

COMPOSTOS COM LIGAÇÃO Fe-Zn.  
SÍNTESE E ESPECTROS INFRAVERMELHO  
DE COMPLEXOS DO TIPO  $L_1L_2ZnFe(CO)_4(L_1$   
= amina monodentada,  $L_2$  = amina bidentada).

A.E. MAURO\*  
M.N.G. MANCINI\*

*RESUMO:* Compostos do tipo  $L_1L_2ZnFe(CO)_4$ , ainda não reportados na literatura, foram preparados e estudados por espectroscopia no infravermelho. Os resultados foram interpretados admitindo os complexos como monômeros e com uma simetria localizada  $C_{3v}$  ao redor do átomo de ferro.

*UNITERMOS:* Síntese; infravermelho; carbonilmetais; ligação Zinco-Ferro.

## INTRODUÇÃO

São vários os carbonilos metálicos descritos na literatura nos quais há ligação do ferro com um dos elementos da tríade Zn, Cd, Hg; alguns obtidos por reação direta do  $Fe(CO)_5$  com sais desses metais e outros através de reações com as espécies  $HFe(CO)_4$  ou  $Fe(CO)_4^{2-}$  (1,2). No caso específico de derivados de zinco são conhecidos os de tipo  $LZnFe(CO)_4$  [ $L = (NH_3)_3$ , dien(dietilenodiamina), trien(trietilenotetraamina), s-diMeen( $N,N'$ -dimetiletlenodiamina) etc] (3,4), o que levou-nos a sintetizar a série  $L_1L_2ZnFe(CO)_4$ , onde dois ligantes diferentes acham-se na esfera de coordenação do zinco.

## EXPERIMENTAL

a. Preparação dos complexos — As várias etapas que compreendem as prepa-

rações foram efetuadas sob atmosfera de  $N_2$  purificado. Manteve-se em agitação por 5 horas em um frasco Schelenk uma mistura de 10ml de  $H_2O$ , 30 mmoles de amina monodentada e 3,7 mmoles de  $Fe(CO)_5$ . A seguir adicionou-se na solução do ânion carbonilferrato resultante 5,5 mmoles de amina bidentada e 3,7 mmoles de  $ZnCl_2$ . O produto formado foi filtrado, lavado com éter e água deaerados e seco sob vácuo.

Os resultados das análises, nitrogênio determinado pelo método de Kjeldahl (5) e ferro espectrofotometricamente mediante reação com ortofenantrolina, acham-se na tabela I (6).

b. Espectros infravermelho — Os espectros de absorção no infravermelho (iv) foram medidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo IR-425 empregando a técnica de pasta em nujol entre placas de

MAURO, A.E. & MANCINI, M.N.G. — Compostos com ligação Fe-Zn. Síntese e espectros infravermelho de complexos do tipo  $L_1L_2ZnFe(CO)_4$  ( $L_1$  = amina monodentada,  $L_2$  = amina bidentada). Ecl. Quim., São Paulo, 6:5-8, 1981.

TABELA 1 — Resultados das análises

Complexos	% Calculada		% Obtida	
	N	Fe	N	Fe
(Mea)(en)ZnFe(CO) <sub>4</sub>	12,95	17,21	12,93	16,78
(diMea)(en)ZnFe(CO) <sub>4</sub>	12,41	16,50	12,24	16,45
(diMea)(N,Meen)ZnFe(CO) <sub>4</sub>	11,92	15,84	11,81	15,72
(diMea)(s-diMeen)ZnFe(CO) <sub>4</sub>	11,46	15,24	11,22	14,98
(triMea)(en)ZnFe(CO) <sub>4</sub>	11,92	15,84	11,75	15,55
(triMea)(N,Meen)ZnFe(CO) <sub>4</sub>	11,46	15,24	11,30	15,06

iodeto de césio. Abaixo de 500cm<sup>-1</sup> a qualidade do espectro foi melhorada substituindo-se o iodeto de césio por placas de polietileno.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Alguns tetra carbonilferratos de zinco são citados na literatura como (NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>ZnFe(CO)<sub>4</sub>, dienZnFe(CO)<sub>4</sub>, etc. No presente trabalho são reportados derivados que diferem dos anteriores por mostrarem dois ligantes diferentes, uma amina monodentada e outra bidentada, coordenados ao átomo de zinco. O estudo por espectroscopia vibracional dos compostos (NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>ZnFe(CO)<sub>4</sub>, dienZnFe(CO)<sub>4</sub> sugeriu (3,4), em função do número de estiramentos CO observados e da coincidência Raman-iv dos mesmos, que os complexos são monômeros com simetria localizada C<sub>3v</sub> ao redor do átomo de ferro (bipirâmide trigonal com Zn em posição axial); o que também pode ser entendido aos derivados L<sub>1</sub>L<sub>2</sub>ZnFe(CO)<sub>4</sub> pois estes a exemplo dos

anteriores apresentam ferro pentacoordenado e zinco tetraacoordenado.

Para complexos monômeros são previstas 24 fundamentais para o esqueleto ZnFe(CO)<sub>4</sub>, assim distribuídas: 7A<sub>1</sub> + 1A<sub>2</sub> + 8E. As frequências vibracionais observadas (um exemplo típico é mostrado na tabela 2) são atribuídas aos modos de vibração do esqueleto ZnFe(CO)<sub>4</sub>: estiramento CO, deformação FeCO, estiramento FeC, estiramento FeZn, algumas aos modos de vibração das aminas e outros como modos de combinação.

No que se refere a estiramentos CO(7) a representação é dada por  $\sigma_{CO} = 2A_1 + E$ ; um dos modos A<sub>1</sub> envolve o Co axial (A<sub>1</sub><sup>ax</sup>), o outros os CO equatoriais (A<sub>1</sub><sup>eq</sup>) e o modo E apenas os CO equatoriais. A ordem proposta (tabela 3) A<sub>1</sub><sup>ax</sup> > A<sub>1</sub><sup>eq</sup> > E é suportada pela maior retroação que existe para os CO equatoriais do que para o CO axial; ou seja os CO equatoriais são os que possuem menor constante de força. Estas foram calculadas mediante equações já descritas (8) e acham-se mostradas na tabela 4.

MAURO, A.E. & MANCINI, M.N.G. — Compostos com ligação Fe-Zn. Síntese e espectros infravermelho de complexos do tipo  $L_1L_2ZnFe(CO)_4$  ( $L_1$  = amina monodentada,  $L_2$  = amina bidentada). Ecl. Quim., São Paulo, 6:5-8, 1981.

TABELA 2 — Frequências vibracionais (cm<sup>-1</sup>) e atribuição tentativa para (Mea)(en)ZnFe(CO)<sub>4</sub>.

Infravermelho		
3360 (w)		
3349 (m)		
3331 (m)	$\nu(NH_2)$	
3300 (w)		
3270 (w)		
1991 (vw) (1032 + 962)		
1933 (s)		
1843 (sh)		
1830 (vs)		
1798 (vs)		
1571 (s)		
1558 (sh)		
1392 (w)		
1378 (s)		
1367 (sh)		
1278 (w)		
1271 (w)		
1122 (m)		
1099 (s)		
1076 (m)		
1032 (vs)		
1013 (vs)		
962 (w)		
640 (vs)		
630 (sh)		
590 (m)		
572 (sh)		
		$\nu(FeC)$
		540 (m)
		530 (m)
		498 (m)
		$\nu(ZnN)$
		442 (vw)
		430 (vw)
		417 (vw)
		$\delta(CNC)$
		314 (vw)
		$\nu(FeZn)$
		242 (m)

w = fraca, s = forte, sh = ombro, m = média, vw = muito fraca, vs = muito forte,  $e_t$  = rock,  $e_w$  = wag,  $e_l$  = twist.

TABELA 3 — Atribuição tentativa das frequências (cm<sup>-1</sup>) de estiramento CO.

Compostos	A <sub>1</sub> <sup>ax</sup>	A <sub>1</sub> <sup>eq</sup>	E
(Mea)(en)ZnFe(CO) <sub>4</sub>	1933(s)	1843(sh)	1830(vs)
(diMea)(en)ZnFe(CO) <sub>4</sub>	1935(s)	1830(sh)	1818(vs)
(diMea)(N,Meen)ZnFe(CO) <sub>4</sub>	1940(s)	1845(sh)	1828(vs)
(diMea)(s-diMeen)ZnFe(CO) <sub>4</sub>	1940(vs)	1840(sh)	1818(vs)
(triMea)(en)ZnFe(CO) <sub>4</sub>	1935(s)	1842(sh)	1830(vs)
(triMea)(N,Meen)ZnFe(CO) <sub>4</sub>	1951(vs)	1884(sh)	1875(vs)

TABELA 4 — Constante de força (mdina/A<sup>o</sup>) dos grupos CO.

Compostos	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>c</sub>
(Mea)(en)ZnFe(CO) <sub>4</sub>	15,03	13,46	0,16
(diMea)(en)ZnFe(CO) <sub>4</sub>	15,12	13,34	0,10
(diMea)(N,Meen)ZnFe(CO) <sub>4</sub>	15,26	13,47	0,14
(diMea)(s-diMeen)ZnFe(CO) <sub>4</sub>	15,23	13,39	0,18
(triMea)(en)ZnFe(CO) <sub>4</sub>	15,07	13,43	0,17
(triMea)(N,Meen)ZnFe(CO) <sub>4</sub>	15,31	14,14	0,14

K<sub>1</sub> = constante de força de estiramento do grupo CO axial

K<sub>2</sub> = constante de força de estiramento dos grupos CO equatoriais

K<sub>c</sub> = constante de força de interação entre os grupos CO equatoriais e o axial.

MAURO, A.E. & MANCINI, M.N.G. — Compostos com ligação Fe-Zn. Síntese e espectros infravermelho de complexos do tipo  $L_1L_2ZnFe(CO)_4$  ( $L_1$  = amina monodentada,  $L_2$  = amina bidentada). *Ecl. Quím.*, São Paulo, 6:5-8, 1981.

MAURO, A.E. & MANCINI, M.N.G. — Compounds with Fe-Zn bond. Synthesis and infrared spectra of  $L_1L_2ZnFe(CO)_4$  complexes ( $L_1$  = monodentate amine,  $L_2$  = bidentate amine). *Ecl. Quím.*, São Paulo, 6:5-8, 1981.

**ABSTRACT:** The compounds of the type  $L_1L_2ZnFe(CO)_4$ , not yet reported, were synthesized and studied by infrared spectroscopy. The data were interpreted based on a monomeric structure with a local  $C_{3v}$  symmetry around the iron atom.

\* $L_1$  = methylamine (Mea), dimethylamine (diMea), trimethylamine (triMea)

$L_2$  = ethylenediamine (en), N-methylethylenediamine (N,Meen), N,N'-dimethylethylenediamine (s-diMeen).

**KEY-WORDS:** Synthesis; infrared; metacarbonyls; zinc-iron bond.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BAIRD, M.C., *Progress in Inorg. Chem.*, 1969, 9, 1.
2. KING, R.B. *Advanced Organometal. Chem.*, 1964, 2, 157.
3. MAURO, A.E. & HASE, Y. Proceedings of XVIII Internat. Conf. on Coord. Chem., 1977, pp.67.
4. MAURO, A.E.; HASE, Y.; SALA, O., *J. Molecular Struct.*, 1979, 51, 9.
5. CLARK, E.P. "Semimicro quantitative organic analysis"; Academic Press, New York, 1943.
6. FORTUNE, W.; MELLON, M.G. *Ind. Eng. Anal. Ed.*, 1938, 10, 60.
7. NAKAMOTO, K. "Infrared spectra of inorganic and coordination compounds"; Wiley, New York, 1970.
8. MAURO, A.E. *Ecl. Quím.*, 1978, 3, 27.