

SÍNTESE DE DERIVADOS DE CARBONILFERRO COM LIGANTES NITROGENADOS E SULFURADOS NA PRESENÇA DE ÓXIDO DE TRIMETILAMINA

Osvaldo de Lazaro Casagrande Junior

Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 9500 - 91501-970
Porto Alegre - RS

Antonio Eduardo Mauro

Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista - UNESP - Cx.P. 355 - 14800-900 - Araraquara - SP

Milton F. de Jesus Filho

Departamento de Química - ICEX - Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG - 31270-910 - Belo Horizonte - MG

Recebido em 30/11/93; cópia revisada em 8/6/94

The present work describes the synthesis of iron carbonyl derivatives from the reactions of $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ with the ligands 1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridine and 2-quinolinethiol, in the presence of trimethylamine N-oxide. The compounds were studied by IR and Mössbauer spectroscopies, and it is suggested that compounds with bidentate nitrogen ligands are trimetallic, while that with 2-quinolinethiol is a monomeric species.

Keywords: metal carbonyls; Mössbauer spectroscopy; decarbonylation process.

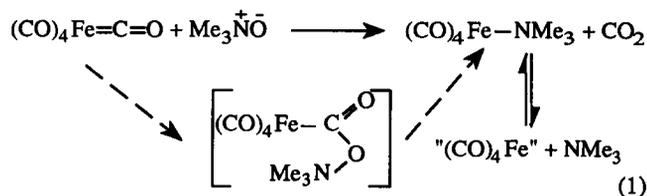
INTRODUÇÃO

Produtos oriundos da substituição direta de CO por ligantes nitrogenados em carbonilas de ferro são poucos conhecidos^{1,2} embora o $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]$ tenha sido descrito na literatura³. Hieber verificou que reações diretas entre o pentacarbonilferro e aminas resultam em reações de desproporcionamento, isto é, ocorre a formação de sais constituídos por um cátion Fe^{+2} coordenado por aminas e um ânion carbonilmetalato. A reação, por exemplo, do $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ com o-fenanthrolina resulta na formação do $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ ⁴.

Havia, então grande dificuldade tanto na separação quanto na caracterização destes produtos, como consequência direta de formação de espécies polimetálicas. Na década de 70, Cotton e Troup^{4,5} mostraram que a interação de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, em THF, com ligantes nitrogenados, resulta na formação de vários carbonilmetais, antes não obtidos de outro modo, os quais apresentam o centro metálico em baixo estado de oxidação e dentre os quais podem ser citados o $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{py})]$ ⁴ e o $[\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{bipy})]$ ⁵.

A busca de rotas alternativas para a síntese de compostos organometálicos, bem como a viabilização e otimização de novos métodos, que resultem em reações com alto rendimento e seletividade levou ultimamente ao uso de óxidos de aminas, em especial o óxido de trimetilamina, que tem recebido grande atenção por parte da comunidade científica^{6,9}.

A primeira reação de um carbonilmetal com óxido de amina foi realizada em 1959¹⁰, empregando-se o óxido de piridina, que em presença de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ leva à formação do complexo polimetálico $[\text{Fe}(\text{py})_6][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$. Posteriormente, constatou-se que os óxidos de aminas alifáticas eram todos desoxigenados por $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, resultando nas aminas correspondentes¹¹. A etapa chave desta reação é a oxidação do grupo CO em CO_2 , originando um fragmento organometálico insaturado, que pode acomodar ligantes com capacidade σ ou π -doadora. O tratamento, por exemplo, do $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ com óxido de trimetilamina (TMNO), em excesso, a uma temperatura de -30°C , produz o composto trimetilaminotetracarbonilferro, $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{NMe}_3)]$ ^{12,15}. O mecanismo desta transformação é mostrado na equação 1.



PARTE EXPERIMENTAL

Materiais e Métodos

Todas as sínteses foram efetuadas em atmosfera de N_2 empregando a técnica de Schlenk. Os solventes foram purificados e secos segundo métodos específicos¹⁶. As análises elementares foram feitas no Instituto de Química - USP/SP. O teor de ferro foi determinado espectrofotometricamente mediante a técnica de absorção atômica, realizada num espectrômetro de Absorção Atômica da Intralab- modelo AA1475. Os espectros de absorção no Infravermelho foram registrados no espectrofotômetro Nicolet 730 SX-FT, na região de 4000-400 cm^{-1} , utilizando as técnicas de emulsão (nujol), pastilha (KBr) e janelas de CsI, de 0,25 mm de espaçamento, para obtenção de espectros em solução. Os espectros Mössbauer foram obtidos utilizando-se uma fonte de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ e um sistema Will-El funcionando em modo triangular. A calibração do aparelho foi realizada com uma folha de $\alpha\text{-Fe}$. As raiaes espectrais foram ajustadas com lorentzianas pelo método dos mínimos quadrados. Para as medidas a 85 K empregou-se um criostato RICOR, sendo a temperatura medida no nível da amostra com um termopar cobre-constatan.

SÍNTESE DOS COMPOSTOS

 $[\text{Fe}_3(\text{CO})_6(\text{phen})_2]$

Em um frasco Schlenk, sob N_2 , foram adicionados 0,8 cm^3 (6,08mmoles) de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ dissolvidos em 4,0 cm^3 de etanol seco. Posteriormente adicionou-se, sob agitação, 1,44 g

(7,30 mmoles) de o-fenantrolina (phen) e 0,90 g(8,09 mmoles) de óxido de trimetilamina (TMNO) solubilizados em 12,0 cm³ de etanol seco. A solução nos primeiros minutos tornou-se vermelha, havendo grande evolução de CO₂, passando em seguida para azul. Após 1 hora de reação originou-se um composto escuro, que foi filtrado sob N₂, lavado com etanol, éter de petróleo e seco sob vácuo. Rend.: 1,02g (67%). Análise Elementar, encontrado: N 8,0%, Fe 23,0%; C₃₂Fe₃H₁₆N₄O₈, MM 751,90, requer: N 7,4%, Fe 22,3%; IV(nujol): 2035(m), 1978(s), 1944(s), 1907(s), 1855(s), 1759(s) cm⁻¹ (νCO); 1615(vw) cm⁻¹(νC-N); 723(m) cm⁻¹ (δanel arom.).

[Fe₃(CO)₈(bipy)]

Um volume de 0,6 cm³ (4,56 mmoles) de [Fe(CO)₅] solubilizado em 3,0 cm³ de etanol seco, foi transferido para um Schlenk sob N₂. A esta solução adicionou-se, gota à gota e sob agitação, 0,78 g (5,00 mmoles) de 2,2'-bipiridina (bipy) juntamente com 0,60 g (5,50 mmoles) de óxido de trimetilamina, solubilizados em 10,0 cm³ de etanol seco. No decorrer da adição a solução tornou-se vermelha acompanhada de grande evolução de CO₂, passando alguns minutos depois para azul, com formação de um sólido escuro. A reação processou-se por 2h, sendo o sólido filtrado sob N₂, lavado com etanol seco, éter de petróleo e seco sob vácuo. Rend.: 0,75g (70%). Análise Elementar, encontrado: N 8,7% Fe 22,5% C₂₈Fe₃H₁₆N₄O₈, MM 704,00, requer: N 8,0 %, Fe 23,8 %, IV(KBr): 3095(vw), 3071(vw) cm⁻¹ (νC-H arom.); 2044(s), 1961(s), 1869(s), 1763(s) cm⁻¹ (νCO); 1598(w) cm⁻¹ (νC-N); 1471(m), 1441(m) cm⁻¹(νC-C); 766(s), 631(s), 600(s) cm⁻¹ (δanel arom.).

[Fe(CO)₂(qnS)₂]

Em um frasco Schlenk, sob N₂, foram adicionados 0,6 cm³ (4,56 mmoles) de [Fe(CO)₅] dissolvidos em 3,0 cm³ de etanol seco. Posteriormente, sob agitação e gota à gota, foi adicionado 0,80g (5,00 mmoles) de 2-quinolinatiol (qnSH) juntamente com 0,60g (5,50 mmoles) de óxido de trimetilamina solubilizado em 15,0 cm³ de etanol seco. A reação processou-se por 2h, havendo a formação de um sólido marrom, que foi isolado por decantação, lavado com etanol, éter de petróleo e seco sob vácuo. Rend.: 0,84g (42%). Análise Elementar, encontrado: C 54,8%, H 3,0%, N 6,2% C₂₀FeH₁₂N₂O₂S₂, MM 432, 29, requer: C 55,5%, H 2,8%, N 6,4%. IV(KBr): 3050(w), 2925(w), 2856(w) cm⁻¹ (νC-H arom.); 2030(s), 1969(s) cm⁻¹ (νCO); 1612(w) cm⁻¹ (νC-N); 1589(w), 1547(w) cm⁻¹ (νC=C); 1165(m), 1142(w), 1108(w) cm⁻¹ (νC=S).

[Fe(CO)₃(phen)] e [Fe(CO)₃(bipy)]

As soluções mães, resultantes das sínteses dos compostos [Fe₃(CO)₈(L)₂] (L=phen e bipy), foram colocadas em frascos Schlenk, sob N₂, a uma temperatura de -15°C. Após vários dias nestas condições observou-se a formação de um material microcristalino de coloração vermelha e lilás respectivamente. Estes compostos foram lavados com éter e secos sob vácuo. Rend.: 0,23 g (12%) e 0,12g (9%), respectivamente. Análise Elementar, [Fe(CO)₃(phen)] encontrado: C 55,8%, H 2,8%, N 8,6%, C₁₅FeH₈N₂O₃, MM 319,98, requer: C 56,2%, H 2,5%, N 8,7%. IV(KBr): 3050(vw), 3008(vw), 2990(vw) cm⁻¹ (νC-H arom.); 1997(m), 1888(sh), 1863(vs) cm⁻¹ (νCO); 1603(w) cm⁻¹ (νC-N); 1510(m), 1426(m) cm⁻¹ (νC-C); 694(m), 617(m) cm⁻¹ (δanel arom.). Análise Elementar, [Fe(CO)₃(bipy)], encontrado: C 52,1%, H 2,7%, N 9,4%, C₁₃FeH₈N₂O₃, MM 296,07, requer: C 52,7%, H 2,7%, N 9,4 %. IV(KBr): 3090(w), 3071(w), 3025(w) cm⁻¹ (νC-H arom.); 1999(m), 1906(sh); 1867(vs) cm⁻¹ (νCO); 1640(w) cm⁻¹ (νC-N); 1600(m), 1580(m) cm⁻¹ (νC-C); 752(s), 705(sh) cm⁻¹ (δ anel arom.).

As sínteses dos compostos [Fe(CO)₃(phen)] e [Fe(CO)₃(bipy)] foram também realizadas pela reação do [Fe₃(CO)₈(L)₂] (L=phen e bipy, respectivamente) com monóxido de carbono. Como a preparação de ambos foi feita de maneira análoga, somente os detalhes experimentais da síntese do [Fe(CO)₃(phen)] encontram-se descritos abaixo.

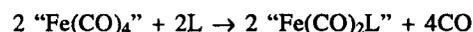
Preparação do [Fe(CO)₃(phen)]

Em um frasco Schlenk, sob atmosfera de CO, foram adicionados 0,10g (0,13 mmoles) de [Fe₃(CO)₈(phen)₂], juntamente com 15,0 cm³ de hexano A solução, inicialmente azul passou a amarela clara, após 30 min de reação, sendo que neste período, ocorreu a precipitação de um sólido vermelho, o qual foi lavado com éter de petróleo e seco sob vácuo. Rend.: 0,083g (98%) de [Fe(CO)₃(phen)].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O uso de óxido de trimetilamina na síntese de derivados carbonilmetais tem crescido consideravelmente nos últimos anos em decorrência de fatores como a seletividade e condições suaves de reação. No que tange à síntese de carbonilmetais de ferro com ligantes nitrogenados cabe salientar que os métodos de preparação descritos na literatura, apresentam na maioria dos casos, um número elevado de etapas, além de necessitarem como compostos de partida, de espécies polinucleares como [Fe₂(CO)₉] e [Fe₃(CO)₁₂].

As reações envolvendo o pentacarbonilferro, óxido de trimetilamina e os ligantes nitrogenados bidentados [L=o-fenantrolina(phen) e 2,2'-bipiridina(bipy)] conduzem aos sistemas polimetálicos [Fe₃(CO)₈(L)₂], ao passo que o emprego da 2-quinolinatiol (qnSH) gera o composto monometálico [Fe(CO)₂(qnS)₂]. Este fato sugere uma certa tendência dos ligantes nitrogenados bidentados, que usualmente formam complexos quelatos, os quais tendem a formar ciclos de 5 membros, a produzir espécies polinucleares. Considerando o processo que origina uma espécie insaturada, ilustrada na equação 1, pode-se propor um mecanismo de síntese das espécies trinucleares, através da interação da mesma com os ligantes nitrogenados bidentados. As etapas sugeridas são as seguintes:



L = phen, bipy

Dentre as principais características dos compostos trimetálicos, cabe ressaltar que os mesmos apresentam baixa estabilidade, quando em contato com o ar atmosférico, havendo desta maneira a necessidade da manipulá-los sob atmosfera inerte. Em solução estes compostos fragmentam-se, gerando novas espécies, cuja composição depende tanto da polaridade do solvente bem como da atmosfera empregada durante a dissolução do sólido. Estudos relacionados ao comportamento destes compostos em solução foram efetuados através do monitoramento por espectroscopia na região do infravermelho, sendo os resultados discutidos a seguir.

Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

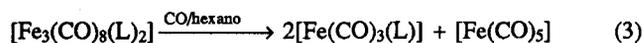
Os espectros dos compostos [Fe₃(CO)₈(L)₂], (L=phen, bipy) mostram várias bandas na região de estiramento νCO, uma delas localizada em 1759 e 1763 cm⁻¹, respectivamente, o que indica a presença de grupo CO em ponte. Um fato interessante com relação a estes compostos é a interação dos mesmos com solventes. Observa-se que em solventes apolares,

sob N₂, formam instantaneamente soluções azuis, enquanto que em solventes polares formam soluções vermelhas, o que sugere que a interação destes compostos com os solventes resulta na ruptura das estruturas trinucleares. Um experimento, envolvendo, por exemplo o [Fe₃(CO)₈(bipy)₂] em hexano, monitorado por espectroscopia IV, mostra grandes variações na região de estiramento vCO em função do tempo (Fig. 1). A solução que inicialmente é azul passa a amarela com o decorrer do tempo, havendo neste período a formação de um sólido vermelho, produto de decomposição e de [Fe(CO)₅], que permanece em solução e cujo espectro IV mostra a presença das duas bandas de estiramento vCO características.

Desta maneira pode-se propor que a interação do derivado trinuclear com o solvente, ocorre como descrito na eq. 2.



Verificou-se posteriormente que [Fe₃(CO)₈(L)₂], (L= phen, bipy) em hexano, sob atmosfera de CO, transforma-se, após 30 min de agitação, nos compostos [Fe(CO)₃(L)] e [Fe(CO)₅] (eq. 3).



Os compostos [Fe(CO)₃(L)], (L= phen, bipy) foram também isolados a partir das soluções mãe das sínteses dos respectivos clusters trinucleares, após vários dias a baixa temperatura, sendo que os espectros IV dos complexos obtidos pelas duas rotas mostram três bandas de absorção na região de estiramento vCO¹⁷, indicando que os átomos de ferro encontram-se num arranjo de uma bipirâmide trigonal apresentando uma simetria C₃. É importante salientar que os compostos [Fe(CO)₃(L)], (L= phen, bipy) já foram descritos na literatura¹⁸, porém a rota de preparação envolve várias etapas, o que dificulta as suas sínteses.

O espectro IV do composto com 2-quinolinatiol, [Fe(CO)₂(qnS)₂] apresenta duas bandas na região de estiramento vCO, indicando a presença de pelo menos dois grupos CO. Em adição a este dado verifica-se que há uma grande simplificação do espectro na região de estiramento vN-H (3500-3200 cm⁻¹), quando comparado ao espectro do ligante livre sugerindo abstração do próton ligado ao átomo de nitro-

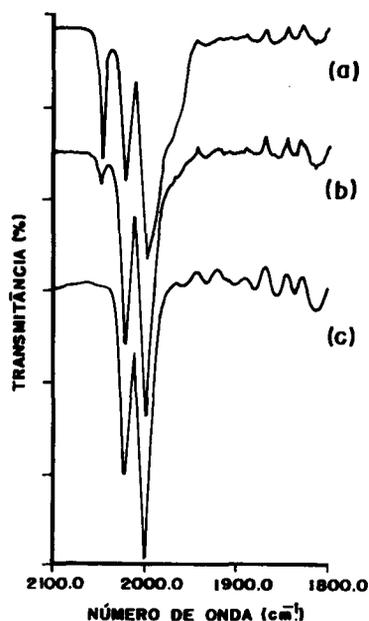


Figura 1. Espectro IV do composto [Fe₃(CO)₈(bipy)₂], em solução de hexano, na região de vCO. a) 0 min b) 4 min c) 20 min.

gênio, já que o meio reacional apresenta caracter básico, em virtude da liberação da trimetilamina, que facilmente poderia sequestrar este próton. Considerando que não se observa bandas atribuídas aos estiramentos vS-H, correspondentes ao ligante na forma tiol¹⁹ sugere-se a coordenação do mesmo de modo bidentado, na forma aniônica. Nota-se, ainda, o desdobramento da banda em 1140 cm⁻¹, resultando duas bandas em 1164 e 1142 cm⁻¹ as quais são atribuídas ao estiramento vC=S.

Espectros Mössbauer

Os espectros Mössbauer a 85 K dos derivados de phen, bipy e qnSH são apresentados na Figura 2 para comparação e os parâmetros obtidos dos ajustes estão na Tabela 1. Os espectros dos derivados de phen e bipy mostram a presença de três dubletos de área aproximadamente iguais, refletindo a existência de três sítios não equivalentes de ferro, sendo que os valores de deslocamento isomérico indicam tratar-se de Fe(0) em todos eles. Um desvio maior em relação a 33%, deve estar refletindo, provavelmente, diferenças na temperatura de Debye dos três átomos de ferro. Estes dados, juntamente com os de espectroscopia IV e análise elemental (Fe e N) sugerem para os derivados a formulação [Fe₃(CO)₈(L)₂] (L=phen,bipy), com estruturas semelhantes à de [Fe₃(CO)₁₂], e nos quais um dos átomos de ferro é hexacoordenado e os dois outros são hepta-coordenados.

Um dos sítios, em ambos os compostos em estudo, possui maior desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) e menor deslocamento isomérico(δ). Os outros dois sítios possuem, dentro do erro

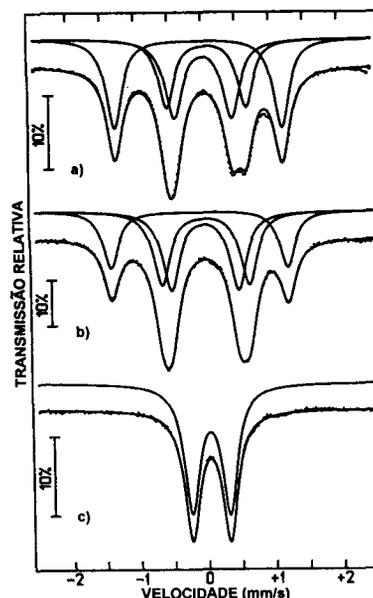


Figura 2. Espectro Mössbauer a 85 K dos compostos a) [Fe(CO)₂(qnS)₂] b) [Fe₃(CO)₈(bipy)₂] c) [Fe₃(CO)₈(phen)₂].

Tabela 1. Parâmetros obtidos a 85 K através da análise dos espectros Mössbauer para os compostos de ferro sintetizados.

COMPOSTO	δ mm/s	ΔE _Q (mm/s)	Γ (mm/s)	Área(%)
[Fe(CO) ₂ (qnS) ₂]	0,15(1)	0,53(1)	0,26(1)	100
[Fe ₃ (CO) ₈ (bipy) ₂]	0,04(1)	2,48(1)	0,26(1)	25(2)
	0,12(2)	1,22(2)	0,29(2)	36(5)
	0,11(2)	0,94(2)	0,29(2)	39(5)
[Fe ₃ (CO) ₈ (phen) ₂]	0,06(1)	2,35(1)	0,27(1)	37(2)
	0,17(2)	1,11(2)	0,26(2)	28(4)
	0,13(2)	0,81(2)	0,29(3)	35(4)

experimental, o mesmo valor de δ , que é maior que o do outro sítio e menores valores de ΔE_Q . Os dois valores semelhantes de δ foram atribuídos aos sítios heptacoordenados, enquanto que o outro valor de δ , que é menor, foi atribuído ao sítio hexacoordenado. Esta atribuição está de acordo com os resultados da literatura relativos a compostos carbonílicos de ferro, que indicam um aumento de δ com o aumento do número de coordenação do metal²⁰, bem como o fato que a cada ferro heptacoordenado estão ligados dois nitrogênios que possuem somente capacidade σ -doadora, aumentando desta forma a densidade eletrônica ao redor destes centros metálicos. Em consequência desta atribuição, pode-se concluir que o sítio de ferro hexacoordenado, que tem maior valor de ΔE_Q , possui uma geometria bem mais distorcida que os correspondentes sítios heptacoordenados. Esta maior distorção seria esperada no caso dos ligantes L (L = phen, bipy) estarem em posição *trans*, pois existiria uma maior proximidade de um dos ligantes L em relação aos grupos CO do ferro hexacoordenado, ocasionando assim uma distorção apreciável em torno deste centro metálico, que é do mesmo tipo do hexacoordenado em $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$. Assim estaria explicado a grande variação do valor de ΔE_Q de 0,07mm/s no caso do sítio hexacoordenado do composto $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ para 2,48 ou 2,35mm/s no presente trabalho. Por outro lado a interação entre os ligantes dos sítios hexa e heptacoordenados originaria também ângulos de ligações ligeiramente diferentes em torno dos átomos heptacoordenados, tornando-os estruturalmente não equivalentes.

No tocante ao derivado de qnS^- , os parâmetros Mössbauer são consistentes com os valores típicos de ferro bivalente na configuração spin baixo²¹. Os valores de δ a 85 K para Fe(II) spin baixo estão na faixa de -0,14mm/s até 0,37mm/s. A estrutura cristalina e molecular deste composto foi determinada, sendo que o mesmo apresenta-se numa geometria octaédrica,

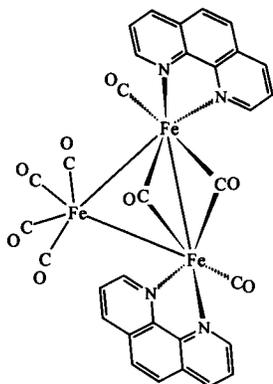


Figura 3. Estrutura sugerida para o $[\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{phen})_2]$.

tendo dois ânions quinolinatiolato coordenados de modo bidentado e dois grupos CO equatoriais em posição *cis*²².

Levando em consideração os dados espectroscópicos (IV e Mössbauer), bem como os resultados analíticos (Fe,N), pode-se sugerir para os compostos trimetálicos uma estrutura como a representada na Fig. 3.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o auxílio financeiro concedido pela FAPESP e CNPq.

REFERÊNCIAS

- Calderazzo, F.; Ercoli, R.; Natta, G.; *Organic Syntheses via Metal Carbonyls*, Vol. 1, Ed. Interscience-Wiley, New York, (1968), p. 127.
- Hieber, W.; Lipp, A.; *Chem Ber.*, (1959), **92**, 2075.
- Hieber, W.; Bewtner, H.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1962), **317**, 63.
- Cotton, F. A.; Troup, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* (1974), **96**, 3438.
- Cotton, F. A.; Troup, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* (1973), **95**, 3798.
- Luh, T. Y.; *Coord. Chem. Rev.* (1984), **60**, 255.
- Hor Andy, T. S.; *J. Organomet. Chem.* (1987), **319**, 213.
- Hor Andy, T. S.; Chee, S. M.; *J. Organomet. Chem.* (1987), **331**, 23.
- Hor Andy, T. S.; *Inorg. Chimica Acta* (1988), **149**, 169.
- Hieber, H.; Lipp, A.; *Chem. Ber.* (1959), **92**, 2085.
- Alper, H.; Edward, J. T.; *Can. J. Chem.* (1970), **48**, 1543.
- Elzinga, J.; Hogeveen, H.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1977), 705.
- Elzinga, J.; *J. Org. Chem.* (1980), **45**, 3957.
- Shvo, Y.; Hazum, E.; *Abstract: 7th Inter. Conf. Organomet. Chem.*, Venice, (1975), 122.
- Birenwaig, F.; Sharnai, H. and Shvo, Y.; *Tetrahedron Lett.* (1979), 2947.
- Assumpção, R. M. V.; Morita, T., *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*, São Paulo, Ed.: Edgar Buncher, (1968).
- Nakamoto, K.; *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Ed. Wiley Interscience, New York, (1970).
- Fruhauf, H. W., *J. Chem. Res.(M)*, (1983), 2035; *J. Chem. Res.(S)*, (1983), 218.
- Raper, E. S., *Coord. Chem. Rev.*, (1985), **61**, 115.
- Greewood, N. N.; Gibb, T. C.; *Mössbauer Spectroscopy*, Ed. Chapman and Hall Ltd., London, (1971), p. 225.
- Bancroft, G. M.; Mays, M. J.; Prater, B. E., *J. Chem. Soc.(A)*, (1970), 956.
- Mauro, A. E.; et alii, *Polyhedron*, (1993), **12**, 297.