

INFLUÊNCIA DO SOLVENTE E DO LIGANTE NITROGENADO NO PROCESSO DE OXIDAÇÃO ELETRQUÍMICA DOS CARBONILMETAIS $[Fe_3(CO)_3L_2]$ (L=1,10-FENANTROLINA E 2,2'-BIPRIDINA)

Oswaldo de Lasaro CASAGRANDE JÚNIOR*
Antonio Eduardo MAURO**
Vânia MARTINS NOGUEIRA**

- RESUMO: O comportamento eletroquímico dos compostos $[Fe_3(CO)_3L_2]$ com L=phen e bipy foi investigado por meio da voltametria cíclica e da coulometria a potencial controlado em meio de dimetilformamida e acetonitrila. A interpretação dos voltogramas cíclicos e dos resultados coulométricos evidenciam a influência do solvente e do ligante no processo de oxidação eletroquímico dos compostos.
- PALAVRAS-CHAVE: Carbonilferro; 1,10-fenantrolina; 2,2'-bipiridina; voltametria cíclica.

Introdução

Os compostos organometálicos, principalmente os carbonilmetais, têm sido bastante pesquisados, fato este atribuído à diversificação de classes que os mesmos apresentam e à aplicação em processos catalíticos visando à obtenção de compostos orgânicos.²

A caracterização dos compostos organometálicos é importante para ilustrar as suas propriedades intrínsecas a fim de determinar o comportamento dos mesmos em relação a vários substratos. Dentro de uma enorme gama de técnicas de caracterização, as mais utilizadas são as espectroscópicas. No entanto, neste trabalho, damos destaque às técnicas eletroquímicas, em particular à voltametria cíclica, que se tornou uma ferramenta de alta valia para investigar compostos organometálicos em solução, visto que permite avaliar os efeitos dos ligantes no potencial de oxidação-redução, os

* Instituto de Química - UFRGS - 91501-970 - Porto Alegre - RS - Brasil.

** Departamento de Química Geral e Inorgânica - Instituto de Química - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP - Brasil.

dados termodinâmicos envolvidos no processo redox, bem como produzir novas espécies em solução.⁸

Neste artigo relatamos o comportamento eletroquímico dos compostos $[\text{Fe}_3(\text{CO})_8\text{L}_2]$, $\text{L}=1,10\text{-fenantrolina (phen)}$ e $2,2'\text{-bipiridina (bipy)}$, observado no estudo de seus processos oxidativos por meio da voltametria cíclica e da coulometria.

Material e métodos

Os compostos $[\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{phen})_2]$ e $[\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{bipy})_2]$ foram sintetizados pelo emprego de trimetilamina N -óxido, como descrito na literatura.¹⁵ Neste método de síntese ocorre a transformação de um grupo CO em CO_2 , que é liberado da esfera de coordenação do Fe , gerando um fragmento insaturado capaz, então, de se ligar a moléculas presentes no meio reacional.^{1,3,6-7,11} Os compostos preparados foram caracterizados por análise elementar e espectroscopia vibracional no infravermelho.⁵

Medidas eletroquímicas. Os voltamogramas cíclicos e as medidas coulométricas foram obtidas com o Potenciostato-Galvanostato PAR modelo 273 conectado a um registrador HP 7090 X-Y. Os experimentos foram realizados numa célula convencional de três eletrodos. Um disco plano de platina foi usado como eletrodo de trabalho na voltametria cíclica e uma rede de platina foi usada como eletrodo de trabalho na eletrólise a potencial controlado. O eletrodo de referência empregado foi de Ag/Ag^+ (1.10^{-2} M), $0,5 \text{ M NaClO}_4$ em dimetilformamida (dmf) ou acetonitrila (an). Um fio de platina foi usado como eletrodo auxiliar. Os voltamogramas cíclicos foram registrados em várias velocidades de varredura: 10, 25, 50, 100 e 200 mV.s^{-1} .

Todas as medidas foram realizadas a 25°C , sob atmosfera de N_2 puro e seco. A dmf (Merck, pa.) foi purificada segundo procedimento descrito por Brummer⁴ e a acetonitrila (Merck, pa.), segundo descrito por Rock.¹⁰ O eletrólito de suporte, NaClO_4 (Merck, pa.), foi recristalizado em etanol e seco a 130°C por 48 horas.

Todas as soluções foram deaeradas por borbulhamento, com N_2 purificado e seco, e pré-saturadas, com a solução do branco. Nenhum pico anódico ou catódico foi observado na ausência dos complexos no intervalo de potencial estudado.

Resultado e discussão

A oxidação eletroquímica dos compostos $[\text{Fe}_3(\text{CO})_8\text{L}_2]$, $\text{L}=\text{phen}$ e bipy , foi realizada em meio de acetonitrila e dimetilformamida. Foi estudado o comportamento eletroquímico por meio da voltametria cíclica e da eletrólise a potencial controlado, sempre em solução contendo o eletrólito suporte NaClO_4 .

A Figura 1a mostra o voltamograma cíclico do composto $[\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{phen})_2]$ em acetonitrila, obtido sobre platina, com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} e a 25°C . No intervalo de $-0,80$ a $+1,20 \text{ V vs. Ag}/\text{Ag}^+$ são observados três picos anódicos em $-0,59$, $-0,14$ e $+0,73 \text{ V}$ e apenas um pico catódico em $+0,63 \text{ V}$. Na varredura repetitiva todos os picos se mantêm, mas com acentuada diminuição de intensidade de corrente de pico. No voltamograma cíclico, registrado após a eletrólise realizada no potencial do primeiro pico anódico ($E_{\text{pa}}^1 = -0,59 \text{ V}$), nota-se o desaparecimento do primeiro pico de oxidação, mas ainda são observados os outros dois picos anódicos e o catódico. A coulometria em $E_{\text{pa}}^3 = +0,73 \text{ V}$ indicou um consumo de $1,67 \text{ F.mol}^{-1}$ e o voltamograma registrado após esta eletrólise ainda mostra o terceiro pico anódico (E_{pa}^3) e o pico catódico ($E_{\text{pc}} = +0,63 \text{ V}$), mas agora eles apresentam-se mais bem definidos quanto à separação e à intensidade de corrente de picos.

A Figura 1b mostra o comportamento eletroquímico do mesmo composto em dimetilformamida. São notados três picos na varredura anódica, em $-0,63$, $-0,15$ e $+0,09 \text{ V}$, e um pico na varredura catódica, em $-0,23 \text{ V vs. Ag}/\text{Ag}^+$. O voltamograma cíclico registrado após a eletrólise em $E_{\text{pa}}^3 = +0,09 \text{ V}$ exibe apenas os picos E_{pc} e E_{pa}^3 , que apresentam separação de picos de aproximadamente $0,07 \text{ V}$ e razão de corrente de picos $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} = 1$, fatores que podem ser indicativos de reversibilidade do processo de eletrodo. O consumo total de $3,15 \text{ F.mol}^{-1}$ na eletrólise do composto não é conclusivo sobre o estado final de oxidação do metal, mas sugere que os átomos de Fe , no estado inicial de oxidação zero, sejam oxidados, formando em solução espécies mais estáveis que impedem a oxidação total do metal. Isto pode ser especulado, visto que outros compostos carbonílicos de $\text{Fe}(0)$, quando submetidos a oxidação eletroquímica em dmf, apresentam o metal no estado de oxidação $3+$, permitindo a existência em solução do par $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ solvatado pelas moléculas do solvente. Tal sistema apresenta um voltamograma bem característico, exibindo um par de picos representando um processo reversível de eletrodo de um elétron.⁹

O voltamograma cíclico do composto $[\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{bipy})_2]$ (Figura 2a) em acetonitrila é bastante parecido com o do composto anterior no mesmo solvente. Todos os picos observados (Tabela 1) estão deslocados mais para o lado catódico, refletindo a influência do ligante no sistema que, comparativamente ao com phen, causa uma maior dificuldade na oxidação eletroquímica do composto. A coulometria em $+0,60 \text{ V}$ indica um consumo de $1,6 \text{ F.mol}^{-1}$. O voltamograma, após a eletrólise, mostra um par de picos $E_{\text{pa}}^2 = +0,57$ e $E_{\text{pc}} = +0,50 \text{ V}$, que, embora tenha uma separação em torno de $0,060 \text{ V}$, não configura um processo reversível de eletrodo, isto porque observou-se que a razão entre as correntes anódica e catódica é de aproximadamente 2,1.

O composto $[\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{bipy})_2]$ em dimetilformamida (Figura 2b) apresenta comportamento eletroquímico análogo ao do complexo com phen em dmf, com três picos anódicos em $-0,62$, $-0,15$ e $-0,02 \text{ V}$ e um pico catódico em $-0,19 \text{ V vs. Ag}/\text{Ag}^+$. O consumo de $3,71 \text{ F.mol}^{-1}$ na eletrólise no potencial de pico anódico $-0,02 \text{ V}$ e o voltamograma cíclico, após esta eletrólise, indicam que parte do metal foi oxidado, originando espécies mais estáveis em solução.

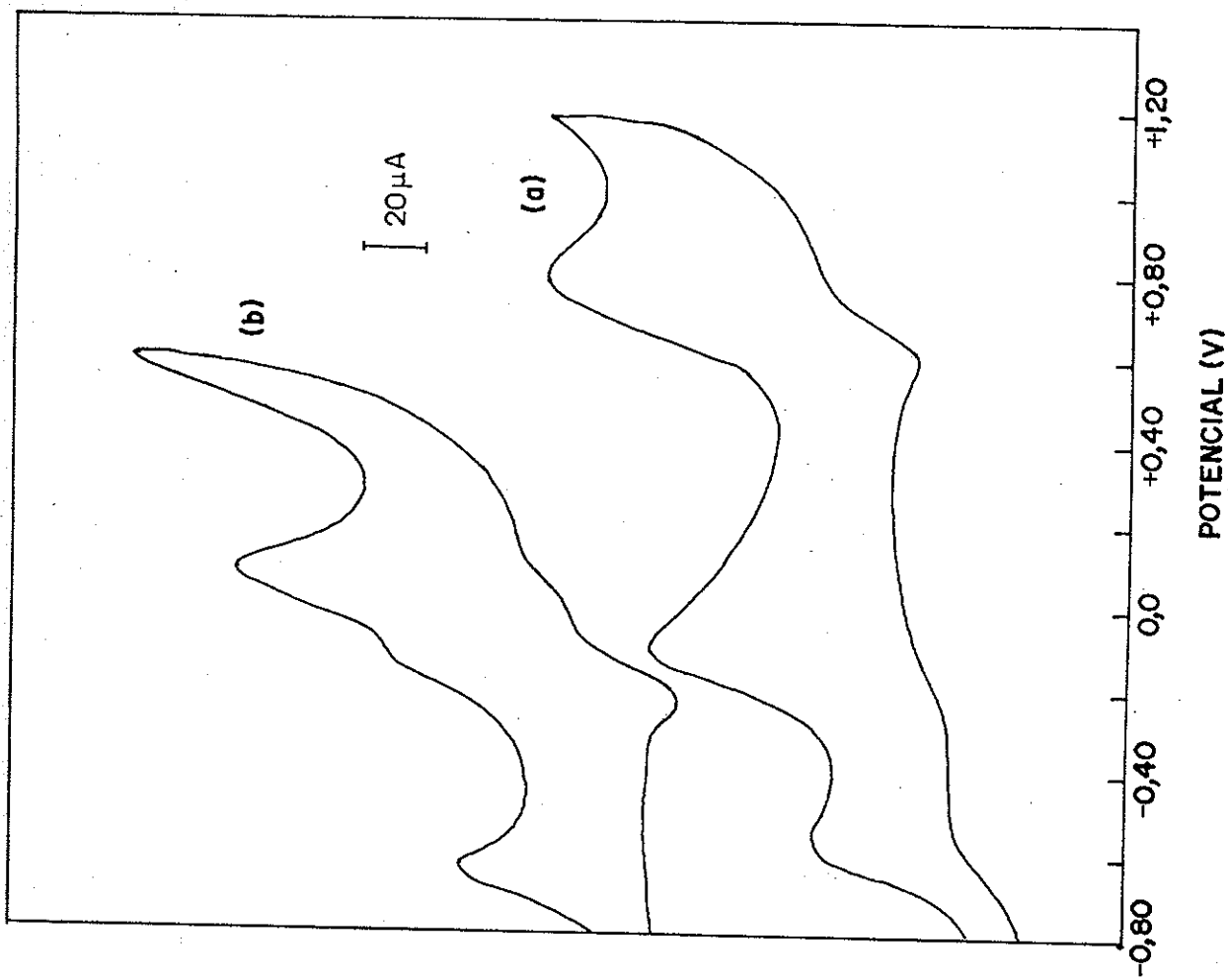


FIGURA 1 - Voltamogramas cíclicos das soluções 0,5 M de NaClO₄ em (a) acetoniitrila e (b) dimetilformamida, contendo 1,0.10⁻³ M do complexo [Fe(CO)₂(phen)₂]. Velocidade de varredura de potencial 50 mV.s⁻¹.

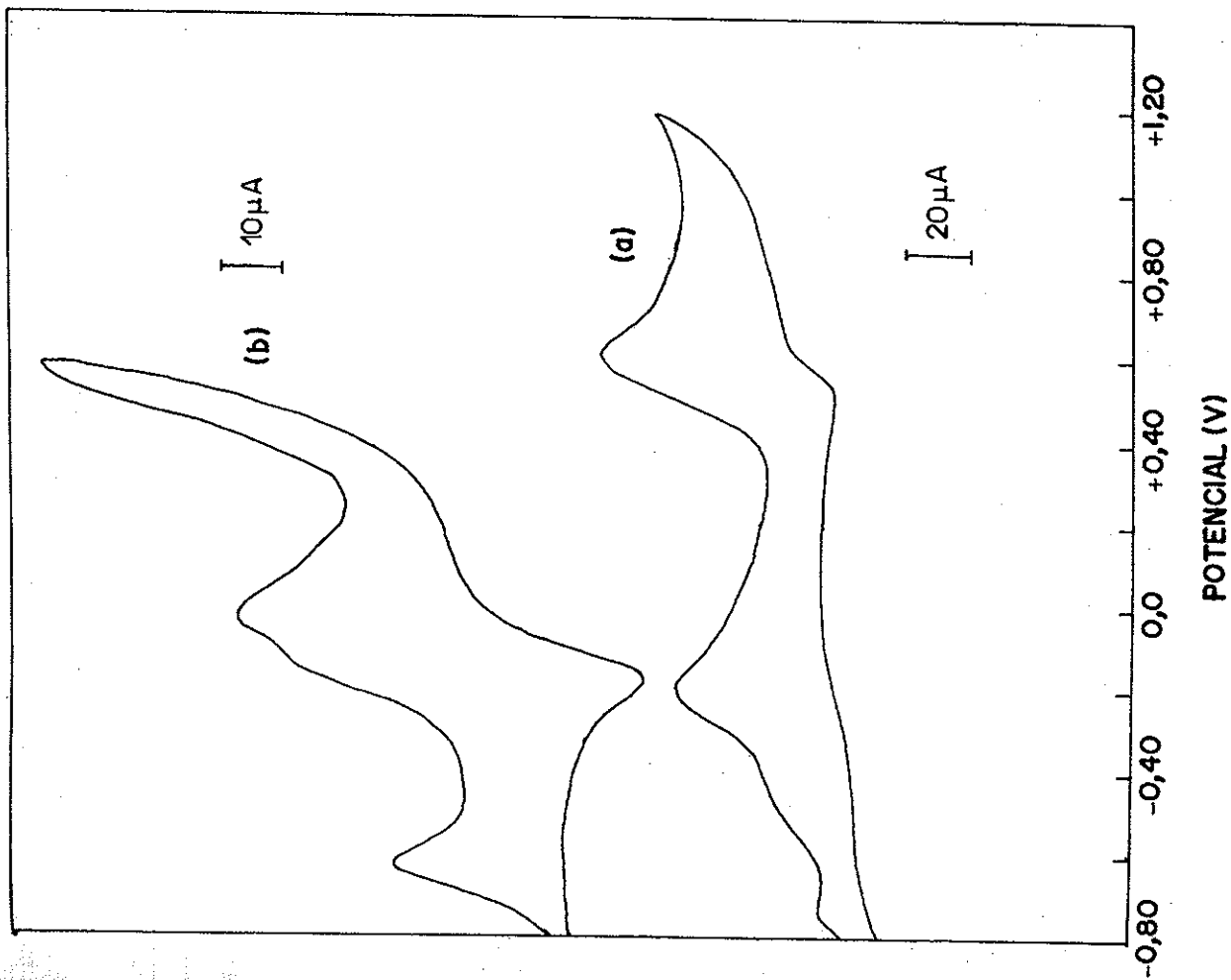


FIGURA 2 - Voltamogramas cíclicos das soluções 0,5 M de NaClO₄ em (a) acetoniitrila e (b) dimetilformamida contendo 1,0.10⁻³ M do complexo [Fe(CO)₂(bipy)₂]. Velocidade de varredura de potencial 50 mV.s⁻¹.

Tabela 1 - Potenciais de picos (V) medidos nos voltamogramas cíclicos das soluções $1,0 \cdot 10^{-3}$ M dos compostos $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{L}_2]$ em solução $0,5 \text{ M NaClO}_4$ em an ou dmf sobre eletrodo de platina e vs. Ag/Ag^+ . Velocidade de varredura 50 mV.s^{-1}

Composto	Solvente: acetonitrila			Solvente: dimetilformamida				
	Epa ¹	Epa ²	Epa ³	Epe	Epa ¹	Epa ²	Epa ³	Epc
$[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{phen})_2]$	-0,59	-0,14	+0,73	+0,63	-0,63	-0,15	+0,09	-0,32
$[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{bipy})_2]$	-0,72	-0,22	+0,60	+0,49	-0,62	-0,15	-0,02	-0,19

Analisando os resultados da oxidação eletroquímica dos compostos $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{L}_2]$, L=phen e bipy, verifica-se que o comportamento em cada um dos solventes é bastante semelhante, independente do ligante nitrogenado. Isto é, os voltamogramas cíclicos exibem o mesmo número de picos anódicos e catódicos e o número de elétrons consumidos na eletrólise também é concordante em ambos os casos.

Constata-se, também, que o solvente tem uma influência marcante no comportamento eletroquímico observado durante a oxidação dos compostos estudados. O diferente caráter coordenante de cada solvente deve estar conduzindo à formação de espécies distintas nas soluções resultantes do processo de oxidação. Nestes complexos carbonilferro com ligantes nitrogenados, a dmf está atuando como ligante de característica mais doadora que a acetonitrila, estabilizando os centros metálicos em estado de oxidação mais elevado.

Considerando-se o consumo em torno de 3 F.mol^{-1} nas eletrólises dos compostos em dmf, bem como o voltamograma cíclico registrado após as mesmas, sugerimos que o processo de oxidação eletroquímica dos compostos $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{L}_2]$ nesse meio pode gerar algumas espécies diferentes em solução. O processo global de oxidação eletroquímica deve envolver a formação de alguns intermediários, e um dos produtos gerados em solução deve ser $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+}$ ou $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$, enquanto o restante da molécula forma espécies eletroquimicamente inativas. A natureza do ligante nitrogenado L contribui preponderantemente para a existência em solução de dmf das espécies oxidadas coordenadas a bipy e a phen.

Em presença de acetonitrila a oxidação deve ocorrer em menor extensão, formando em solução espécies que não foram identificadas, mas que não permitem que o metal atinja o estado de oxidação +3. Poder-se-ia propor a existência em solução da espécie $[\text{Fe}(\text{L})_3]^{2+}$.

CASAGRANDE JÚNIOR, O. de L., MAURO, A. E., MARTINS NOGUEIRA, V. Influence of the solvent and ligand in the electrochemical oxidation process of $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{L}_2]$ compounds (L=phen and bipy). *Ecl. Quím. (São Paulo)*, v.20, p.27-33, 1995.

■ **ABSTRACT:** The electrochemical behavior of $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{L}_2]$ compounds, with L=phen and bipy, was studied by cyclic voltammetry and controlled potential coulometry in acetonitrile and dimethylformamide as solvents. The cyclic voltammetry and coulometric results show the influence of the solvent and ligand in the electrochemical oxidation process of these compounds.

■ **KEYWORDS:** Ironcarbonyl; 1,10-phenanthroline; bipyridine; cyclic voltammetry.

Referências bibliográficas

- 1 ALPER, H., EDWARD, J. T. *Can. J. Chem.*, v.48, p.1543, 1970.
- 2 BAILEY, D. C., LANGER, S. H. *Chem. Rev.*, v.81, p.109, 1981.
- 3 BIRENCWAIG, F., SHAMAI, H., SHVO, Y. *Tetrahedron Lett.*, p.2947, 1979.
- 4 BRUMMER, S. B. *J. Chem. Phys.*, v.42, p.1636, 1965.
- 5 ELZINGA, J., HOGEVEEN, H. *J. Org. Chem.*, v.45, p.3957, 1980.
- 6 ————. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, p.705, 1977.
- 7 FRANCK-NEWMANN, M. *Pure & Applied Chem.*, v.55, p.1715, 1983.
- 8 SHVO, Y., HAZUM, E. *Abstr. 7th Int. Conf. Organomet. Chem.*, Venice, p.122, 1975.
- 9 NOGUEIRA, V. M., et al. *J. Electroanal. Chem.*, v.297, p.461, 1991.
- 10 ROCK, M. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1977.
- 11 CASAGRANDE JÚNIOR, O. de L., MAURO, A. E., JESUS FILHO, M. F. de. *Quím. Nova*, v.17, p.365, 1994.

Recebido em 21.12.1994.

Aceito em 30.3.1995.