

Otimização e Estudo de Sínteses do Niqueloceno.

Erica B. do Pilar¹ (IC), Fernando de A. Medeiros¹ (IC), Marco Antonio B. Leite^{1*} (PQ)

¹Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, UFRJ (marcobarretoleite@gmail.com)

Palavras Chave: niqueloceno, síntese, organometálicos.

Introdução

Metalocenos são compostos organometálicos derivados de um metal ligado ao anel de ciclopentadieno. Os metallocenos do tipo MCp₂ (onde M = metal de transição e Cp = C₅H₅⁻) são precursores utilizados na técnica de deposição química por vapor de organometálicos (MOCVD) para a obtenção de nanotubos decorados.

Neste trabalho, discutiremos as metodologias utilizadas na formação do metaloceno de níquel. Duas etapas são determinantes para a obtenção do niqueloceno: a formação do NaCp e a própria reação de metátese com o haleto.

Resultados e Discussão

Na reação de oxiredução, via sódio metálico, foram utilizadas uma solução de ciclopentadieno com 0,15 mol, em tetrahydrofurano (THF) e 0,065 mol de Na⁰, gerando ciclopentadienil de sódio. A coloração ideal para a solução produto é a violeta [2]. Na figura 1 observa-se a evolução do espectro na região do visível da solução de NaCp em THF ao longo da reação. O melhor resultado foi obtido quando observa-se somente uma banda de absorção em 408 nm, o espectro representado pela curva (e) da figura 1.

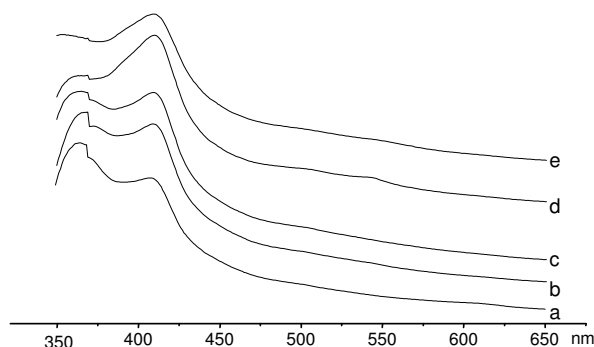


Figura 1. Espectro Visível da solução de 0,15 mol de Cp com a respectiva adição de Na: (a) 0,013 mol; (b) 0,026 mol; (c) 0,039 mol; (d) 0,052 mol; (e) 0,065 mol.

A quantidade de sódio que formou a coloração violeta foi a de 43% em relação à quantidade estequiométrica.

A reação de metátese foi feita de três formas diferentes: na síntese 1, os reagentes utilizados foram cloreto de níquel (II) anidro, em solução de dimetilsulfóxido (DMSO) e ciclopentadienil de sódio em solução de THF^[1]. A desvantagem dessa síntese é a purificação. A síntese 2 foi feita a partir de

cloreto de níquel complexado com amônia [Ni(NH₃)₆]Cl₂ e de ciclopentadienil de sódio em THF. Sua vantagem é na estabilidade do complexo de níquel. Já a síntese 3, foi realizada através de ciclopentadienil de potássio (KCp) em THF e de cloreto de níquel (II) anidro em DMSO^[2]. A vantagem é a facilidade de controle, mas a desvantagem é a remoção do DMSO.

A análise de infravermelho (IR) mostrou semelhanças entre os produtos finais das sínteses e os da literatura^[3] (tabela 1).

Tabela 1. Principais bandas dos produtos finais das sínteses do niqueloceno

Atribuição	Síntese 1 (cm ⁻¹)	Síntese 2 (cm ⁻¹)	Síntese 3 (cm ⁻¹)
v (CH)	2980 e 2877	3003 e 2916	3000 e 2914
v (CC)	1438 e 1407	1437 e 1411	1437 e 1410
δ (CCH)	1021	1023	1025
τ (Cp)	710 e 665	707 e 673	707 e 671

Além disso, os produtos obtidos apresentam alta intensidade de absorção na atribuição δ (CCH), em torno de 1020 cm⁻¹. Tal pico é muito maior do que o presente no espectro de IR do reagente, o ciclopentadienil de sódio. Esse aumento de intensidade é indicador da formação de metallocenos^[3].

Conclusões

A solução obtida com 43% da quantidade teórica de Na⁰ apresenta-se como ideal para a formação do NaCp.

As três rotas chegam ao mesmo metaloceno de níquel de acordo com a mais intensa banda em 1023 cm⁻¹, característica de metallocenos. Porém a síntese 3 possui apenas uma etapa e apresenta uma facilidade no controle de temperatura.

Agradecimentos

Ao Instituto de Química – UFRJ, PIBIC - CNPQ

¹ Wilkinson, G, et al.; *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1956, Vol. 2, pp 95-113

² Hartley, F.R.; *Elements of Organometallic Chemistry*, The Chemical Society, London, 1974

³ Byszewski, P., et al.; *Chemical Physics Letters*, 2000, 323, pp 522-528.