

UM MÉTODO SIMPLES PARA PREPARAÇÃO DE METALOCENOS SENSÍVEIS AO AR

Alberto Federman Neto e Áurea Donizete Lanchote

Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto - Universidade de São Paulo - Av. do Café s/nº - 14040-903 - Ribeirão Preto - SP

Recebido em 29/10/96; aceito em 10/9/97

A SIMPLE LABORATORY TECHNIQUE FOR THE SYNTHESIS OF AIR SENSITIVE METALLOCEENES. A simple laboratory technique is described for the synthesis of cyclopentadienylthallium and methylcyclopentadienylthallium and their use in the preparation of air sensitive metallocenes in solution. It does not use manifold, drybox or any other special glassware and was applied to the synthesis of cobaltocene, nickelocene and their methyl substituted analogs.

Keywords: organometallic compounds; metallocenes; cyclopentadienyl complexes.

INTRODUÇÃO

Metallocenos (bis-ciclopentadienil metais) são importantes organometálicos e objeto de inúmeros estudos correntes, tanto experimentais¹⁻⁶ como teóricos⁶.

Alguns metallocenos (Fe, Ru, Os, Co⁺, Rh⁺) são estáveis ao ar, mas a maioria é decomponível por oxidação, o que dificulta sua preparação exigindo aparelhagens e técnicas especiais de manipulação em atmosfera de gás inerte^{7, 8}.

Metallocenos são conhecidos desde os anos 50. Tem destaque os trabalhos pioneiros de Pauson, Cotton, Fischer, Hafner e Wilkinson, revisados por vários autores⁸⁻¹¹.

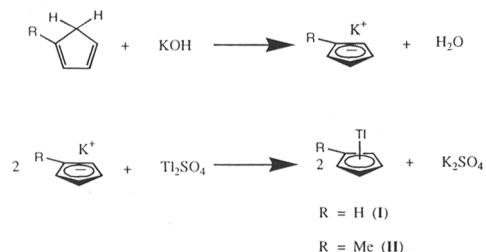
Dentre os métodos modernos de síntese de metallocenos, salientamos dois:

1. A técnica originalmente reportada por Jolly^{11-14,29} utiliza hidróxido de potássio como base para desprotonar ciclopentadieno, formando ciclopentadieneto de potássio (sal de Thiele)¹⁵, instável ao ar¹⁶ mas formado quantitativamente por ser termodinamicamente estável¹⁵⁻¹⁷. Este reage *in situ* com cloreto de níquel (II) formando níqueloceno¹². A técnica foi desenvolvida para ferroceno sem substituinte¹¹, mas o baixo custo atual deste composto, fez com que preparações laboratoriais de ferroceno tenham hoje apenas interesse didático^{13,14,29}. Em nosso laboratório já aplicamos o método de Jolly^{11-14,29} para síntese de 1,1-dimetil ferroceno e cobaltoceno sem substituinte¹⁸. Ao nível de nosso conhecimento, a técnica de Jolly só havia sido anteriormente aplicada para síntese de níqueloceno e ferroceno.
2. Recentemente, foi modificado¹ o método que utiliza ciclopentadieniltálio^{19,20}. A preparação de ciclopentadieniltálio e metilciclopentadieniltálio foi otimizada pelo uso de ultra-som. A reação entre sulfato, cloreto ou brometo de tálio(I) e ciclopentadieno ou metil ciclopentadieno em presença de hidróxido de potássio em água fornece o ciclopentadieniltálio correspondente com rendimento quantitativo¹. Subsequente reação (sob ultra-som) com haleto ou complexos de metais de transição, fornece o metalloceno com rendimentos altos a quantitativos.

Baseado nestes dois métodos, foi desenvolvida uma técnica simples para preparar metallocenos sensíveis ao ar sem o uso de vidraria de Schlenk ou métodos especiais.

RESULTADOS

A aparelhagem utilizada para as reações é simplesmente um frasco erlenmeyer, desaerado e tampado com um septo de borracha. O derivado de tálio é gerado no frasco e seu uso e demais manipulações são feitos *in situ* (Esquema 3). (Veja Experimental). Foi modificado o método descrito acima¹ pela utilização de grande excesso de hidróxido de potássio, de modo a assegurar desprotonação e formação quantitativa do ciclopentadieneto de potássio. Em um erlenmeyer, reagimos sulfato de tálio(I) com ciclopentadieno ou metil ciclopentadieno, em presença de hidróxido de potássio em água, em atmosfera inerte, sob ultra-som. O ciclopentadieniltálio (**I** ou **II** - Esquema 1) precipita denso, com rendimento quantitativo e todas as outras impurezas e sub-produtos são hidrossolúveis. Deste modo, o ciclopentadieniltálio (**I** ou **II**) pode ser lavado, isolado e manipulado no frasco tampado, através de canulas, e usado *in situ* para a reação com haleto (sob ultra-som).

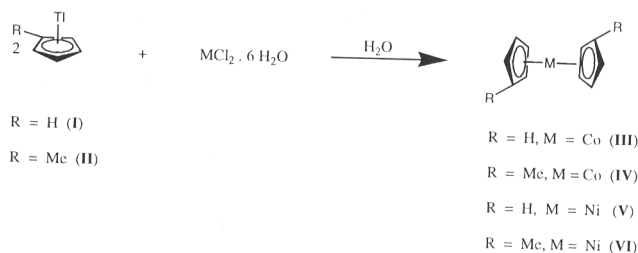


Esquema 1. Formação de derivados de ciclopentadienil tálio.

Na reação subsequente, foi injetada no erlenmeyer uma solução aquosa de cloreto de níquel(II) ou de cobalto(II), formando uma suspensão de metalloceno e cloreto de tálio(I) insolúvel na água. O metalloceno pode ser separado em solução, por simples extração com hexano desaerado. (**III** - **VI**, Esquema 2). Deste modo, temos uma preparação simples de uma solução praticamente pura de metalloceno, manipulável por técnicas de seringas.

Esta técnica não foi testada sem o uso de sonicação, porém os rendimentos do método clássico de obtenção de ciclopentadieniltálio¹⁹⁻²² foram consideravelmente melhorados pelo uso de ultra-som¹.

A técnica foi usada para preparar cobaltocenos e níquelocenos. No entanto, não é recomendável para preparação rotineira



Esquema 2. Síntese de metalocenos.

de ferrocenos substituídos, ou metalocenos de rutênio ou ósmio, pois a pequena reatividade de haleto de metal de transição exige temperatura de refluxo, o que inviabiliza o uso do “método do erlenmeyer”.

A força diretora da reação deve ser a formação de ciclopentadieneto de potássio. Uma evidência disso é que a substituição de hidróxido de potássio pelo de sódio (que originaria ciclopentadieneto menos estável^{8,15,23} faz cair drasticamente os rendimentos tanto do nosso método¹ como da reação de Jolly^{11-14,29}.

No momento, realizamos estudos que demonstram que a “técnica do erlenmeyer” é efetiva também para efetuar uma nova reação entre Mn(CO)₅ Br e derivados de benzeno, em presença de nitrato de prata, originando sais de (areno) tri(carbonil) manganês³⁰ e, em geral, pode ser viável na obtenção de vários tipos de organometálicos sensíveis ao ar, desde que somente um produto seja solúvel em solvente orgânico.

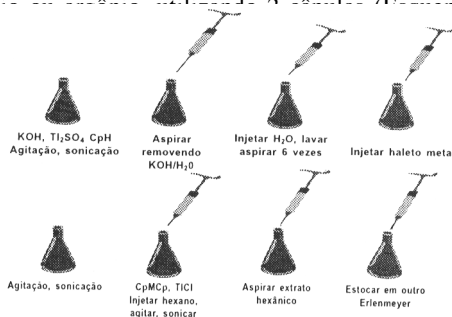
CONCLUSÃO

Uma técnica laboratorial simples, empregando somente um erlenmeyer tampado com septo de borracha como frasco de reação, permite a fácil preparação e manipulação de derivados de ciclopentadieniltálio e metalocenos sensíveis ao ar, sem o uso de “manifold”, ou vidraria especial.

Excesso de base (KOH) foi empregado para assegurar desprotonação quantitativa do ciclopentadieno, formando como intermediário ciclopentadieneto de potássio (sal de Thiele).

EXPERIMENTAL

Sulfato de tálio(I), dicitclopentadieno, dímero de metilciclopentadieno (Aldrich), cloretos de Ni(II) e Co(II) são reagentes comerciais usados sem purificação prévia. Água, clorofórmio P.A e hexano P.A foram desaerados por borbulhamento com corrente de nitrogênio ou argônio por 10 minutos, antes do uso. Gases inertes de alta pureza: Argônio (grau de pureza N-47PP, menos de 7 ppm de água e ar, Oxigênio do Brasil) e nitrogênio (grau de pureza B-50PP, menos de 7 ppm de O₂ e 10 ppm de água, Oxigênio do Brasil) foram usados sem purificação ou secagem prévias. Todas as manipulações foram feitas em um frasco erlenmeyer tampado com um septo perfurável de borracha (Suba-Seal Septa, Strem Chemicals) desaerado com nitrogênio ou argônio utilizando 2 cânulas (Esquema 3).



Esquema 3.

I. Ciclopentadieno e Metilciclopentadieno

Foram preparados por quebra térmica dos dímeros, através de destilação à pressão ambiente com uma coluna de Vigreux curta, e redestilados. A redestilação assegura que haja perfeita separação monômero/impureza de dímero (pois tem pontos de ebulição diversos)²⁹ tornando desnecessárias as preconizadas destilações em aparelhagens especiais^{8,13,23} ou com adição de ferro¹³, óleo mineral²², ou inibidores de polimerização. O monômero foi coletado em frasco resfriado em banho de gelo seco/álcool etílico e utilizado imediatamente. Ciclopentadieno: P. E. = 44°C (lit. 42°C, 42,5°C, 40-43°C)^{13, 22-24,29}. Metilciclopentadieno: P. E. = 71-74°C (lit. 73°C, 68-73°C)²².

II. Ciclopentadieniltálio (I) e metilciclopentadienil tálio (II) (Esquema 1)

Em um frasco erlenmeyer (50 ml), foram dissolvidos 2,3 g (40 mM) de hidróxido de potássio (P.A) em 10 ml de água e adicionou-se 1 g (2 mM) de sulfato de tálio(I). A solução foi agitada e desaerada por borbulhamento com nitrogênio ou argônio por 10 minutos, esfriando-se em gelo e tampando-se com o septo. Injetou-se 4 mM de ciclopentadieno ou metilciclopentadieno, previamente preparados como em I. A mistura foi agitada por uma hora e a seguir sonicada (sonicador de banho Thornton T5) por 30 minutos, e a seguir novamente agitada e sucessivamente sonicada. O período total de agitação (1 - 2 horas) e sonicação (30 minutos a 2 horas) alternadas, foi prolongado por 24 horas. Removeu-se a camada aquosa (sobre o precipitado) com seringa de 20 ml e cânula através do septo, e lavou-se o sólido 6 vezes com porções de 10 - 20 ml de água previamente desaerada. O sólido foi secado com um jorro de nitrogênio ou argônio, através de 2 cânulas no septo, e utilizado *in situ*, como descrito em III. Alternativamente, o composto pôde ser usado úmido. A lavagem precisa ser cuidadosa e completa, pois resíduos de KOH livre são nocivos à reação subsequente.

III. Metalocenos (Esquema 2)

Preparou-se CpTi ou MeCpTi como descrito em II. Sem abrir o Erlenmeyer, adicionou-se com seringa uma solução previamente desaerada de cloreto de cobalto(II) hexahidratado (0,48g, 2mM) ou de cloreto de níquel(II) hexahidratado (0,48 g, 2mM) em 5 ml de água destilada. A mistura foi agitada/sonicada, como descrito em II, por 24 horas. À suspensão resultante (metaloceno insolúvel em água + cloreto de tálio(I)), adicionou-se com seringa, 5 ml de hexano desaerado, agitou-se, sonicou-se e a camada orgânica contendo o metaloceno dissolvido em hexano foi injetada em outro frasco Erlenmeyer com septo sob N₂. Repetiu-se a extração com outras 3 porções de hexano, reunindo os extratos orgânicos. O metaloceno em solução pode ser usado diretamente, estocado ou isolado por evaporação do hexano sob um jorro de nitrogênio ou argônio através de 2 cânulas.

IV. Compostos Obtidos

Os metalocenos preparados são substâncias conhecidas^{31,32} e com propriedades físico-químicas *sui generis* e inconfundíveis. Para muitas reações pode-se utilizar a própria solução hexânica (por exemplo como catalisador ou para sintetizar sais de cobalticínio). Cobaltocenos formam soluções de cor púrpura e niquelocenos, de cor verde oliva. Isolados, são sólidos vermelho muito escuro (praticamente preto) e verde oliva respectivamente.

Utilizando a técnica descrita foram obtidos: cobaltoceno (III), 1,1-dimetilcobaltoceno (IV), niqueloceno (V) e 1,1'-dimetilniqueloceno (VI) (esquema 2).

V. Caracterização

Os metallocenos de níquel e cobalto são paramagnéticos e dificilmente caracterizáveis por RMN, exceto em condições especiais e/ou de temperatura controlada^{25,31}.

Para obtenção dos espectros de IV, uma pequena aliquota de solução do metalloceno foi gerada e os organometálicos isolados no estado sólido, como descrito em III, diluídos em clorofórmio desaerado, transferidos com seringa pequena para uma cela de IV para líquidos, e levados para o aparelho (Espectrofotômetro de IV, Perkin Elmer mod. 1420).

Cobaltoceno (III) (cm^{-1}): 3040 (ν CH), 1420 e 1100 (ν CC), 998 (δ CH), 830 e 780 (π CH). Em acordo com lit.^{26,27,28}; 1,1'-Dimetilcobaltoceno (IV) (cm^{-1}): 3030 (ν CH), 1430 -1400 (ν CC e δ CH₃), 1090 (ν CC), 1060 (ν CH₃), 990 (δ CH), 760 (π CH). (Lit.³² IV não interpretado); Niqueloceno (V), (cm^{-1}): 3070 (ν CH), 1430 e 1110 (ν CC), 1010 (δ CH), 840 e 780 (π CH). Em acordo com lit.^{26,27,28}; 1,1'-Dimetilniqueloceno (VI) (cm^{-1}): 3050 (ν CH), 1430 -1410 (ν CC e δ CH₃), 1100 (ν CC), 1050 (ρ CH₃), 995 (δ CH), 770 (π CH). (Lit.³² IV não interpretado).

REFERÊNCIAS

1. Federman Neto, A.; Borges, A. D. L.; Miller, J.; Darin, V. A.; *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1997**, *27*, 1299.
2. Guillaenaux, D.; Kagan, H. B.; *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2502.
3. Goto, M.; Yamazaki, Y.; Honda, K.; Masaki, A.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1305.
4. Schumann, H.; Sührling, K.; Weimann, R.; *J. Organomet. Chem.* **1995**, *496*, C5.
5. Field, L. D.; Hambley, T. W.; Humphrey, P. A.; Lindall, C. M.; Gainsford, G. J.; Masters, A. F.; St. Pierre, T. G.; Welb, J.; *Aust. J. Chem.* **1995**, *48*, 851.
6. Hisatome, M.; Watanabe, J.; Yamakawa, K.; Kozawa, K.; Uchida, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 635.
7. Shriver, D. F.; Drezdson, M. A.; *The Manipulation of Air-sensitive Compounds*, John Wiley, N.Y. 2^a ed., 1986.
8. King, R. B.; *Organometallic Synthesis: Transition Metal Compounds*, Academic Press, N.Y., Vol.1, 1965.
9. Bublitz, D. E.; Rinehart, K. L.; *Org. React.* **1969**, *17*, 78.
10. Mofett, R. B.; *Org. Syn. Coll. IV* **1963**, 238.
11. Jolly, W. L.; Carey, N. A. D.; Clark, H. C.; *Inorg. Syn.* **1968**, *11*, 121.
12. Jolly, W. L.; Chazan, D. J.; Carey, N. A. D.; Clark, H. C.; *Inorg. Syn.* **1968**, *11*, 123.
13. Hartley, F. R.; Temple-Nidd, G.; *Educ. in Chem.* **1975**, *12*, 6.
14. Poncini, L.; *Chem. Notes*, 1985, 91.
15. Thiele, J.; *Ber.* **1901**, *34*, 68.
16. Rabe, G.; Roesky, H. W.; Stalke, D.; Pauer, F.; Sheldrick, G. M.; *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 11.
17. Scott, F.; A Hamese, H.; Raubenheimer, H. G.; *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, C40.
18. Federman Neto, A.; Miller, J. resultados não publicados.
19. Starowieyski, K. B., "Organometallic Compounds: Synthesis and Properties; Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium", manuscrito fornecido pelo autor.
20. Hunt, C. C.; Doyle, J. R.; *Inorg. Nucl. Chem. Letters.* **1966**, *2*, 283.
21. Blais, M. S.; Rausch, M. D.; *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, 1.
22. Sheats, J. E.; Dierkes, J.; Marco, L. D.; Em King, R. B.; Eisch J. J.; *Organometallic Synthesis*, Elsevier, Amsterdam, vol. 3, 84, 1986.
23. Eisch, J. J.; *Organometallic Synthesis: Non-Transition-Metal Compounds*, Academic Press, N.Y., vol. 2, 1981.
24. Hawley, G. G. "Diccionario de Quimica y de Productos Quimicos", Ediciones Omega, Barcelona, 1975.
25. Köhler, F. H.; *J. Organomet. Chem.* **1976**, *110*, 235.
26. Lippincott, E. R.; Nelson, R. D.; *Spectrochim. Acta.* **1958**, *10*, 307.
27. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley, N.Y., 4^a ed., 1986.
28. Lokshim, B. V.; Aleksanian, V. T.; Rusack, E. B.; *J. Organomet. Chem.* **1975**, *86*, 253.
29. Tanner, P. S.; Dantsin, G.; Gross, S. M.; Lees, A. L.; Myers, C. E.; Whittingham, M. S.; Jones Jr., W. E., INTERNET, endereço: <http://imr.chem.binghamton.edu/labs/ferrocene/ferrocene.html>.
30. Passarini, V. A.; Federman Neto, A.; resultados a serem publicados.
31. Wong, W.; Evans, J. S. O.; Barlow, S.; Mason, S. J.; O'Hare, D.; *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5515.
32. Evans, S.; Green, M. L. H.; Jewitt, B.; King, G. H.; Orchard, A. F.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **1974**, *70*, 356.