

REAÇÃO ENTRE $\text{Fe}(\text{CO})_5$ E ETILENODIAMINA EM
PRESENÇA DE Zn^{2+} (aq). ESPECTROS VIBRACIONAIS
DO COMPOSTO OBTIDO

*Reaction between $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and ethylenediamine in the
presence of Zn^{2+} (aq). Vibrational spectra of the
resulting compound.*

A. E. Mauro

Instituto de Química de Araraquara — Departamento
de Química Inorgânica — C.P. 174 14.800 — Ara-
raquara (SP) — Brazil

RESUMO

Os resultados experimentais, análises e espectros vibracionais, para o composto resultante da reação de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ com etilenodiamina (en) na presença de Zn^{2+} (aq) sugerem a existência de uma molécula de amina em ponte entre duas unidades $[\text{enZnFe}(\text{CO})_4]$. É feita uma atribuição tentativa para os modos vibracionais dos grupos CO, admitindo uma simetria localizada C_{3v} para o átomo de ferro.

ABSTRACT

The experimental results, analytical data and vibrational spectra, for the compound resulting from the reaction between $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and ethylenediamine in the presence of Zn^{2+} (aq) suggest the existence of a amine molecule bridging two $[\text{enZnFe}]_4$ units. An assignment is carried out for the CO vibrational modes, supposing a local C_{3v} symmetry around the iron atom.

INTRODUÇÃO

O primeiro carbonil metal contendo ligação Fe-Zn foi $[(\text{NH}_3)_3\text{ZnFe}(\text{CO})_4]$, obtido⁽¹⁾ pela adição de ZnCl_2 à uma solução de $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$. Nas reações de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ com

aminas há a formação de íons carbonilferratos; sendo o íon resultante função da amina utilizada e também das condições em que se desenvolve a reação ⁽²⁾. Foi verificado neste trabalho que a reação em meio aquoso de etilenodiamina com $\text{Fe}(\text{CO})_5$ na presença de Zn^{2+} fornece o derivado de tetracarbonilferro desse elemento; isto mostra que a espécie $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ inicialmente formada não se polimeriza a anions policarbonilferratos devido à sua complexação via ligação Fe-Zn .

EXPERIMENTAL

a) Síntese do complexo

Todas as operações aqui descritas foram efetuadas sob atmosfera de nitrogênio ⁽³⁾. Deixa-se em agitação por 5 horas em um frasco Schlenk uma mistura de 1,02 g de ZnCl_2 , 1,0 ml de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ e 3,0 ml de etilenodiamina em 40 ml de água. O composto resultante, após filtrado e lavado com água e éter foi seco sob vácuo.

Análise:	calculado %			obtido %		
	C	H	N	C	H	N
	25,99	3,75	12,99	26,35	3,97	12,85
			Fe			Fe
			17,27			17,09

As análises de carbono e hidrogênio foram realizadas no laboratório de micro-análise do Instituto de Química da USP. Na determinação de nitrogênio empregou-se o método de Kjeldahl ⁽⁴⁾; sendo o ferro analisado colorimetricamente ⁽⁵⁾ com ortofenantrolina acetato de sódio (511 nm).

b) Espectros vibracionais

O espectro de absorção no infravermelho (iv) foi medido em um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo IR-180 usando a técnica de pasta em nujol entre placas de iodeto de cézio. Na região abaixo de 500 cm^{-1} a qualidade do espectro foi melhorada substituindo-se o iodeto de cézio por placas de polietileno.

O espectro Raman da amostra sólida foi medido em um espectrometro Raman laser Jarrell-Ash modelo 25-300, empregando-se como radiação excitante a linha em $514,5 \text{ nm}$ de um laser de íon Ar^+ .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O composto é obtido na forma de microcristais, sendo instável ao ar e insolúvel nos solventes orgânicos mais comuns. Os resultados analíticos mostram que a relação amina: Zn:Fe é de 1,5:1:1, possibilitando portanto sugerir a seguinte formulação para o complexo: $u\text{-en-}[\text{enZnFe}(\text{CO})_4]_2$, ou seja com uma molécula de etilenodiamina em ponte com os átomos de Zn das duas unidades $[\text{enZnFe}(\text{CO})_4]$. Logo, os números de coordenação do Zn e Fe são 4 e 5, correspondendo aos mesmos geometrias tetraédrica e gipirâmide triangular, sendo esta última admitida face à sua ocorrência na molécula de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ⁽⁶⁻⁷⁾.

Nos espectros Raman e iv (figura 1 e 2) observa-se muitas bandas na região de estiramento NH_2 , decorrentes talvez de moléculas de etilenodiamina com diferentes conformações. Assim, para compostos do tipo $[\text{M}(\text{en})] \text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$), Powell ⁽⁸⁾ sugeriu estruturas poliméricas com a molécula de amina na conformação trans em ponte com dois átomos metálicos; enquanto que em quelatos como $[\text{Cd}(\text{en})_3] \text{Cl}_2$ a conformação é gauche. O mesmo supomos que aconteça no composto $u\text{-en-}[\text{enZnFe}(\text{CO})_4]_2$, onde, a minimização da repulsão entre os grupos volumosos ligados à amina em ponte é alcançada com esta em conformação trans. É interessante frizar que em outras reações efetuadas, nas quais empregou-se N-metiletlenodiamina, N-N'-dimetiletlenodiamina, resultaram compostos do tipo $[\text{LZnFe}(\text{CO})] (\text{L} = \text{amina})$ para os quais foram propostas estruturas poliméricas centro simétricas ⁽⁹⁻⁹⁾. Portanto, a metilação nos átomos de nitrogênio da etilenodiamina origina um impedimento espacial que impede a formação da ponte.

As frequências de estiramento CO para $u\text{-en-}[\text{enZnFe}(\text{CO})_4]_2$ ocorrem em regiões próximas às do derivado $[(\text{NH}_3)_3\text{ZnFe}(\text{CO})_4]$; para este foi proposta a presença do zinco em posição axial, implicando então numa simetria local C_{3v} ao redor do átomo de ferro ⁽⁸⁾.

Frequências vibracionais (cm^{-1}) e atribuição tentativa para $u\text{-en-}[\text{enZnFe}(\text{CO})_4]_2$

Raman	Infravermelho	Atribuição
3370(vw), 3357(vw), 3342(vw)	3370(w), 3359(wm), 3340(wm)	} ν (NH_2)
3318(vw), 3312(vw), 3309(vw)	3312(w), 3302(w), 3280(w)	
3300(vw), 3284(w)		
2980(sh), 2956(wm), 2916(wm)		} ν (CH_2)
1940(vw)	1940(ms)	} ν (CO)
1860(w) (1396+469) (1032+831)		
1841(sh) (1372+469) (1013+831)		
1830(m)	1832(s)	
1810(ms)	1808(s)	
1789(m)	1792(sh)	} δ (NH_2)
1596(w), 1585(sh)	1575(m)	
1466(vw), 1450(vw), 1396(vw)		} δ (CH_2)
1374(vw), 1353(w)		
1321(vw), 1280(vw), 1270(sh)	1315(vw), 1278(sh), 1270(w)	} ν (CN)
1156(vw), 1098(w), 1078(vw)	1170(vw), 1152(vw), 1122(w)	
1061(vw), 1029(vw), 1014(w)	1099(wm), 1078(w), 1032(ms)	} ν (CC)
	1013(ms)	
980(w), 963(sh), 870(wm)	961(w), 772(vw)	
844(vw), 831(vw), 803(w)		} ρ_r (CH_2), ρ_r (NH_2) } ρ_w (CH_2), ρ_w (NH_2) } ρ_t (CH_2), ρ_t (NH_2)
654(sh), 645(m), 636(sh)	640(s), 628(sh), 589(wm)	
618(vw), 584(vw), 569(ms)	570(sh), 539(wm), 528(w)	} δ (FeCO)
541(vs), 495(sh), 469(vvs)	495(wm), 440(vw)	
424(vw), 404(vw)	422(vw), 394(vw)	} ν (ZnN) } δ (CNC)
312(w), 265(vw), 243(w)	275*(vw), 260(vw), 242*(m)	
198(ms)	196*(wm)	} ν (FeZn) } δ (CFeC)
120(s), 94(vs)		

* banda observada usando janelas de polietileno.
 ρ_r = rock, ρ_w = wag, ρ_t = twist.

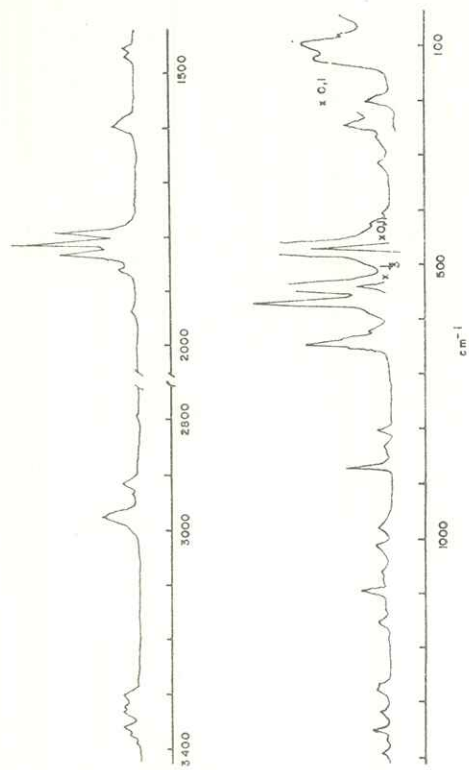


FIGURA 1 — Espectro Raman de $u\text{-en-}[\text{enZnFe}(\text{CO})_4]_2$

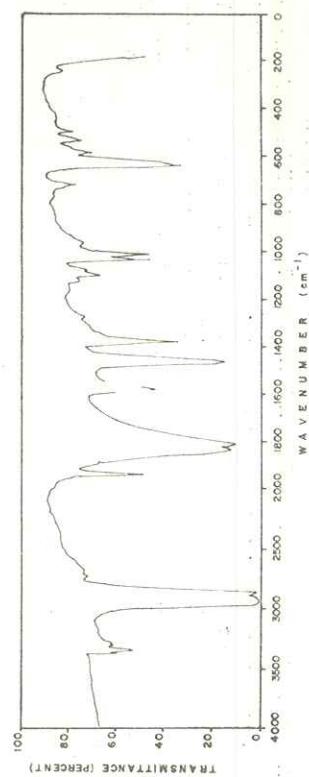


FIGURA 2 — Espectro de absorção no infravermelho de $u\text{-en-}[\text{enZnFe}(\text{CO})_4]_2$

Admitindo a mesma simetria para $u\text{-en-}[\text{enZnFe}(\text{CO})_4]_2$ são previstas pela teoria dos grupos ⁽¹⁰⁾ 3 frequências de estiramento CO ($2A_1 + E$) e 1 frequência de estiramento metal-metal, com coincidência Raman-iv. Para $[(\text{NH}_3)_3\text{ZnFe}(\text{CO})_4]$ e $u\text{-en-}[\text{enZnFe}(\text{CO})_4]_2$ os estiramentos Fe-Zn foram atribuídos às bandas em 199 e 198 cm^{-1} respectivamente (tabela 1). A atribuição é baseada no critério de intensidade deste estiramento no Raman ⁽¹¹⁾.

Para o composto $u\text{-en-}[\text{enZnFe}(\text{CO})_4]_2$ observa-se experimentalmente um número maior de estiramentos CO (2.000 - 1.800 cm^{-1}) que o previsto pela teoria dos grupos (tabela 1). As bandas em 1.860 e 1.841 cm^{-1} do espectro Raman que não possuem correspondentes no iv, são explicadas como de combinação. As bandas em 1.940 e 1.832 cm^{-1} no iv e 1.940 e 1.830 cm^{-1} no Raman são atribuídas respectivamente aos modos A_1^{ax} e A_1^{eq} . As bandas em 1.808 e 1.792 cm^{-1} no iv e em 1.810 e 1.789 cm^{-1} no Raman são atribuídas ao modo E, ou seja há o levantamento da degenerescência. A ordem estabelecida para as frequências de estiramento CO: $A_1^{\text{ax}} > A_1^{\text{eq}} > E$ é suportada pela maior retrodoação que existe para os grupos CO equatoriais do que para o CO axial.

Através das equações seculares:

$$\left| \begin{array}{ccc} K_1 - \frac{\lambda}{u} & \sqrt{3} K_c & \\ \sqrt{3} K_c & K_2 + 2K_c - \frac{\lambda}{u} & \end{array} \right| = 0 \quad (\text{espécie } A_1)$$

$$\left| \begin{array}{ccc} \frac{\lambda}{u} & & \\ & & K_c \end{array} \right| \quad (\text{espécie E})$$

foram calculadas as constantes de força dos grupos CO; onde:

K_1 = constante de força de estiramento do grupo CO axial

K_2 = constante de força de estiramento dos grupos CO equatoriais

K_c — constante de força de interação entre os grupos CO equatoriais e o axial.

Os resultados acham-se na tabela 2, juntamente com a atribuição proposta para os modos de estiramento CO.

As outras bandas presentes nos espectros Raman e iv tais como: estiramento Fe-C, deformação Fe-C-O, etc., estão atribuídas tentativamente ⁽¹²⁾ como ilustra a tabela 1.

TABELA 2

Atribuição das frequências (cm^{-1}) de estiramento CO e constantes de força ($\text{mdina}/\text{Å}$) para $u\text{-en-}[\text{enZnFe}(\text{CO})_4]_2$

	Raman	iv	Constantes de força
A_1^{ax}	1940vw	1940ms	
A_1^{eq}	1830m	1832s	$K_1=15,12$
	1810ms	1808s	$K_2=13,26$
E	1789m	1792sh	$K_c=0,18$

BIBLIOGRAFIA

- 1) H. Hieber e E. Fack, *Zeit. Anorg Chem.*, **236**, 83 (1938).
- 2) M.C. Baird, *Progress in Inorganic Chemistry*, **9**, 1 (1968).
- 3) A.E. Mauro, Tese de Doutorado, USP (1976).
- 4) E.P. Ciarek, *Semimicro Quantitative Analysis*, Academic Press, New York, 1943, pág. 347.
- 5) W.B. Fortune e M.G. Mellon, *Ind. Eng. Anal. Ed.*, **10**, 60 (1938).
- 6) L.H. Jones, R.S. McDowell, M. Goldblatt e B.I. Swanson, *J. Chcm. Phys.*, **57**, 2050 (1972).
- 7) B. Beagley, D.W.J. Cruickshank, P.M. Pinder, A.G. Robiette e G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **B25**, 737 (1969).

- 8) G. Newman e D.B. Powell, *J. Chem. Soc.*, 477 (1961).
- 9) A.E. Mauro e Y. Hase, *Proc. XVIIIth Int. Conf. Coord. Chem. São Paulo, 1977*, pág. 67.
- 10) N.B. Colthup, L.H. Daly e S.E. Wiberley, *Introduction to Raman and Infrared Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1964.
11. W.P. Griffith e A.J. Wickham, *J. Chem. Soc. (A)*, 834(1969).
- 12) K. Nakamoto, *Infrared Spectra Of Inorganic And Coordination Compounds*, Wiley, New York, 1970.