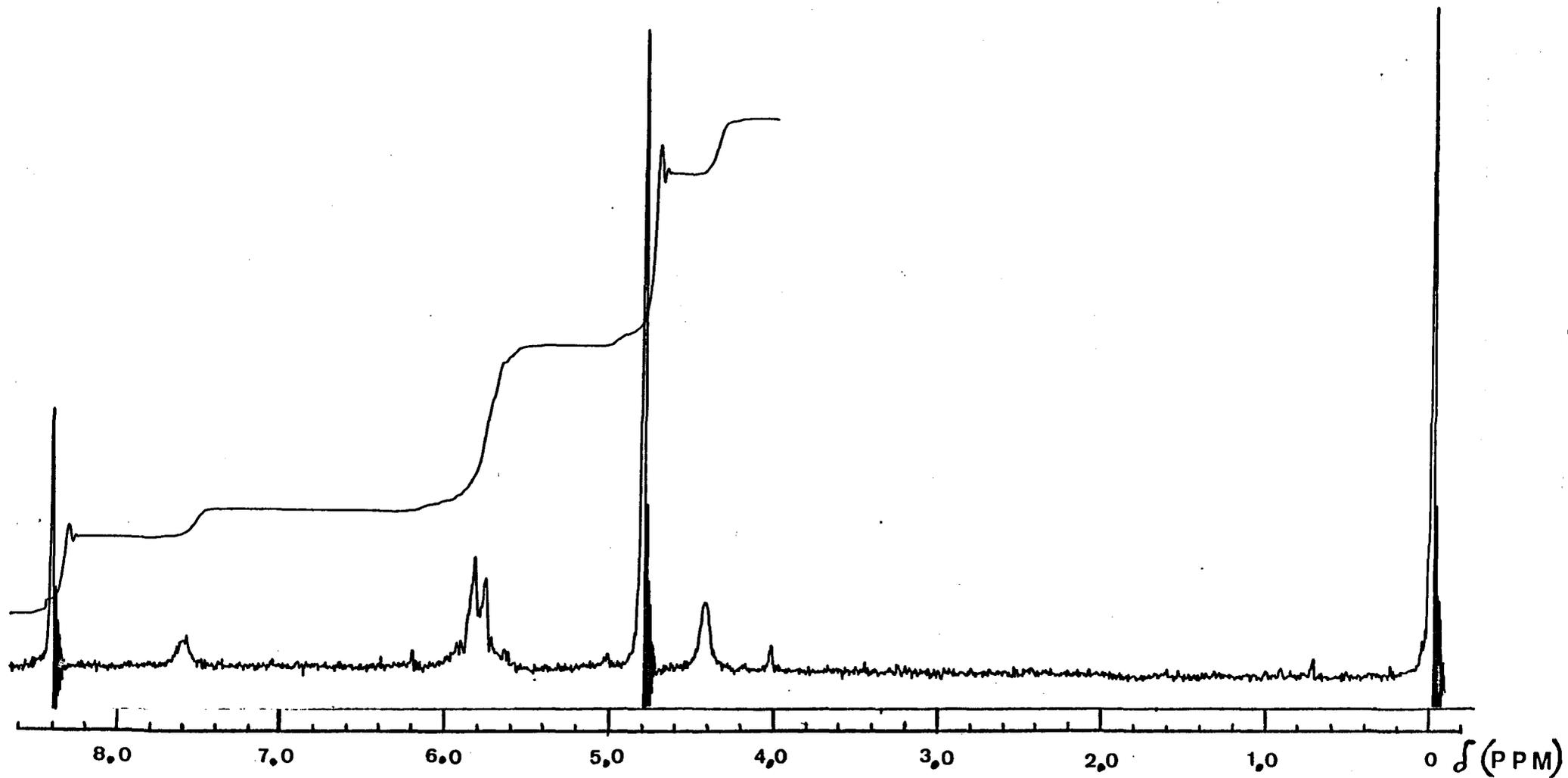
Espectro de IV de picrato de (η^6 -acetaminobenzene)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)



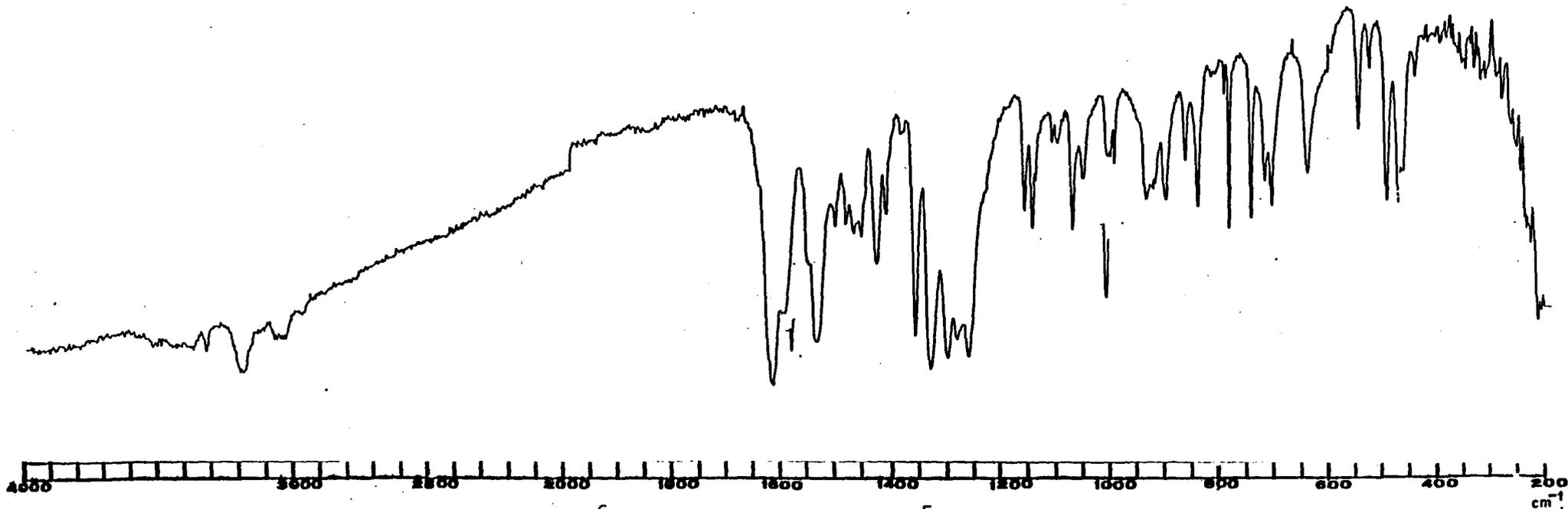
Espectro de RMP de picrato de (η^6 -aminobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)



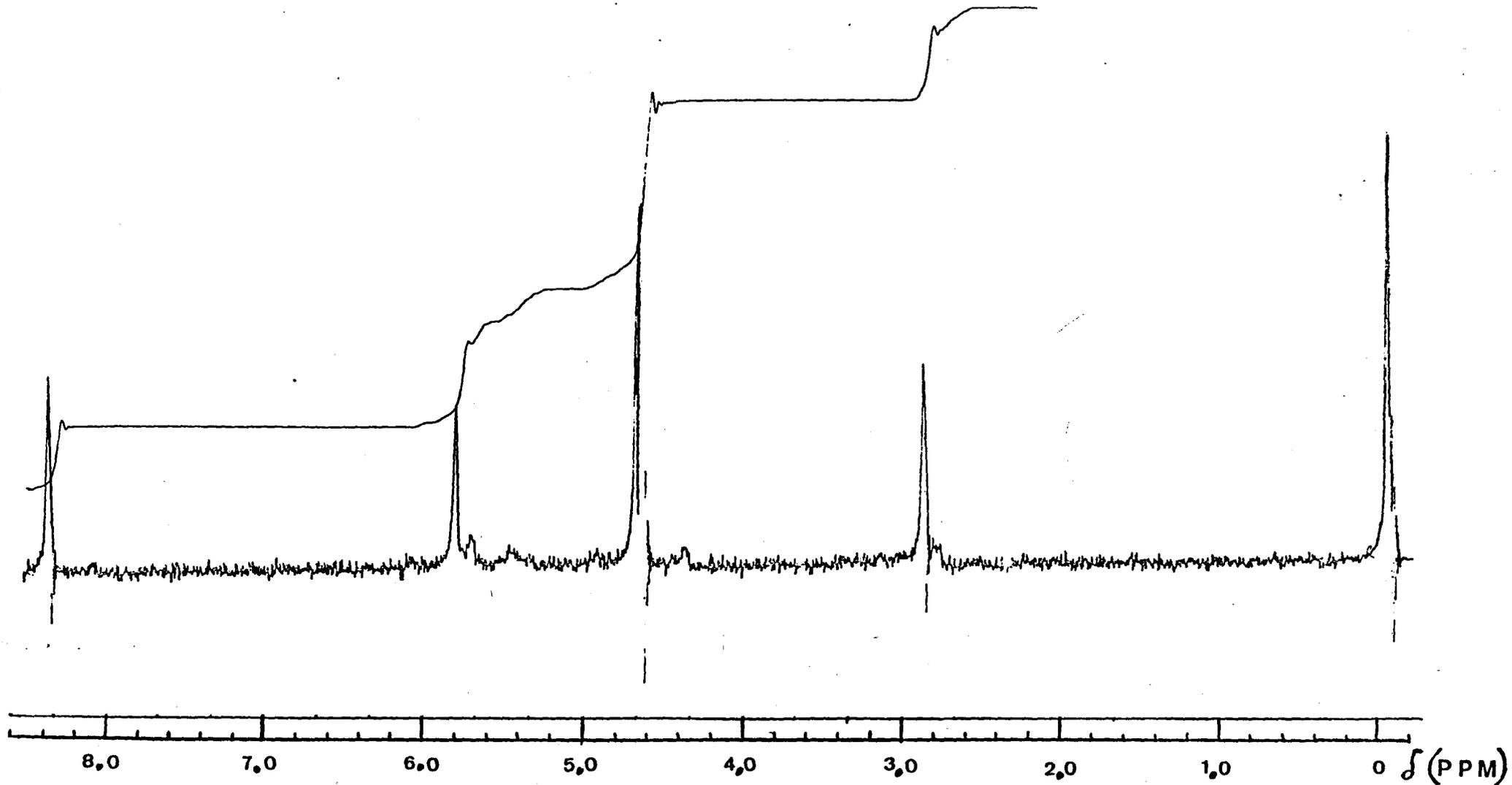
Espectro de IV de picrato de (η^6 -aminobenzene) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)



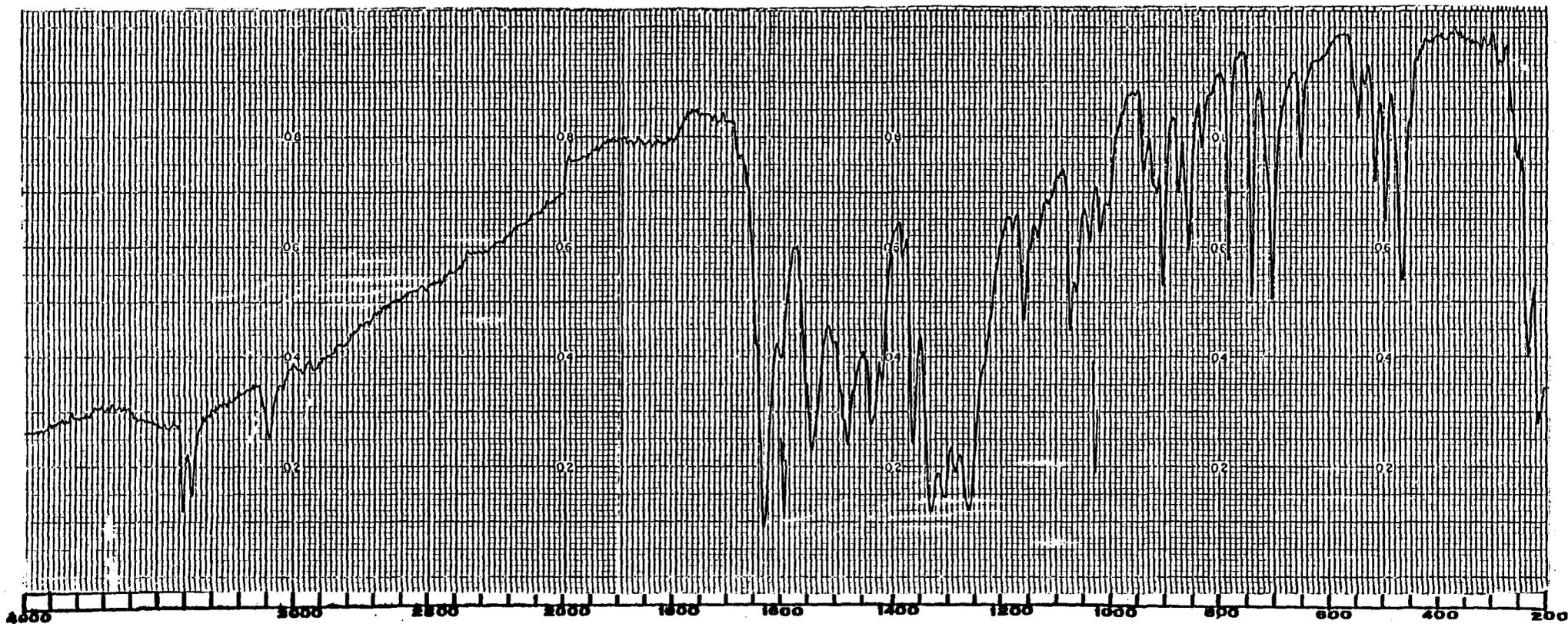
Espectro de RMP de picrato de (η^6 -hidrazinobenzeno): (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)



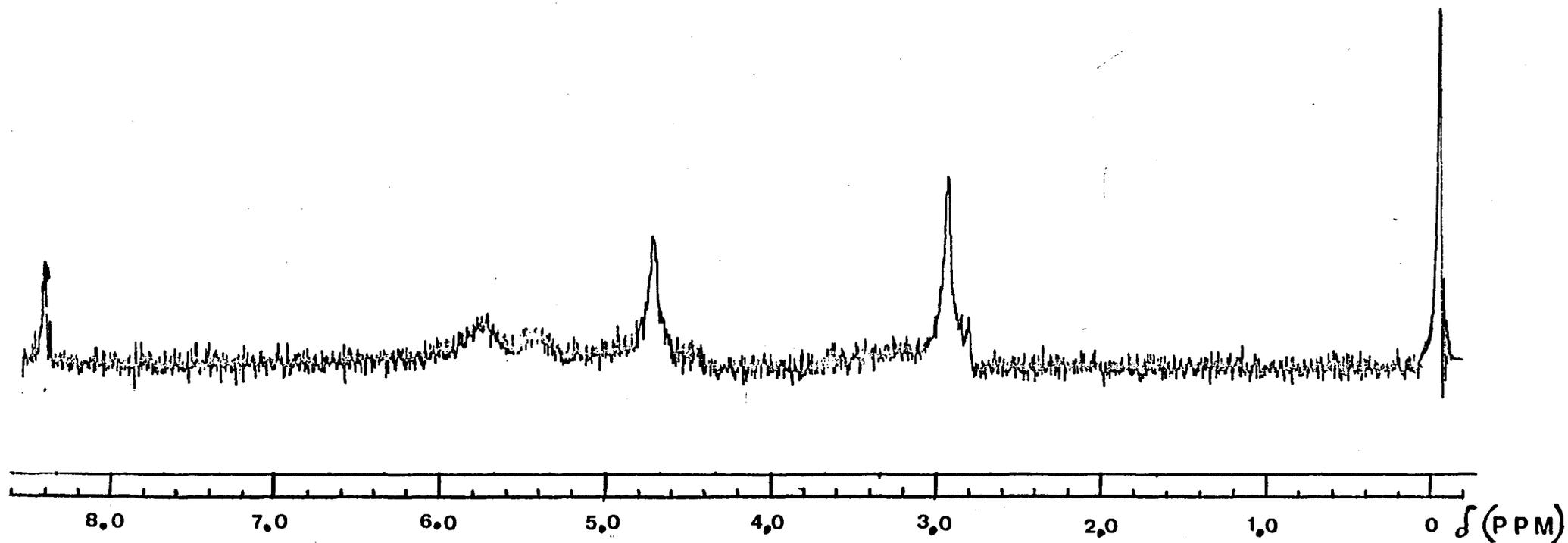
Espectro de IV de picrato de (η^6 -hidrazinobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)



Espectro de RMP de picrato de (η^6 -N-metilaminobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)



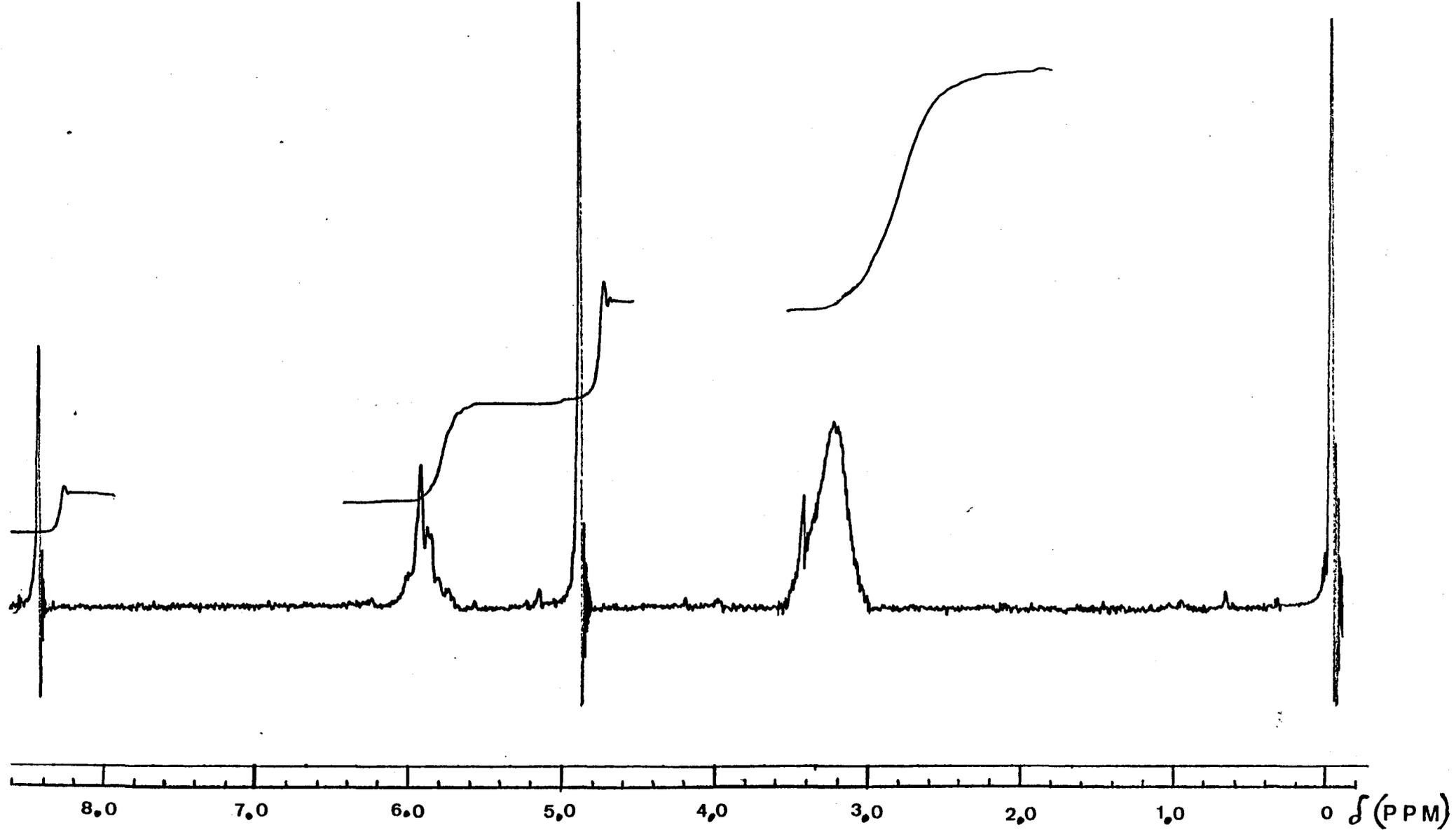
Espectro de IV de picrato de (η^6 -N-metilaminobenzene)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)



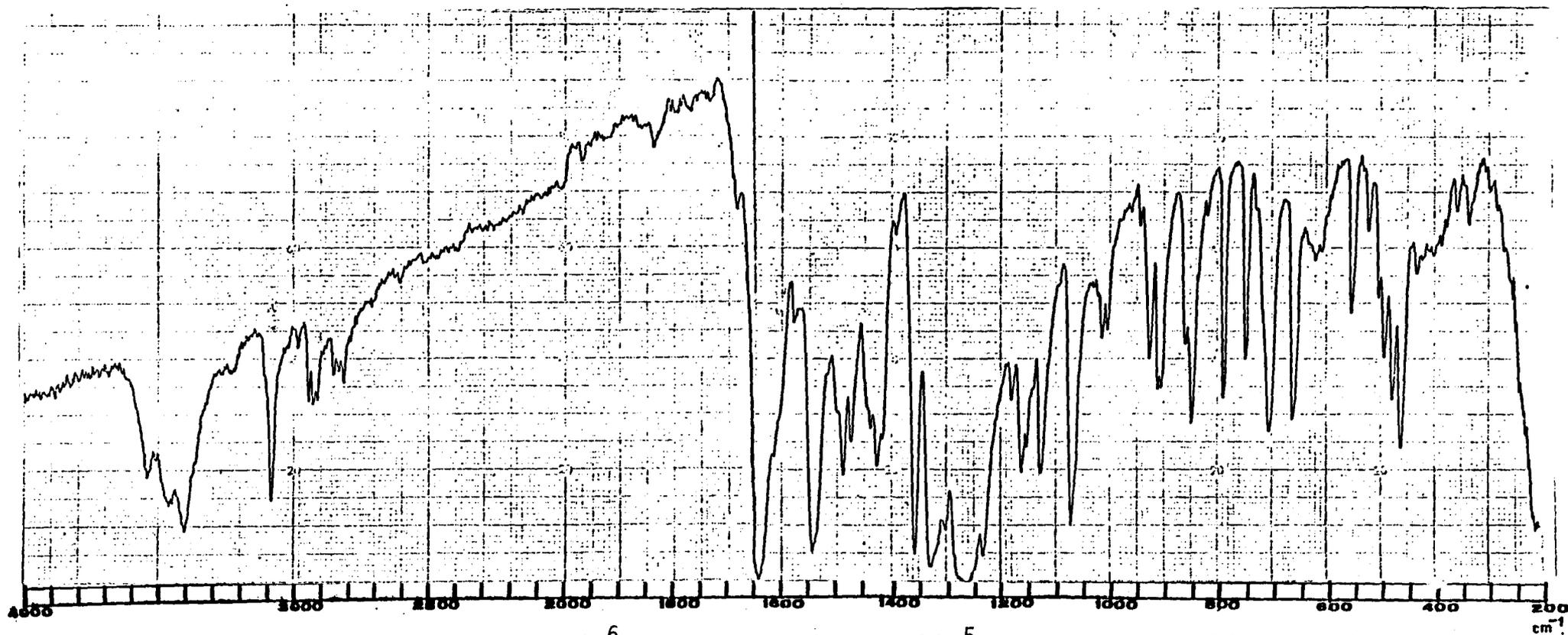
Espectro de picrato de $(\eta^6\text{-N,N-dimetilaminobenzene})(\eta^5\text{ciclopentadienil})$ ferro (II)



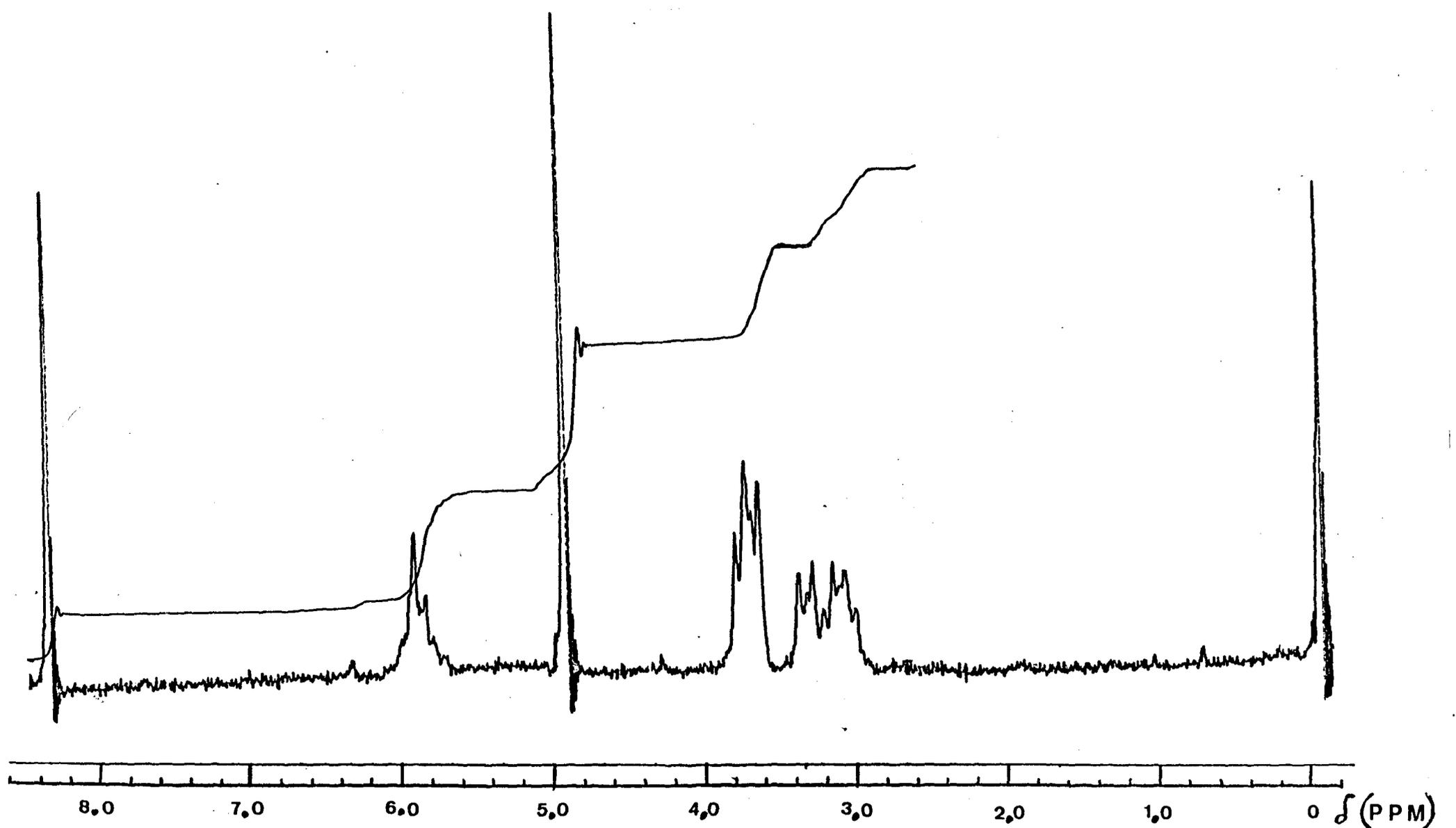
Espectro de IV de picrato de $(\eta^6\text{-N,N-dimetilaminobenzene})(\eta^5\text{-ciclopentadienil})$ ferro (II)



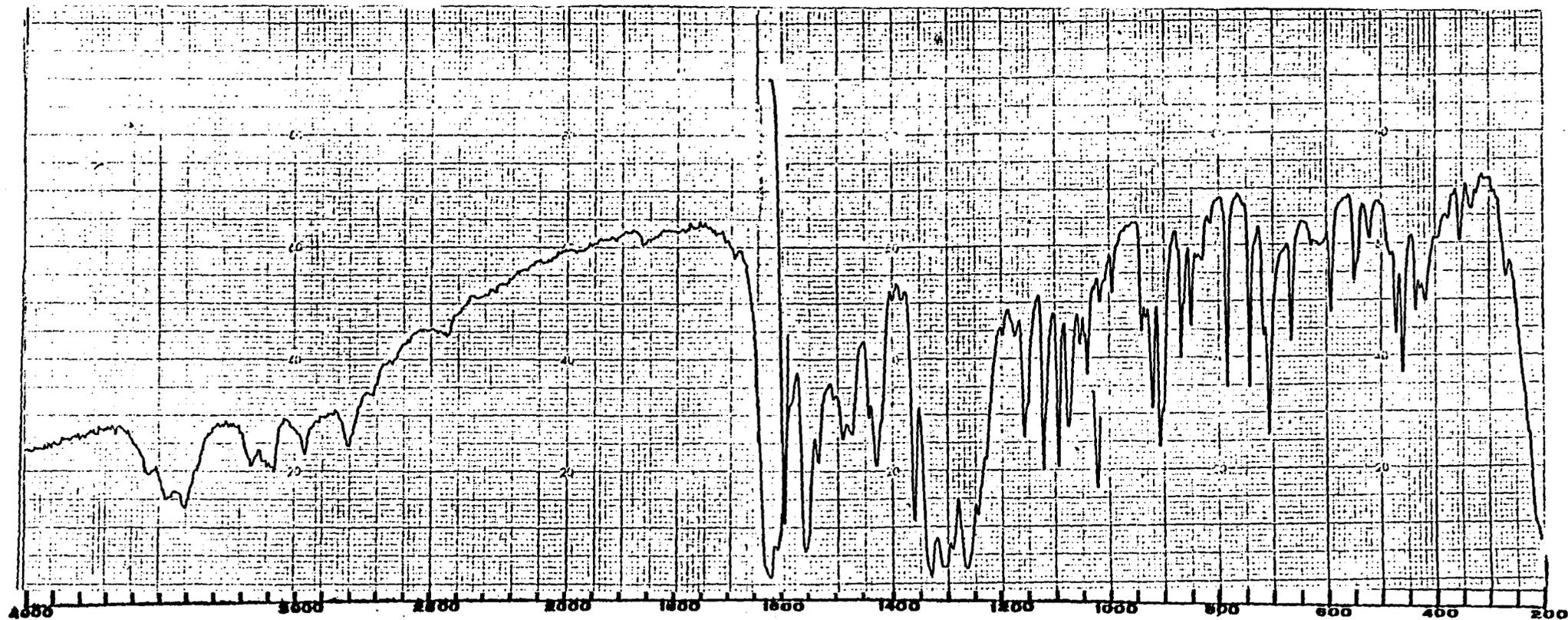
Espectro de RMP de picrato de (η^6 -N-piperidinobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)



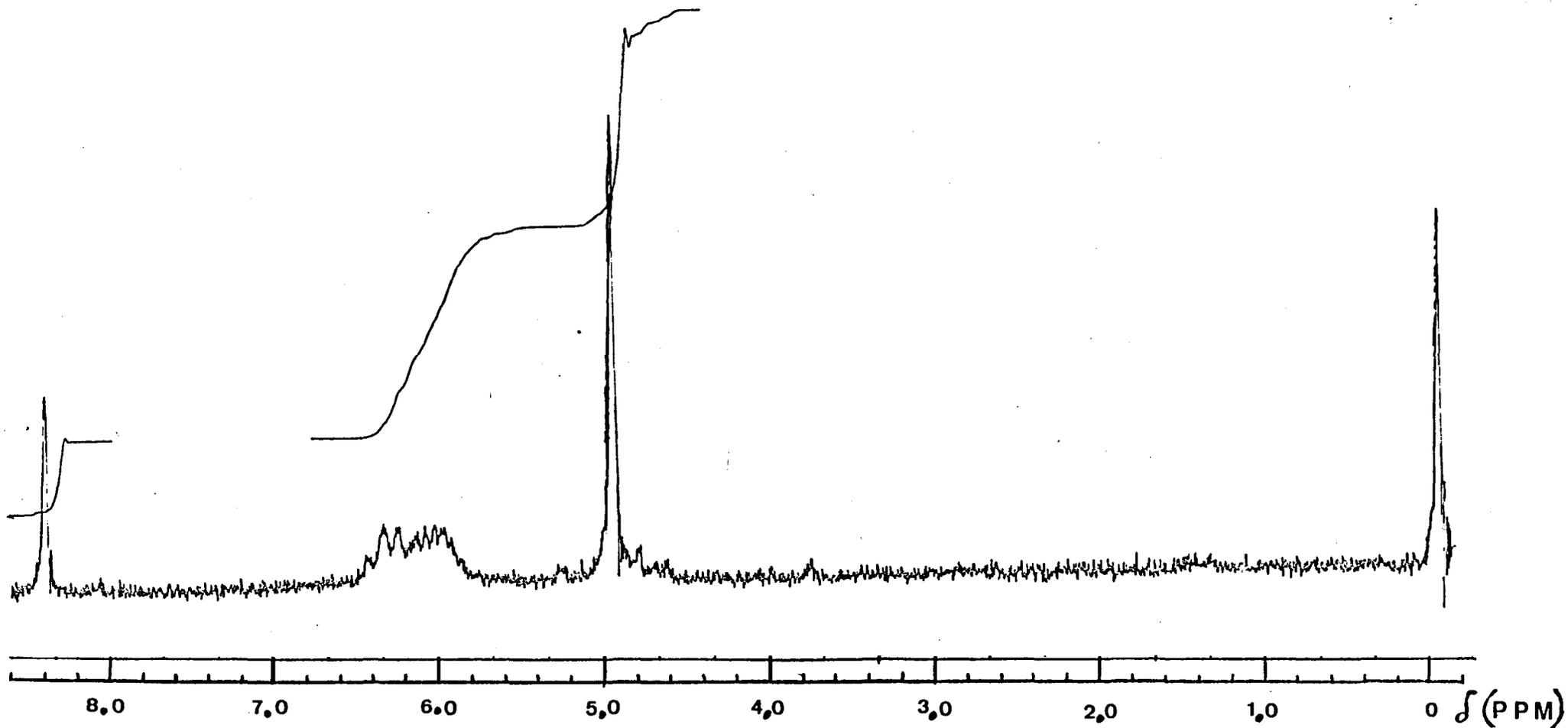
Espectro de IV de picrato de (η^6 -N-piperidinobenzene)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)



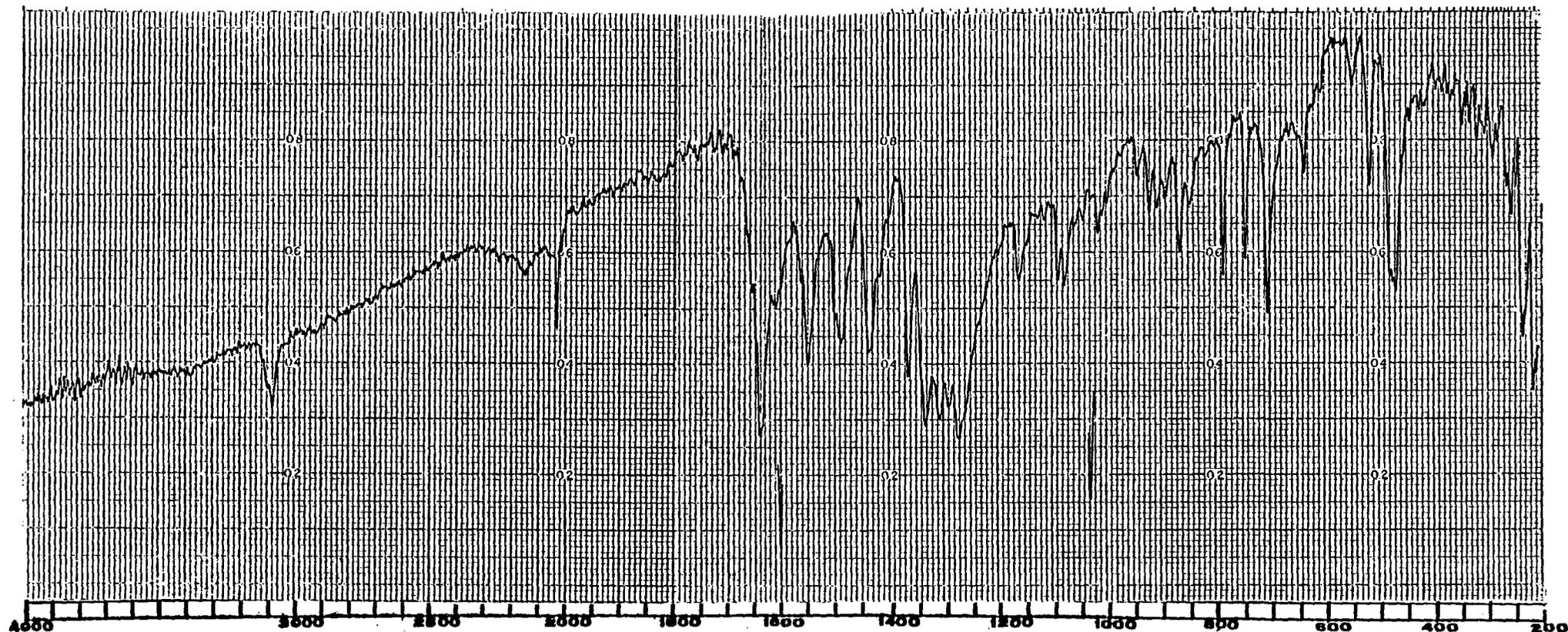
Espectro de RMP de picrato de (η^6 -N-morfolinobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)



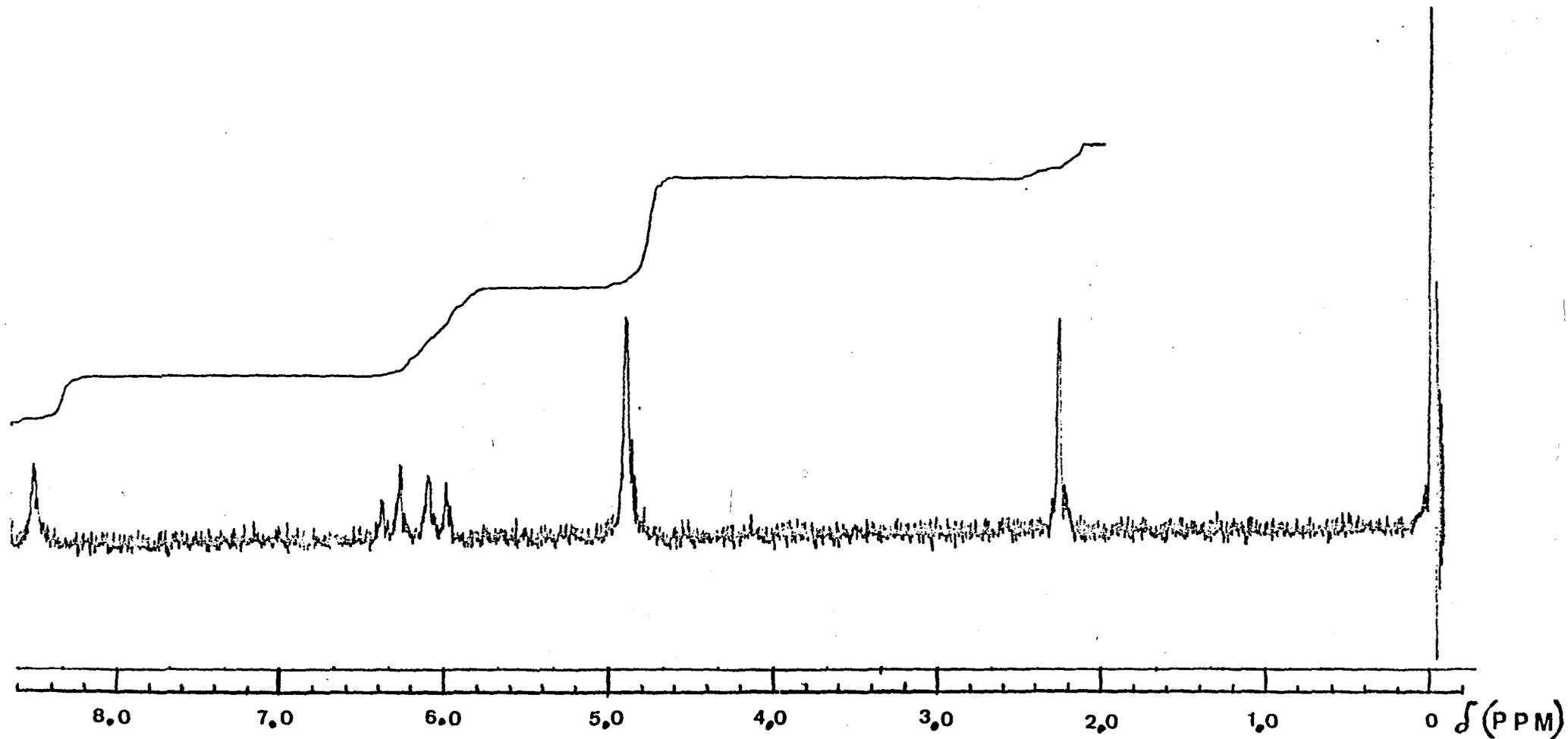
Espectro de IV de picrato de $(\eta^6\text{-N-morfolinobenzene})(\eta^5\text{-ciclopentadienil})$ ferro (II)



Espectro de RMP de picrato de (η^6 -azidobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)



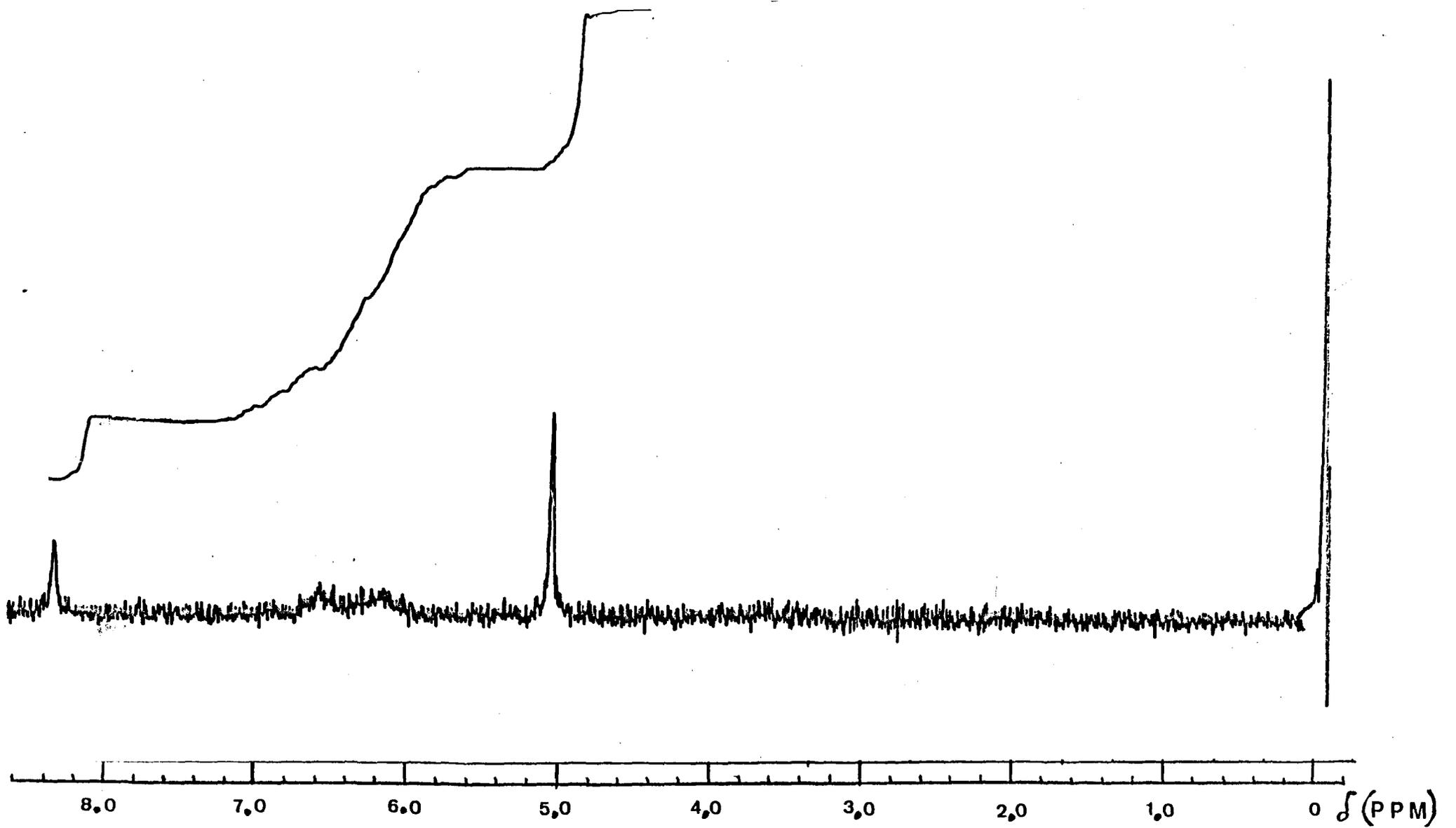
Espectro de IV de picrato de (η^6 -azidobenzene) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)



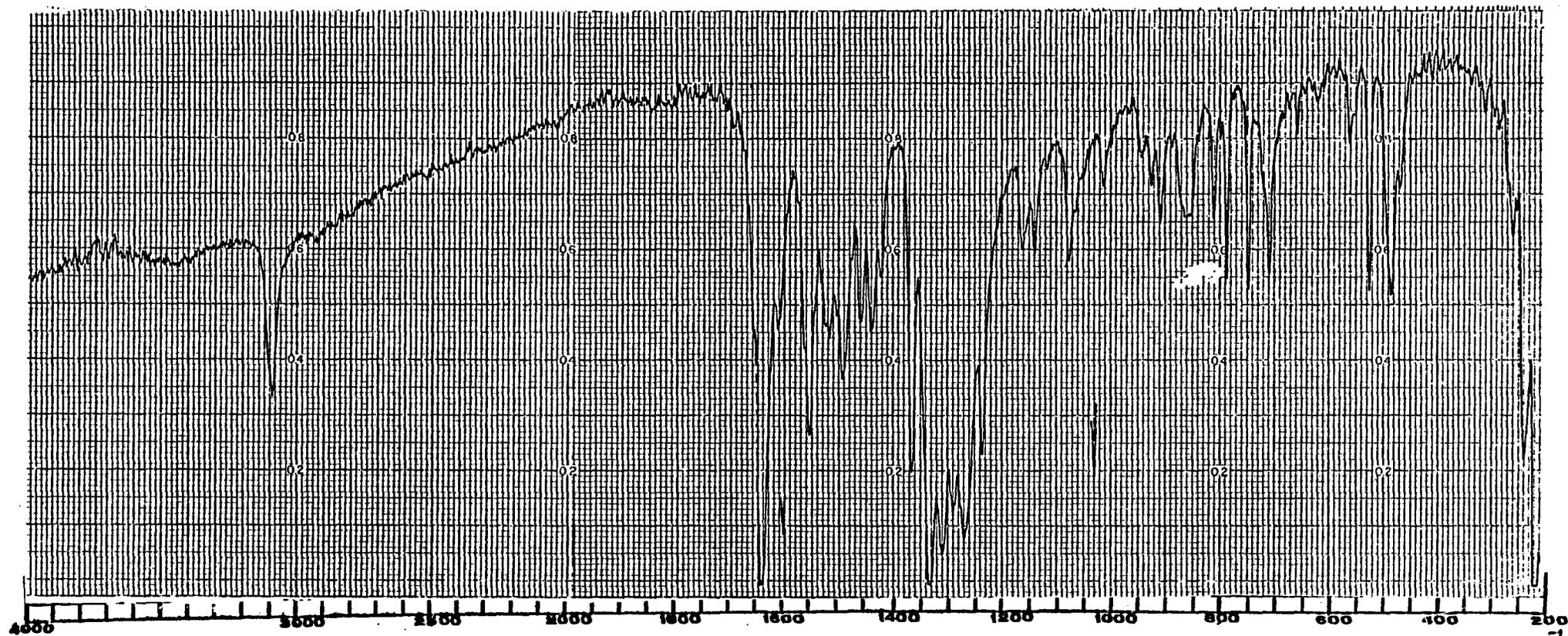
Espectro de RMP de picrato de (η^6 -4-metilazidobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)



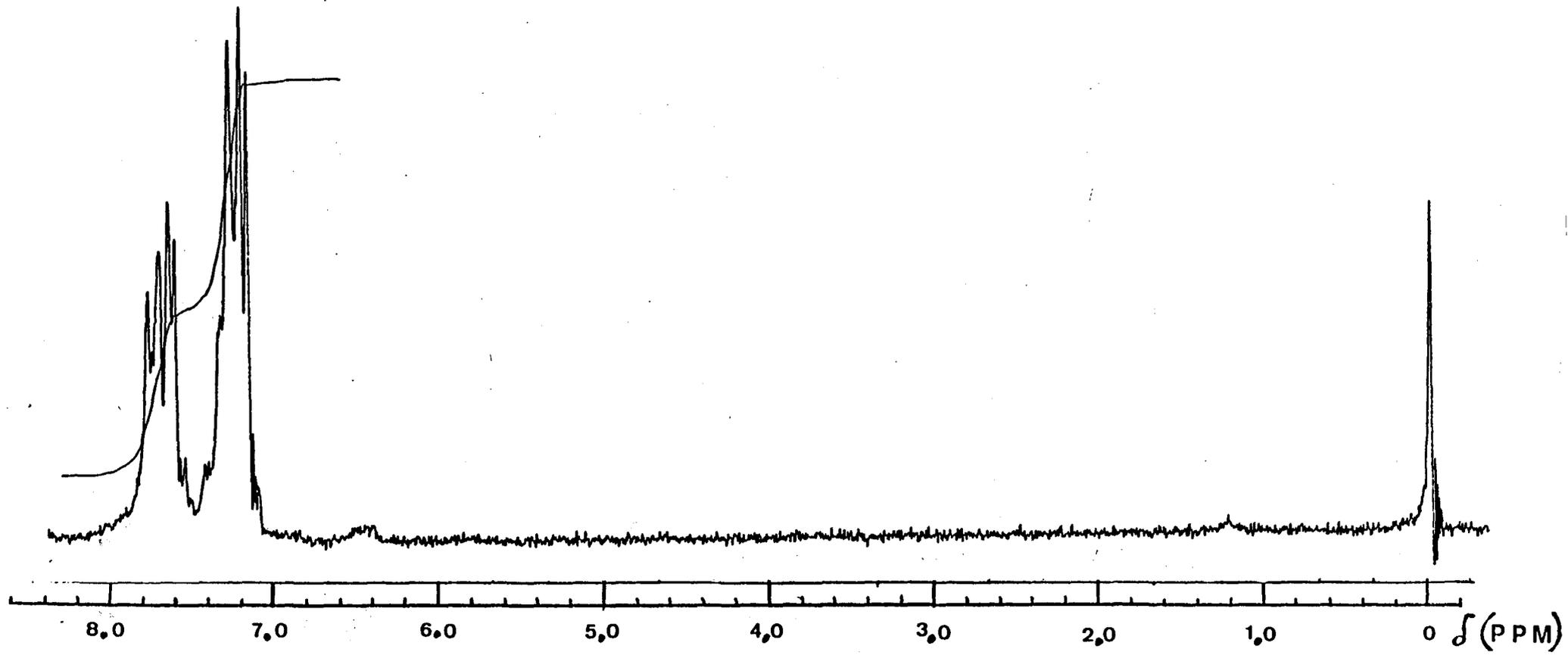
Espectro de IV de picrato de (η^6 -4-metilazidobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)



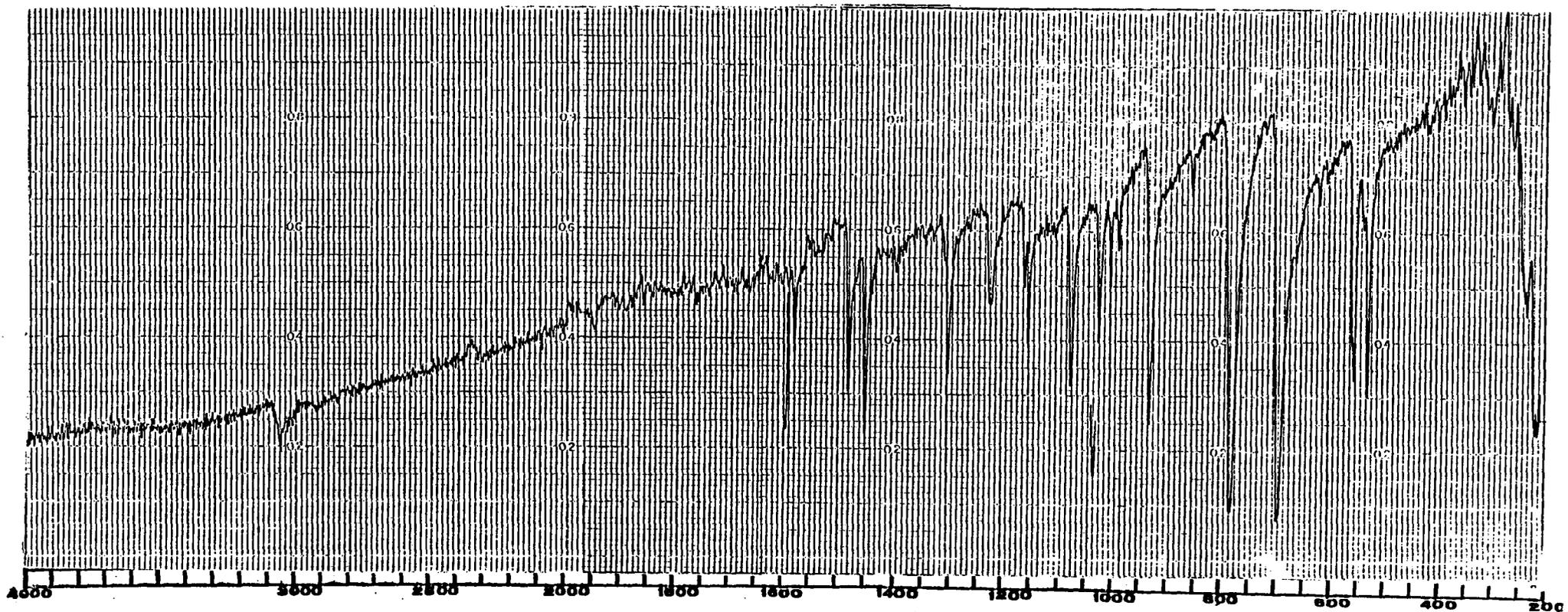
Espectro de RMP de picrato de (η^6 -fenoxibenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II)



Espectro de IV de picrato de $(\eta^6\text{-fenoxibenzeno})(\eta^5\text{-ciclopentadienil})$ ferro (II)



Espectro de RMP de azobenzeno



Espectro de IV de azobenzeno

SEÇÃO C

CAPÍTULO VII - RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 - Sobre a mercuração de ferroceno:

Conforme descrito em literatura^(13, 22, 213-215), a mercuração de ferrocenos forma misturas de produtos mono e poli-metalados, com rendimentos de moderados a baixos ($\leq 50\%$, para cada produto). O mercurante mais usado é acetato de mercúrio (II), em presença de haletos e metais alcalinos. Isola-se diretamente ferrocenos cloromercurados, importantes intermediários organometálicos (ver CAPÍTULO III, ítem 3.2., sub-ítem 3.2.7.2., pg. 77).

Reinvestigamos essa reação, desenvolvendo uma nova técnica de obtenção de monocloromercurioferroceno. (Composto nº 1) (ver CAPÍTULO V, ítem 5.1., sub-ítem 5.1.1. pg. 114 e CAPÍTULO VI, pg. 138). Conseguimos minimizar, ou evitar, a formação de produtos bis-mercurados pelo emprego de excesso de ferroceno, facilmente recuperado em forma suficientemente pura, e reutilizado em outras preparações.

Utilizamos como solvente, misturas de metanol e benzeno. As proporções ótimas são: 3 volumes de álcool para 2 de benzeno. Excesso de metanol reduz a solubilidade do ferroceno e, conseqüentemente, aumenta a proporção de derivado bis-mercurado produzida. Em contrapartida, excesso de benzeno reduz a solubilidade do sal mercurante, inibindo, ou dificultando a reação.

Em nossos estudos, testamos vários mercurantes utilizáveis. Os melhores rendimentos de monocloro-mercúrioferroceno (92%), foram obtidos com o uso de acetato de mercúrio (II), em presença de cloreto de lítio. Cloreto de mercúrio (II)/acetato de sódio trihidratado também foi satisfatório, mas não ideal (rendimento de ferroceno monomercurado, 77%). O emprego de acetato de sódio anidro, em substituição ao hidratado, é menos satisfatório, possivelmente devido a sua baixa solubilidade em solventes orgânicos. O uso de acetato de potássio, muito pouco solúvel no meio reacional, exigiu a adição de tetrahidrofurano como co-solvente, o que se revelou desfavorável, pois a presença do solvente coordenante aumentou muito a quantidade de 1,1'-bis-cloromercúrioferroceno formada (CAPÍTULO VI, Composto nº 2, pg.139).

7.2 - Sobre a acilação de ferroceno em presença de metal redutor:

Usualmente, acilação de ferrocenos por haletos de acila (FRIEDEL-CRAFTS) origina misturas de monoacilderivados e 1,1'-bis-acilderivados. Grande parte do ferroceno é recuperado sem reagir e, sais de ferricínio são os subprodutos^(22,195) (veja CAPÍTULO III, ítem 3.2, sub-ítem 3.2.3., pg. 70).

Estudamos a otimização e modificação dessas reações. (Veja CAPÍTULO V, ítem 5.1., sub-ítem 5.1.2., pg.117).

Inicialmente, empregamos como catalisadores ácidos de Lewis fracos, tais como eterato de trifluore

to de boro ou cloreto de zinco, sem resultados satisfatórios. Optamos pelo uso de cloreto de alumínio anidro.

Os métodos novos, por nós desenvolvidos, empregam pó de magnésio no meio reacional, para evitar a formação de sais de ferricínio (técnicas A e B).

Na técnica A, o tetracloroaluminato do cation acílio (reagente acilante, comumente encontrado em reações FRIEDEL-CRAFTS)⁽¹⁷⁾, foi previamente formado em solução, pela reação entre haletos de acila e cloreto de alumínio anidro, e gotejado sobre ferroceno e pó de magnésio. O método minimiza a formação de produtos diacilados, pois a concentração de ferroceno é mantida mais alta que a do reagente acilante. De fato, não obtivemos quaisquer quantidades de tais produtos.

Por outro lado, em literaturas, os autores, mesmo não utilizando ferroceno em excesso, em geral calcularam os rendimentos (moderados a altos) sobre a quantidade de ferroceno reagido, após a recuperação de parte do produto de partida adicionado. Utilizando nossas técnicas de acilação, também recuperamos parte do ferroceno, sem reagir, mas obtivemos rendimentos moderados a altos, em relação a massa total adicionada, sendo, portanto, mais elevados que os obtidos por outros métodos de acilação.

Nos casos em que o complexo de haleto de acila/cloreto de alumínio era muito pouco solúvel em diclorometano (por exemplo, para cloreto de 4-benziloxibenzoila), a técnica A foi insatisfatória, devido a dificuldade de

transferir o acilante para o balão de reação, sem absorção de humidade.

Para esta reação, desenvolvemos a técnica B, que consiste na adição do haleto de acila, diluído em diclorometano, sobre os outros reagentes, inclusive tricloreto de alumínio. No entanto, quando aplicada a outros cloretos de acila os rendimentos foram menores, quando comparados aos obtidos pelo uso da técnica A, que foi portanto, mais satisfatória e de emprego mais geral.

Estudamos também o efeito do aumento de temperatura e da quantidade de cloreto de alumínio sobre a acilação.

Os melhores resultados foram obtidos com ferroceno, cloreto de alumínio e cloreto de acila em proporções equimolares, a temperatura ambiente, reagindo por três horas. Após uma hora, a temperatura ambiente, a reação não se completou, e, utilizando-se cloreto de alumínio em excesso (1,2 eq.), ou conduzindo-se a reação em diclorometano a refluxo, ocorreu considerável resinificação.

Preparamos por acilação alguns ferrocenos substituídos conhecidos, importantes intermediários chave (acetil e benzoilferrocenos, compostos nºs 5 e 6), bem como os novos mono(2,4-diclorobenzoil)ferroceno (substância nº 7) e mono(4-benziloxibenzoil)ferroceno (substância nº 8) (ver CAPÍTULO VI, pgs. 144-149).

7.3 - Sobre a síntese de ferrocenos carboxilados, por reação de transmetalção entre butil lítio e ferrocenos mercurados:

A carbonatação de ferrocenil-lítio, obtido por transmetalção entre cloromercúrio ferroceno e butil-lítio, é um método conveniente de obter ácido ferroceno-carboxílico, intermediário chave em síntese de diversos ferrocenos substituídos.

A literatura reporta rendimentos máximos de 50%, quando a reação é feita em éter etílico^(22,238), (ver CAPÍTULO III, ítem 3.9., sub-ítem 3.9.1 e 3.9.2., pgs. 95, 96).

Reinvestigamos a transmetalção e carbonatação (ver CAPÍTULO V, ítem 5.2., sub-ítens 5.2.1., pg.120). Em éter etílico, obtivemos somente 17%.

Verificamos que o uso de tetrahidrofurano ou dioxano é mais satisfatório, e para as mesmas condições, os dois solventes são equivalentes.

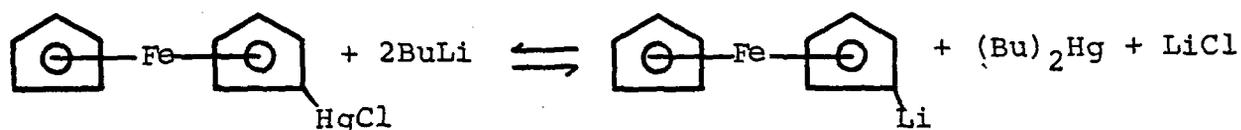
O uso de excesso de butil-lítio (acima de 2 equivalentes) foi vantajoso, pois deslocou o equilíbrio entre ferrocenil-lítio e dibutil-mercúrio, produzindo 72-77% de ácido, após carbonatação, em tetrahidrofurano (CAPÍTULO VI Composto nº 3, pg. 141).

A reação de transmetalção deve ser feita a 0°C. O uso de temperaturas mais elevadas, conduziu a formação de mercúrio metálico e o rendimento de ácido carboxílico produzido foi baixo (29%).

Equacionando-se as reações possíveis:



ou, usando-se 2 equivalentes ou excesso de butil-lítio:



Aplicamos a reação de transmetalção à 1,1'-bis-cloromercúrio ferroceno (CAPÍTULO VI, Composto nº 2), com o objetivo principal de transformá-lo em um produto mais solúvel (ácido 1,1'-ferrocenodicarboxílico, CAPÍTULO VI, Composto nº 4) e confirmar o padrão de substituição 1,1' dos anéis ciclopentadienil do composto bis-mercurado. O ácido foi preparado facilmente, empregando condições similares à transmetalção otimizada, com rendimento de 69% (ver CAPÍTULO V, ítem 5.2, sub-ítem 5.2.2., pg. 121) (ver pg. 142).

7.4 - Sobre a síntese de picratos de arenocínio por troca de ligantes ciclopentadienil usando ferroceno como substrato:

A melhor maneira de obter sais de $(\eta^6\text{-areno})(\eta^5\text{-ciclopentadienil})$ ferro (II) é a reação de substituição de ligantes ciclopentadienil em ferroceno, por reação com arenos adequados. No entanto, somente, contra-íons volumosos (tetrafenilborato, reineckato, tetraiodobismutato, tetraiodomercurato) possibilitavam isolamentos com bom rendimento, purificação facilitada e maior estabilidade, ao ar e à luz, do produto final (ver CAPÍTULO II, ítem 2.3., sub-ítem 2.3.1.1., pg. 44).

Os mais importantes sais de arenocínio possuem substituintes halogenados no anel fenílico, podendo ser facilmente funcionalizados, posteriormente, por substituição nucleofílica aromática. Entretanto, por possuírem substituintes aceptores de elétrons, são preparados com menor rendimento que os substituídos com grupos alquila. Além disso, somente sais de arenocínio halogenados com contra-íons solúveis (BF_4^- , PF_6^-) eram passíveis de serem funcionalizados por reação com nucleófilos sem formarem misturas de produtos, e o uso desses contra-íons mais solúveis, implicava em menor rendimento na preparação, isolamento, purificação e estocagem mais difíceis, tanto do produto halogenado sintetizado "via" troca de ligantes, como de um produto final preparado por substituição do halogênio.

Estudamos nesta tese, a reação de substituição de ligantes e desenvolvemos uma técnica de isolamento

to e purificação de sais de arenocínio, na forma de picratos (ver CAPÍTULO V, ítem 5.3, sub-ítems 5.3.1 e 5.3.2, pg.122).

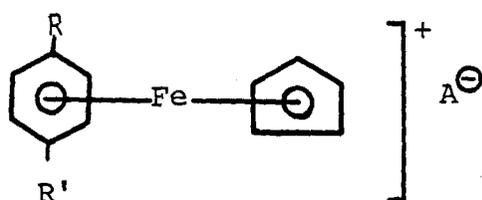
Estes sais são facilmente precipitáveis, diretamente da mistura reacional, tornando desnecessárias as etapas de remoção dos sais inorgânicos de alumínio, por neutralização e filtração, e extração do cátion organometalado com diclorometano, típicas do isolamento de fluorboratos e hexafluorofosfatos^(104,119,123).

Além disso, a purificação dos picratos é simples, por recristalização, não exigindo o uso de cromatografia^(120,123), ou de técnicas especiais⁽¹¹⁰⁾. Uma vantagem adicional é a menor instabilidade, pois apesar de serem sensíveis a luz, como outros sais de arenocínio^(234,300), o são em muito menor grau que tetrafluorboratos e hexafluorofosfatos. Picratos de arenocínio halogenados conservam-se satisfatoriamente, por muitos meses, desde que em estado sólido, bem cristalizados, ao abrigo do ar e da luz. A menor instabilidade desses compostos é provavelmente, devida a sua insolubilidade em água. Tetrafluorboratos são higroscópicos, absorvem água e, em solução, úmidos, sais de arenocínio se decompõe mais facilmente, quando expostos ao ar e à luz.

Comparados a tetrafenilboratos e reinec katos, os picratos são igualmente fáceis de isolar, mais fáceis de serem purificados e podem ser funcionalizados por reação direta com nucleófilos. Não havia sido possível, até agora, obter dados de difração de RX de sais de arenocínio em virtude da dificuldade de obter bons cristais⁽¹²²⁾. Picratos no entanto, cristalizam muito bem, em longas agulhas.

Enviamos algumas amostras para estudos cristalográficos (derivados de clorobenzeno, metoxibenzeno, hidrazinobenzeno e aminobenzeno). Apesar de não termos recebido os resultados finais, dados preliminares indicam que picratos de arenocínio tem estrutura "sandwich", similar à do ferroceno, os anéis ciclopentadienil e areno são planos e paralelos e o contra-íon não pertence à esfera de coordenação⁽¹³²⁾.

Sintetizamos uma série de picratos (novos sais) de cátions de arenocínio importantes e já descritos (ver CAPÍTULO VI, Compostos nºs 10, 12, 13, 15, 16, 18)*. Na TABELA XXIII, comparamos os melhores rendimentos conseguidos no isolamento dos picratos (produto recristalizado), com os obtidos por outros pesquisadores, usando outros contra-íons, podendo-se observar que são de mesma magnitude ou superiores.



*) págs. 154, 158-161, 164-167-169.

TABELA XXIII - Picratos de arenocínio - Comparação de rendimento com a síntese de outros sais.

R	R'	Rendimento(%) Picrato	Rendimento(%) de literatura e ânion (A ⁻)	Referência
Cl	H	31	25,0 (BF ₄ ⁻) 28,0 (PF ₆ ⁻)	(104, 105, 228, 229)
F	H	31	9,8 (PF ₆ ⁻)	(120)
Cl	CH ₃	47	53,0 (BF ₄ ⁻) 36,0(reineckato)	(118, 110)
OCH ₃	H	61	10,0 (PF ₆ ⁻)	(227)
Cl	OCH ₃	68	13,1 (PF ₆ ⁻)	(120)
NH(CO)CH ₃	H	36	23,0 (PF ₆ ⁻)	(104)

Além desses picratos de cátions conhecidos, sintetizamos o picrato de (η^6 -N,N-dimetilaminobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II) (Composto nº 22).^{*} De acordo com ASTRUC⁽¹⁴⁾, o fluorborato deste cátion foi preparado por A. BUET, em RENNES (1980), constando de Tese de Doutorado, porém sua síntese não foi publicada.

Durante a recristalização de todos os picratos, foram isoladas pequenas quantidades de resíduos, contendo ferro, completamente insolúveis em água e solventes orgânicos. As propriedades e os dados de análise elementar indicam que esses resíduos devem ser bis-picratos de bis-(η^6 -are-

*) pág. 176.

no) ferro (II) impuros, análogos ao picrato de bis-(η^6 -benzene) cromo (I)⁽¹¹⁾. No entanto, a insolubilidade dificultou a melhor caracterização desses produtos. Todas as tentativas de substituição do contra-íon, para aumentar a solubilidade foram infrutíferas. De acordo com a literatura⁽¹³¹⁾, sais de bis-(η^6 -areno) ferro (II) só haviam sido isolados de misturas reacionais de troca de ligantes, quando acetilferroceno era usado como substrato.

Em nossos estudos, quando utilizamos ferroceno como substrato e arenos de alto ponto de ebulição, a refluxo, como reagentes (aminobenzeno, metoxibenzeno, 1-cloro 4-metilbenzeno), somente pequenas quantidades dos prováveis sais de bis-(η^6 -areno) ferro (II) foram isolados, como únicos produtos organometálicos. O fato de não termos obtido o produto esperado (resultante da substituição de um sô ligante ciclo-pentadienil) está em desacordo com o reportado por KHAND et al.⁽¹¹⁰⁾, (1-cloro 4-metilbenzeno como substrato), HELLING et al.⁽¹⁰⁵⁾, (aminobenzeno) e concordante com NESMEYANOV et al.⁽¹⁰⁴⁾, para o mesmo substrato aminado. Porém, todos esses pesquisadores utilizaram outros contra-íons, e não picrato, para isolamento.

Por outro lado, condições de temperatura baixas demais para as características do substrato arílico conduzem a um baixo rendimento do produto esperado. Por exemplo, se a temperatura de refluxo, para 1-cloro 4-metilbenzeno é excessiva e levou a decomposição e formação de subprodutos, a temperatura de 100°C, utilizada por NESMEYANOV⁽¹¹⁸⁾, foi por nós considerada insuficiente, pelo baixo rendimento de picrato de (η^6 -1-cloro-4-metilbenzeno)(η^5 -ciclo-pentadienil) ferro

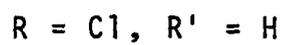
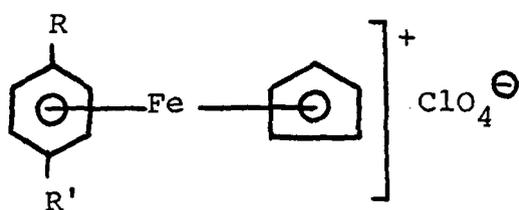
(II) obtido nessas condições. Recomendamos como temperatura satisfatória, para a maior parte dos substratos arílicos mais comuns, 120-140°C, sempre que o ponto de ebulição do próprio areno, ou do, solvente inerte (decano, decalina, querosene, etc.), o permitir.

Também estudamos a influência de quantidade de tricloreto de alumínio adicionada sobre o rendimento da reação. É necessária a presença de pelo menos dois equivalentes molares de catalisador livre (não complexado com grupos funcionais presentes na molécula arílica) para um melhor resultado. Maior quantidade de tricloreto de alumínio não tem efeito apreciável sobre o rendimento.

Em alguns experimentos adicionamos água como co-catalisador, o que é preconizado como benéfico na reação de substituição de ligantes ciclopentadienil de ferrocenos ou rutenocenos, por arenos alquilados^(106,108). No entanto, verificamos que a presença de água não tem efeito sobre o rendimento da reação, quando o substrato aromático é halogenado (clorado, fluorado).

Em certos estudos, pode ser desejável obter o sal de arenocínio com outros contra-íons mais simples. Desenvolvemos metodologia que torna possível a metátese (substituição de íon) nesses complexos (ver CAPÍTULO V, ítem 5.4., sub-ítem 5.4.1 e 5.4.2.). Esta reação clássica de química inorgânica não havia sido aplicada a sais de arenocínio previamente isolados. Obtivemos fluorborato de (η^6 -clorobenzeno) (η^5 -ciclopentadienil) ferro (II), a partir do picrato, por troca em coluna de resina aniônica em meio não aquoso, e alguns per

cloratos (novos sais), por reação entre os próprios picratos e ácido perclórico, em água (ver CAPÍTULO VI, Compostos nºs 11, 14, 17, págs. 156, 162, 167).



7.5 - Sobre a preparação de picratos de arenocínio por substituição nucleofílica no cátion halogenado:

O halogênio substituinte de um sal de $(\eta^6\text{-areno})(\eta^5\text{-ciclopentadienil})$ ferro (II) pode ser facilmente substituído por outros grupos funcionais por reação com nucleófilos (ver CAPÍTULO III, ítem 3.5., pg. 85).

Em nossos estudos picrato demonstrou ser um contra-íon adequado para o sal de arenocínio de partida, pois subprodutos da reação de substituição nucleofílica (picrato do nucleófilo, haleto de sódio, etc.) possuem características de solubilidade diferentes do picrato organometálico, tornando fácil a purificação, evitando o uso de cromatografia⁽²³⁴⁾, ou a precipitação do produto final na forma de sal pouco solúvel (tetrafenilborato), após efetuar a reação, partindo de tetrafluorborato halogenado, sal solúvel e instável⁽²²⁷⁾.

Em nossos experimentos (ver CAPÍTULO V, ítem 5.5, pg. 129), picrato de $(\eta^6\text{-areno})(\eta^5\text{-ciclopentadienil})$ ferro (II), substituído no anel arílico com cloro ou com flúor, foi tratado com o nucleófilo. Como solventes, foram utilizados volumes relativamente grandes (necessários para diluir o picrato halogenado) de acetona, metanol, ou etanol. Verificamos que acetona e etanol são mais satisfatórios para uso geral. Entretanto, metanol como solvente, pôde formar metóxido em presença de certos nucleófilos (piperidina) originando picrato de $(\eta^6\text{-metoxibenzeno})(\eta^5\text{-ciclopentadienil})$ ferro (II) como único produto, ao invés do derivado da piperidina, como era esperado.

Nucleófilos fortes como hidrazina, metóxido de sódio, reagem facilmente a temperatura ambiente. Outros, como amônia, aminas, azida de sódio, reagem melhor a temperatura de 60°C, ou mais. De modo geral, as substituições nucleofílicas nos picratos de arenocínio halogenados podem ser feitas a temperatura ambiente, por tempo prolongado, ou a refluxo, por duas a três horas.

O produto substituído é facilmente isolado (ver CAPÍTULO V, ítem 5.5., pg. 130).

O procedimento de isolamento B, seguido de purificação por diluição em acetona e reprecipitação com éter, é preferível, pois perdas por recristalização e decomposição parcial do resíduo sólido por ação da luz ou calor, são mais facilmente evitadas.

Sintetizamos, por substituição nucleofílica, picratos de vários cátions de arenocínio não descritos em literatura:

Picrato de (η^6 -hidrazinobenzeno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II) (Composto nº 20) (pág. 172).

Picrato de (η^6 -N,N-dimetilaminobenzeno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II) (Composto nº 22) (Também foi obtido por reação entre N,N-dimetilanilina e ferroceno) (pág. 176).

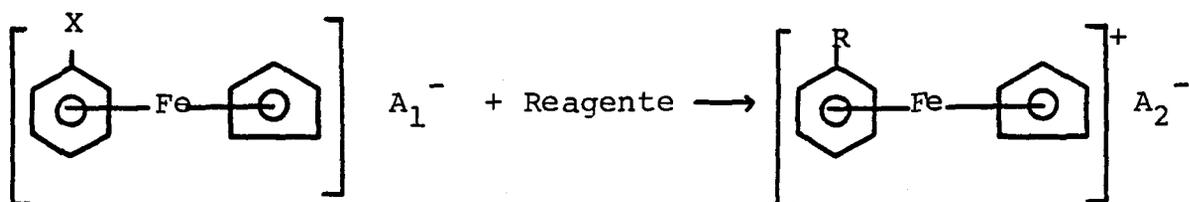
Picrato de (η^6 -4-metilazidobenzeno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II) (Composto nº 26) (pág. 183).

Picrato de (η^6 -N-morfolinobenzeno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II) (Composto nº 24) (pág. 179).

Durante a elaboração desta Tese, os cations (η^6 -azidobenzeno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II) e (η^6 -N-metilaminobenzeno)(η^5 -ciclopentadienil) ferro (II), que havíamos obtido na forma de picratos, e até então não reportados, foram sintetizados e isolados, como hexafluorofosfatos por outros pesquisadores^(233,234). Capítulo VI, compostos 21, 25, págs. 174, 181.

Além desses, preparamos, por substituição nucleofílica, uma série de picratos* de cations de arenocí nio já conhecidos. Alguns foram obtidos também, por troca de ligantes em ferroceno, ou hidrólise de derivado acetamino (ver CAPÍTULO V, ítem 5.6., sub-ítem 5.6.1., pg. 132).

Comparamos os rendimentos por nós obtidos com os reportados por outros pesquisadores, usando diversas rotas sintéticas e outros contra-íons para isolamento:



R = NH₂:

X = Cl, reagente: amônia líquida em autoclave, A₁⁻ = BF₄⁻, A₂⁻ = PF₆⁻, rendimento: 24%⁽¹⁰⁵⁾.

X = Cl, reagente: ftalimida potássica, na síntese de Gabriel, A₁⁻ = BF₄⁻, A₂⁻ = PF₆⁻, rendimento 50%⁽²²⁷⁾.

Aminobenzeno + ferroceno (troca de ligantes), A₂⁻ = PF₆⁻, rendimento: 37%⁽¹⁰⁵⁾ (rota não efetiva em nossas mãos).

*) Novos sais: Capítulo VI, págs. 164, 170, 178, 185.

$X = \text{NHC}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$, hidrólise ácida, $A_1^- = A_2^- = \text{PF}_6^-$, rendimento :
76% (104).

$X = \text{Cl}, \text{F}$, reagente: amônia aquosa, $A_1^- = A_2^- = \text{picrato}$, rendimento: 29-86%.

$X = \text{F}$, reagente: sodamida, $A_1^- = A_2^- = \text{picrato}$, rendimento :
46%.

$X = \text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$, hidrólise ácida, $A_1^- = A_2^- = \text{picrato}$, rendimento:
64% (rota sintética alternativa, não otimizada (ver CA
PÍTULO V, ítem 5.6, sub-ítem 5.6.1, pág. 132).

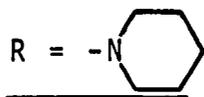
$R = \text{OCH}_3$:

Metoxibenzeno + ferroceno (troca de ligantes), $A_2^- = \text{PF}_6^-$, rendimento: 10%.

$X = \text{Cl}$, reagente: metóxido de sódio, $A_1^- = \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$, $A_2^- = \text{B}(\phi)_4^-$; PF_6^- , rendimento: 60-80% (232,301).

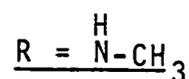
Metoxibenzeno + ferroceno (troca de ligantes), $A_2^- = \text{picrato}$, rendimento: 61%.

$X = \text{Cl}, \text{F}$, reagente: metóxido de sódio, $A_1^- = A_2^- = \text{picrato}$, rendimento: 76-93%.



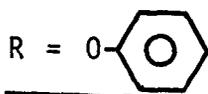
$X = \text{Cl}$, reagente: piperidina, $A_1^- = A_2^- = \text{PF}_6^-$, rendimento não reportado (230).

$X = \text{Cl}$, reagente: piperidina, $A_1^- = A_2^- = \text{picrato}$, rendimento:
43-85%.



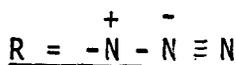
X = Cl, reagente: metilamina, $A_1^- = A_2^- = PF_6^-$, rendimento : 81%⁽²³³⁾.

X = Cl, reagente: metilamina, $A_1^- = A_2^- = \text{picrato}$, rendimento: 94%.



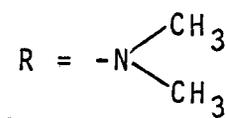
Éter difenílico + ferroceno (troca de ligantes), $A_2^- = B(\phi)_4^-$, rendimento não reportado⁽²²⁷⁾.

X = Cl, reagente: fenóxido de sódio, $A_1^- = A_2^- = \text{picrato}$, rendimento: 28-81%.



X = Cl, reagente: azida de sódio, $A_1^- = A_2^- = PF_6^-$, rendimento: 83%⁽²³⁴⁾.

X = Cl, reagente: azida de sódio, $A_1^- = A_2^- = \text{picrato}$, rendimento: 62-67%.



N,N-dimetilaminobenzeno + ferroceno (troca de ligantes), $A_2^- = \text{picrato}$, rendimento: 8-13%.

X = Cl, reagente: dimetilamina, $A_1^- = A_2^- = \text{picrato}$, rendimento: 21%.

Comparando-se os rendimentos obtidos na reação de substituição, com os da própria reação de troca de ligantes, somando-se as vantagens adicionais de facilidade de isolamento e purificação, pode-se facilmente auferir a utilidade e superioridade do íon picrato, como contra-íon, na preparação de sais de arenocínio.

7.6 - Sobre a oxidação de ferroceno por nitrocompostos:

Durante nossas tentativas de sintetizar sais de arenocínio nitrados por reação de substituição de ligantes ciclopentadienil, verificamos, pela primeira vez, que ferroceno é oxidado instantaneamente, a temperatura ambiente, por nitrobenzeno e nitrometano, em presença de tricloreto de alumínio anidro. Independentemente, SCHUMANN⁽¹⁵⁶⁾ publicou uma reação similar, catalisada por ácido de Brønsted-Lowry (ver CAPÍTULO III, item 3.1., pg. 63).

Observamos, de imediato, a similaridade entre essas reações e a formação de ferricínio, como produto secundário, na troca de ligantes⁽¹¹¹⁾, na acilação de Friedel Crafts e outras reações de ferroceno em presença de tricloreto de alumínio. Decidimos reestudar nossa reação, comparativamente à reportada por SCHUMANN. (Ver Capítulo V, item 5.7, sub-item 5.7.2, págs. 134-137).

Na reação de SCHUMANN, ferroceno reage com nitrocompostos, em presença de tetrafluorborato de dietiloxônio, para formar tetrafluorborato de ferricínio, com alto rendimento. O autor sugere que o nitrocomposto é reduzido a nitrosoderivado^(156,165), o qual não foi isolado. Nossa reação, por outro lado, é catalisada por tricloreto de alumínio ou por ácido prótico (acético). Utilizamos como reagentes e solventes, nitrometano e nitrobenzeno. Os nitrosoderivados, produtos de redução, foram detectados, e ou isolados, do meio reacional após acoplamento com aminobenzeno em meio acético, para formar azocompostos (reação de Mills, característica de nitrosoderivados)^(17,115,40).

O produto de oxidação de ferroceno foi isolado e caracterizado na forma de cloreto, um sal de ferricínio que, pelo nosso conhecimento, até agora foi pouco estudado e não detalhadamente caracterizado^(152,307). Capítulo VI, Composto nº 9, pág. 151.

Não conseguimos (devido a sua instabilidade) determinar, com precisão a estrutura completa de um produto inorgânico, contendo alumínio, no qual o cloreto de alumínio se transformou. "A priori", pelas propriedades físicas e estudos do espectro de infravermelho, este produto contém alumínio ligado a grupamentos cloro^(297,298) e hidroxí, e pode ser uma forma impura, ou misturas, de hidroxihalatos de alumínio, compostos conhecidos em solução, instáveis e poliméricos, no estado sólido^(222,308,309).

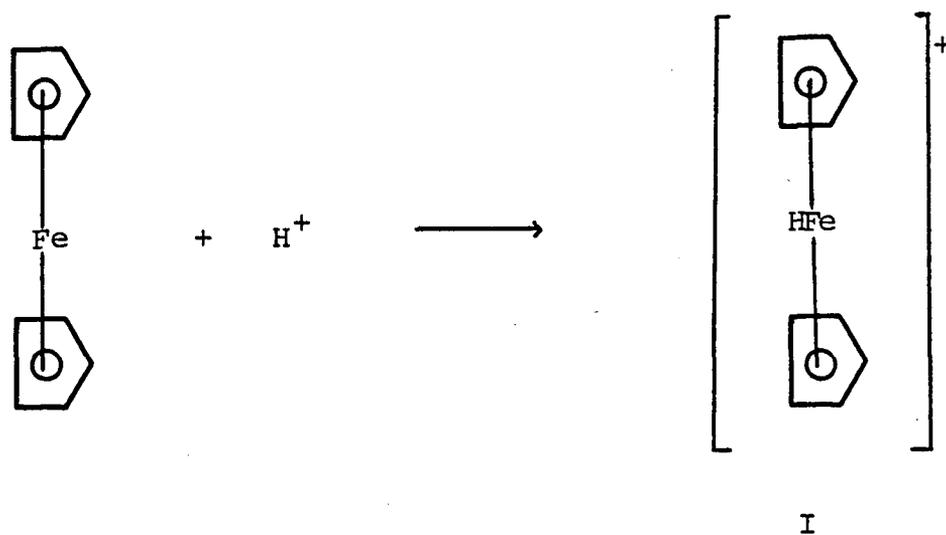
Especulamos sobre possíveis mecanismos de formação de ferricínio em nossa reação:

É conhecido que ferroceno, em certas reações, é protonado, formando cátion ferrocenônio, espécie isolável^(166,170-172), com tendência a transferir um elétron, formando ferricínio⁽²⁶⁵⁾. Nestas reações, é suposto que a presença de próton é necessária para desencadear a oxidação. Concorde com isto, a reação de SCHUMANN não ocorre na ausência de ácido prótico⁽¹⁶⁵⁾. Também observamos que nossa reação não ocorre na ausência de cloreto de alumínio ou de ácido acético.

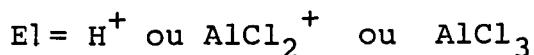
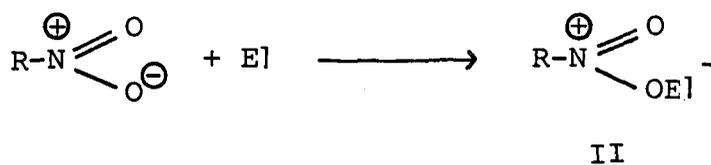
Discutindo nossos resultados com SCHUMANN^(164,165), este sugeriu que ácido tetracloroaluminico, formado por hidrólise parcial do tricloreto, fosse o agente protonante. Contudo, a repetição da reação usando cloreto de

alumínio desidratado pelo método de PRAY⁽²⁶⁸⁾, não inibiu a oxidação. No entanto, é reportado em literatura⁽²⁶⁷⁾, que ni trometano em presença de tricloreto AlCl_3 é um forte oxidante e um meio prótico (fonte de prótons). Substratos aromáticos também podem ceder prótons em meio contendo cloreto de alumínio. BALABAN et al.⁽¹⁷³⁾, citam que os arenos aquecidos com cloreto de alumínio formam bi fenilo. Também ASTRUC⁽¹³⁰⁾, sugere que, em reações de troca de ligantes em ferroceno, o areno, ou o próprio ferroceno, aquecidos com tricloreto de alumínio, podem ser fontes de prótons.

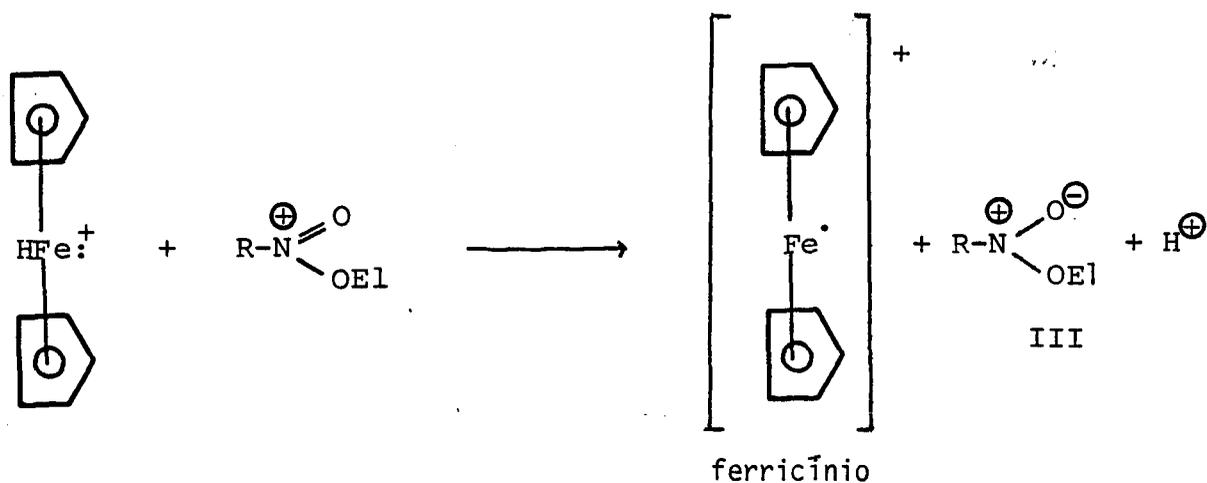
Em um mecanismo possível para nossa reação, em uma primeira etapa, o próton proveniente do nitrocomposto, ou do próprio ferroceno, protonaria o ferroceno, formando o cátion ferrocenônio, (intermediário I); espécie que poderia ceder elétron com mais facilidade do que ferroceno^(165, 170, 171, 265)



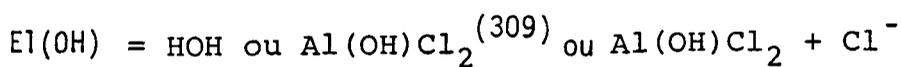
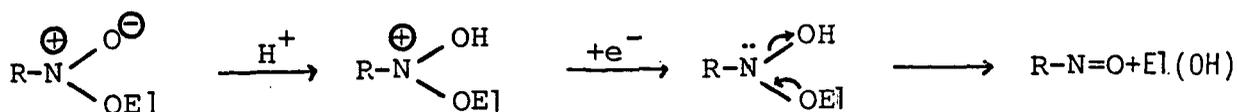
Em uma segunda etapa, o nitrocomposto seria protonado, ou coordenado com um cátion dicloroalumínio, proveniente da ionização do tricloreto de alumínio⁽²⁶⁷⁾, ou com o próprio cloreto de alumínio:



Em uma terceira etapa, ocorreria a transferência de elétron do ferrocenônio cation (intermediário I), ao nitrocomposto protonado ou complexado (intermediário II).



A seguir, o intermediário III seria protonado e receberia mais um elétron de cation ferrocenônio, de maneira análoga ao mecanismo de redução de nitrocompostos por metal em meio ácido⁽¹⁷⁾:

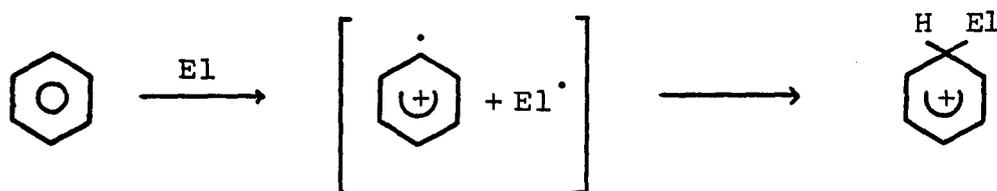


O mecanismo proposto por SCHUMANN⁽¹⁶⁵⁾ é semelhante ao nosso, porém este autor sugere que a transferência de elétron ocorre após inserção da espécie protonada do nitrocomposto (intermediário II), no cátion ferrocenônio (intermediário I), analogamente ao mecanismo de oxidação de ferroceno por oxigênio em meio ácido⁽¹⁷¹⁾.

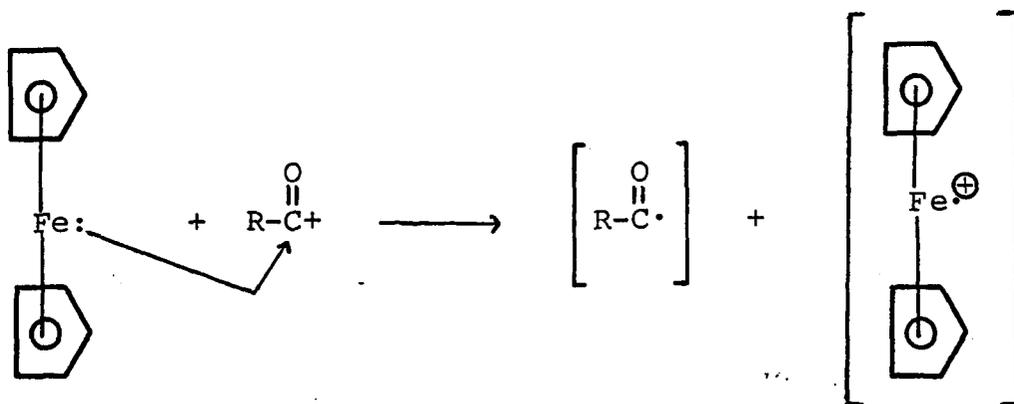
Por outro lado, analisando a formação de ferricínio como produto secundário em troca de ligantes ciclo pentadienil em ferroceno⁽¹¹¹⁾, achamos possível a ocorrência de transferência de elétron a partir de ferrocenônio cátion, que poderia ser formado a partir do areno, de maneira análoga⁽¹³⁰⁾ ao discutido anteriormente.

Durante acilação de Friedel-Crafts, o agente protonante poderia ser o próprio ácido tetracloroaluminico, intermediário de acilação de Friedel-Crafts clássicas⁽¹⁷⁾

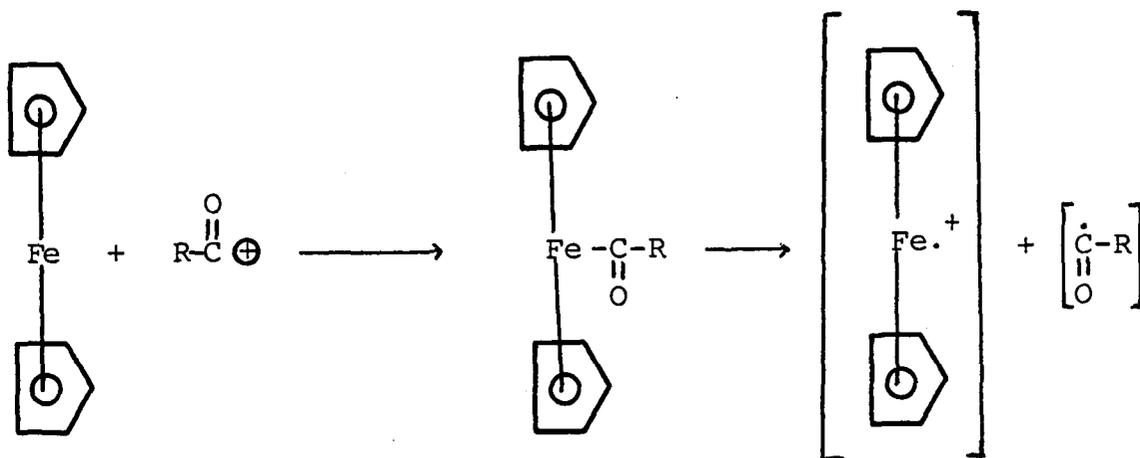
Um outro mecanismo, radicalar, é concebível, visto ter sido sugerido que transferência de elétrons é uma etapa de substituição eletrofílica^(17,169):



Em derivados aromáticos benzenóides esta etapa não é tão importante, devido a pouca estabilidade destas espécies radicais aromáticas, mas ferroceno forma uma espécie radicalar estável, que é o próprio cátion ferricínio:



Alternativamente, ferricínio poderia formar-se "via" coordenação do eletrófilo ao átomo de ferro:



REFERÊNCIAS

1. W.C. ZEIZE - Ann.Phys., 9, 632 (1827).
2. A.E. HILL - J.Am.Chem.Soc., 43, 254 (1921).
3. E.O. FISCHER, H.P. FRITZ - Adv.Inorg.Chem.Radiochem., 1, 56-115 (1959).
4. W.E. SILVERTHORN - Adv.Organomet.Chem., 13, 47-137 (1975).
5. R.G. SUTHERLAND - J.Organomet.Chem.Library, 3, 311 (1977).
6. F. HEIN - Ber, 52, 195 (1919).
7. T.J. KEALY, P.L. PAUSON - Nature, 168, 1039 (1951).
8. S.A. MILLER, J.A. TEBBOTH, J.F. TREMAINE - J.Chem.Soc., 632 (1952).
9. G. WILKINSON, M. ROSEMBLUM, M.C. WHITING, R.B. WOODWARD - J.Am.Chem.Soc., 74, 2125 (1952).
10. R.B. WOODWARD, M. ROSEMBLUM, M.C. WHITING - J.Am.Chem.Soc., 74, 3458 (1952).
11. E.O. FISCHER, W.Z. HAFNER - Z.Natuforsch., 10b, 665 (1955).
12. E.O. FISCHER, W.Z. HAFNER - Z.Anorg.Allgem.Chem., 286, 146 (1956).
13. T.H. COFFIELD, V. SANDELL, R.D. CLOSSON - J.Am.Chem.Soc., 79, 5826 (1957).
14. D. ASTRUC - Tetrahedron, 39, 4027 (1983).
15. G. MARR, B.W. ROCKETT - J.Organomet.Chem., 257, 209 (1983).

16. J.S. THAYER - Adv.Organomet.Chem., 13, 1 (1975)..
17. J. MARCH - "Advanced Organic Chemistry", second edition, Mc Graw Hill - Kogakusha, (1977).
18. J.B. HENDRICKSON, D.J. CRAM, G.S. HAMMOND - "Organic Chemistry", third edition, Mc Graw Hill, pgs. 46, 144 (1970).
19. K.F. PURCELL, J.C. KOTZ - "Inorganic Chemistry", W. B. Saunders Company, (1977).
20. F.A. COTTON, G. WILKINSON - "Advanced Inorganic Chemistry", fourth edition, John Wiley & Sons, (1980).
21. J. BIRMINGHAM - Adv.Organomet.Chem., 2, 365 (1964).
22. D.E. BUBLITZ, K.L. RINEHART Jr. - Org.Reac., 17, 1 (1969).
23. R.B. KING - "Organometallic Synthesis", Academic Press, vol. 1, pgs. 64-81 (1965).
24. G. BRAUER - "Química Inorgânica Preparativa", Tradução Espanhola, Revertê (1958).
25. M.L. H. GREEN, P.L. KOWLES - J.Chem.Soc., Perkin I, 989 (1973).
26. D. BOUDRY, M. EPHRITKHINE - J.Organomet.Chem., 195, 213 (1980).
27. A.L. WAYDA, W.J. EVANS - Inorg.Chem., 19, 2190 (1980).
28. A.N. NESMEYANOV, D.A. LEMENOVSKI, V.P. VEDIN, E.G. PERLOVA - Dokl.Akad.Nauk SSSR, 245, 609 (1979).
29. G. ERKER - J.Organomet.Chem., 134, 189 (1977).

30. J.V. SCIBELLI, M.D. CURTIS - J.Am.Chem.Soc., 95, 924 (1973).
31. F. BAUMGAERTNER, E.O. FISCHER, B. KANELLAKOPOULOS, P.SAU BEREAU - Angew.Chem.Int Ed., 7, 634 (1968).
32. A. ANTINŌLO, M. FAJARDO, A. OTERO, P. RAYO - J.Organomet.Chem., 246, 269 (1983).
33. D.A. LEMENOVISKI, T. BAUKOVA, V.P. FEDIN - J.Organomet.Chem., 132, C14 (1977).
34. D.A. LEMENOVISKI, V.P. FEDIN - J.Organomet.Chem., 132, C11 (1977).
35. L.Y. HSU, S.J. HATHAWAY, L.A. PAQUETTE - Tetrahedron Lett., 25, 259 (1984).
36. F.H. KOEHLER - J.Organomet.Chem., 110, 235 (1976).
37. J.E. SHEATS, G. HLATKY, S.M. OLIVEIRA - Quim.Nova, 6, 49 (1983).
38. J.L. ROBBINS, N. EDELSTEIN, B. SPENCER, J.C. SMART - J.Am.Chem.Soc., 104, 1882 (1982).
39. U. KOELLE, F. KHOUZAMI - Angew.Chem.Int.Ed., 19, 640 (1980).
40. R.L. SHRINER, R.C. FUSON, D.Y. CURTIN - "The Systematic Identification of Organic Compounds, A Laboratory Manual", fifth edition, John Wiley & Sons, pg 295, 1373 (1976).
41. E. SAMUEL, M.D. RAUSCH - J.Am.Chem.Soc., 95, 6263 (1973).
42. E.G. PEREVALOVA, M.D. RESCHETOVA, D.A. LEMENOVISKI - Koord.Khim., 7, 1340 (1981).
C.A, 96 : 20210d.

43. S. CRADOCK, W. DUNCAN - J.Chem.Soc., Faraday Trans, II, 74, 194 (1978).
44. W.A. BARBER - Inorg.Syn., VI, 11 (1960).
45. P.G. SAUBEREAU - Inorg.Nucl.Chem.Lett., 6, 611 (1970).
46. C.C. HUNT, J.R. DOYLE - Inorg.Nucl.Chem.Lett., 2, 283 (1966).
47. J.T. MALITO, R. SHAKIR, J.L. ATWOOD - J.Chem.Soc., Dalton Trans., 1253 (1980).
48. G. WILKINSON - Org.Syn., Coll. IV, 473 (1963).
49. N. KUHN - Chem.Ztg., 106, 146 (1982).
50. J.E. SHEATS, M.D. RAUSCH - J.Org.Chem., 35, 3245 (1970).
51. W.L. JOLLY - Inorg.Syn., XI, 120 (1968).
52. L. PONCINI - Sch.Sci.Rev., 61, 214 (1979).
53. F.R. HARTLEY, G. TEMPLE-NIDD - Ed.in Chem., 12, 6 (1975).
54. J. ZHOU, G. LI - Youji Huaxue, 1, 54 (1983).
CA: 98 : 215754h.
55. M. NILSSON, R. WAHREN, O. WENNERSTRÖM - Tetrahedron Lett., 4583 (1970).
56. M. SALISOVA, H. ALPER - Angew.Chem.Int.Ed., 18, 792 (1979).
57. U. KOELLE, F. SISTIG, J. GERSDORF - J.Organomet.Chem., 233, 253 (1982).
58. U. KOELLE, F. KHOUZAMI, B. FUSS - Angew.Chem.Int.Ed., 21, 131 (1982).
59. W.L. JOLLY - "Synthetic Inorganic Chemistry", Prentice-Hall, pg. 175 (1960).

60. D.E. BUBLITZ, W.E. Mc EWEN, J. KLEINBERG - Org.Syn.,
Coll V, 1001 (1973).
61. D.J. WESTLAKE - Brit., 1, 416, 543 - CA 84: 90311P
(1976).
62. F.H. KOHLER, W. POSSDORF - Z.Naturforsch., 32B, 1026
(1977).
63. G.J. GAUTHIER - Chem.Comm., 690 (1969).
64. M. SCHNEIDER, M. WENZEL, B. RIESSELMANN - J.Labelled
Compd.Radiopharm., 15 (suppl. vol.), 295 (1978).
CA 91 : 20678g (1979).
65. D. LANGHEIN, M. WENZEL, E. NIPPER - Chem.Ber., 108, 146
(1975).
66. G.Z. SULEIMANOV, L.F. RYBAKOVA, Y.A. NURIEV, T.K. KUR-
BANOV, I.P. BELETSKAYA - J.Organomet.Chem., 235, C19
(1982).
67. D.B. JACOBSON, G.D. BYRD, B.S. FREISER - J.Am.Chem.Soc.,
104, 2320 (1982).
68. K. HANDLIR, J. HOLECEK, J. KLIKORKA - Z.Chem., 19, 265
(1979).
69. M. WENZEL, P. ASINDRAZA, G. SCHACHSCHNEIDER. - J.Labelled.
Compd.Radiopham., 20, 1061 (1983).
C.A. 100 : 103616t (1984).
70. R.B. KING, F.G.A. STONE - Inorg.Syn., VI, 99 (1963).
71. P.L. TIMMS - Chem.Comm., 1033 (1969).
72. Y.A. OL'DEKOP - Vestsi.Akad.Navuk SSSR, Ser.Khim.Navuk.,
3, 89 (1981) - CA : 95: 62363r (1981).

73. J. GROBE, B.H. SCHEIDER, H. ZIMNERMAN - Z.Anorg.Allg. Chem., 481, 107 (1981).
74. G. WILKINSON, P.L. PAUSON, F.A. COTTON - J.Am.Chem.Soc., 76, 1970 (1954).
75. E.O. FISCHER, H.H. LINDNER - J.Organomet.Chem., 1, 307 (1964).
76. H.H. LINDNER, E.O. FISCHER - J.Organomet.Chem., 12, p18 (1968).
77. E.O. FISCHER, M.W. SCHMIDT - Chem.Ber., 102, 1954 (1969).
78. E.O. FISCHER, M.W. SCHMIDT - Chem.Ber., 99, 2206 (1966).
79. J.F. HELLING, S.L. RICE, D.M. BRAITSCH, T. MAYER - Chem. Comm., 930 (1971).
80. R.E. BUSH, H.R. SNYDER - J.Org.Chem., 25, 1240 (1960).
81. P.S. SKELL, D.L. WILLIAMS-SMITH, M.J. Mc GLINCHEY - J. Am.Chem.Soc., 95, 3337 (1973).
82. M. TSUTSUI, H. ZEISS - J.Am.Chem.Soc., 83, 825 (1961).
83. J.F. HELLING, D.M. BRAITSCH - J.Am.Chem.Soc., 92, 7207 (1970).
84. M. TSUTSUI, G. CHANG - Can.J.Chem., 41, 1255 (1963).
85. E.O. FISCHER - Inorg.Syn., VI, 132 (1960).
86. P.J. DOMAILLE, S.D. ITTEL, J.P. JESSON, D.A. SWEIGART - J.Organomet.Chem., 202, 191 (1980).
87. M.A. BENNETT, T.W. MATHESON - J.Organomet.Chem., 175, 87 (1979).

88. M.I. RYBINSKAYA, V.S. KAGANOVICH, A.R. KUDINOV - J. Organomet Chem., 235, 215 (1982).
89. M.I. RYBINSKAYA, A.R. KUDINOV, V.S. KAGANOVICH - J. Organomet Chem., 246, 279 (1983).
90. P.L. TIMMS, T.W. TURNEY - Adv. Organomet Chem., 15, 53-112 (1977).
91. K.J. KLABUNDE - Acc. Chem. Res., 8, 393-399 (1975).
92. K.J. KLABUNDE, P.L. TIMMS, P.S. SKELL, S.P. ITTEL - Inorg. Syn., XIX, 59-86 (1979).
93. M.J. Mc GLINCKEY, T. TAN - Can. J. Chem., 52, 2439 (1974).
94. F.G.N. CLOKE, M.L.H. GREEN, G.E. MORRIS - Chem. Comm., 72, (1978).
95. F.G.N. CLOKE, M.L.H. GREEN, D.H. PRICE - Chem. Comm., 431, (1978).
96. P.L. BROWN, F.G.N. CLOKE, M.L.H. GREEN - Chem. Comm., 1126, (1980).
97. P.L. TIMMS, R.B. KING - Chem. Comm., 898 (1978).
98. M.P. SILVON, E.M. VAN DAM, P.M. SKELL - J. Am. Chem. Soc., 96, 1945 (1974).
99. V. GRAVES, J.J. LAGOWSKI - Inorg. Chem., 15, 577 (1976).
100. V.V. LITVAK, P.P. KUN, V.D. SHTEINGARTS - Zh. Org. Khim., 16, 1009 (1980).
101. M.T. ANTHONY, M.L.H. GREEN, D. YOUNG - J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1419 (1975).

102. A.N. NESMEYANOV, N.A. VOL'KENAU, I. N. BOLESOVA, L. S. POLKOVINIKOVA - Koord.Khim., 1, 1252 (1975).
103. A.N. NESMEYANOV, N.A. VOL'KENAU, I.N. BOLESOVA - Tetrahedron Lett., 1725 (1963).
104. A.N. NESMEYANOV, N.A. VOL'KENAU, I.N. BOLESOVA - Dokl. Akad.Nauk.SSSR., 166, 607 (1966).
105. J.F. HELLING, W.A. HENDRICKSON - J.Organomet.Chem., 168, 87 (1979).
106. E. ROMAN, D. ASTRUC - Inorg.Chem., 18, 3284 (1979).
107. E. ROMAN, D. ASTRUC - Inorg.Chim.Acta., 37, L465, L466 (1979).
108. J.R. HAMON, D. ASTRUC, P. MICHAUD - J.Am.Chem.Soc., 103, 758 (1981).
109. H. SCHUMANN - Chem.Ztg., 106, 369 (1982).
110. I.U. KHAND, P.L. PAUSON, W.E. WATTS - J.Chem.Soc., C, 2261 (1968).
111. A.N. NESMEYANOV, N.A. VOL'KENAU, I.N. BOLESOVA - Dokl. Akad.Nauk SSSR, 149, 615 (1963).
112. J. PAVLIK, P. KHRIZ - Coll.Czech.Chem.Comm., 31, 4412(1966).
113. G. SCHMITT, W. KEIM, J. FLEISCHHAUER, V. WALBERGS - J. Organomet.Chem., 152, 315 (1978).
114. J.R. HAMON, J.Y. SAILLARD, A.LE BEUZE, M. Mc GLINCKEY, D. ASTRUC - J.Am.Chem.Soc., 104, 7549 (1982).
115. W.J. HICKINBOTTON, - "Reactions of Organic Compounds", second edition, Longmans Green, pg. 357 (1948).

116. A.N. NESMEYANOV, N.A. VOL'KENAU, L.S. SHUL'PINA, N. N. BOLESOVA - Dokl.Akad.Nauk.SSSR, 258, 193 (1981).
117. H. SCHUMANN - Chem.Ztg., 108, 239 (1984).
118. A.N. NESMEYANOV, N.A. VOL'KENAU, E.I. SIROTKINA, V. V. DERYABIN - Dokl.Akad.Nauk.SSSR, 177, 1110 (1967).
119. J.F. HELLING, W.L. HENDRICKSON - J.Organomet Chem., 168, 87 (1979).
120. E.I. SIROTKINA, A.N. NESMEYANOV, N.A. VOL'KENAU - Izv. Akad.Nauk SSSR, Ser Khim., 7, 1524 (1969).
121. J.F. HELLING, W.L. HENDRICKSON - J.Organomet Chem., 141, 99 (1977).
122. N.A. VOL'KENAU - "Advances of Organometallic Chemistry", editado por O. Reutov, Mir, pg. 131 (1984).
123. A.N. NESMEYANOV, N.A. VOL'KENAU, L.S. SHILOVTSEVA - Dokl. Akad.Nauk SSSR, 160, 1327 (1965).
124. I.U. KHAND, P.L. PAUSON, W.E. WATTS - J.Chem.Soc., C, 116 (1969).
125. M.L.H. GREEM, L. PRATT, G. WILKINSON - J.Chem.Soc., 989 (1960).
126. S. Mc VEY, P.L. PAUSON - J.Chem.Soc., 4312 (1965).
127. T.H. COFFIELD, R.O. CLOSSOM - U.S.Paten., 3, 130, 214 CA 61 : 4397 d (1964).
128. R.A. ZELONKA, M.C. BAIRD - J.Organomet.Chem., 44, 383 (1972).
129. J.A. SEGALL - Inorg.Syn., XX, 196 (1980).

130. D. ASTRUC, R. DABARD - J.Organomet.Chem., 111, 339 (1976).
131. D. ASTRUC, R. DABARD - Tetrahedron, 32, 245 (1976).
132. D. ASTRUC, R. DABARD - Bull.Soc.Chim. France, 2571 (1975).
133. D.W. JOHNSON, G.W. RAYNER-CANHANS - J.Chem.Ed., 49, 211 (1972).
134. O.N. SUVOROVA, G.A. DOMRACKEK, G.A. RAZVAEV - Dokl.Akad. Nauk.SSSR, 183, 850 (1968).
135. L.G. AKAKUMOVA, G.A. DOMRACKEV, G.A. AKAKUMOV - Zh.Obsch. Khim., 44, 823 (1974).
136. B. HETNARSKI - Bull.Acad.Polon.Sci., Ser.Sci.Chim., 13, 523 (1965) - CA: 64:9093 e (1966).
137. A.N. NESMEYANOV, L.P. YUR'EVA, R.B. MATERIKOVA, B. H. HETENARSKI - Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim., 731 (1965).
138. L.P. MATZ, R.P. PINNEL - J.Organomet.Chem., 54, 255 (1973).
139. R. RIEMSCHEIDER, D. HELM - Chem.Ber., 89, 155 (1956).
140. N. GUNDUZ, B.C. SMITH, P.J. TURNER, M.A. YASSEF - Comm. Fac.Sci.Univ.Ankara, Ser B, 19, 105 (1972) - CA 80 : 96131 u (1974).
141. M.A. YASSEF, A.E. FITOUH, H. SAFFA - Indian J.Chem., Sect A, 14A, 282 (1976).
142. J.A. KRAMER, O.N. HENDRICKSON - Inorg.Chem., 19, 3330 (1980).
143. R.B. KING - "Transition - metal Organomettalic Chemistry, An Introduction", Academic Press (1969).

144. I. PARVLIK, J. KLIKORKA - Collect.Czech.Chem.Comm., 30, 664 (1965).
145. N.G. CONELLY, J.D. DAVIES - J.Organomet.Chem., 38, 385 (1972).
146. A.N. NESMEYANOV, K.I. GRAMBERG, I.V. BAUKOVA, A.N. KOSINOV, E.G. PERELOVA - Izv.Akad.Nauk.SSSR, Ser.Khim., 1829 (1969).
147. M.S. NAMETKIN, S.P. GUBIN, I.K. DOKOB, V.D. TYRIRIN, A. V. NEFEDEV, R.A. LUTUKAN - Izv.Akad.Nauk.SSSR, Ser. Khim., 1439 (1974).
148. D. NICHOLLS, K.R. SEDDON - J.Chem.Soc., Dalton Trans., 2747 (1973).
149. G.W. COWELL, A. LEDWITH, A.C. WHITE, H.J. WOODS - J.Chem. Soc., B227 (1970).
150. V. MACHTLDA, J. VOTINSKI, J. KALOUSOVA, J. KLIKORKA - Ztg.Chem., 20, 270 (1980).
151. M.R. CHURCHILL, A.G. LANDERS, A.L. RHEINGOLD - Inorg. Chem., 20, 849 (1981).
152. P.H. HAYU, N.C. PETERSON - Proc.N.Dakota Acad.Sci., 11, 31 (1957) - CA 51 : 17358 e (1957).
153. P. CARTY, M.F.A. DOVE - J.Organomet.Chem., 28, 125 (1971).
154. S.M. AHRONI, M.H. LITT, H. MORTON - J.Organomet.Chem., 22, 179 (1970).
155. L.I. DENISOVICH, N.V. ZAKURIN, A.A. BEZRUKOVA, S.P. GUBIN - J.Organomet.Chem., 81, 207 (1974).

156. H. SCHUMANN - Chem.Ztg., 107, 65 (1983).
157. J.R.B. HARNA, S.R. LOGAN - J.Photochem., 10, 263 (1979).
158. H. KOELLER - U.S. At.Energy Comm., NP - 13077, 209 - CA 1422 b (1962).
159. E. KOERNER, V. GUSTORF, M.J. JUN, H. KOELLER, G.O.SCHENK-
Ind.Uses Large Radiation Sources, Proc.Conf.Salzburg, Austria, 2, 73 (1963) - CA 61 : 5117 y (1963).
160. A.N. NESMEYANOV, R.B. MATERIKOVA, I.R. LYATIFOV, T. Kh. KURBANOV, N.S. KOCHESKOVA - J.Organomet.Chem., 145, 241 (1978).
161. R.J. GALE, P. SINGH, R. JOB - J.Organomet.Chem., 199, C44 (1980).
162. O. TRAVERSO, S. SOSTERO, R. ROSSI - Proc.Int.Conf.Coord.Chem., 16th, 339 (1974) - CA : 85 : 134111 a (1976).
163. J.D.L. HOLLOWAY, W.L. BAWDEN, W.E. GEIGER Jr. - J.Am.Chem.Soc., 99, 7089 (1977).
164. H. SCHUMANN - Universität Gessamthochschule, Duisburg, Alemanha Federal - Comunicação por carta.
165. H. SCHUMANN - Chem.Ztg., 108, 289 (1984).
166. G. GARZON - Rev.Latinoamer.Quim., 13, 5 (1982).
167. V.V. LITVAK, L.S. FILATOVA, G.A. SELIVANOVA, V.D. SHTEINGARTS - Zh.Org.Khim., 16, 342 (1980).
168. J.M. BIRMINGHAM, A.K. FISCHER, G. WILKINSON - Naturw., 42, 92 (1955).
169. V.A. NEFEDOV, L.K. TARYGINA - Zh.Org.Khim., 12, 2012 (1976).

170. T.E. BITTELWOLF, A. CAMPBELL LING - J.Organomet.Chem., 40, 197 (1972).
171. T.E. BITTELWOLF, A. CAMPBELL LING - J.Organomet.Chem., 40, C29 (1972).
172. T.L. COURT, H. WERNER - J.Organomet.Chem., 65, 245 (1974).
173. A.T. BALABAN, C.D. NENITZESCU - Em G.A. OLAH - "FRIEDEL & CRAFTS and Related Reactions", Interscience II, part 2, pg. 979 (1964).
174. J.P. CANDLIN, K.A. TAYLOR, D.T. THOMPSON - "Reactions of Transition Metal Complexes", Elsevier, pg. 423 (1968).
175. E. ROGER, H.E. ROBSON, G. MARR - J.Organomet.Chem., 134, C23 (1977).
176. A.L. RHEINGOLD, A.G. LANDERS, P. DOHLSTRÖM, J. ZUBIETA - Chem.Comm., 143 (1979).
177. J.H. AMMETER - J.Magn.Resson., 30, 299 (1978).
178. D.T. HAWORTH, T. LIN, - J.Chem.Ed., 53, 730 (1976).
179. J.H.J. PEET - Chemistry, 43, 31 (1970).
180. E.R. BIEHL, P.C. REEVES - Syn., 360 (1973).
181. P.C. REEVES - Org.Syn., 56, 28 (1977).
182. V.D. TYURIN, N.S. NAMETKIN, S.P. GUBIN, O. OTMANIN, W.V. SCKOLOVSKAYA - Izv.Akad.Nauk.SSSR, Ser.Khim., 1866 (1968).
183. M.D. RESHETOVA, L.M.V. YORYSHEVA, E.G. PERELOVA, A. N. NESMEYANOV - Izv.Akad.Nauk.SSSR, Ser.Khim., 2196 (1965).

184. A.N. NESMEYANOV, A.N. PURSKIN, V.A. SAZONOVA - Izv.Akad. Nauk SSSR, Ser.Khim., 1685 (1978).
185. M.D. RAUSCH, M. VOGEL, H. ROSENBERG - J.Org.Chem., 22, 903 (1957).
186. K. SCHLÖGL, H. EGGER - Monatsh.Chem., 94, 376 (1963).
187. B. GAUTHERON, R. BROUSSIER - Bull.Soc.Chim. France, 3636 (1971).
188. V. RAPIC, K. SCHLÖGL, B. STEINITZ - J.Organomet.Chem., 94, 87 (1975).
189. P. CANNONE, G. FOSCOLOS, R. HARDER - J.Organomet.Chem., 178, 331 (1979).
190. Mc KONE, T. HAROLD - J.Chem.Ed., 57, 380 (1980).
191. R.J. RANSON, R.M.G. ROBERTS - J.Organomet.Chem., 260, 307 (1984).
192. R. YIN, X. ZHEN - Lanzhou Dasue Xuebao Ziran Kexueban, 19, 41 (1983) - CA 100 : 107578 (1984).
193. H. ALPER, S.M. KEMPNER - J.Org.Chem., 39, 2303 (1974).
194. M.A. EL-HASHASH, S.E.L. EL-NAGDY, R. SALEH - Indian J. Chem., Sect A, 22 A, 605 (1983).
195. A.N. NESMEYANOV, E.V. LEONOVA, N.S. KOCHETKOVA, A. I. MALKOVA, A.G. MAKAROVSKAYA - J.Organomet.Chem., 96, 275 (1975).
196. M.A. RAUSCH, V. MARK, - J.Org.Chem., 28, 3225 (1963).
197. A.N. NESMEYANOV, E.V. LEONOVA, N.S. KOCHETKOVA, A. I. MALKOVA - J.Organomet.Chem., 96, 271 (1975).

198. A.L. RHEINGOLD, A.D. UHLER, A.G. LANDERS - Inorg.Chem., 22, 3255 (1983).
199. B.W. ROCKETT, G. MARR - J.Organomet.Chem., 278, 255 (1984).
200. C.C. LEE, K.J. DEMCHUK, U.S. GILL, R.G. SUTHERLAND - J. Organomet.Chem., 247, 71 (1983).
201. T. ITO, N. SUGAHARA, V. KINDAICHI, Y. TAKAMI - Nippon Kagaku Kaishi, 357 (1976).
202. D.W. SLOCUM, W. ACKERMANN - Synth.React.Inorg.Met. Org. Chem., 12, 297 (1982) - CA : 97 : 72525 a (1982).
203. V.I. BOEV, M.S. LYUBICH - Zh.Org.Khim., 19, 1066 (1983).
204. A.G. LANDERS, M.W. LYNCH, S.B. KAABERG, A.L. RHEINGOLD, J.E. LEWS - Chem.Comm., 930 (1976).
205. J. HOLOCEK, K. HANDLIR, J. KLIKORKA, P.B. NGUYEN - Collect.Czech.Chem.Comm., 44, 1379 (1979).
206. A.L. BECKWITH, R.J. LEYDON - Aust.J.Chem., 19, 1381 (1966).
207. M.D. RAUSCH, D.J. CIAPPENELLI - J.Organomet.Chem., 10, 127 (1967).
208. M. WALCZAK, K. WALCZAK, R. MINK, M.D. RAUSCH, G. STUCKY - J.Am.Chem.Soc., 100, 6382 (1978).
209. G.WU, S. LIU, Z. LIAO - Huaxue Xuebao, 40, 67 (1982) - CA : 96, 217988 (1982).
210. E.W. POST, T.F. CRIMMINS - J.Organomet.Chem., 161, C 17 (1978).

211. A.G. OSBORNE, R.H. WHITELEY - J.Organomet.Chem., 162, 79 (1978).
212. T. MOELLER - "Inorganic Chemistry, A Modern Introduction", John Willey & Sons, pg. 464 (1982).
213. P.V. ROLING, M.D. RAUSCH - J.Org.Chem., 39, 1421 (1974).
214. C.W. FUNG, M.G. ROBERTS - Tetrahedron, 36, 3289 (1980).
215. M.D. RAUSCH, L.P. KLEMAN, R.F. KOVAR - Syn.Inorg.Metal-Org.Chem., 3, 193 (1973) - CA : 79 : 18827 r (1973).
216. V.I. BOEV, A.V. DOMBROVSKI - Zh.Obsch.Khim., 47, 727 (1977).
217. C. GALLI - Syn., 303 (1979).
218. E. BÄRBARA, G. ILUMINATTI - Coord.Chem.Rev., 16, 107 (1975).
219. V.N. BOBIN, Yu, A. BELOUSOV, V.V. GUMENYUK, R.B.MATERIKOVA, R.M. SALIMOV, N.S. KOCHETKOVA - J.Organomet.Chem., 214, C 13 (1981).
220. F.H. KOEHLER - J.Organomet.Chem., 69, 145 (1974).
221. S. TOMA, A. MAHOLANYIOVA, E. SALCONIOVA - Acta Fac.Rerum.Nat.Univ.Comenianae Chim., 24, 53 (1976) - CA : 87, 135788 (1977).
222. C.R. FRINK, M. PEECH - Inorg.Chem., 2, 473 (1963).
223. H. WERNER, G. MATTMANN, A. SALZER, T. WINKLER - J.Organomet.Chem., 25, 461 (1970).
224. M.J. Mc GLINCKEY, T.S. TAN - J.Am.Chem.Soc., 98, 2271 (1976).

225. V.V. LITVAK, P.P. KUN, V.D. SHTEINGARTS - Zh.Org.Khim.,
18, 2153 (1982).
226. V.V. LITVAK, P.P. KUN, V.D. SHTEINGARTS - Zh.Org.Khim.,
18, 1966 (1982).
227. A.N. NESMEYANOV, N.A. VOL'KENAU, I.N. BOLESOVA - Dokl.
Akad.Nauk.SSSR, 175, 606 (1967).
228. P.C. BODSTEIN GOMES - "Substituições Nucleofílicas no
Clorobenzeno Coordenado a Ciclopentadienil - Ferro(II)",
Dissertação de Mestrado, I.Q. - UNICAMP - 1982.
229. M.L. MAROSO - "Estudo Quantitativo da Reatividade de Com
postos Organometálicos de Metais de Transição", Disser
tação de Mestrado, IQ-UNICAMP - 1977.
230. V.V. LITVAK, L.S. FILATOVA, N.YU. KHALIKOVA, V.D. SHTEIN
GARTS - Zh.Org.Khim., 16, 336 (1980).
231. V.V. LITVAK, L.S. FILATOVA, V.D. SHTEINGARTS - Z.Org.
Khim., 17, 1285 (1980).
232. A.C. KNIPE, S. J. Mc GUINNESS, W.I. WATTS - J.Chem.Soc.,
Perkin II, 193 (1980).
233. C.C. LEE, U.S. GILL, M. IQBALL, C.I. AZOGU, R.G. SUTHER
LAND - J.Organomet.Chem., 231, 151 (1982).
234. C.C. LEE, C.I. AZOGU, P.C. CHANG, R.G. SUTHERLAND - J.
Organomet.Chem., 220, 181 (1981).
235. J.C. BOUTONNET, E. ROSE - J.Organomet.Chem., 221, 157
(1981).
236. Y.K. CHUNG, E.D. HONIG, D.A. SWEIGART - J.Organomet.Chem.,
256, 277 (1983).

237. R.G. SUTHERLAND, A. PIORKO, C.C. LEE - Organometallics, 3, 331 (1984) - CA : 100 : 68473 v (1984).
238. H.R. ALLCOCK, K.D. LAVIN, G.H. RIDDING, P.R. SUSKO, R.R. WHITTLE - J.Am.Chem.Soc., 106, 2337 (1984).
239. A.N. NESMEYANOV, N.A. VOL'KENAU, I.N. BOLESOVA, L.S. SHUL' PINA - Dokl.Akad.Nauk SSSR, 254, 1408 (1980).
240. W. SIEBERT, W. RUF, K. SCHAPER, T. RENK - J.Organomet. Chem., 128, 219 (1977)...
241. A.Z. RUBEZHOV, S.P. GUBIN - Adv.Organomet.Chem., 10, 407 (1972).
242. A. EARNSHAW, HARRINGTON - "The Chemistry of The Transition Elements", Clarendon, pg. 23, (1973).
243. R. HOFFMANN - Science, 211, 995 (1981).
244. C.Y. HSU, M.J. ORCHIN - J.Chem.Educ., 50, 114 (1973).
245. E.L. MUETTERTIES, J.R. BLEEKE, E.J. WUCHERER, T.A. ALBRIGHT - Chem.Rev., 82, 499 (1982).
246. A.G. PINKUS - J.Chem.Educ., 55, 704 (1978).
247. L.E. ORGEL - "Introduction a la Química de Los Metales de Transición", tradução espanhola, Reverté, (1975).
248. D. ASTRUC, J. HAMON, G. ALTHOFF, E. ROMAN, P. BATAIL, P. MICHAUD, J. MANOT, F. VARRET, D. COZAK - J.Am.Chem. Soc., 101, 2445 (1979).
249. L. BIN DIN, O. METH - COHN, D.A. WALSHE - Tetrahedron Lett., 4783 (1979).
250. A.N. NESMEYANOV, D.A. LEMENOVSKII, E.G. PEREVALOVA - Izv. Akad.Nauk.SSSR, Ser Khim., 1667 (1975).

251. A.N. NESMEYANOV, N.N. SEDOVA, V.A. SAZONOVA, S.K. MOISEV - J.Organomet Chem., 185, 66 (1980).
252. A.N. NESMEYANOV, V.A. SAZONOVA, N.N. SEDOVA, S.K. MOISEV - Dokl.Akad.SSSR, 252, 361 (1980).
253. P. SHU, K. BECHGAARD, B.O. COWAN - J.Org.Chem., 41, 1849 (1976).
254. G.B. SHUL'PIN - Zh.Obsch.Khim., 51, 2152 (1981).
255. G. SCHMITT, S. OZMAN - J.Org.Chem., 41, 3331 (1976).
256. E. ROMAN, R. DABARD, C. MOINET, D. ASTRUC - Tetrahedron Lett., 1433 (1979).
257. W. RUF, M. FUELLER, W. SIEBERT - J.Organomet.Chem., 44, C45 (1974).
258. C.C. LEE, U.S. GILL, R.G. SUTHERLAND - J.Organomet.Chem., 267, 157 (1984).
259. K. WEITZE - Huaxue Shijie, 25, 164 (1984) - CA 101 : 171444 f (1984).
260. A.M.Mc NAIR, J. SCHRENK, K.R. MANN - Inorg.Chem., 23, 2633 (1984).
261. V.V. LITVAK, P.P. KUN, V.D. SHTEINGARTS - Zh.Org.Khim., 19, 1784 (1983).
262. A.M.C. FERREIRA, H.E. TOMA, A.C. MASSABNI - Quim. Nova, 7, 9 (1984).
263. D. BICKAR, B. LUKAS, G. NESHVAD, R.M.G. ROBERTS, J. SILVER - J.Organomet.Chem., 263, 225 (1984).
264. A.N. NESMEYANOV, V.P. DYACHENKO, K.I. GRANDBERG, A. N. RED'KIN, E.G. PEREVALOVA - Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser. Khim., 2050 (1979).

265. G. CERICHELLI, G. ILLUMINATTI, G. ORTAGGI, A. GIULLANI - J.Organomet.Chem., 127, 357 (1977).
266. J.C. KOTZ, D.G. PEDROTTY - Organomet.Chem.Rew., A, 4, 479 (1969).
267. D. BAUER, M. ALAIN FOUCOULT - Comp.Rend.Acad.Sc.Paris, Série C, 272, 192 (1971).
268. A.R. PRAY - Inorg.Syn., V, 153 (1959).
269. D. SEYFERTH, H.P. HOFFMANN, R. BURTON, J.F. HELLING - Inorg.Chem., 1, 227 (1962).
270. C.R. HAUSER, J.K. LINDSAY - J.Org.Chem., 22, 482 (1957).
271. R.W. FISH, M. ROSEMBLUM - J.Org.Chem., 30, 1253 (1965).
272. J.J. PARTRIDGE, N.K. CHADHA, M.R. URKOKOVIC - Org.Syn., 63, 44 (1984).
273. H. SCHUMANN - Chem.Ztg., 108, 345 (1984).
274. J. CASON, H. RAPOPORT - "Laboratory Text in Organic Chemistry", Prentice Hall, pg. 319 (1950).
275. I. PARVLIK, K. HANDLIR, V. DVORAK - Collect.Gzech.Chem. Comm., 30, 3052 (1965).
276. R.M. SILVERSTEIN, G.C. BASSLER, T.C. MORRILL - "Spectrometric Identification of Organic Compounds", Fourth edition, John Wiley & Sons (1981).
277. F.F. BENTLEY, L.D. SMITHSON, A.I. ROZEK - "Infrared Spectra and Characteristic Frequencies ~ 70⁴-300cm⁻¹", Interscience, (1968).
278. E. MASLOWSKY Jr. - J.Mol.Struct., 21, 464 (1974).

279. Coblentz Society Spectra, III, 2890 (1963).
280. A. PERJESSY, S. TOMA - Chem.Zvesti., 23, 533 (1969).
281. N. EL MURR - J.Organomet.Chem., 112, 189 (1976).
282. J. LANDSTRÖN, J. SEITA - J.Organomet.Chem., 108, 371 (1976).
283. Coblentz Society Spectra, V, 3007 (1964).
284. N.Z. KIYAN - "Sínteses e Estudo da Metanólise de Cloreto de p-benziloxibenzoila e Derivados p-Substituídos", Te se de Doutorado, IQ-USP - 1972.
285. A.N. NESMEYANOV, B.V. LAKSHIN, N.A. VOL'KENAU, I. N. BOLESOVA, L.S. ISAEVA - Dokl.Akad.Nauk.SSSR, 184, 358 (1969).
286. H. LEVITSKY, G. NORWITZ, D.E. CHASAN - App.Spectr., 22, 493 (1968).
287. A.I. VOGEL - "A Textbook of Practical Organic Chemistry, Including Qualitative Organic Analysis", Longmans - Green (1958).
288. T.L. HO - Syn., 1 (1979).
289. O. SILBERRAD, H.A. PHILLIPS - J.Chem.Soc., 93, 474 (1908).
290. P.A. VAN Der MEULEN, H.L. VAN MATTER - Inorg.Syn., 1, 24, (1939).
291. I. WILKE-DÖRFURT - Z.Angew.Chem., 37, 712 (1924).
292. N.A. VOL'KENAU, I.N. BOLESOVA, L.S. SHUL'PINA, KITAIGORODSKII - J.Organomet.Chem., 288, 341 (1985).

293. A.N. NESMEYANOV, I.F. LESHCHOVA, YU. A. USTYNYUK, Y. I. SIROTKINA, I.N. BOLESOVA, L.S. ISAYEVA, N.A.VOL'KENAU - J.Organomet.Chem., 22, 689 (1969).
294. C.N. RANGA RAO - "Chemical Applications of Infrared Spectroscopy", Academic Press, pgs. 250, 254 (1963).
295. N.N. GREENWOOD, A. EARNSHAW - "Chemistry of the Elements", Pergamon Press, pgs. 1082-1086 (1984).
296. A.I. VOGEL - "Química Analítica Qualitativa", tradução de M. Catalano, E. Catalano, Editorial Kapelusz, pg. 287 (1974).
297. K. NAKAMOTO - "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Third Edition, John Willey & Sons, (1978).
298. J.R. FERRARO - "Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds", Plenum Press, (1971).
299. S.S. JADA, J.L. REED - J.App.Polym.Sc., 30, 1309 (1985).
300. D.C. BOYD, D.A. BOHLING, K.R. MANN - J.Am.Chem.Soc., 107, 1641 (1985).
301. A.N. NESMEYANOV, N.A. VOL'KENAU, L.S. ISAEVA, I.N. BOLESOVA - Dokl.Akad.Nauk.SSSR, 183, 834 (1968).
302. R.H. ALMEIDA SANTOS - Dep.Quim.Fis.Mol., Instituto de Física e Química de São Carlos, Comunicação pessoal.
303. J. LELIÈVRE, C. LE FEUVRE, R. GABORIAUD - Comp.Rend.Acad.Sc.Paris, Série C, 275, 1455 (1972).
304. M.M. ALY - Indian J.Chem., 11, 134 (1973) - CA : 79 : 53506 g (1973).

305. R.E. BOZAK - Adv. in Photochem., 8, 228 (1971).
306. C.N. RANGA RAO - "Ultra Violet and Visible Spectroscopy, Chemical Applications", Third Edition, Butterworths, pg. 75 (1975).
307. E. COLLINSON, F.S. DAINTON, H. GILLIS - J.Chem.Soc., 695 (1961).
308. J.Y. BOTTERO, J.P. MARCHAL, J.E. POIRIER, J. CASES, F. FIESSINGER - Bull.Soc.Chim.France, I, 439 (1982).
309. Z.A. LEVITSKII, V.N. MAKSIMOV - Dokl.Akad.Nauk.SSSR, 141, 865 (1961).
310. M. ZANGER - Org.Magn.Res., 1 (1972).
311. M. OKUBO, T. TAKAHASHI, K. KOGA - Bull.Chem.Soc. Japan, 56, 199 (1983).
312. C.J. POUCHERT, J.R. CAMPBELL - "The Aldrich Library of NMR Spectra", vol. X, 143A (1974).
313. L.W. DAASCH - J.Mol.Spec., 8, 86 (1962).
314. C.J. POUCHERT - "IR, The Aldrich Library of Infrared Spectra", Second Edition, 1261 H (1975).
315. Sadtler Spectra, Standard Infrared, 0, 350 (1962).

ERRATA

Pág. 7, último parágrafo:

"pelo prefixo η^n , aonde \underline{n} " - le-se - "pelo prefixo π^n , aonde \underline{n} "

Pág. 13, figura:

fortemente ligante	le-se	antiligante
e_1		e_2
fortemente ligante		antiligante
fracamente ligante		fracamente ligante
e_2		e_1
fracamente ligante		fracamente ligante
antiligante		fortemente ligante
a		a

Após. pág. 36

página "38" le-se "37"

Pág. 67

1^a equação: $o=o$, melhor representado O_2

Pág. 91

2º parágrafo

"aromática $SNAr_2$ " le-se "aromática $SnAr(AESn^2)$ "

Pág. 129

Equação:

substituinte do primeiro anel arílico "R" - le-se "X"

Pág. 215 - ausente.