

## Reatividade do $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ frente a compostos de Cu(I): Síntese de espécies binucleares heterometálicas contendo $\text{CS}_2$ em ponte entre Fe(0) e Cu(I).

T. K. Muraoka<sup>1,2</sup>, A. P. Duarte<sup>1</sup>, P. M. Takahashi<sup>1</sup>, V. M. Nogueira<sup>1</sup>, A. V. G. Netto<sup>1</sup>, A. E. Mauro<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Geral e Inorgânica – Instituto de Química – UNESP – CEP 14800-900 – Araraquara – SP – Brasil

<sup>2</sup>Centro Universitário de Araraquara – UNIARA – CEP 14802-320 – Araraquara – SP – Brasil

\*mauro@iq.unesp.br

**Resumo:** Este trabalho contempla a síntese e caracterização espectroscópica de dois compostos carbonílicos heterometálicos do tipo  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{m-CS}_2)(\text{PPh}_3)(\text{CuX})]$ , X = Cl,  $\text{ClO}_4$ . Os dados provenientes da espectroscopia no infravermelho e de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  foram conclusivos quanto à proposição da geometria octaédrica distorcida ao redor do átomo de ferro (0), como também sobre a natureza bimetálica de ambos compostos. Estes dados esclareceram o modo de coordenação dos grupos carbonilos, da trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ), bem como a disposição do ligante dissulfeto de carbono em ponte entre os átomos de Fe (0) e Cu (I).

*Palavras-Chave:* Carbonilos heterometálicos; ferro (0); cobre (I); dissulfeto de carbono.

### Introdução

As reações de moléculas triatômicas lineares como do dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , e dissulfeto de carbono,  $\text{CS}_2$ , com centros metálicos constituem atualmente alvos de várias pesquisas tanto em química com em ciência dos materiais.

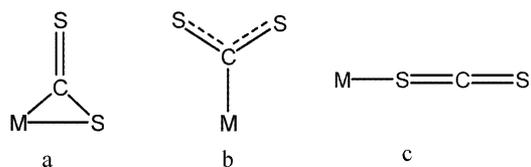
Apesar de suas similaridades estruturais, as moléculas de  $\text{CS}_2$  e  $\text{CO}_2$  apresentam comportamento reacional muito distinto frente a metais de transição. O  $\text{CS}_2$  é, em geral, muito reativo frente aos mesmos, formando compostos de coordenação com quase todos eles; além de mostrar uma variedade de reações de inserção e de desproporcionamento.

Um interesse adicional na química de coordenação do  $\text{CS}_2$  com complexos de metais de transição provem do fato que os mesmos podem ser empregados como modelos na investigação do processo de ativação e de fixação do  $\text{CO}_2$  [1-5].

A investigação de complexos contendo  $\text{CS}_2$  coordenado a metais foi iniciada em 1966 por Baird e Wilkinson, com a síntese do composto  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-CS}_2)]$  [6].

Os mesmos autores verificaram que os complexos de paládio, rádio e irídio, contendo trifenilfosfina [7], também reagem com  $\text{CS}_2$  originando compostos análogos ao de platina. Atualmente centenas de compostos estão descritos na literatura [8-9], sintetizados por diversos procedimentos. É importante ressaltar que todos apresentam um fato em comum: a ligação entre a molécula de  $\text{CS}_2$  e o átomo metálico preferencialmente se origina quando o composto de partida é formado por um centro nucleofílico, isto é, quando o complexo original apresenta o caráter de uma base de Lewis.

A molécula de  $\text{CS}_2$  pode se coordenar ao átomo metálico por três modos, mostrados na Figura 1.



**Figura 1.** Modos de coordenação do ligante  $\text{CS}_2$

Dos três modos de coordenação o mais comum é representado em **a**, no qual o CS<sub>2</sub> forma com o centro metálico um anel de três membros via ligação π C=S, bastante estável comparado aos outros dois. Relativamente poucos exemplos de complexos com CS<sub>2</sub> coordenado do modo ilustrado por **b** são relatados na literatura. Neste caso a ligação σ metal-enxofre é comumente representada por η<sup>1</sup>-CS<sub>2</sub> ou σ-CS<sub>2</sub> e sua presença é, em geral, proposta pela espectroscopia no infravermelho. O estiramento νCS ocorre próximo a 1500 cm<sup>-1</sup>, na mesma região do CS<sub>2</sub> no estado líquido, e aproximadamente 20 cm<sup>-1</sup> abaixo do valor na fase gasosa [10].

Vale destacar, também, a importância do CO<sub>2</sub> e CS<sub>2</sub> no cenário tecnológico. O CO<sub>2</sub> representa a maior e mais barata fonte de carbono na natureza e sua transformação em novos compostos orgânicos provavelmente envolverá a sua coordenação a metais de transição. Já o CS<sub>2</sub> constitui um excelente precursor de enxofre para fins de se obter filmes finos de materiais semi-condutores. Assim, considerando o nosso interesse nos carbonilmetais e compostos heteropolimetálicos, este trabalho trata da síntese e caracterização de compostos do tipo [Fe(CO)<sub>3</sub>(μ-CS<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)(CuX)], sendo X = Cl, ClO<sub>4</sub>, dando prosseguimento aos nossos trabalhos envolvendo carbonilmetais [11-13].

## Materiais e Métodos

As sínteses foram efetuadas sob atmosfera de N<sub>2</sub>, 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 CaCl<sub>2</sub> por 24h. Após este tratamento foi filtrado, destilado e armazenado em frasco escuro com fios de sódio [14].

### Síntese dos compostos

#### [Fe(CO)<sub>3</sub>(m-CS<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)(CuCl)] (1)

Em um frasco Schlenk, contendo 0,72g (1,0 mmol) de [Fe(CO)<sub>2</sub>(h<sup>2</sup>-CS<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] dissolvido

em 45 mL de diclorometano, foram adicionados sob agitação constante e fluxo de N<sub>2</sub>, 0,10g (1,0 mmol) de CuCl. A solução resultante foi mantida em refluxo sob atmosfera de N<sub>2</sub>, por 3h. A solução, inicialmente vermelha tornou-se gradativamente marrom, e o sólido marrom escuro obtido foi filtrado, lavado várias vezes com etanol, éter etílico anidro e finalmente seco sob vácuo por 1h. Obteve-se uma massa de 0,29g, com rendimento de 40%; o composto decompõe-se em 158°C; %C<sub>obt</sub> = 44,74, %C<sub>calc</sub> = 45,90; %H<sub>obt</sub> = 2,99, %H<sub>calc</sub> = 2,75; %Fe<sub>obt</sub> = 10,45, %Fe<sub>calc</sub> = 10,17, %Cu<sub>obt</sub> = 11,22, %Cu<sub>calc</sub> = 11,55.

#### [Fe(CO)<sub>3</sub>(μ-CS<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)(CuClO<sub>4</sub>)] (2)

Em um frasco Schlenk, contendo 0,72g (1,0 mmol) de [Fe(CO)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-CS<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] dissolvido em 45 mL de diclorometano, foram adicionados sob agitação constante e fluxo de N<sub>2</sub>, 0,33g (1,0 mmol) de [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub>. A solução resultante foi mantida em refluxo e sob atmosfera de N<sub>2</sub>, por 4h. Com o desenvolvimento da reação a solução, inicialmente vermelhada, tornou-se gradativamente marrom. Houve a formação de um sólido marrom escuro que foi filtrado, lavado várias vezes com etanol, éter etílico anidro e finalmente seco sob vácuo por 2h. Obteve-se uma massa de 0,32g, com rendimento de 40%; o composto decompõe-se em 208°C; %C<sub>obt</sub> = 40,75, %C<sub>calc</sub> = 41,13; %H<sub>obt</sub> = 2,33, %H<sub>calc</sub> = 2,46; %Fe<sub>obt</sub> = 9,36, %Fe<sub>calc</sub> = 9,11, %Cu<sub>obt</sub> = 10,33, %Cu<sub>calc</sub> = 10,36.

### Técnicas experimentais

Os teores de ferro e cobre foram determinados espectrofotometricamente mediante a técnica de absorção atômica em um Espectrofotômetro de Absorção Atômica da Intralab-Modelo AA-145.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados no Espectrofotômetro Nicolet - Modelo 730 FT-IR, na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 2 cm<sup>-1</sup>, utilizando a técnica de pastilha em CsI.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} foram registrados no Espectrofotômetro Bruker AC 200 a 81 MHz, utilizando-se como padrão externo o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%.

## Resultados e discussão

Em trabalhos envolvendo a interação do  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{h}^2\text{-CS}_2)(\text{L})_2]$   $\{\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}_2, \text{P}(\text{CH}_3)_3$  e  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}$  com  $[\text{Mn}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{THF})]$  ou  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  [15-17], constatou-se que o enxofre não coordenado do grupo  $\text{CS}_2$  apresenta a capacidade de deslocar moléculas de CO ou THF, originando complexos binucleares, com  $\text{CS}_2$  em ponte entre dois átomos metálicos. Essa reatividade é atribuída essencialmente ao caráter nucleofílico do átomo de enxofre não coordenado.

Considerando este aspecto, realizou-se a reação do  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{h}^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$  com  $\text{CuCl}$  e  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$  objetivando a síntese de complexos heteronucleares contendo ferro e cobre. Isolaram-se das reações compostos marrons para os quais os resultados analíticos indicaram a formação de espécies heterobimetálicas de fórmula  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{m-CS}_2)(\text{PPh}_3)(\text{CuX})]$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$  (**1**) e  $\text{ClO}_4$  (**2**).

O espectro no infravermelho do composto resultante da interação entre  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{h}^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$  com  $\text{CuCl}$  apresenta três bandas na região de estiramento  $\nu\text{CO}$ , em 2028(s), 2009(s) e 1953(s-m)  $\text{cm}^{-1}$ . Observa-se, com relação ao composto de partida, um aumento no número de bandas de  $\nu\text{CO}$  e deslocamentos para a frequências maiores, sinalizando uma alteração significativa ao redor do átomo de ferro, descartando, assim, a possibilidade da espécie obtida ser um bimetálico análogo aos do tipo  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{L})_2(\text{m-CS}_2)\text{ML}_n]$   $\{\text{ML}_n = [\text{Mn}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2], [\text{Mn}(\text{CO})_5]\}$ , citados anteriormente, para os quais o número de estiramento  $\nu\text{CO}$  não se altera. Houve, concomitantemente, um deslocamento nos valores das frequências do estiramento  $\nu\text{CS}$ , como se nota na Tabela 1:

O deslocamento constatado das bandas de estiramento  $\nu\text{CO}$  no espectro do  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{m-CS}_2)(\text{PPh}_3)(\text{CuCl})]$ , para frequência maiores (Tabela 2), comparativamente ao  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{h}^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ , indica uma diminuição da densidade eletrônica sobre o átomo de ferro e sua possível migração para o cobre via ponte de  $\text{CS}_2$ . A frequência de estiramento  $\nu\text{CS}$  em 1154  $\text{cm}^{-1}$  mostra-se também deslocada em função da coordenação do  $\text{CS}_2$  ao cobre.

O espectro no infravermelho do composto resultante da reação entre  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{h}^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$  com  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ , apresenta também três bandas na região do estiramento  $\nu\text{CO}$  (Tabela 2). Nota-se a ausência de bandas na região de 2300-2200  $\text{cm}^{-1}$ , o que permite concluir que as moléculas de acetonitrila ligadas ao complexo precursor de cobre foram deslocadas de sua esfera de coordenação. O aparecimento de bandas em 1142 e 1027  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento assimétrico  $\nu\text{Cl-O}$ , de outra em 906  $\text{cm}^{-1}$  típica de estiramento simétrico  $\nu\text{Cl-O}$ , bem como a presença de bandas em 630-618  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas à deformação angular  $\text{dO-Cl-O}$  [18], subsidiam fortemente a presença do grupo perclorato coordenado de modo bidentado ao cobre.

O deslocamento constatado das bandas de estiramento  $\nu\text{CO}$  no espectro do  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{m-CS}_2)(\text{PPh}_3)(\text{CuCl})]$ , para frequência maiores (Tabela 2), comparativamente ao  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{h}^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ , indica uma diminuição da densidade eletrônica sobre o átomo de ferro e sua possível migração para o cobre via ponte de  $\text{CS}_2$ . A frequência de estiramento  $\nu\text{CS}$  em 1154  $\text{cm}^{-1}$  mostra-se também deslocada em função da coordenação do  $\text{CS}_2$  ao cobre.

**Tabela 1:** Frequência de estiramento  $\nu\text{CO}$  e  $\nu\text{CS}$  para alguns carbonilmetálicos.

	$[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{L})_2]$		$[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{L})_2(\mu\text{-CS}_2)\text{ML}_n]$	
	$\nu\text{CO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu\text{CS}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu\text{CO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu\text{CS}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	2020	1157	* 2019; 1951	* 1162
	1950		* 1910; 1860	
$\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2$	1978	1137	* 1984; 1932	* 1159
	1928		* 1914; 1852	
$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	1985	1128	* 1996; 1918	* 1143
	1924		* 1903; 1850	
			** 2082; 2023	** 1132
			** 1987; 1954	** 1118
			** 1928; 1908	
		** 1887		

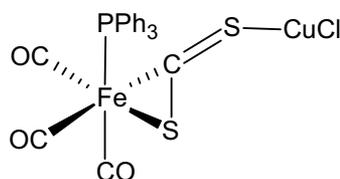
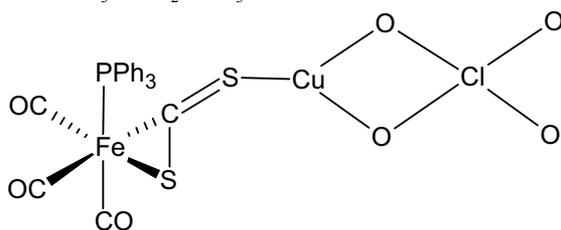
\*  $\text{ML}_n = [\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ ; \*\*  $\text{ML}_n = [\text{Mo}(\text{CO})_5]$

**Tabela 2:** Frequência de estiramento  $\nu_{\text{CO}}$  e  $\nu_{\text{CS}}$  para os compostos obtidos e de partida.

Composto	$\nu_{\text{CO}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{CS}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$[\text{Fe}(\text{CO})_3(\mu\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)(\text{CuCl})]$	2028, 2009, 1953	1154
$[\text{Fe}(\text{CO})_3(\mu\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)(\text{CuClO}_4)]$	2038, 2000, 1956	1157
$[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$	1989, 1923	1144

Outras informações relevantes provem do espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dos compostos, medidos em solução de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , utilizando como padrão interno o  $\text{P}(\text{OPh})_3$ . Neles são vistos singletos em -141,17 ppm, para o composto  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\mu\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)(\text{CuCl})]$  e em -87,00 ppm, para o composto  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\mu\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)(\text{CuClO}_4)]$ , fato comprobatório da coordenação da  $\text{PPh}_3$  e da ausência de isômeros em solução.

O conjunto dos dados espectroscópicos sugere a formação de complexos bimetalicos, com uma molécula de  $\text{CS}_2$  em ponte entre os átomos de ferro e cobre, conforme mostram as Figuras 2 e 3.

**Figura 2.** Representação estrutural do composto  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\mu\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)(\text{CuCl})]$  (1)**Figura 3.** Representação estrutural do composto  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\mu\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)(\text{CuClO}_4)]$  (2)

T. K. Muraoka, A. P. Duarte, P. M. Takahashi, V. M. Nogueira, A. V. G. Netto, A. E. Mauro- Reactivity of towards copper (I) compounds: Synthesis of binuclear heterometallic species having  $\text{CS}_2$  bridging  $\text{Fe}(\text{O})$  and  $\text{Cu}(\text{I})$ .

**Abstract:** This work describes the one pot syntheses and characterization of two new heterometallic carbonyl compounds of the type  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\mu\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)(\text{CuX})]$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{ClO}_4$ . Both compounds were investigated by infrared and  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectroscopies in order to clarify the coordination mode of the carbonyl groups, as well the bridging disposition of the carbon disulfide between iron (0) and copper (I) atoms.

**Keywords:** Heterometallic carbonyl complexes; iron (0); copper (I); carbon disulfide.

Nas reações realizadas entre  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$  e  $\text{CuCl}$  ou  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$  ocorreu também a substituição de uma molécula de  $\text{PPh}_3$  coordenada ao ferro por  $\text{CO}$ , o que justifica os baixos rendimentos obtidos nas sínteses dos compostos 1 e 2.

### Conclusão

Reações entre  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$  e compostos de cobre (I),  $\text{CuCl}$  e  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ , propiciaram a obtenção de espécies heterobimetalicas do tipo  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\mu\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)(\text{CuX})]$ , sendo  $\text{X} = \text{Cl}$  (1),  $\text{ClO}_4$  (2). Os dados oriundos da espectroscopia vibracional na região do IV e de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , confirmaram a coordenação em ponte do  $\text{CS}_2$  entre os centros metálicos, bem como sugerem a presença de  $\text{Fe}(\text{O})$  hexacoordenado em ambos compostos.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e Fapesp pelo apoio financeiro.

Recebido em: 15/03/2007

Aceito em: 04/05/2007

## Referências

- [1] I. Papai, Y. Hannachi, S. Gwizdala, J. Mascetti, J. Phys. Chem. A. 106 (2002) 4181.
- [2] M. Arroyo, S. Bernes, J. Ceron, J. Rius, H. Torrens, Inorg. Chem. 43 (2004) 986.
- [3] R. Eisenberg, D. E. Hendriksen, *Advances in Catalysis*, Academic Press, New York, 1979.
- [4] J. A. Ibers, Chem. Soc. Rev. 11 (1982) 57.
- [5] C. Mealli, R. Hoffmann, A. Stockis, Inorg. Chem. 23 (1984) 56.
- [6] M. C. Baird, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1966) 514.
- [7] M. C. Baird, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A. 6 (1967) 865.
- [8] K. H. Yih, G. H. Lee, Y. Wang, Inorg. Chem. 39 (2000) 2445.
- [9] D. S. A. George, R. W. Hilts, R. McDonald, M. Cowie, Inorg. Chim. Acta. 300 (2000) 353.
- [10] G. Blyholder, A. Ketta, J. Phys. Chem. 67 (1963) 2147.
- [11] T. K. Muraoka, K. Zutin, S. R. Ananias, A. E. Mauro, V. M. Nogueira, H. R. Rechenberg, Eclét. Quím. 29 (2004) 27.
- [12] P. S. Haddad, A. E. Mauro, V. M. Nogueira, S. I. Klein, Transition Met. Chem. 28 (2003) 899.
- [13] K. Zutin, V. M. Nogueira, A. E. Mauro, G. R. Souza, S. I. Klein, J. Therm. Anal. Calorim. 87 (2007) 449.
- [14] R. M. V. Assumpção, T. Morita, *Manual de soluções, reagentes e solventes*, Edgard Blucher, São Paulo, 1968.
- [15] A. J. Carty, P. H. Dixneuf, A. Gorgue, F. Hartstock, H. Le Bozec, N. J. Taylor, Inorg. Chem. 20 (1981) 3929.
- [16] U. Oehmichen, T. G. Southern, H. Le Bozec, P. H. Dixneuf, J. Organomet. Chem. 156 (1978) C-29.
- [17] T. G. Souther, U. Oehmichen, J. Y. Lemarouille, H. Le Bozec, D. Grandjean, P. H. Dixneuf, Inorg. Chem. 9 (1980) 2976.
- [18] P. F. Barron, J. C. Dyason, L. M. Engelhardt, P. C. Healy, A. H. White, Aust. J. Chem. 38 (1985) 261.