

PREPARAÇÃO E ESPECTROS INFRAVERMELHO DE DERIVADOS BIMETÁLICOS DO TIPO $L_2CdFe(CO)_4$ ($L_2 = N,N'$ -diMeen e tn)

A. E. MAURO *
E. G. ROVERI **

E:Q/40

MAURO, A. E.; ROVERI, E. G. Preparação e espectros infravermelho de derivados bimetalicos do tipo $L_2CdFe(CO)_4$ ($L_2 = N,N'$ -diMeen e tn). *Ecl. Quím.*, São Paulo, 4: 61-4, 1979.

RESUMO: Os compostos N,N' -diMeen $CdFe(CO)_4$, (N,N' -diMeen = N,N' -dimetiletilenodiamina) e $tnCdFe(CO)_4$ (tn = 1,3-propanodiamina) foram preparados. Os espectros i v foram medidos e uma atribuição tentativa para os modos vibracionais dos grupos CO é feita admitindo uma simetria local C_{2v} ao redor do átomo de ferro.

UNITERMOS: infravermelho, simetria, frequência, bimetalicos carbonilmetais.

INTRODUÇÃO

Alguns carbonilmetais com ligação Cd-Fe são conhecidos e entre outros podem ser citados: $CdFe(CO)_4^{(1)}$, $(NH_3)_2CdFe(CO)_4^{(1)}$, $bipyCdFe(CO)_4^{(2)}$, $phenCdFe(CO)_4^{(2)}$, $enCdFe(CO)_4^{(3)}$. Esses compostos podem ser obtidos por diferentes procedimentos e além da síntese em si há interesse em se obter dados a respeito da reatividade e estrutura dos mesmos. Com esse objetivo foram preparados os derivados N,N' -diMeen $CdFe(CO)_4$ e $tnCdFe(CO)_4$, ainda não reportados, e através dos espectros i v é discutida a simetria molecular.

Análises:

	calculado %			obtido %		
	C	H	N	C	H	N
N,N' -diMeen $CdFe(CO)_4$	26,10	3,30	7,60	26,25	3,29	7,93
$tnCdFe(CO)_4$	23,70	2,80	7,90	23,39	2,90	8,11

* Professor Assistente Doutor junto ao Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UNESP.

** Aluno de Iniciação Científica do Instituto de Química da UNESP.

TABELA I — Freqüências observadas (cm^{-1}) e tentativa de atribuição para os compostos $L_2CdFe(CO)_4$

N,N' -diMeenCdFe(CO) ₄	$tnCdFe(CO)_4$	Atribuição
3329 (w)	3390 (vw)	γ(NH ₂)
3300 (w)	3335 (w-vw)	
	3240 (vw)	
1989 (w) — (1148 + 840)	1984 (vw)	γ(CO)
1956 (s)	1957 (s-m)	
1917 (m)	1887 (s-m)	
1890 (vs)	1858 (s)	
1877 (vs)	1836 (s-m)	δ(NH ₂)
	1585 (m-w)	
1290 (vvw)	1305 (vw)	γ(CN) γ(CC) ρ _r (CH ₂) ρ _w (CH ₂) ρ _t (CH ₂) ρ _r (NH ₂) ρ _w (NH ₂) ρ _t (NH ₂)
1280 (vvw)	1279 (w-vw)	
1170 (vvw)	1245 (vw)	
1148 (w)	1175 (sh)	
1119 (vvw)	1170 (m)	
1105 (w)	1125 (vw)	
1090 (w)	1065 (m)	
1074 (w)	1041 (m)	
1066 (sh)	978 (vw)	
1030 (w)	951 (m)	
1006 (w)	896 (sh)	
990 (w)	745 (vw)	
978 (w)		δ(FeCO) γ(FeC) γ(CdN) δ(CNC)
970 (w)		
925 (m)	622 (s)	
909 (m)	563 (w)	
840 (m-s)	505 (w-m)	
823 (w)	456 (vw)	δ(NCdN)
810 (w)		
	232 (sh)	

Abreviações: v, muito; w, fraca; s, forte; sh, ombro; m, média; γ, estiramento; δ, deformação; ρ_r, rock; ρ_w, wag; ρ_t, twist.

As análises foram realizadas no laboratório de micro-análise do Instituto de Química da USP.

b) Espectro Vibracional

Os espectros de absorção no iv foram medidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo IR-425, usando a técnica de pasta em nujol entre placas de iodeto de césio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em trabalho anterior⁽³⁾ o derivado $enCdFe(CO)_4$ (en=etilendiamina) foi investigado e os dados dos espectros Raman e iv: o número e a não coincidência das vibrações de estiramento CO, sugeriram para o mesmo uma estrutura centro-simétrica com uma simetria local C_{2v} ao redor do átomo de ferro. É de se esperar pela semelhança entre as aminas que a substituição de en por N,N' -diMeen ou tn não altere a simetria do composto. Logo, admitindo a simetria local C_{2v} ao redor do átomo de ferro, são previstas pela teoria dos grupos⁽⁵⁾ 4 freqüências de estiramento CO nos espectros iv dos complexos $L_2CdFe(CO)_4$ ($L_2 = N,N'$ -diMeen e tn). Como mostra a tabela I, onde estão inseridos os valores de freqüências, intensidades relativas e atribuição tentativa das bandas, experimentalmente são observadas 5 bandas na região de estiramento CO sendo uma delas atribuída como banda de combinação.

TABELA II — Atribuição das freqüências (cm^{-1}) de estiramento CO e constantes de força (mdina/Å) para $L_2CdFe(CO)_4$.

COMPOSTO	A_1^{ax}	A_1^{eq}	B_1	B_2	K_1	K_2	K_c
N,N' -diMeenCdFe(CO) ₄	1956	1917	1890	1877	15,03	14,53	0,30
$tnCdFe(CO)_4$	1957	1887	1858	1836	14,68	13,98	0,36

onde:

K_1 = constante de força de estiramento dos grupos CO axiais;

K_2 = constante de força de estiramento dos grupos CO equatoriais;

K_c = constante de força de interação entre grupos CO axial e equatorial.

Na tabela II estão incluídas tanto a atribuição proposta para as freqüências de estiramento CO como as constantes de força dos grupos CO calculadas seguindo o modelo de COTTON⁽⁶⁾.

Comparando-se as freqüências de estiramento CO do $CdFe(CO)_4$:2032, 1963, 1918 e 1868 cm^{-1} (7) com as dos compostos sintetizados neste trabalho, verificou-se que elas são maiores no primeiro derivado. Isto mostra que há uma maior transferência de densidade eletrônica do ferro para os grupos CO nos complexos onde há aminas coordenadas ao cádmio, pois estas devem doar uma certa densidade eletrônica para este metal ocasionando uma menor interação $Fe \rightarrow Cd$ e uma maior retroação $Fe \rightarrow CO$. Considerando-se também ser tn mais básica que N,N' -diMeen é de se esperar uma maior retroação $Fe \rightarrow CO$ no composto $tnCdFe(CO)_4$; as ligações CO neste complexo devem ser mais fracas o que claramente é evidenciado pelos valores numéricos das constantes de força.

MAURO, A. E.; ROVERI, E. G. Synthesis and infrared spectra of bimetallic derivatives of the type $L_2CdFe(CO)_4$ ($L_2 = N,N'$ -diMeen and tn). *Ecl. Quim.*, São Paulo, 4: 61-4, 1979.

SUMMARY: The compounds N,N' -diMeenCdFe(CO)₄ (N,N' -diMeen = N,N' -dimethylethylenediamine) and $tnCdFe(CO)_4$ ($tn = 1,3$ -propanediamine) were synthesised. The i.r spectra were recorded and a tentative assignment for the CO vibrational modes is carried out supposing a local C_{2v} symmetry around the iron atom.

UNITERMS: Infrared, Symmetry, frequency, bimetallic carbonylmetal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. F., FEIGL e P., KRUMHOLZ. *Zeit. Anorg. Allgem. Chem.*, 215, 242 (1938).
2. G. H. M., DIAS. Tese de Doutorado — USP (1975).
3. A. E., MAURO e O., SALA. *Eclét. Química*, 2: 33 (1977).
4. A. E., MAURO. Tese de Doutorado — USP (1976).
5. N. B., COLTHUP; L. H., DALY e S. E., WIBERLEY. Introduction to Raman and Infrared Spectroscopy, Academic Press, N. York, 1964.
6. F. A., COTTON e C. S., KRAIHAENZEL. *J. Amer. Chem. Soc.*, 84: 4432 (1962).
7. A. E., MAURO; O., SALA e Y., HASE. *J. Mol. Struct.*, 48: 199 (1978).

Recebido para publicação em 4-02-1979.