

Investigação por espectroscopia Mössbauer de compostos de ferro(0) contendo dissulfeto de carbono

T. K. Muraoka^{1,2}, K. Zutin¹, S. R. Ananias¹, A. E. Mauro¹,
V. M. Nogueira¹, H. R. Rechenberg³

¹ Departamento de Inorgânica - Instituto de Química - UNESP - CEP 14800-900 - Araraquara - SP - Brasil

² Centro Universitário de Araraquara - UNIARA - CEP 14802-320 - Araraquara - SP - Brasil

³ Instituto de Física - USP - CEP 05315-970 - São Paulo - SP - Brasil

Resumo: Neste trabalho são apresentados resultados proveniente da aplicação da Espectroscopia Mössbauer na investigação de compostos carbonilferro contendo o ligante CS₂, [Fe(CO)₂(h²-CS₂) (PPh₃)₂] e [Fe(CO)₂(h²-CS₂) {P(OPh)₃}₂]. Nas sínteses dessas espécies, a utilização de TMNO (trimetilaminóxido) como agente descarbonilante mostrou-se bastante eficiente, superando aquelas descritas na literatura que requerem inclusive preparação de compostos precursores. Os resultados de espectroscopia Mössbauer, juntamente com dados no IV e de RMN de ³¹P, foram conclusivos na proposição da geometria octaédrica distorcida ao redor do átomo de ferro para ambos os compostos investigados.

Palavras-chave: Carbonilferro, dissulfeto de carbono, espectroscopia Mössbauer.

Introdução

A Espectroscopia Mössbauer constitui-se numa técnica bastante útil na caracterização de compostos organometálicos de ferro, visto que dela são extraídas informações relevantes sobre a ligação química e estrutura molecular [1-10].

No efeito Mössbauer estão envolvidas transições nucleares decorrentes de absorção de raios γ , sendo a condição de ressonância entre a fonte e a amostra conseguida pelo efeito Doppler. Das análises dos espectros Mössbauer resultam dois parâmetros: o deslocamento isomérico (d) e o desdobramento quadrupolar (DE_Q) [11]. O primeiro, d , origina-se da interação eletrostática entre a carga distribuída no núcleo com os elétrons s , cuja probabilidade é finita na região nuclear. A magnitude do deslocamento isomérico depende do total da densidade de elétrons s ressonante sobre o núcleo do ferro, a qual está relacionada ao grau de covalência das ligações metal-ligante. O aumento da densidade de elétrons s está vinculada,

por sua vez, com as ligações s e p existentes entre o átomo de ferro e seus ligantes [12]. O desdobramento quadrupolar, DE_Q , mede o desvio da simetria cúbica ou esférica, das cargas externas ao núcleo e resulta da interação do momento quadrupolar nuclear com o gradiente de campo elétrico na região do núcleo [12].

Assim, na química dos carbonilferro, uma das primeiras aplicações significativas do efeito Mössbauer foi no esclarecimento da estrutura do [Fe₃(CO)₁₂] [2]. Vários trabalhos foram realizados a partir de então, sendo fato bem conhecido que compostos como [Fe(CO)₅] e [Fe(CO)₄ER₃] (E = P, As, Sb; R = aril, alcoxi), nos quais a geometria ao redor do átomo de ferro é de uma bipirâmide trigonal, apresentam valores de DE_Q (desdobramento quadrupolar) entre 2,30 - 2,90 mm/s; sendo esse parâmetro em complexos octaédricos bem menor [1-10].

Um dos grandes interesses em estudar a reatividade de CS₂, frente a metais de transição, reside no fato do mesmo servir como modelo para a investigação do processo de ativação e de fixação do CO₂, o qual constitui-se na maior fonte de carbono da natureza [15,16]. Entretanto, o CO₂ é um ligante pouco coordenante, diferente do CS₂ que coordena-se com facilidade, em particular a metais em baixo estado de oxidação [17,18].

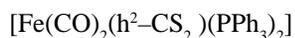
Dando prosseguimento aos nossos trabalhos envolvendo carbonilmetais [6,7,13,14], neste em particular, são apresentados os dados da Espectroscopia Mössbauer dos compostos carbonilferro contendo o ligante CS₂, tais como [Fe(CO)₂(h²-CS₂)(PPh₃)₂] e [Fe(CO)₂(h²-CS₂){P(OPh₃)₂}].

Experimental

Materiais e métodos

As sínteses foram efetuadas sob atmosfera de N₂, em frasco tipo Schlenk e os reagentes, todos de grau analítico, foram empregados sem purificação prévia, exceto o éter etílico que foi tratado com solução aquosa de sulfato ferroso e ácido sulfúrico em funil de separação. Em seguida foi transferido para um frasco escuro contendo CaCl₂ por 24h. Após este tratamento foi filtrado, destilado e armazenado em frasco escuro com fios de sódio [19].

Sínteses dos compostos



Em um frasco Schlenk, contendo 1,94g (7,40 mmol) de PPh₃ dissolvidos em 20 mL de etanol 95%, foram adicionados 3,00 mL (49,70 mmol) de CS₂ e 0,50 mL (3,70 mmol) de [Fe(CO)₅]. Após homogeneização, sob agitação constante, foram adicionados lentamente 0,82g (7,40 mmol) de trimetilaminóxido (TMNO) dissolvidos em 8,0 mL de etanol. Durante a adição do TMNO e após esta etapa, houve a liberação de grande quantidade de CO₂ acompanhado da formação de um sólido avermelhado. Cessada a liberação de CO₂ (2h), o produto foi filtrado em filtro Schlenk, sob fluxo de N₂, lavado várias vezes com etanol 95%, com éter etílico anidro e finalmente seco sob vácuo por 1h. Obteve-se uma massa de 2,24g e rendimento de 85%; o composto

decompõe-se entre 142,8 e 143,1°C; %Fe_{obt}=7,58, %Fe_{calc}=7,84. IV: n_{CO} 1989 (s), 1923 (s); cm⁻¹; n_{CS} 1144 (m) cm⁻¹.



Em um frasco Schlenk, foram colocados 1,56mL (5,96 mmol) de P(OPh)₃ dissolvidos em 15,00 mL de etanol 95%. A esta solução foram adicionados, sob agitação, 2,50 mL (41,10 mmol) de CS₂ e 0,40 mL (2,97mmol) de [Fe(CO)₅], formando uma solução amarela. A seguir foram adicionados lentamente 0,66g (5,95 mmol) de TMNO dissolvidos em 5,0 mL de etanol. Durante a adição do TMNO e após esta etapa, houve a liberação de grande quantidade de CO₂ acompanhado da formação de um sólido amarelo. Cessada a liberação de CO₂ (1h), o produto amarelo foi filtrado em filtro Schlenk, sob fluxo de N₂, lavado várias vezes com etanol 95%, com éter etílico anidro e finalmente seco sob vácuo por 1h. Obteve-se uma massa de 2,23g e rendimento de 90%; o composto decompõe-se entre 102,4 e 102,9°C; %Fe_{obt}=6,32, %Fe_{calc}=6,91. n_{CO} 2026 (vs), 1973 (vs); cm⁻¹; n_{CS} 1157 (s) cm⁻¹.

Técnicas experimentais

O teor de ferro foi determinado espectrofotometricamente mediante a técnica de absorção atômica em um Espectrofotômetro de Absorção Atômica da Intralab – Modelo AA-1475.

Os espectros de absorção no infravermelho foram registrados num Espectrofotômetro Nicolet - Modelo 730 FT-IR, na região de 4000 a 400cm⁻¹, utilizando-se pastilhas de CsI.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ³¹P foram registrados no Espectrofotômetro Bruker AC 200 a 81 MHz, utilizando-se como padrão externo o P(OPh)₃ ou H₃PO₄ 85%.

Os espectros Mössbauer foram obtidos no Espectrofotômetro Mössbauer comercial, com fonte de ⁵⁷Co dispersa em matriz de Rh e as amostras prensadas entre dois discos de lucite. Os espectros Mössbauer dos compostos, [Fe(CO)₂(h²-CS₂)(L)₂] L = PPh₃ e P(OPh)₃ foram medidos a 85K.

Resultados e discussão

Os compostos $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{h}^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ e $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{h}^2\text{-CS}_2)\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2]$, já são conhecidos da literatura [20-23], sendo preparados por vias térmica ou fotoquímica. A rota sintética com a utilização de TMNO é muito mais eficiente em tempo e reagente, pois requer apenas uma etapa reacional, além de propiciar a formação de produtos com maiores rendimentos.

Os espectros Mössbauer dos compostos, $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{h}^2\text{-CS}_2)(\text{L})_2]$ L = PPh_3 e $\text{P}(\text{OPh})_3$ estão mostrados nas figuras 1 e 2.

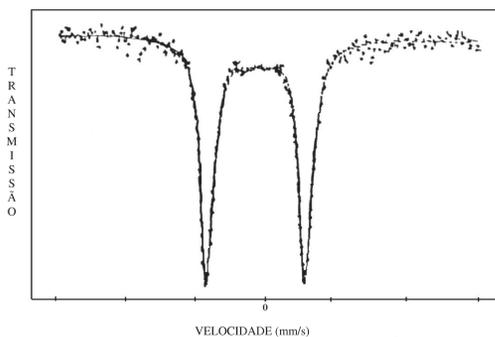


Figura 1 - Espectro Mössbauer do $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{h}^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$.

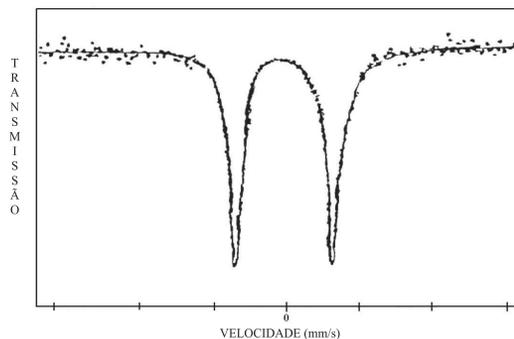


Figura 2 - Espectro Mössbauer do $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{h}^2\text{-CS}_2)\{\text{P}(\text{OPPh}_3)_2\}_2]$

Os deslocamentos isoméricos, d , expressos com referência ao ferro metálico são, respectivamente, iguais a $-0,05\text{mm/s}$ (L = PPh_3) e $-0,15\text{mm/s}$ (L = $\text{P}(\text{OPh})_3$), indicando que a densidade eletrônica s no núcleo do ferro nestes compostos depende da natureza do ligante L.

O deslocamento isomérico é função das interações s e p existentes nas ligações Fe-L e a diminuição observada no valor de d pode ser atribuído a vários fatores, como: um aumento da população efetiva do orbital 4s do ferro como

Composto	ΔE_Q (mm/s)	
	L = PPh_3	L = $\text{P}(\text{OPh})_3$
$[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{h}^2\text{-CS}_2)(\text{L})_2]$	1,44	1,42
$[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{L})_2]$	2,71	2,60

Tabela 1 – Valores de ΔE_Q obtidos dos espectros Mössbauer

conseqüência do aumento da força de ligação s , L \rightarrow Fe; diminuição da blindagem dos orbitais 3d sobre o orbital 4s devido a uma efetiva participação dos orbitais d na ligação p, Fe \rightarrow L [4]. Desse modo, a componente p da ligação Fe \rightarrow L pode ser utilizado, para justificar o menor valor de d no composto com $\text{P}(\text{OPh})_3$; ou seja, a presença de átomos de oxigênio no fosfito deve favorecer a ligação p, Fe \rightarrow L, diminuindo a blindagem do orbital s.

Os valores de desdobramento quadrupolar, ΔE_Q , dos compostos $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{h}^2\text{-CS}_2)(\text{L})_2]$, juntamente com os observados para espécies de fórmula $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{L})_2]$ estão apresentados na tabela 1 [4].

Quando comparados os valores de ΔE_Q dos compostos ora investigados com aqueles do tipo $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{L})_2]$, cuja geometria ao redor do centro metálico é de uma bipirâmide trigonal, observam-se valores menores para os primeiros, indicativos de uma disposição octaédrica dos ligantes coordenados ao redor do átomo de ferro. Tal fato encontra justificativa na presença do grupo CS_2 coordenado de modo $\text{h}^2\text{-CS}_2$, formando um anel de três membros juntamente com o centro metálico [4].

A pequena diferença registrada entre os valores de ΔE_Q dos compostos investigados é interpretada via diferença de efeito s doador do ligante L. O valor do ΔE_Q aumenta com o aumento

do caráter doador do ligante L [4]; confirmando assim o maior caráter doador da PPh_3 relativamente ao P(OPh)_3 .

Assim, considerando que o número de coordenação do átomo de ferro nesses compostos é 6, infere-se que três átomos de carbono (dois provenientes dos grupos CO coordenados e outro do CS_2) e um átomo de enxofre ocupam as posições equatoriais de um octaédrio e os fósforos as axiais, com um ângulo de ligação P-Fe-P próximo de 180° (Figura 3). Logo, tem-se para os compostos $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{L})_2]$ L = PPh_3 e P(OPh)_3 uma geometria octaédrica distorcida, concordante com os valores de DE_Q .

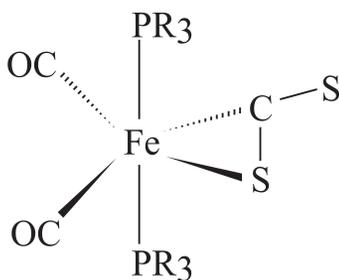


Figura 3 - Geometria octaédrica distorcida para os compostos $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{L})_2]$ L = PPh_3 e P(OPh)_3

As informações oriundas da Espectroscopia Mössbauer estão em plena sintonia com outros dados espectroscópicos. A simetria proposta, com dois grupos CO em posições *cis* ao redor do átomo de ferro, implica na presença de duas bandas de estiramento ν_{CO} nos espectros dos compostos. Estas de fato aparecem, como bandas

de alta intensidade, Tabela 2, respectivamente em 1989 e 1923 cm^{-1} para $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ e em 2026 e 1923 cm^{-1} para $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CS}_2)\{\text{P(OPh)}_3\}_2]$. Há que se acrescentar também, que as bandas 1144 e 1157 cm^{-1} nos espectros dos mesmos compostos, atribuídas ao modo ν_{CS_2} , reforçam a estrutura sugerida, pois, são características do grupo CS_2 coordenado de modo $\eta^2\text{-CS}_2$.

Os espectros de RMN de ^{31}P apresentam um único sinal em $-81,04$ para $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ e em $-61,47$ para $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CS}_2)\{\text{P(OPh)}_3\}_2]$, demonstrando a equivalência dos ligantes fosforados, isto é suas disposições em *trans* ao redor do átomo de ferro.

Conclusão

Nas sínteses dos compostos, a utilização de TMNO como agente descarbonilante mostrou-se bastante eficiente, induzindo à formação dos produtos em uma única etapa e em altos rendimentos.

Os resultados de espectroscopia Mössbauer foram conclusivos na determinação da geometria octaédrica distorcida para ambos os compostos, $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ e $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CS}_2)\{\text{P(OPh)}_3\}_2]$.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

Recebido em 24/10/03

Aceito em 05/03/04

Tabela 2 - Dados obtidos dos espectros no IV e de RMN de ^{31}P

Composto	ν_{CO} (cm^{-1})	ν_{CS_2} (cm^{-1})	^{31}P (ppm)
$[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$	1989, 1923	1144	-81,04
$[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CS}_2)\{\text{P(OPh)}_3\}_2]$	2026, 1973	1157	-61,47

T. K. Muraoka, K. Zutin, S. R. Ananias, A. E. Mauro, V. M. Nogueira, H. R. Rechenberg. Mössbauer spectroscopy investigation of Fe(0) compounds with carbon disulfide.

Abstract: The one pot syntheses of the compounds of general formula $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{h}^2\text{-CS}_2)(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OPh})_3$), were carried out in high yields by using trimethylaminoxide (TMNO) as decarbonilating agent. The compounds were investigated by Mössbauer spectroscopy which afforded indicative data of an octahedral geometry around the iron atom in the species $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{h}^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ e $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{h}^2\text{-CS}_2)\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2]$.

Keywords: iron carbonyl complexes; carbon disulfide; Mössbauer spectroscopy

Referências

- [1] G. K. Wertheim; R. H. Herber, *Inorg. Chem.* 38(9) (1963)153,
[2] N. N. Greenwood, Greenwoonn, *Chem. In Brit.* 3 (1967) 56.
[3] A. T. T Hsieh, M. J. Mays, R. H. Platt, *J. Chem. Soc. (A)* (1971) 3296.
[4] W. B. Carrol, F. A. Deeney, J. A. Delaney, J. L. Fergus, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 6 (1973) 718.
[5] H. Inoue, T. Nakagome, T. Kuroiwa, T. Shirai, E. Fluck, *Zeitschrift Fur Naturfor J. Of Chem. Scien.* 42b, (1987) 573.
[6] A. E. Mauro, O. L. Casagrande Jr., V. M. Nogueira, R. H. A. Santos, M. T. P. Gambardella, *Polyhedron* 12 (1993) 297.
[7] A. E. Mauro, V. A. Lucca Neto, J. R. Zamian, R. H. A. Santos, M. T. P. Gambardella, *J. Organomet. Chem.* 484 (1994)13.
[8] S. M. Kuang, Z. Z. Zhang, F. Xue, O. G. Wang, *Polyhedron* 18(26) (1999) 3465.
[9] J. Lara, K. K. Surerus, P. V. Kotvis, M. E. Contreras, J. L. Rico, W. T. Tysoe, *Wear* 239(1) (2000) 77.
[10] L. C. Song, Q. M. Hu, B. W. Sun, M. Y. Tang, G. L. Lu, *Inorg. Chim. Acta* 346 (2003)12.
[11] J. Danon, *Int. Atomic Energy Agency, Tech. report series* 50 (1966) 89.
[12] G. H. M. Dias, M. K. Morinaki, *Polyhedron* 11 (1992) 1629.
[13] J. R. Zamian, A. E. Mauro, C. C. Nunes, E. T. Almeida, *Ecl. Quim.* 25 (2000) 89.
[14] K. Zutin, V. M. Nogueira, A. E. Mauro, P. Melnikov, A. Iluykhin, *Polyhedron* 20 (2001)1011.
[15] J. A. Ibers, *Chem. Soc. Rev.* (1982) 57.
[16] C. Mealli, R. Hoffmann, A. Stockis, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 56.
[17] P. V. Yaneff, *Coord. Chem. Rev.* 23 (1977)183.
[18] H. Werner, *Coord. Chem. Rev.* 43 (1982) 165.
[19] R. M. V. Assumpção, T. Morita, *Manual de soluções, reagentes e solventes*, 1968.
[20] M. C. Baird, G. Hartwell, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc (A)* (1967) 2037.
[21] T. R. Gaffney, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2851.
[22] H. Lebozec, P. H. Dixeuf, A. J. Carty, N. J. Taylor, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2568.
[23] M. Ngounda, H. Lebozec, P. Dixneuf, *J. Org. Chem.* 47(1982) 4000.