

O longo tempo necessário para a habilitação de operadores é apontado como uma desvantagem da CLAE. Outra é seu custo, considerando-se tanto o de equipamento quanto o operacional. Quanto às dificuldades de treinamento, elas são consequência da versatilidade da técnica. Relativamente aos custos, eles tendem a diminuir, tanto pela difusão do uso da CLAE, quanto pelo desenvolvimento tecnológico das indústrias do ramo. Os esforços existentes

no sentido de tornar economicamente acessíveis os sofisticados equipamentos da CLAE deverão torná-la, num futuro próximo, uma técnica de procura generalizada, principalmente pelos laboratórios que tradicionalmente utilizam a Cromatografia Gasosa, uma vez que a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência pode ser aplicada aos sistemas que não podem ser processados por Cromatografia Gasosa.

* Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná

** Department of Chemistry, Virginia Polytechnic Institute and State University

Bibliografia

L. R. Snyder e J. J. Kirkland, "Introduction to Modern Liquid Chromatography", 2ª edição, John Wiley & Sons, New York, 1979.

E. L. Johnson e R. Stevenson, "Basic Liquid Chromatography", Varian, Palo Alto, 1978.

H. M. McNair e H. B. Esquivel, "Cromatografia Líquida de Alta Presión", 2ª edição, Organización de los Estados Americanos, Washington, 1980.

ARTIGO

A QUÍMICA E PROPRIEDADES DO ÍON COBALTICINIUM

John E. Sheats e Gregory Hlatky

Departamento de Química,
Rider College, Lawrenceville, NJ, USA

Sonia M. de Oliveira

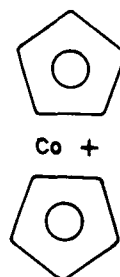
Instituto de Química, UNICAMP

(Recebido em 27/11/81)

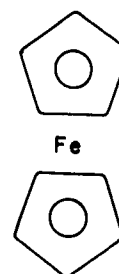
Enquanto as propriedades químicas do ferroceno foram investigadas extensivamente e milhares de derivados de ferroceno substituídos foram preparados¹, a química do íon cobalticinium recebeu muito pouca atenção. Neste artigo, discutimos a química e as propriedades do íon cobalticinium e seus derivados substituídos, comparados quando possível com o comportamento dos ferrocenos análogos^{1a}.

PROPRIEDADES

O íon cobalticinium¹ e o ferroceno², são compostos isoeletrônicos do tipo sanduíche com 18 elétrons^{2,3}. Ambos possuem a estrutura D_{5d} , mas a distância entre os anéis do íon cobalticinium é 3,28 Å, cerca de 0,04 Å menor que no ferroceno⁴. Sais de cobalticinium são amarelos, cristalinos, estáveis ao ar e fundem com decomposição entre 250-350°. Sais formados com ânions pequenos como os haletos são muito solúveis em água e insolúveis em solventes



1



2

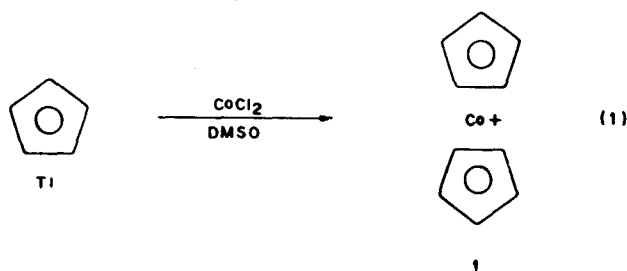
orgânicos, enquanto sais com ânions grandes (PF_6^- ou $B(C_6H_5)_4^-$) são completamente insolúveis em água, mas altamente solúveis em solventes apróticos polares.

O íon Fe(II) central nos derivados do ferroceno, pode ser oxidado a Fe(III) pelo oxigênio da atmosfera, ácido

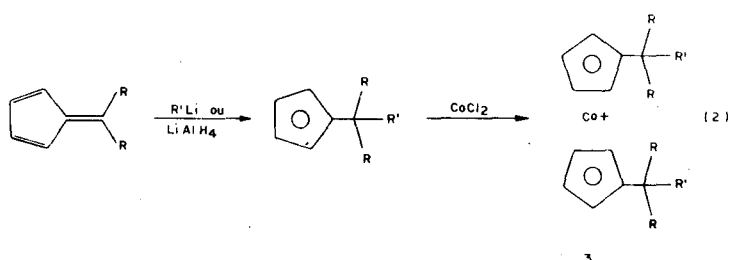
nítrico ou halogênios². Os sais de ferricinium com 17 elétrons são facilmente clivados em solução aquosa. Por outro lado, os sais de cobalticinium são os compostos organometálicos mais estáveis conhecidos atualmente. Eles podem resistir à ebulição com hidróxido de sódio aquoso, ácido nítrico fumegante e ácido sulfúrico fumegante a temperaturas acima de 150° por várias horas. A instabilidade quanto a oxidação de derivados de ferroceno é aumentada pelos substituintes doadores de elétrons — os derivados amino e hidroxil podem ser preparados e manipulados somente em atmosfera inerte. Grupos doadores ou retiradores de elétrons, não desestabilizam sais de cobalticinium em solução aquosa, mas o número máximo de grupos retiradores de elétrons parece ser quatro; ácido 1,2,1',2'-tetracarboxílico cobalticinium é muito pouco estável⁵. Sais hidroxycobalticinium também decompõem em soluções fortemente alcalinas, ou seja, um excesso de grupos doadores de elétrons também é prejudicial à estabilidade.

PREPARAÇÃO DE SAIS DE COBALTICINIUM

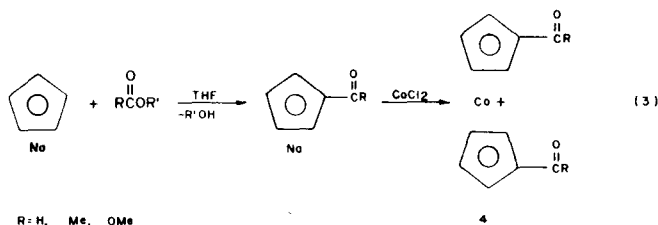
Sais de cobalticinium podem ser preparados pela reação do ciclopentadieneto de sódio com CoCl_2 em THF⁶ ou em pirrolidina⁷. Entretanto, o melhor método é a reação do ciclopentadienil tálio com CoCl_2 em solução 5% aquosa de DMSO (equação 1)⁸. Este método pode ser utilizado para preparar rapidamente grandes quantidades de sais de cobalticinium e nenhuma precaução é necessária para excluir ar ou umidade.



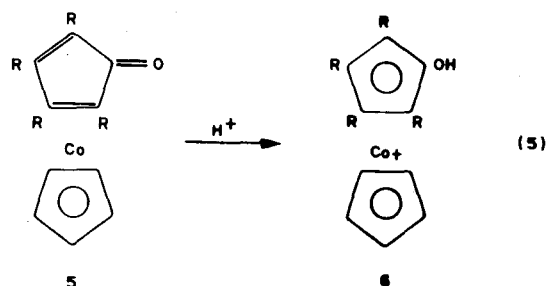
Por razões discutidas abaixo, sais de cobalticinium substituídos, precisam ser preparados de ciclopentadienetos substituídos. Metilciclopentadieno, o único ciclopentadieneto monosubstituído disponível comercialmente, tem sido usado no preparo de misturas de sais de metil e 1,1'-dimetilcobalticinium, as quais podem ser convertidas em ácidos carboxílicos, ésteres, amidas, aminas e nitroderivados^{7,8,19}. A redução de fulvenos substituídos por reagentes organometálicos de lítio ou LiAlH_4 também produz ciclopentadienidos substituídos⁹ (equação 2).



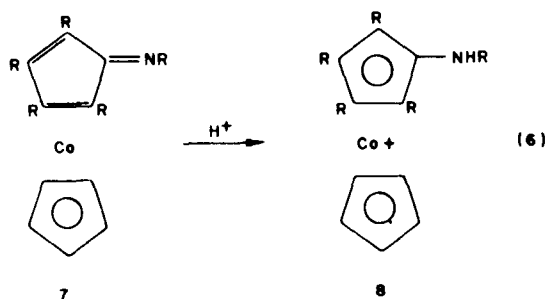
Um bom método de preparo dos sais de cobalticinium substituídos, como por ex. 4, envolve a utilização do formil-, acetil-, ou metoxycarbonilciclopentadienilsódio¹⁰ (equação 3).



Complexos de ciclopentadienona 5 podem ser protonados em soluções ácidas, formando sais substituídos de hidroxycobalticinium 6^{7,11} (equação 5).



Da mesma forma, a protonação do complexo iminociclopentadieno 7 produz o sal tetrasubstituído N-alkilaminocobalticinium 8¹² (equação 6).



REAÇÕES DO ÍON COBALTICINIUM

Embora ferroceno e o íon cobalticinium sejam isoeletrônicos, diferenças em suas reatividades são observadas. Reações típicas do ferroceno e íon cobalticinium são ilustradas na Tabela 1.

Ferroceno atua como uma molécula aromática rica em elétrons¹. Sofre alquilação e acilação de Friedel-Crafts, outros tipos de substituição eletrofílica e adição de metais por derivados organolítio. É resistente a adição nucleofílica, redução por hidretos de metais ou hidrogenação catalítica.

Tabela 1 – Reações do Ferroceno e do Íon Cobalticínio

Reagentes	Produtos	
	Ferroceno	Íon Cobalticínio
CH ₃ COCl	Acetilferroceno	–
AlCl ₃	1,1'-diacetilferroceno	–
C ₆ H ₅ N ₂ ⁺	Fenilferroceno	–
RLi	Ferrocenil lítio	(RC ₅ H ₅)(C ₅ H ₅)Co
LiAlH ₄	–	(C ₅ H ₆)(C ₅ H ₅)Co
AlCl ₃ , Al	(C ₅ H ₅) ₂ Fe ⁺	–
C ₆ H ₆		
D ₂ SO ₄ , D ₂ O	C ₁₀ D ₁₀ Fe	–
HClO ₄ dil. aq.	C ₁₀ H ₁₀ Fe ⁺	Nenhuma reação, decompõe quando com aquecimento prolongado em HClO ₄ 70%
KMnO ₄ em derivado metálico	Completa decomposição	(C ₅ H ₅ .COOH)(C ₅ H ₅)Co ⁺
NaNO ₂ , HCl ou derivado amino	Completa decomposição	(C ₅ H ₅ .N ₂ ⁺)(C ₅ H ₅)Co ⁺
H ₂ Pd/C	–	–
Zn, HCl	–	C ₁₀ H ₁₀ Co

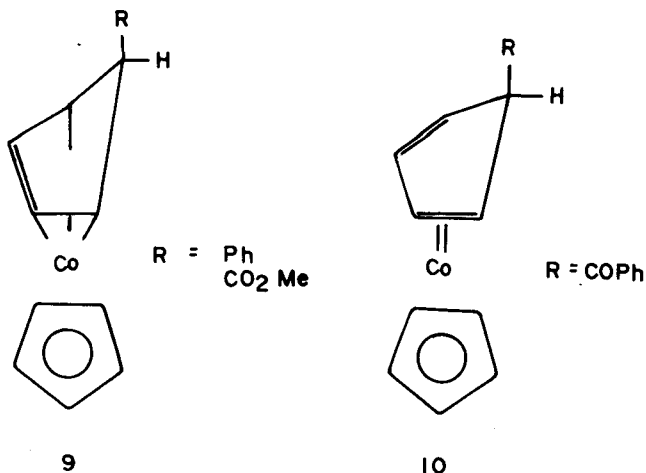
O tratamento de derivados de ferroceno com ácidos de Lewis fortes causa a cisão das ligações metal-anel, e em presença de benzeno causa a substituição do anel. Tentativas de formar sais de diazônio, dos derivados amino, levaram a oxidação e a rápida decomposição.

As reações com o íon cobalticínio são completamente similares. Como o cobalto está no estado +3, seu mais alto estado de oxidação, a presença de carga positiva repele qualquer ataque por agentes eletrofílicos. Todas as tentativas de substituição eletrofílica dos sais cobalticínio falharam⁵.

Adição nucleofílica é a reação freqüentemente observada com os sais de cobalticínio. O íon cobalticínio pode ser

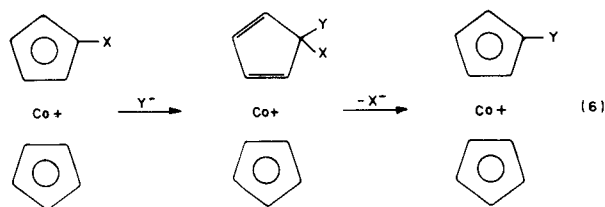
convertido a (C₅H₅)Co(C₅H₆) pela redução com LiAlH₄⁶ ou pela redução eletroquímica em solventes protônicos¹³ e reagentes organolítio ou de Grignard, produzindo (C₅H₅)Co(C₅H₅R)¹⁴. Estes compostos podem ser reoxidados a sais de cobalticínio, mas perdem o substituinte, regenerando o material de partida^{6,14}.

Embora seja encontrado na literatura, que a adição ocorre na posição *endo*⁶, estudos de difração de raio-X, nos derivados fenil¹⁵ e benzol¹⁶ e raio-X, ¹H- e ¹³C-RMN nos derivados carboxymetil¹⁷, mostram que os substituintes ocupam a posição *exo*. O comprimento das ligações C-C do anel substituído com fenil ou carbometoxi são diferentes. O esquema, 9, de ligações η² e σ² tem sido proposto para

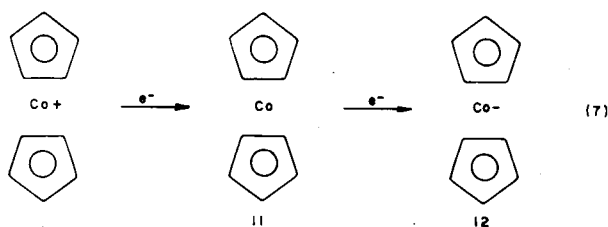


estes complexos¹⁸. Entretanto, os comprimentos das ligações C-C são essencialmente iguais no derivado benzoi e aqui a ligação é melhor descrita como η^4 , 10.

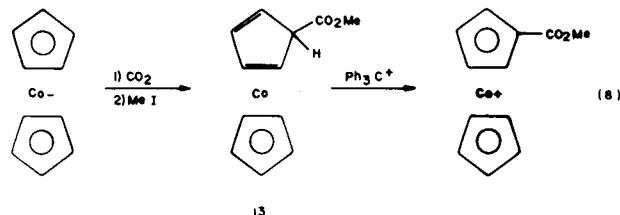
Reações de deslocamento nucleofílico (equação 6) podem ocorrer, desde que o intermediário possua uma configuração com 18 elétrons. Nenhum exemplo da reação tem sido descrito — alguns sais de cobalticinium com bons grupos abandonadores são conhecidos. Sais de diazônio cobalticinium são estáveis e reações do tipo Sandmeyer podem ocorrer. Este tipo de reação está sendo investigada atualmente.



O íon cobalticinium pode ser reduzido eletroquimicamente em vários solventes não-aquosos, para o composto cobaltoceno com 19 elétrons 11 (equação 7), a um potencial de -0,9 a -1,1 V x SCE (eletrodo padrão de calomelano). O sistema cobalticinium-cobaltoceno tem sido usado para calibrar medidas para outros estudos polarográficos em solventes não-aquosos. Uma segunda redução reversível para o ânion cobaltoceno 12, também pode ocorrer em torno de -1,9 V¹³. Os potenciais de redução, são fortemente afetados pelos substituintes: substituintes retiradores de elétrons geralmente diminuem o potencial e substituintes doadores de elétrons aumentam o potencial²⁰.



O ânion pode reagir com CO_2 e iodeto de metila, dando o éster 13 (equação 8). Abstração de hidrogênio, produz carboximetil cobalticinium, com rendimento praticamente quantitativo^{20 b}. Entretanto, a tentativa de abstração do íon hidreto em aril ou alquilciclopentadienil cobalto ciclopenta dienidos, preparados de maneira similar, não dão os sais substituídos de cobalticinium.

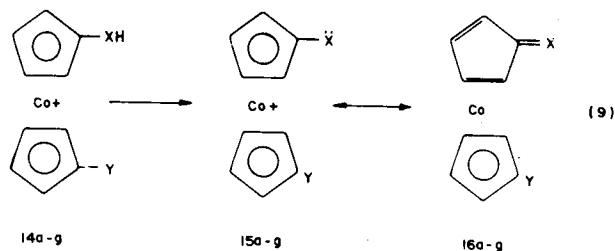


INTERAÇÃO ENTRE O GRUPO COBALTICINIUM E SUBSTITUÍNTES ADJACENTES

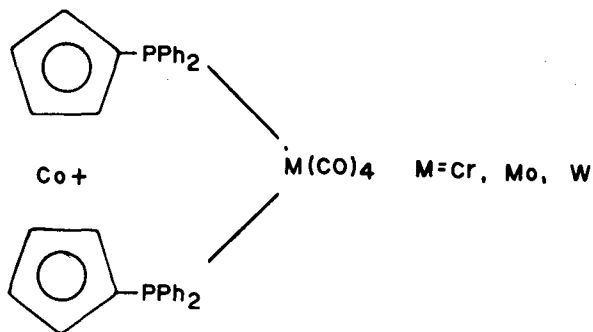
O grupo cobalticinium atua como um substituinte fortemente retirador de elétrons. Existe um campo ou um efeito eletrostático pois a carga positiva fica a somente 2,0-2,5 Å do substituinte. Substituintes que possuem um par de elétrons desemparelhados 15a-g podem formar estruturas na forma fulvenóide 16a-g com o íon cobalto central reduzido do estado +3 para +1 (equação 9). Amino cobalticinium 15a é 10⁵ vezes menos básico do que amino-ferroceno ($\text{pK}_b = 15,6$ vs. 10,35).

Compostos 15b e 15d necessitam de solução contendo 50 a 60% de H_2SO_4 para protonar o grupo amino. Complexos de ligantes bidentados 1,1'-bis(difenilfosfino)cobalticinium ("cdpp") com metais carbonílicos do Grupo VI, 17, mostram frequência de estiramento da carbonila 10-20 cm^{-1} mais alta do que no complexo análogo com ferroceno, evidência da alta força ácida π . O complexo (cdpp) CuCl_2 pode ser um complexo de transferência de carga do tipo $\text{Cu} \rightarrow \text{Co}$, existindo como Co(II)/Cu(II) em lugar de Co(III)/Cu(I) ²⁴.

O mesmo efeito de retirar elétrons aumenta a estabilidade de cargas adjacentes. Sais substituintes de hidroxycobalticinium são 10⁴ a 10⁵ vezes mais ácidos do que o fenol^{7, 22, 25}. Carbânions são estabilizados de forma semelhante; os grupos metila em 1,1'-dimetilcobalticinium, 14g, têm acidez comparável à acetona²³. Benzidrilcobalticinium, 14f, pode ser convertido no complexo fulveno, 16f, utilizando NaOH 10%. A acidez de 14f é aproximadamente 10¹¹ vezes maior que do trifenilmetano.

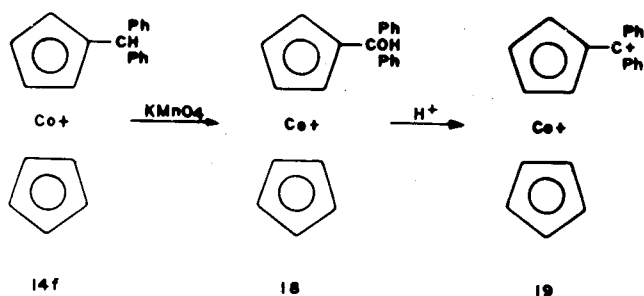


	X	Y	pK_a	Ref.
a)	NH ₂	H	-1,6	7
b)	NH ₂	NH ₃ ⁺	-4,1	21
c)	NH ₂	NH ₂	0,5	21
d)	NH ₂	COOH	-4,06	21
e)	O ⁻	H	3,38 (est.)	22
f)	C(C ₆ H ₅) ₂ ⁻	H	15-16	21
g)	CH ₃	CH ₃	22,7	23



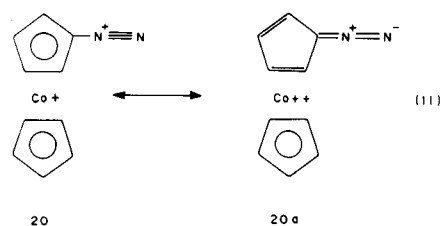
17

Oxidação de *14f* com KMnO₄ produz o carbinol *18*. O composto *18* existe em equilíbrio com o íon carbonium *19* em H₂SO₄ 80-96%. O composto *19* tem uma constante de estabilidade $pK_{R^+} = -15,3^{26}$, 10^9 vezes menos estável que o íon carbonium trifenilmetila e 10^6 vezes menos estável que o íon carbonium difenilferrocenilmetil²⁷. Novamente é mostrada a natureza diferente dos íons isoeletrônicos:



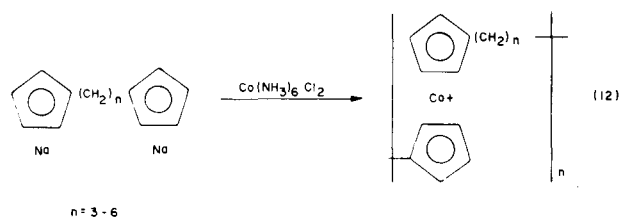
cobalticinium e ferroceno. O espectro ¹³C-RMN do composto *19* mostra essencialmente o íon carbonium benzidril e o íon cobalticinium com um substituinte fortemente retirador de elétrons. A maior parte da carga é dispersada nos anéis fenila, mas uma pequena quantidade é também delocalizada no grupo cobalticinium.

Um exemplo claro do grupo cobalticinium atuando como doador de elétrons, é o sal de diazônio *20*. O composto *15a* é diazotizado em solução ácida a 0° e o sal de diazônio é estável suficientemente para ser isolado⁷. Desde que os sais de diazônio são estáveis somente quando a ressonância dos elétrons doadores ocorre, o grupo cobalticinium precisa atuar como doador de elétrons (equação 11).

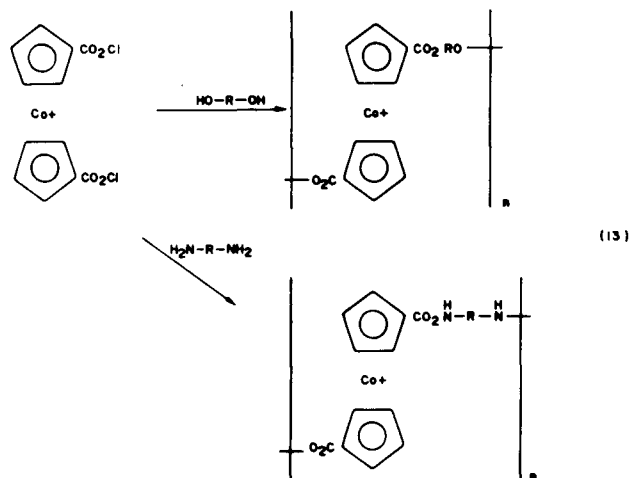


POLÍMEROS CONTENDO SAIS DE COBALTICINIUM

Preparação de polímeros contendo grupos metalocenos tem sido considerados de grande interesse nos últimos anos. Aplicações de polímeros organometálicos incluem o uso de catalisadores, materiais com alta estabilidade térmica, como bactericidas e fungicidas²⁸, como polímeros condutores e semicondutores usados em transistores ou como materiais para circuitos impressos^{29,30}. O uso de sais de cobalticinium como monômeros, foi revisto recentemente³¹.

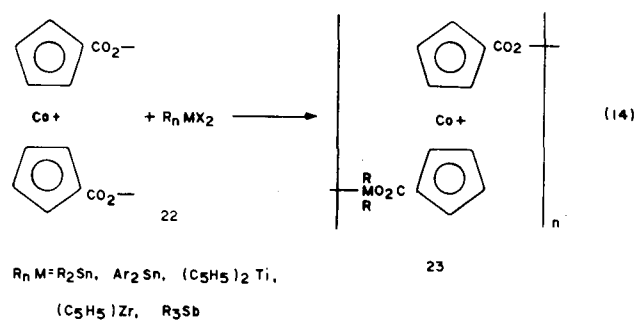


$n = 3 - 6$



O primeiro polímero contendo cobalticinium *21*, foi preparado em 1968³² (equação 12). Poliesteres^{33,34} e poliamidas³⁵ têm sido preparados através do cloreto de ácido cobalticinium-1,1'-dicarboxílico (equação 13). Os polímeros são materiais laminados quebradiços, com pesos

moleculares entre 2000 e 8000. O acúmulo de cargas positivas impede a formação de polímeros com maior peso molecular. O sal dissódico do ácido cobalticinium-1,1'-dicarboxílico tem sido reagido com di-, tri-álquil e aril haletos de metal 22 (equação 14). Os pesos moleculares variam entre 2000 e 5000, para polímeros de Sn e Sb, a 10^5 , para complexos de Ti e Zr. O polímero de Ti mostra uma estabilidade térmica que não é comum, ocorrendo total degradação, somente quando aquecido a 1100° . Os polímeros de Zr são menos estáveis e os compostos de Sn e Sb degradam-se rapidamente acima de 200° ³¹.



SUMÁRIO

A despeito da relativa escassez de derivados de cobalticinium, não existe nenhuma razão para que sais de cobalticinium não possam ser usados como espécies químicas no futuro. Com novas preparações de derivados funcionais, os sais de cobalticinium podem ter um desenvolvimento potencial excitante, não tão rico como a química do ferroceno, mas um interessante complemento aos compostos de ferroceno.

REFERÊNCIAS

- ¹ A química e propriedades dos derivados do ferroceno está relatada em M. Rosenblum, "The Chemistry of the Iron Group Metallocenes," Wiley & Sons, New York, 1965.
- ² G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2125 (1952).
- ³ G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6148 (1952).
- ⁴ P. E. Riley, R. E. Davis, *J. Organometal. Chem.*, **152**, 209 (1978).
- ⁵ E. O. Fischer, G. E. Herberich, *Chem. Ber.*, **94**, 1517 (1961).
- ⁶ M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 3753 (1959).
- ⁷ J. E. Sheats, M. D. Rausch, *J. Org. Chem.*, **35**, 3245 (1970).
- ⁸ J. E. Sheats, T. Kirsch, *Syn. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **3**, 59 (1973).
- ⁹ G. R. Knox, J. D. Munro, P. L. Pauson, G. H. Smith, W. E. Watts, *J. Chem. Soc.*, 4619 (1961).
- ¹⁰ W. P. Hart, D. W. Macomber, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1196 (1980).
- ¹¹ J. E. Sheats, W. Miller, M. D. Rausch, S. A. Gardner, P. S. Andrews, F. A. Higbie, *J. Organometal. Chem.*, **96**, 115 (1975).
- ¹² H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 1239 (1979).
- ¹³ S. P. Gubin, S. A. Smirnova, L. I. Denisovich, *J. Organometal. Chem.*, **30**, 257 (1971).
- ¹⁴ C. Furlani, I. Collimati, *Chem. Ber.*, **95**, 2928 (1962).
- ¹⁵ M. R. Churchill, R. Mason, *Proc. Chem. Soc.*, 112 (1963); *Proc. Roy. Soc.*, **A279**, 170 (1964).
- ¹⁶ M. R. Churchill, *J. Organometal. Chem.*, **4**, 258 (1965).
- ¹⁷ N. El Murr, Y. Dusausoy, J. E. Sheats, M. Agnew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 901 (1979).
- ¹⁸ M. Gerlock, R. Mason, *Proc. Roy. Soc.*, **A279**, 170 (1964).
- ¹⁹ N. El Murr, *J. Organometal. Chem.*, **112**, 117, 189 (1976).
- ²⁰ a) N. El Murr, E. Laviron, *Can. J. Chem.*, **54**, 3350 (1976).
b) N. El Murr, E. Laviron, *Can. J. Chem.*, **54**, 3357 (1976).
- ²¹ J. E. Sheats, W. Miller, T. Kirsch, *J. Organometal. Chem.*, **91**, 97 (1975).
- ²² J. E. Sheats, G. Hlatky, R. S. Dickson, *J. Organometal. Chem.*, **173**, 107 (1979).
- ²³ E. V. Bykova, T. A. Mukhina, V. N. Setinka, D. N. Kursanov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **214**, 329 (1974).
- ²⁴ A. W. Rudie, D. W. Lichtenberg, M. L. Katcher, A. Davison, *Inorg. Chem.*, **17**, 2859 (1978).
- ²⁵ J. E. Sheats, W. Miller, M. D. Rausch, S. A. Gardner, P. S. Andrews, F. A. Higbie, *J. Organometal. Chem.*, **96**, 115 (1975).
- ²⁶ J. E. Sheats, E. J. Sabol, D. Z. Denney, N. El Murr, *J. Organometal. Chem.*, **121**, 73 (1976).
- ²⁷ E. A. Hill, R. Wiesner, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 509 (1969).
- ²⁸ Para uma revisão, veja C. E. Carraher, Jr., J. E. Sheats, C. U. Pittman, Jr., *Organometallic Polymers*, Academic Press, New York, 1978.
- ²⁹ C. U. Pittman, Jr., B. Suryanarayanan, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7916 (1974).
- ³⁰ C. U. Pittman, Jr., Y. Sasaki, P. L. Grube, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **8**, 923 (1974).
- ³¹ J. E. Sheats, Ref. 28, pp. 87-94.
- ³² T. Ito, T. Kenjo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 614 (1968).
- ³³ C. U. Pittman, Jr., O. E. Ayers, S. P. McManus, J. E. Sheats, C. E. Whitten, *Macromolecules*, **4**, 360 (1971).
- ³⁴ C. U. Pittman, Jr., O. E. Ayers, B. Suryanarayanan, S. P. McManus, J. E. Sheats, *Makromol. Chem.*, **175**, 1427 (1974).
- ³⁵ E. Neuse, Ref. 28, pp. 95-100.