

## UM REATOR FOTOQUÍMICO BARATO E EFICIENTE PARA EXPERIMENTOS DE QUÍMICA

Ramon Kenned Sousa Almeida<sup>a</sup>, Cláudia Martelli<sup>a</sup>, Gilson Herbert Magalhães Dias<sup>a</sup> e Julio Cesar Araujo da Silva<sup>b,\*</sup><sup>a</sup>Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970 Campinas – SP, Brasil<sup>b</sup>Instituto Federal de Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Estrada do Senadinho, s/n<sup>o</sup>, Centro, 88625-000 Urupema – SC, Brasil

Recebido em 24/01/2013; aceito em 05/08/2013; publicado na web em 02/09/2013

A CHEAP AND EFFICIENT PHOTOCHEMICAL REACTOR FOR CHEMICAL EXPERIMENTS. In this work, we present an efficient and inexpensive device for undergraduate chemistry classes aimed at teaching and learning the photolytic synthesis concepts. A photochemical reactor was tested for the synthesis of the organometallic compound enneacarbonyliron from iron pentacarbonyl in acetic acid, and its formation evidenced by FTIR analysis. Although similar devices have been described in other studies, none of these offered the simplicity, low cost, class-compatible reaction times and good yields afforded by the procedure reported herein.

Keywords: photochemistry; reactor; enneacarbonyliron.

## INTRODUÇÃO

O ensino de graduação deve introduzir os alunos às fronteiras da química trazendo para o laboratório de ensino não apenas processos industriais bem estabelecidos, mas, sobretudo, pesquisa e desenvolvimento atrelados aos tópicos mais avançados. Neste sentido, o estudo de processos fotoquímicos em organometálicos permite abordar conceitos importantes pertinentes aos cursos de graduação, tais como estados excitados, fotoprocessos primários e mecanismos de reação, por exemplo. Além disso, o estudo da fotoquímica de organometálicos também pode contribuir para a discussão de novas tecnologias, como a denominada internalização fotoquímica (PCI, do inglês *photochemical internalization*) que tem apresentado agentes terapêuticos eficientes para a aplicação de drogas no tratamento do câncer, para citar apenas um exemplo.<sup>1,2</sup>

De modo geral, a fotoquímica lida com todos os processos químicos que são iniciados pelas moléculas eletronicamente excitadas. Tais moléculas são produzidas pela absorção da radiação na região do visível e do ultravioleta próximo do espectro eletromagnético. São vários os exemplos de processos fotoquímicos na ciência e na tecnologia: fotossíntese, bronzeamento, fotodegradação, decomposição de ozônio em oxigênio, fotopolimerização, fotomedicina ou fototerapia e materiais luminescentes, dentre outros.<sup>3</sup>

A aplicação da fotoquímica a compostos organometálicos tem as suas raízes profundas na história deste campo. Monder e Langer<sup>4</sup> em 1891 foram os primeiros a observarem que pentacarbonilferro, Fe(CO)<sub>5</sub>, decompunha-se pela luz em monóxido de carbono, CO, e um sólido amarelo. Porém, o primeiro registro só foi feito em 1905 por Dewar e Jones,<sup>5</sup> quando reportaram que a luz solar resultou na conversão do recém descoberto Fe(CO)<sub>5</sub> em uma nova substância, mais tarde relatada por Speyer e Wolf<sup>6</sup> como sendo eneacarboniladiferro, Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>. Desde então os fotoprocessos de metalcarbonilas, ou carbonilas metálicas, têm sido uma área relevante, mas pouco desenvolvida para o ensino por causa do custo elevado de reatores fotoquímicos condizentes para reagentes e produtos sensíveis ao oxigênio.

A reação mais comum e importante de compostos carbonilas metálicas é a dissociação térmica ou fotoquímica do ligante CO, a qual envolve a perda deste ligante de um composto de 18 elétrons para

dar um intermediário reativo de 16 elétrons. Uma reação posterior envolve a substituição, por outro ligante, do CO perdido. Tal ligante pode ser adicionado por ser também doador do par de elétrons para retornar a uma nova espécie com 18 elétrons de valência.<sup>7</sup>

Por conta da riqueza e importância deste tipo de síntese, assim como dos potenciais conceitos explorados em um curso experimental de graduação, o presente trabalho tem por principal objetivo apresentar um reator fotoquímico eficiente e de baixo custo. O reator foi testado na obtenção do composto organometálico eneacarboniladiferro, Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, foto assistida na excitação visível do avaliável precursor pentacarbonilferro, Fe(CO)<sub>5</sub>, sem a necessidade de se preocupar com reações de oxidação normalmente envolvidos neste processo. Trabalhos anteriores apresentaram reatores fotoquímicos semelhantes para sínteses sensíveis,<sup>8-10</sup> mas nenhum deles reúne simplicidade, baixo custo, tempo de reação compatível com uma aula de laboratório e considerável rendimento de reação. Além do experimento preparativo, este trabalho explora conceitos pertinentes à química dos compostos organometálicos tais como fotoquímica, regra do número valência efetiva NVE (conhecida por regra dos 18 elétrons) e caracterização pela espectroscopia na região do infravermelho.

## PARTE EXPERIMENTAL

## Materiais e métodos

O reator fotoquímico usado neste experimento foi adaptado de reatores usados em laboratórios de pesquisa para o uso em laboratórios de ensino. O sistema consiste em um béquer de forma alta de 300 cm<sup>3</sup> (118 x 64 mm), uma camisa de refrigeração e uma lâmpada de vapor de mercúrio sem o bulbo (Figura 1). A camisa de refrigeração é confeccionada com tubos de vidro Pyrex<sup>®</sup>, cujo custo é cerca de 50% abaixo do valor de outros aparelhos anteriormente propostos, confeccionados de quartzo. Tal substituição não interfere na obtenção do composto desejado como fica evidenciado pelos espectros de absorção na região UV-Visível do vidro e da solução de pentacarbonilferro apresentados na discussão deste trabalho.

## Lâmpada de Hg

A lâmpada de vapor de mercúrio é a do tipo comercial HPL-N muito utilizada em iluminação pública, portanto, de fácil acesso.

\*e-mail: julioc.araujo@gmail.com

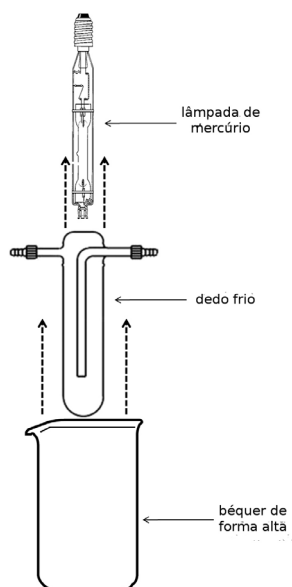


Figura 1. Esquema do aparato simplificado para a fotólise do pentacarbonilaferro

Para o experimento, recomendam-se lâmpadas de 125 ou de 250 W de potência com o bulbo externo cortado (Figura 2a), mantendo o soquete de rosca. Liga-se a lâmpada rosqueada em um soquete fêmea a um reator eletromagnético. Na sequência, introduz-se a lâmpada na camisa de refrigeração (Figura 2b) de 44 mm de diâmetro externo. Destes, 30 mm devem ser reservados para o compartimento da lâmpada. Este desenho facilita o manuseio e deixa mais funcional o sistema da lâmpada de mercúrio.

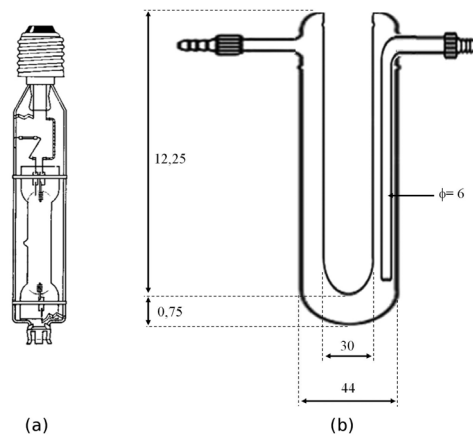


Figura 2. Representação da lâmpada de mercúrio sem bulbo (a) e da camisa de refrigeração usada no experimento (b). Medidas em milímetro

### Preparação de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Trabalhando em uma capela,<sup>11</sup> adiciona-se  $1,0 \text{ cm}^3$  ( $7,6 \text{ mmol}$ ) de pentacarbonilaferro,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , em  $90,0 \text{ cm}^3$  de ácido acético glacial em um béquer de forma alta juntamente com uma barra para agitação magnética. Immerge-se o sistema lâmpada-dedo frio na solução contida dentro do béquer de forma alta. Cobre-se todo o sistema com papel alumínio e liga-se a lâmpada.<sup>12</sup> Todo o sistema reacional deve ser mantido sob agitação, água em fluxo e radiação por 2 h.<sup>13</sup> Decorrido o tempo para a reação avançar, filtra-se o produto amarelo em forma de escamas em funil de Büchner. Na sequência, lava-se o sólido obtido com uma pequena porção de água destilada, seguida por outra pequena porção de etanol. Finalmente, seca-se o sólido à temperatura

ambiente.<sup>14</sup> O composto obtido ao final desse processo, o enecarboniladiferro,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , apresenta rendimento aproximado de 70 %.

### Caracterizações

Caracterizou-se o produto formado na fotossíntese por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Obteve-se o espectro em um espectrofotômetro FTIR Bomen da série MB, pelo método sólido-sólido usando uma pastilha de KBr contendo aproximadamente 2% de amostra prensada a  $7 \text{ ton cm}^{-2}$ . Procedeu-se 32 varreduras na região de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

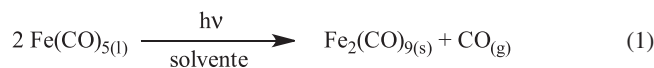
Analisou-se também a solução do composto de partida,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , em um espectrofotômetro de absorção UV-Visível HP8453 e a amostra de vidro Pyrex® em um espectrofotômetro de absorção UV-Visível Aligent Carry 5000.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

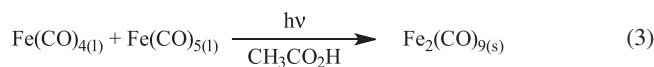
#### Síntese do $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

O material de partida,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , ( $18 e^-$ ), quando puro apresenta-se como um líquido volátil amarelo ( $p_e = 103 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e de odor pungente. É fonte do fragmento reativo e instável,  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ , ( $16 e^-$ ), pela perda de um ligante monóxido de carbono. Este fragmento reage com outra molécula  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  para formar o produto sólido  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , ( $18 e^-$ ), na temperatura induzida pelo fluxo de água no dedo frio. Acredita-se que o mecanismo ocorre por meio da alteração estrutural de bipirâmide triangular para pirâmide quadrada do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , segundo o movimento da coordenadas de Berry.<sup>15,16</sup> Por ser um sólido não volátil, o produto é de manipulação fácil e pouco sensível ao oxigênio presente na atmosfera.

Está estabelecido que a ação da luz sobre o pentacarbonilaferro sozinho ou em solução é representada pela Equação (1).<sup>17</sup>



Mais detalhadamente, o mecanismo da síntese proposta pode ser descrito pelas Equações (2) e (3):



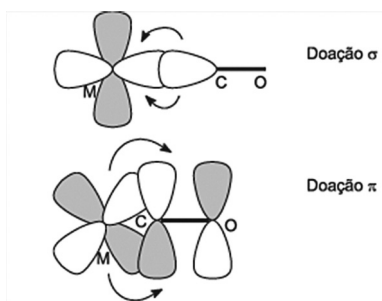
Geralmente, a configuração mais estável dos complexos organometálicos corresponde a um número total de 18 elétrons de valência ( $s^2d^{10}p^6$ ). Esta condição, denominada “regra dos 18 elétrons”, permite conhecer antecipadamente quando um composto será estável por ter uma configuração de gás nobre, sendo pouco reativo. O cálculo do número de elétrons das espécies formadas neste experimento é apresentado na Tabela 1. Observa-se que o complexo final segue a regra dos 18 elétrons, o que indica configuração de máxima estabilidade.

Tabela 1. Cálculo do número total de elétrons de valência pelo método do átomo neutro

NEV	$\text{Fe}(\text{CO})_4$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$
Fe	8	8	16
3 CO terminal	8	10	12
3 CO ponte	-	-	6
Fe-Fe	-	-	2
Total	16	18	36

A química de organometálicos compreende uma grande variedade de compostos químicos e suas reações, incluindo compostos que contêm tanto ligações dos orbitais  $\sigma$  como ligações dos orbitais  $\pi$  entre os ligantes e átomos metálicos. A ligação do CO (polarizável), por exemplo, pode ser racionalizada pela doação de densidade eletrônica de seu orbital  $\sigma$  cheio para o orbital  $d$  do átomo central metálico. Porém, quando o metal está em estados de oxidação mais baixos, o fluxo parcial dos orbitais  $d$  cheios aumenta a densidade eletrônica para o orbital  $\pi^*$  (antiligante) vazio do ligante, sendo tal fenômeno chamado de retrodoação ou retroligação  $\pi$  (Figura 3). Neste caso, o efeito simultâneo doação- $\sigma$ /retrodoação- $\pi$  será balanceado para fortalecer uma ligação altamente covalente entre ambos tornando o composto mais estável.<sup>18</sup>

A doação  $\sigma$  e a retrodoação  $\pi$  são sinérgicas, isto é, elas se reforçam. Quanto mais densidade eletrônica é transferida ao metal pela ligação  $\sigma$ , mais densidade é deslocada para o ligante por meio da ligação  $\pi$ . Assim, a ligação entre um metal e um ligante CO tem um caráter de dupla ligação, por isso ele pode estabilizar cinética e termodinamicamente compostos organometálicos com metais neutros, como é o caso do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ .<sup>18,19</sup>



**Figura 3.** Esquema dos orbitais moleculares envolvidos no efeito sinérgico de transferência eletrônica entre o Fe e o ligante CO

### Caracterização do $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

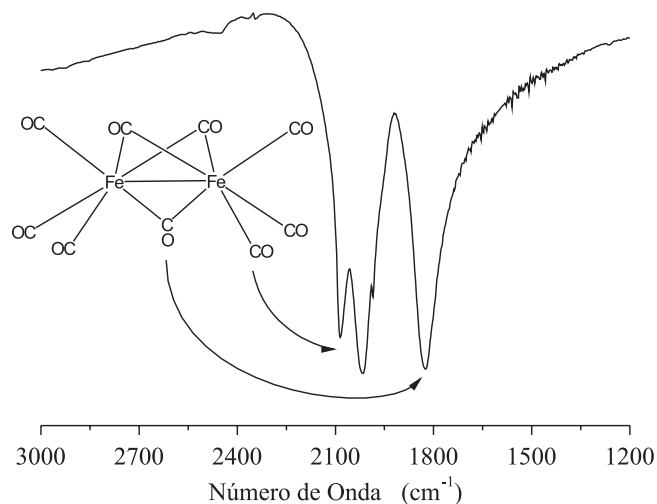
Embora outras técnicas como ressonância magnética nuclear, análise elemental e espectroscopia de ressonância paramagnética possam ser usadas para a caracterização do produto formado, elas não estão disponíveis na grande parte das universidades brasileiras por serem técnicas de alto custo, fugindo assim do enfoque e da praticidade do experimento. Ainda assim, tentou-se confirmar a estrutura do composto utilizando-se espectroscopia RMN de  $^{13}\text{C}$ , pois, em princípio, é possível diferenciar os sinais de carbono das carbonilas terminais e em pontes, uma vez que o núcleo de  $^{13}\text{C}$  do ligante terminal é mais protegido. Porém, há alguns inconvenientes ao se tentar caracterizar o enecarboniladiferro por RMN. O primeiro deles é que este composto é insolúvel na maioria dos solventes orgânicos. Segundo, compostos contendo elementos paramagnéticos, como é o caso do ferro, são convencionalmente difíceis de analisar por RMN, pois seus spins são atraídos pelo campo magnético. E, quando se consegue analisar, os sinais saem com desvios consideráveis em relação aos deslocamentos químicos esperados. Assim sendo, a caracterização do enecarboniladiferro discutida neste trabalho valeu-se apenas da espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Espectroscopia de infravermelho (IV) é uma ferramenta poderosa para a investigação do CO coordenado. Primeiro porque as frequências características de estiramento são intensas, devido a um momento dipolar induzido por diferentes átomos e cargas. Segundo, por que essas frequências são observadas em uma região onde outros tipos de vibrações fundamentais da molécula pouco aparecem. Desse modo, é possível uma diferenciação entre as ligações das carbonilas

coordenadas terminais e em ponte. Outra vantagem está no fato de a identificação do produto feita por esta técnica espectroscópica ser rápida.

A ligação Fe-CO envolve um efeito eletrônico sinérgico, onde ao mesmo tempo em que ocorre uma doação  $\sigma$  do CO para o Fe há também uma retrodoação  $\pi$  do Fe para o CO, o que resulta em ligações Fe-CO mais fortes do que se esperaria se estas interações fossem verificadas isoladamente. Tal fenômeno acarreta no enfraquecimento da ligação CO e na consequente diminuição da sua frequência de estiramento em relação ao CO livre. A presença de pontes CO, duplas ou triplas, pode também ser reconhecida a partir dos espectros no infravermelho. Em concordância com o caráter de dupla ligação, a frequência vibracional de grupos CO “cetônicos” (ponte simples) cai para valores situados entre 1750-1850  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>20,21</sup>

No espectro na região do infravermelho do composto enecarboniladiferro sintetizado (Figura 4) é possível observar uma banda em 1824  $\text{cm}^{-1}$  referente ao CO ligado em ponte e mais duas bandas em 2015 e 2085  $\text{cm}^{-1}$  referente aos estiramentos simétricos e assimétricos, respectivamente, do CO terminal. Tais bandas estão de acordo com o apresentado na literatura.<sup>22,23</sup>



**Figura 4.** Espectro de absorção na região do infravermelho do produto enecarboniladiferro

### Reator fotoquímico

Embora a denominação “reações fotoquímicas” induza a pensar que tais processos resultam simplesmente da absorção de luz pelos reagentes de partida, as reações dessa classe precisam de algumas condições para que sejam bem sucedidas: (i) existir uma boa correspondência entre a emissão de luz pela fonte e a absorção da mesma pelos reagentes, ou seja, a banda de absorção do reagente deve ficar dentro da faixa de comprimento de onda emitido pela lâmpada; (ii) nada deve interferir com os fótons antes que eles atinjam a molécula reagente; por exemplo, as paredes do reator e o solvente devem ser transparentes ao comprimento de onda emitido pela fonte de luz; e (iii) nada deve interferir com estados eletronicamente excitados e nem inibi-los antes que eles reajam.<sup>24</sup>

Nesse sentido, obtiveram-se espectros na região UV-Vis do vidro Pyrex® e da solução de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  na concentração do experimento com o objetivo de monitorar eventuais interferências que pudessem comprometer o rendimento ou mesmo o curso da reação alvo (Figura 5). Como se pode observar, o vidro começa a absorver abaixo de 350 nm, ou seja, na região ultravioleta. Já a solução de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  apresenta banda de absorção máxima iniciando-se ainda na região do visível (~460 nm). Portanto, não há a sobreposição das bandas de absorção

na região em que o pentacarbonilaférrico começa a absorver, o que evidencia a não interferência do uso do reator de vidro Pyrex® neste procedimento nas condições especificadas.

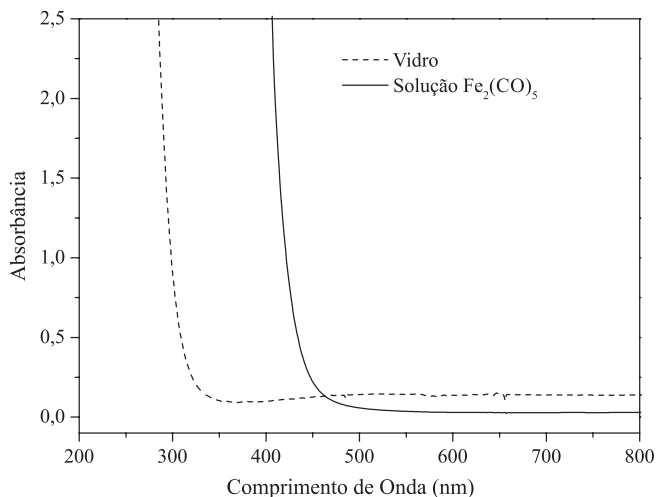


Figura 5. Espectros de absorção na região UV-Vis do vidro do reator fotoquímico e da solução de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , na concentração do experimento

A possibilidade do uso de vidro Pyrex®, vidraria padrão de laboratório, está entre os fatores que permitem o barateamento do experimento. Outros são a não necessidade de juntas e torneiras de vidro e o não uso de atmosfera inerte. Lembrando que a aquisição dos béqueres de forma alta permite o seu uso em outras aulas práticas de laboratório de química. É importante destacar também que o frasco béquer utilizado deve ser necessariamente do tipo forma alta, por duas razões, (i) a eficiência da fotorreação está atrelada à maior exposição da solução à radiação luminosa e, portanto, a solução deve cobrir todo o bulbo da lâmpada; (ii) para que a quantidade de reagente usada seja a menor possível, mantendo a vantagem do barateamento do experimento. A título de estimativa, o sistema proposto neste trabalho (camisa de refrigeração mais béquer de forma alta) tem custo 50% menor do que aparelhagens que possuem juntas de vidro e válvula para uso de atmosfera inerte.

## CONCLUSÃO

O número de experimentos que ilustram reações fotoquímicas para aula de graduação nas universidades brasileiras é limitado, isso porque na maioria das sínteses são necessários aparatos que possuem alto custo. Além do fato de, normalmente, os produtos formados serem de difícil caracterização por técnicas espectroscópicas comuns.

Neste sentido, propôs-se um dispositivo de baixo custo feito com vidro Pyrex® para a síntese fotoquímica do composto organometálico enecarboniladiferro. O barateamento do dispositivo deve-se ao não uso de quartzo para a passagem de radiação, ao não uso de juntas e torneiras esmerilhadas, à não necessidade de atmosfera inerte, ao tempo de fotorreação adequado a uma aula de laboratório e à racionalização no uso de volume de solvente.

Demonstrou-se a possibilidade da utilização de reatores de vidro ao invés dos de quartzo na síntese do enecarboniladiferro com base nos espectros de absorção na região UV-Vis do reagente de partida e do vidro Pyrex®. Os quais mostraram que eles não apresentam bandas de absorvância totalmente sobrepostas.

Com relação ao êxito da síntese, confirmou-se a formação do enecarboniladiferro pela banda de absorção de CO em ponte na região de  $1824\text{ cm}^{-1}$ , caracterizada por espectroscopia IV. Obteve-se

o produto com bom grau de pureza, rendimento satisfatório (cerca de 70%) e em pouco tempo de reação.

A significativa redução do custo do aparato juntamente com o bom rendimento do composto obtido são fatores que justificam seu uso em cursos de graduação nos quais o tema fotoquímica de organometálicos precise ser apresentado ou mesmo aprofundado.

## AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Química da Unicamp e ao Programa de Estágio Docente, possível por meio da Pró-Reitoria de Pós-Graduação da Unicamp.

## REFERÊNCIAS

1. Yip, W. L.; Weyergang, A.; Berg, K.; Tønne, H. H.; Selbo, P. K.; *Mol. Pharmaceutics* **2007**, *4*, 241.
2. Berg, K.; Weyergang, A.; Prasmickaite, L.; Bonsted, A.; Høgsset A.; Strand, M. T.; Wagner, E.; Selbo, P. K.; *Methods Mol. Biol.* **2010**, *635*, 133.
3. Neumann, M. G.; Quina, F. H.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 34.
4. Mond, L.; Langer, C.; *J. Chem. Soc.* **1891**, *59*, 1090.
5. Dewar, J.; Jones, H. O.; *Proc. R. Soc. A* **1905**, *76*, 558.
6. Speyer, E.; Wolf, M.; *Chem. Ber.* **1927**, *60*, 1424.
7. Bitterwolf, T. E.; *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3939.
8. De Paoli, M. A.; Rodrigues, C. F.; *Quim. Nova* **1978**, *1*, 16.
9. De Paoli, M. A.; Jorge, R. A.; *Quim. Nova* **1980**, *3*, 34.
10. Federman Neto, A. F.; Freitas, F. C. S.; Dias, C. A. E. Daltin Junior, N.; Vichewski, V.; Bonilha, J. B. S.; Borges, A. D. L.; *Acta Scientiarum* **2002**, *24*, 1591.
11. Como ocorre a liberação de CO durante a reação, é absolutamente necessário realizar o experimento dentro da capela, pois o CO liberado é tóxico.
12. É importante que o béquer seja de forma alta para que o solvente cubra o máximo possível a lâmpada. Caso contrário, a reação não ocorre de forma eficiente comprometendo o tempo de preparo e o rendimento. A aparelhagem deve ser mantida coberta durante todo o tempo de irradiação para evitar exposição dos alunos à radiação UV. Ainda que estejam usando óculos de segurança adequados.
13. Durante este tempo a temperatura do meio reacional não deve ultrapassar  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Caso contrário, ocorre a degradação térmica do produto desejado, bem como pode ocorrer a quebra do aparato.
14. Eisch, J. J.; *Organometallic Synthesis*, Vol. 1, Academic Press: New York, 1965, p. 93.
15. Apostolova, E. S.; Tikhonov, A. P.; Sendyurev, O. A.; *Russ. J. Coord. Chem.* **2002**, *28*, 38.
16. Dias, G. H. M.; Morigaki, M. K.; *Polyhedron* **1992**, *11*, 1629.
17. Leadbeater, N.; *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *188*, 35.
18. Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Overton, T. L.; Rouker, J. P.; Weller, M. T.; Armstrong, F. A.; Química Inorgânica, 4ª ed., Bookman: Porto Alegre, 2006.
19. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.; *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th ed., Harper Collins: New York, 1993.
20. Teixeira, Z.; Vasconcellos, S. P.; Koike, L.; Dias, G. H. M.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 494.
21. Oliveira, G. M.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 648.
22. Sheline, R. K.; Pitzer, K. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1107.
23. Sheline, R. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1615.
24. Albini, A.; Germani, L. Em *Handbook of Synthetic Photochemistry*, Albini, A.; Fagnoni, M., eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2010, cap. 1.