

## SÍNTESE DE COMPLEXO FERRO(II)-NITROGÊNIO: ABORDAGEM DOS CONCEITOS DE REATIVIDADE E RETRO-DOAÇÃO PARA ALUNOS DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Fábio L. Pissetti, Rogério S. Nonô, Yoshitaka Gushikem e Gilson H. M. Dias\*

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas – SP, Brasil

Recebido em 7/12/05; aceito em 28/7/06; publicado na web em 26/3/07

SYNTHESIS OF THE IRON(II)-NITROGEN COMPLEX : CONCEPTS OF REACTIVITY AND BACK-BONDING FOR UNDERGRADUATE CHEMISTRY STUDENTS. There has been a considerable interest in coordination complexes of molecular nitrogen ( $N_2$ ), partly due to a possible relationship between such complexes and the nitrogen activation process in nature. The present paper describes the synthesis and infrared spectroscopic characterization of an iron-nitrogen derivative with ethylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetate (edta) as an experiment for an undergraduate course. The topics covered here include synthesis, reactivity and spectroscopy.

Keywords: iron; edta; dinitrogen.

## INTRODUÇÃO

O dinitrogênio é a molécula mais abundante na atmosfera terrestre e apesar disso não é aproveitada no metabolismo do nosso organismo. Contudo, a ativação do dinitrogênio atmosférico por sistemas biológicos é uma etapa fundamental no processo nutricional de muitos seres vivos e do nosso ecossistema. Enzimas em organismos vivos, como as da família da nitrogenase<sup>1</sup> e complexos de alguns metais de transição<sup>2</sup>, apresentam as condições necessárias para ativar o dinitrogênio a temperatura e pressão amenas.

Tendo em vista o interesse por este fenômeno natural desde a caracterização do primeiro complexo com  $N_2$ , pentamina (dinitrogênio)rutênio(II)  $[(NH_3)_5Ru(N_2)]^{2+}$  em 1965<sup>3,4</sup>, vários outros complexos contendo o nitrogênio molecular têm sido sintetizados e estudados devido, principalmente, à possibilidade de um melhor entendimento do mecanismo de fixação do dinitrogênio atmosférico realizado pela natureza. Este mecanismo é complexo e não completamente estabelecido, mas pode ser descrito de forma simplificada. Inicialmente ocorre a ligação do dinitrogênio ao metal no complexo/enzima com a consequente diminuição da força da ligação tripla entre os átomos de nitrogênio; usualmente, este processo é denominado de ativação do dinitrogênio. Em seguida procedem-se simultaneamente a redução e protonação do nitrogênio, fornecendo amônia em temperatura e pressão baixas<sup>5</sup>. Atualmente, têm-se estudado o mecanismo da ativação do dinitrogênio em complexos<sup>6,7</sup>, tendo como objetivo desenvolver um catalisador mais efetivo com metais de transição, que promova a ruptura das ligações  $N \equiv N$  em condições mais favoráveis, possibilitando um processo catalítico mais eficiente que o oneroso processo Haber-Bosch, usado ainda hoje na produção industrial da amônia e que utiliza pressão e temperatura altas<sup>8</sup>.

O dinitrogênio é relativamente inerte devido à sua ordem de ligação alta, à não polaridade da molécula e a uma alta energia de ionização. Além disso, apresenta também uma labilidade alta quando coordenado ao centro metálico, por causa do seu baixo caráter doador de densidade eletrônica pela ligação  $\sigma$  e receptor de densidade eletrônica pela ligação  $\pi$ . Sabe-se que o grau de interação do nitrogênio na formação da ligação química é altamente dependente do centro metálico, do modo de ligação, assim como do ambiente reacional<sup>5,9</sup>.

A ativação da ligação tripla do dinitrogênio coordenado pelo modo terminal em complexo mononuclear acontece de duas formas diferentes, como mostrado na Figura 1. Quando a interação é fraca (estrutura A) somente se observa uma pequena retro-doação do metal para o  $N_2$ , predominando o deslocamento da densidade eletrônica da ligação  $\sigma$ , enquanto que em uma interação forte (estrutura B) a retro-doação do metal para o  $N_2$  é dominante, então o deslocamento de densidade eletrônica para o orbital  $\pi^*$  do dinitrogênio tem uma contribuição maior na coordenação do ligante<sup>5</sup>.

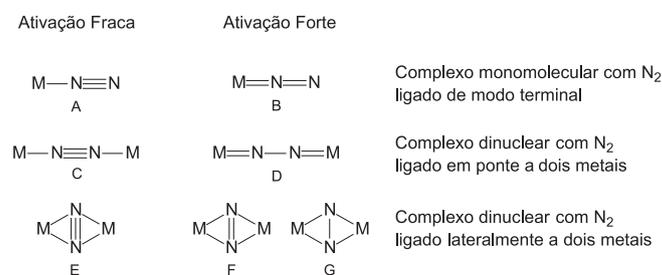


Figura 1. Representação de alguns dos diferentes modos de coordenação do nitrogênio com metais em complexos. Reproduzido da ref. 5 com permissão da Elsevier

Uma ativação fraca praticamente não provoca mudança na ordem de ligação do  $N_2$ , enquanto na ativação forte há uma diminuição da força de ligação, que passa a apresentar uma ordem de ligação menor que 3 (ligação tripla). Quando a molécula de nitrogênio passa a ter característica de ligação dupla (ordem 2) entre os átomos de nitrogênio, tanto a redução quanto a protonação são facilitadas, podendo assim promover a formação posterior de amônia em condições amenas<sup>5</sup>.

Além disso, a literatura descreve outros compostos mais complexos em que o dinitrogênio está coordenado ao metal. Por ex., as estruturas C e D na Figura 1 ilustram a ligação do dinitrogênio a dois metais, formando uma "ponte" entre os centros metálicos. Uma outra maneira de ligação do dinitrogênio descrita é a ligação lateral com o metal pela formação de duas ligações, como nas estruturas E, F e G. Em todos os casos, a ativação do nitrogênio depende das propriedades dos metais no complexo<sup>5</sup>.

Por essas razões, a preparação de um complexo ferro-nitrogênio é um experimento de ensino para alunos de graduação com um

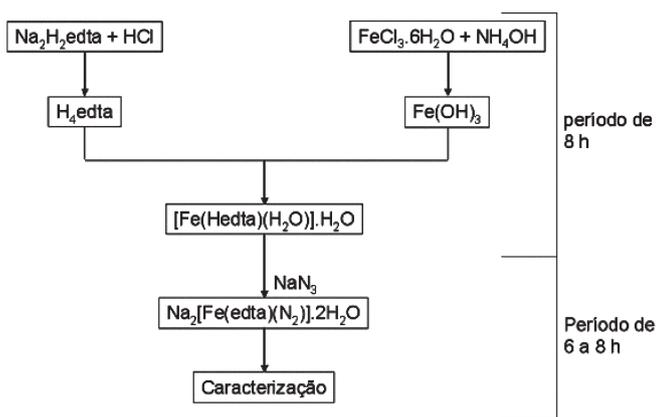
\*e-mail: dias@iqm.unicamp.br

significante valor de aprendizado teórico e prático. Abordam-se conceitos de reatividade, labilidade e retro-doação. Além disso, o complexo é separado através de uma recristalização atípica, onde o produto final é solidificado a partir de sua forma oleosa.

Em acréscimo, os reagentes e materiais usados na experiência apresentam baixo custo e são de fácil obtenção, facilitando a preparação e implementação do experimento em um laboratório de ensino de graduação. O experimento, como descrito, foi realizado na disciplina de Química Inorgânica Experimental II (QI-542) ministrada para estudantes do penúltimo semestre do curso de Bacharelado/Tecnológica em Química da UNICAMP nos últimos 3 anos.

## PARTE EXPERIMENTAL

O procedimento utilizado neste experimento teve como base o descrito por Basallote *et al*<sup>10</sup>, que pode ser concluído em um período máximo de 16 h. O Esquema 1 mostra um fluxograma indicando o tempo total utilizado nas aulas do curso onde o experimento foi realizado. Possivelmente, o experimento como descrito possa ser realizado em 3 aulas de 4 h cada. São necessárias quatro etapas para a preparação do produto final. Se no laboratório onde será feito o experimento tiver o ácido etilenodiaminatetracético, a primeira etapa não é necessária.



Esquema 1

### Preparação do ácido etilenodiaminatetracético (H<sub>4</sub>edta)

Dissolva 5,0 g (0,013 mol) de Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>edta comercial em 300 mL de água destilada. Em seguida, adicione lentamente HCl concentrado sob agitação para que ocorra a precipitação do H<sub>4</sub>edta. Evite um pH < 3 pelo controle da acidez com um papel indicador, porque o produto é solúvel em um meio muito ácido. Filtre o precipitado branco a vácuo e lave-o com porções de água até eliminar traços de acidez. Por fim, lave o precipitado com etanol e seque-o por 20 min em estufa a 100 °C. Pese o produto e calcule o número de moles de H<sub>4</sub>edta obtido, porque este deve estar em excesso de 20% em relação ao Fe(OH)<sub>3</sub>.

### Preparação do Fe(OH)<sub>3</sub>

Dissolva um sal de Fe(III) (foi usado FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O), em uma quantidade molar 20% menor que a obtida para H<sub>4</sub>edta, em 100 mL de água destilada. Adicione lentamente hidróxido de amônio concentrado com agitação até que a solução apresente um pH básico. O produto é filtrado a vácuo e lavado sucessivamente com porções de água, até que a água de lavagem esteja neutra. Não é necessário secar completamente este produto vermelho escuro para seu uso na próxima etapa.

### Preparação do complexo precursor de Fe(III) - [Fe(Hedta)(H<sub>2</sub>O)].H<sub>2</sub>O

Toda a quantidade de H<sub>4</sub>edta e Fe(OH)<sub>3</sub> preparada é colocada em um béquer de 250 mL com 100 mL de água destilada. Essa mistura é agitada por 2 h à temperatura de 70 °C em banho-maria. Depois desse período, a mistura reacional é resfriada e o H<sub>4</sub>edta sólido em excesso, que não reagiu com o Fe(OH)<sub>3</sub>, é eliminado por filtração.

Diminua o volume total do filtrado até 50 mL com o auxílio de um evaporador rotativo, não deixando a temperatura do banho ultrapassar 70 °C. Transfira a solução resultante para um erlenmeyer. Adicione, com agitação, porções de acetona (50 a 100 mL) para a precipitação do produto. Inicialmente, a solução é límpida, depois turva, para finalmente ocorrer a precipitação completa do produto amarelo-esverdeado. O produto é separado através de uma filtração a vácuo e seco à temperatura ambiente.

Neste primeiro período de 8 h de aula prática foi sintetizado o material de partida, restando apenas a última etapa de síntese e a caracterização do produto final.

### Preparação do complexo Na<sub>2</sub>[Fe(edta)(N<sub>2</sub>)].2H<sub>2</sub>O

Uma amostra de 0,5 g (0,0012 mol) do complexo [Fe(Hedta)(H<sub>2</sub>O)].H<sub>2</sub>O é dissolvida em 20 mL de água previamente deaerada com fluxo de nitrogênio gasoso em um erlenmeyer de 125 mL. É aconselhável não adicionar um excesso de água, pois dificulta a precipitação do produto. Mantenha o fluxo do gás nitrogênio na solução e a agitação constante durante todo o procedimento. Em seguida, é adicionado a esta solução 0,5 g de azida de sódio (NaN<sub>3</sub> - 0,0077 mol). A solução imediatamente muda de amarela para laranja escura. Agite a solução reacional por 1 h e 30 min à 70 °C em banho-maria. Não ultrapasse o período de 2 h de reação, pois o produto com dinitrogênio coordenado lábil pode não ser obtido. A solução resultante é resfriada à temperatura ambiente, e adiciona-se 40-50 mL de etanol para se obter um óleo marrom, que fica aderido às paredes do recipiente. O sobrenadante é eliminado e adicionado mais 20 mL de etanol com agitação vigorosa. O produto aderido nas paredes do recipiente é raspado com uma espátula, resultando em um pó marrom. O etanol é descartado e o produto seco apenas com o fluxo de N<sub>2</sub>. O rendimento médio obtido pelos alunos foi de 70%.

### Caracterização dos complexos

Ambos os produtos obtidos com os ligantes H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub> foram analisados através de espectroscopia vibracional na região de infravermelho em pastilhas de KBr, usando um aparelho Nicolet Impact 410. O intuito desta comparação entre os produtos é evidenciar a ligação Fe-N<sub>2</sub>. Estas medidas devem ser feitas logo depois da preparação do complexo ferro(II)-nitrogênio, porque a intensidade da banda referente ao estiramento do dinitrogênio diminui com o decorrer do tempo. Isto ocorre devido a labilidade do dinitrogênio coordenado, que vai sendo deslocado pela água presente na atmosfera. Além da diminuição da banda no espectro de infravermelho, se o produto for mantido em contato com o ar por um período mais prolongado vai deliquescer, ficando com um aspecto oleoso.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O uso de edta em excesso de 20% na sua forma tetrácida (H<sub>4</sub>edta) em vez do edta dissódico (Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>edta) comercial é para que ocorra a formação única do complexo precursor [Fe(Hedta)(H<sub>2</sub>O)].H<sub>2</sub>O na reação do edta com Fe(OH)<sub>3</sub>, com um dos grupos carboxilatos do

edta livre. Este reage prontamente com  $N_3^-$  gerando o complexo de dinitrogênio pela substituição da água na sexta posição de coordenação do centro metálico. Por outro lado, o uso do  $Na_2H_2edta$  levaria à formação de complexo com o edta hexacoordenado com o bloqueio de todas as coordenações do ferro, o que inviabilizaria a síntese posterior do complexo ferro-dinitrogênio.

A reação observada na síntese do complexo  $Fe-N_2$  é análoga àquela que ocorre com a azida de sódio na bolsa de ar de veículos, onde o cátion  $Na$  é reduzido ao seu estado metálico, enquanto a azida é oxidada a dinitrogênio. Acredita-se que a reação de  $[Fe(Hedta)(H_2O)] \cdot H_2O$  seja iniciada pela adição do pseudo-haleta  $N_3^-$  ao centro metálico  $Fe(III)$ , seguida de uma reação de oxi-redução:



Na reação acima a  $H_2O$  é substituída pelo  $N_3^-$ . O  $Fe(III)$  é reduzido a  $Fe(II)$ , diamagnético, e oxida o íon  $N_3^-$  a  $N_2$ . Uma outra molécula de  $N_3^-$  retira o  $H^+$  do grupo carboxílico livre no edta coordenado.

No produto  $[Fe(II)(edta)(N_2)]^{2-}$  (Figura 2), o dinitrogênio coordenado é lábil. Por esta razão é imprescindível manter a concentração do gás  $N_2$  alta pelo borbulhamento no meio durante toda a reação, para evitar que a  $H_2O$  substitua o  $N_2$  coordenado. Neste ponto do experimento, pode-se abordar o conceito de labilidade, comparando os estados de oxidação do ferro, a presença de ligantes diferentes e a necessidade do uso do fluxo de nitrogênio.

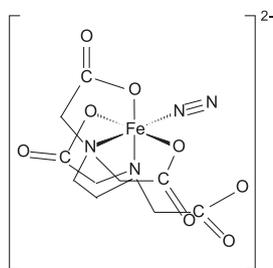


Figura 2. Estrutura sugerida para o complexo  $[Fe(edta)N_2]^{2-}$

O produto  $Na_2[Fe(edta)N_2] \cdot 2H_2O$  é facilmente caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho. A Figura 3 apresenta uma superposição dos espectros dos complexos de  $Fe(III)$  com a água e de  $Fe(II)$  com o dinitrogênio coordenado. A banda mais característica do complexo de  $Fe-N_2$  corresponde ao modo de estiramento da ligação  $N \equiv N$  do dinitrogênio ligado ao ferro. A posição desta banda é uma medida do caráter covalente da ligação metal-nitrogênio, a banda do dinitrogênio livre é observada em  $2331 \text{ cm}^{-1}$ <sup>11</sup>. Uma diminuição do número de onda deste modo vibracional de estiramento sugere uma interação mais forte entre o  $Fe-N_2$ , evidenciando-se uma

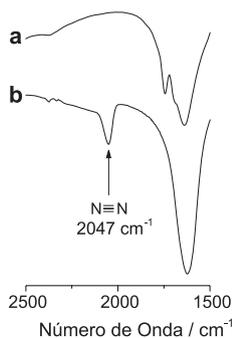


Figura 3. Espectro na região do infravermelho dos complexos: (a)  $[Fe(Hedta)(H_2O)]H_2O$  e (b)  $Na_2[Fe(edta)(N_2)] \cdot 2H_2O$

polarização pequena na molécula de dinitrogênio<sup>5</sup> por causa da retro-doação do  $Fe(II) d^6$ , como ilustrado na Figura 4.

Os espectros no infravermelho mostrados na Figura 3 apresentam na região de  $1620 \text{ cm}^{-1}$  os estiramentos assimétrico e simétrico dos carboxilatos do edta. A banda que identifica o complexo  $Fe-N_2$  ( $Fe(II) d^6$ ) aparece por volta de  $2047 \text{ cm}^{-1}$  no espectro **b**, como descrito na literatura<sup>10,12</sup>. Neste ponto, uma comparação entre as energias da banda de estiramento do  $N_2$  em outros complexos de metal de transição permitiria verificar o grau de retro-doação em diferentes complexos. No complexo preparado há um sinergismo entre a ligação  $\sigma$  e a retro-doação  $\pi$ , gerando um pequeno decréscimo no número de onda do estiramento do dinitrogênio. Isto acontece devido a um pequeno deslocamento de densidade eletrônica do metal para o orbital  $\pi^*$  do dinitrogênio. Já o complexo  $\{[(Me_3SiNCH_2CH_2)_3N]Mo\}_2(N_2)Mg(THF)_2$  apresenta a banda de estiramento do dinitrogênio em  $1719 \text{ cm}^{-1}$ , o que evidencia maior retro-doação. Isto ocorre porque o deslocamento de densidade eletrônica do metal para o orbital  $\pi^*$  é mais intensa e, por consequência a diminuição da ordem da ligação do dinitrogênio é maior. Outro complexo em que a retro-doação predomina fortemente é o  $\{[Pr_2PCH_2SiMe_2)_2N]Zr(OAr)\}_2(m-h_2:h_2-N_2)$  com o estiramento do dinitrogênio em  $751 \text{ cm}^{-1}$ . O número de onda da banda de estiramento da ligação  $N \equiv N$  diminui com o acréscimo da densidade eletrônica no átomo central. Isto explica a razão da inexistência de complexos  $Fe-N_2$  para  $Fe(III) d^5$ , onde o sinergismo da retro-doação é quase nula<sup>13</sup>.

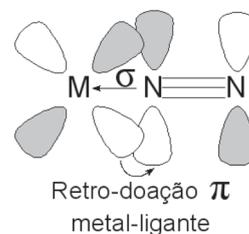


Figura 4. Esquema mostrando as interações  $\sigma$  e  $\pi$  entre os orbitais  $d$  do metal e do ligante. As setas indicam o deslocamento de densidade eletrônica, podendo-se verificar a transferência de densidade eletrônica do orbital  $d\pi$  do metal para o orbital  $\pi^*$  do ligante (retro-doação)

Além da espectroscopia na região do infravermelho, o complexo pode também ser caracterizado através de análise elementar e pelo espectro eletrônico na região ultravioleta/visível<sup>12</sup>. Com este dado pode-se estender o experimento e fazer uma introdução à teoria do campo cristalino<sup>14</sup>.

## CONCLUSÃO

O método para a síntese do complexo ferro-dinitrogênio é relativamente simples e não há necessidade de nenhuma vidraria e de equipamentos diferenciados daqueles normalmente encontrados em um laboratório de ensino. Além disso, o experimento ilustra a obtenção não usual de um produto final, que na forma inicial de um óleo é posteriormente solidificado e seco apenas com um fluxo de nitrogênio.

A identificação do produto com o  $N_2$  coordenado ao átomo central de ferro é simples. Em princípio, é necessário apenas o espectro na região de infravermelho.

No decorrer do experimento alguns conceitos de química inorgânica, reatividade e retro-doação podem ser abordados utilizando-se aspectos práticos que surgiram na síntese dos complexos, auxiliando os alunos de graduação no aprofundamento dos conceitos abordados.

## REFERÊNCIAS

1. Yandulov, D. M.; Schrock, R. R.; *Science* **2003**, *301*, 76.
2. Hidai, M.; *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *186*, 99.
3. Allen, A. D.; Senoff, C. V.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1965**, 621.
4. Senoff, C. V.; *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 368.
5. Fryzuk, M. D.; Johnson, S. A.; *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200*, 379.
6. Pool, J. A.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J.; *Nature* **2004**, *427*, 527.
7. MacLachlan, E. A.; Fryzuk, M. D.; *Organometallics* **2006**, *25*, 1550.
8. Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H.; *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press: Oxford, 1990.
9. Tucek, F.; Lehnert, N.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2636.
10. Bassalote, M. G.; Lopez-Alcala, J. M.; Vizcaino, M. C. P.; Gonzalez-Vilchez, F.; *Inorg. Synth.* **1986**, *24*, 207.
11. Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5<sup>th</sup> ed., John Wiley & Sons: New York, 1997.
12. Lopez-Alcala, J. M.; Puerta, M. C.; Gonzalez-Vilchez, F.; *Polyhedron* **1984**, *3*, 623.
13. Chatt, J.; Dilworth, R.; Richards, R. L.; *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 6.
14. Gushikem, Y.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 153.