

ESPECTROS RAMAN E INFRAVERMELHO DE enCdFe(CO)_4

*A. E. Mauro e O. Sala**

*Instituto de Química de Araraquara,

UNESP

**Instituto de Química da USP

SUMÁRIO

O composto enCdFe(CO)_4 (en= etilenodiamina) foi investigado fazendo-se uso de espectroscopia Raman e no infravermelho. Os dados espectroscópicos sugerem que a coordenação ao redor do ferro é octaédrica e que uma estrutura centrosimétrica é possível para o complexo.

ABSTRACT

The compound enCdFe(CO)_4 was investigated by Raman and infrared spectroscopy. The spectroscopic data suggest an octahedral coordination around the iron and a centrosymmetrical structure for the complex.

Introdução

Na reação de pentacarbonilferro com bases nitrogenadas originam-se íons carbonilferratos (1) e em meio amoniacal o carbonilmetal desproporciona-se formando a espécie $\text{HFe}(\text{CO})_4^{-(2)}$. A presença de íons Zn^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} nestas soluções fornece os derivados de tetracarbonilferro desses elementos (2,3,4). Assim, Krumholz (3) obteve o complexo $(\text{NH}_3)_2\text{CdFe}(\text{CO})_4$ pela reação de pentacarbonilferro com um sal de cádmio em solução amoniacal. O composto $\text{enCdFe}(\text{CO})_4$ é obtido quando se introduz etilenediamina no meio de reação.

Parte Experimental

a) Preparação do complexo $\text{enCdFe}(\text{CO})_4$

A preparação foi efetuada sob a atmosfera inerte, segundo técnica já descrita previamente (5); deixa-se em agitação por 5 horas uma mistura de 7,45 mmoles de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (1,0 ml), 7,45 mmoles de $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 44,7 mmoles de amina em 40 ml de água. O produto resultante foi filtrado, lavado com água e éter e seco sob vácuo.

Análises:	calculado			obtido		
	C	H	N	C	H	N
	21,2	2,4	8,2	16,4	21,0	2,6
				8,1	16,8	

b) Obtenção dos espectros vibracionais

O espectro de absorção no infravermelho foi obtido em um espectrofotometro Perkin-Elmer modelo IR-180, usando a técnica de pasta em nujol entre placas de iodeto de cério.

O espectro Ramana amostra sólida foi obtido em

um espectrometro Raman Laser Jarrel-Ash modelo 25-300, empregando como radiação excitante a linha em 514,5 nm de um laser de íon de argônio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O complexo $\text{enCdFe}(\text{CO})_4$ apresenta-se na forma de pó branco microcristalino, instável ao ar e insolúvel nos solventes orgânicos mais comuns. Como a estrutura do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ está conclusivamente definida em termos de uma bipirâmide trigonal (6), se o composto $\text{enCdFe}(\text{CO})_4$ for monômero, duas estruturas são possíveis, correspondendo à substituição de um grupo CO na posição axial ou na equatorial (figura 1). Entretanto, é comum na química de carbonilos a ocorrência de ligação metal-metal intermolecular, o que conduz geralmente à formação de espécies poliméricas cíclicas (figura 1).

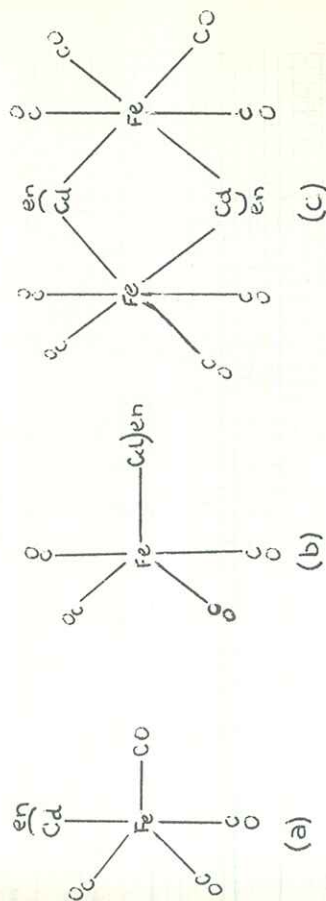


Figura 1 - Estruturas possíveis para $\text{enCdFe}(\text{CO})_4$

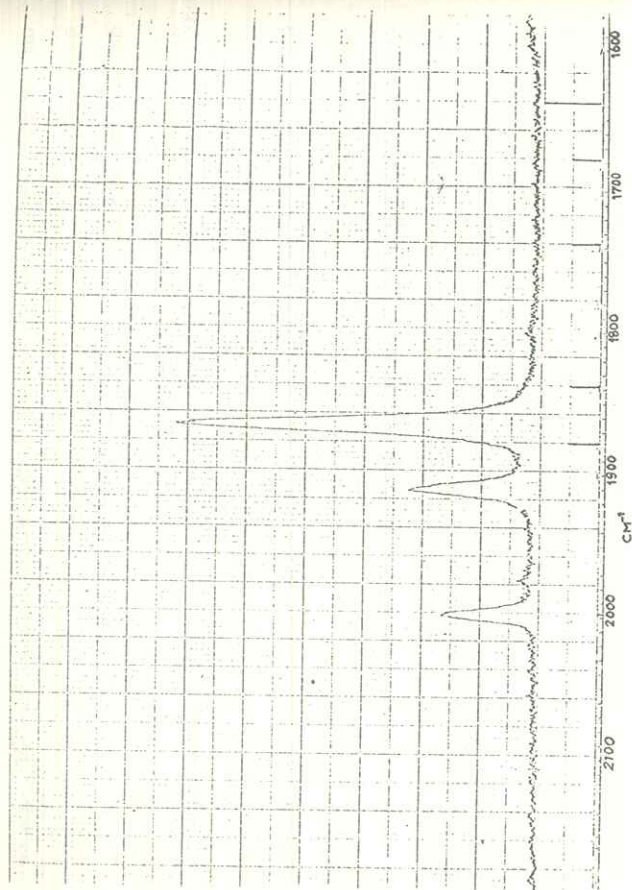


Fig. 1 Espectro Raman do composto $\text{enCdFe}(\text{CO})_4$ na região de estiramento C-O

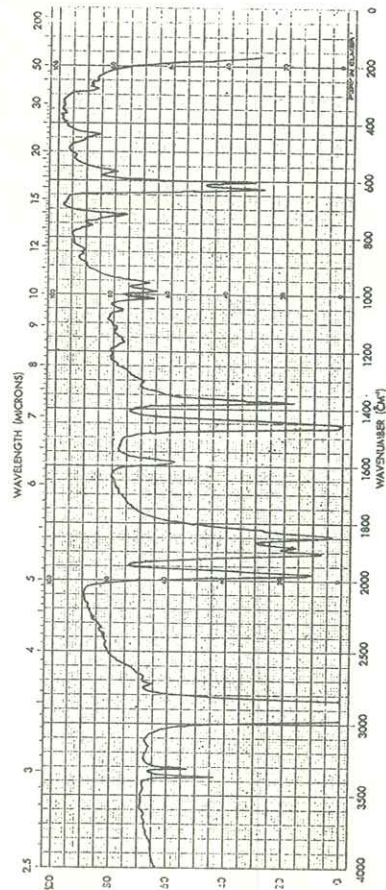


Fig. 2 Espectro de absorção no infravermelho do composto $\text{enCdFe}(\text{CO})_4$

Tabela 1 Frequências vibracionais (cm^{-1}) e atribuição tentativa para $\text{enCdFe}(\text{CO})_4$

INFRAVERMELHO		RAMAN		ATRIBUIÇÃO	
3370 (m)	(w)	3368 (w)	(w)	ν (NH_2)	
3311 (m)	(w)	3310 (w)	(w)	ν (CH_2)	
1980 (vs)	(vs)	2987 (vww), 2938 (vw)	(vww)		
1906 (vs)	(vs)	2899 (vww)	(vww)		
1884 (m)	(921+964)	1998 (wm)	(wm)		
	(420+1463)	1911 (m)	(m)		
1846 (vs)	(vs)	1878 (sh), 1865 (vs)	(sh), (vs)		
1825 (sh)	(sh)			δ (NH_2)	
1588 (m)	(m)			δ (CH_2)	
1400 (vww)	(vww)	1465 (vw)	(vw)		
		1402 (vw)	(vw)		
1367 (sh)	(sh)	1280 (vw)	(vw)		ν (CN)
1307 (vww)	(vww)				
1273 (vww)	(vww)				
1243 (vww)	(vww)				
1227 (vww)	(vww)				
1206 (vww)	(vww)				
1167 (vw)	(vw)				
1155 (vww)	(vww)				
1121 (vww)	(vww)				
1057 (w)	(w)	1099 (w)	(w)		ρ_{I} (CH_2), ρ_{I} (NH_2)
1014 (m)	(m)	1000 (w)	(w)		
989 (m)	(m)	961 (vww)	(vww)		ρ_{W} (CH_2), ρ_{W} (NH_2)
959 (wm)	(wm)				
921 (vww)	(vww)				
891 (vw)	(vw)				
858 (vw)	(vw)	860 (w)	(w)		ρ_{t} (CH_2), ρ_{t} (NH_2)
848 (vw)	(vw)	847 (w)	(w)		
		832 (w)	(w)		
666 (vww)	(vww)				
639 (sh)	(sh)	632 (m)	(m)		δ (FeCO)
629 (s)	(s)	618 (wm)	(wm)		
604 (s)	(s)	552 (wm)	(wm)		ν (FeC)
569 (wm)	(wm)				
539 (sh)	(sh)	512 (w)	(w)		ν (CdN)
511 (vw)	(vw)	463 (vvs)	(vvs)		δ (CNC)
462 (sh)	(sh)				
449 (sh)	(sh)				
439 (m)	(m)				
420 (sh)	(sh)	415 (vw)	(vw)		
407 (vww)	(vww)				
394 (vww)	(vww)	376 (wm)	(wm)		
302 (vww)	(vww)				

INFRAVERMELHO

265 (vvw)
253 (vvw)
235 (sh)
186 (sh)
183 (sh)

RAMAN

173 (vs)
156 (vs)
125 (vs)
114 (vs)
72 (s)

v = muito; w = fraca; s = forte; sh = ombro; m = média;

v = estiramento; δ = deformação; ρ_r = rock; ρ_w = wag; ρ_t = twist

O número de vibrações de estiramento CO e suas atividades no Raman (R) e infravermelho (iv) para cada uma dessas estruturas, calculado através da teoria de grupo (7), é dado a seguir:

- | <u>Estrutura</u> | <u>Grupo de ponto</u> | <u>Número e atividade de das v (CO)</u> |
|--------------------------------------|-----------------------|---|
| a) monômero (substituído axial) | C _{3v} | 2A ₁ (R,iv), E(R,iv) |
| b) monômero (substituído equatorial) | C _{2v} | 2A ₁ (R,iv), B ₁ (R,iv), B ₂ (R,iv) |
| c) dímero cíclico | D _{2h} | 2Ag(R), B _{1g} (R), B _{2g} (R), 2B _{3u} (iv), B _{1u} (iv), B _{2u} (iv) |

Nas estruturas monoméricas deve haver portanto coincidência dos espectros Raman e iv na região de estiramento CO, o que não acontece no caso da dimérica. Como se observa nos espectros Raman e iv (figura 2 e 3) e na tabela 1 onde estão inseridos os valores de frequências, intensidades relativas e atribuição tentativa das bandas, não há coincidência na região de estiramento CO. Isto leva-nos a admitir que a estrutura centrosimétrica seja a mais provável para o composto em estudo.

Considerando apenas a simetria localizada C_{2v} ao redor do átomo de ferro é feita uma atribuição tentativa para as frequências de estiramento CO (tabela 2) e utilizando os dados de iv são calculadas as constantes de força de estiramento dos grupos CO, consoante o modelo de Cotton (8) (tabela 2).

	<u>Raman</u>	<u>iv</u>	<u>constante de força</u>
A ₁ ^{ax}	1998wm	1980vs	K ₁ = 15,20
B ₁	1911 m	1906vs	
A ₁ ^{eq}	1878sh	1846vs	K ₂ = 13,72
B ₂	1865vs	1825sh	K _C = 0,26

Tabela 2 - Atribuição das frequências (cm⁻¹) de estiramento CO e constantes de força (mdina/Å) dos grupos CO.

onde: K₁ = constante de força de interação dos grupos CO axiais.

K₂ = constante de força de interação dos grupos CO equatoriais.

K_C = constante de força de interação

No cálculo das constantes de força empregou-se as frequências das espécies A₁^{ax}, B₁ e B₂. As constantes assim obtidas foram reintroduzidas na equação secular para calcular o valor da frequência da espécie A₁^{eq}. A concordância, entre o valor experimental, 1846 cm⁻¹, e o calculado, 1850 cm⁻¹, é muito boa o que suporta a atribuição proposta.

BIBLIOGRAFIA

01. M.C. Baird, Progress in Inorganic Chemistry, 9, 1 (1968).
02. W. Hieber e E. Fack, Zeit. Anorg. Allgem. Chem., 236, 83 (1938).
03. F. Feigl e P. Krumholz, Zeit. Anorg. Allgem. Chem., 215, 242 (1938).
04. H. Stuhlman e H. Hock, Ber., 62, 431 (1929).
05. A. E. Mauro, Tese de Doutorado, USP (1976)
06. L.H. Jones, R.S. McDowell, M. Goldblatt e B.I. Swanson, J. Chem. Phys., 57, 2050 (1972).
07. N.B. Colthup, L.H. Daly e S.E. Wiberley, Introduction to Raman and Infrared Spectroscopy, Academic Press, N. York (1964).
08. F.A. Cotton e C. S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc., 84, 4432 (1962).