

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

"Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida
por Milton Koiti Morigaki e Aprovado pela Comissão Julgadora"
Campinas, 09 de janeiro de 1989


Prof. Dr. Gilson H. M. Dias

Estudo de Pentakis (t-butil-iso-
cianeto) Ferro (0) e Derivados

Tese de Doutorado

Milton Koiti Morigaki

Orientador: Prof. Dr. Gilson Herbert Magalhães Dias

Campinas - 1988

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos meus pais, EIICHI MORIGAKI E TOSSIKO
MORIGAKI, e aos meus irmãos que nunca
pouparam esforços para a minha formação
acadêmica.

A Mitsue, minha esposa, pelo carinho e
compreensão nas horas difíceis.

A Fernanda Akemi, minha filha.

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Prof. Dr. Gilson Herbert Magalhães Dias pela orientação e amizade.

Ao Departamento de Física e Química da Universidade Federal do Espírito Santo, pelo afastamento concedido para a realização deste trabalho.

Ao Instituto de Química - UNICAMP, pelas condições oferecidas para a execução deste trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e do Plano Institucional de Capacitação Docente (PICD), pela bolsa de estudo concedida.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e ao Fundo de Apoio à Pesquisa da UNICAMP, pelo auxílio financeiro.

Ao Centro de Pesquisa da Rhodia (Paulínia) e ao Instituto de Química da USP, pelas análises de CHN.

A Prof. Dra. Maria Vargas e à Heloíse de Oliveira Pastore (Lolly), pelas importantes sugestões e paciência na leitura e discussão do manuscrito da tese.

A Dra. Elisa Baggio Saitovitch (CBPF-Rio) e ao Prof. Dr. Carlos Larica (UFES-ES), pelos espectros Moessbauer.

Ao Prof. Dr. Paulo Sérgio (IQ-USP), pelos espectros Raman.

Aos professores do laboratório: Dr. Eduardo J. S. Vichi, Dra. Inês Valéria P. Yoshida, Dr. Edson Stein, Dr. Pedro Volpe e Dr. Pedro Faria, pelo apoio e amizade.

Aos técnicos de laboratório: Cássia, Helena, Célia, Edson, Helenice e Márcia, pelos espectros e serviços.

Aos amigos do laboratório: Raimunda, Derval, Delma, Nádia, Fátima, Humberto, Sila, Marcello, Sandra, Patrícia, que ajudaram e acompanharam grande parte do meu trabalho.

Aos professores, colegas e funcionários do Instituto, assim como a todos os que, de uma forma ou de outra, contribuíram para o término deste trabalho.

À família da minha esposa: Sr. Pedro, Sra. Alice, Martha, Nei, Cássia, Daniele, Sr. Luiz, Sra. Lourdes, Edson, Sergio, Charles e demais parentes por tornar possível a minha integral dedicação a este trabalho.

I N D I C E

	PÁGINA
1. RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	3
2. INTRODUÇÃO.....	5
2.1. DESENVOLVIMENTO DA QUÍMICA DOS COMPOSTOS FERRO-ISOCIANETO.....	5
2.1.1. CARACTERÍSTICAS ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DOS ISOCIANETOS.....	7
2.1.2. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS ISOCIANETOS.....	12
2.1.3. ESTABILIDADE DOS ISOCIANETOS.....	15
2.1.4. PREPARAÇÃO DOS ISOCIANETOS METÁLICOS A PARTIR DE CIANETOS.....	16
2.1.5. SÍNTESE DE COMPLEXOS DE FERRO-ISOCIANETOS....	16
2.2. ASPECTOS DA QUÍMICA DOS "CLUSTERS" DE FERRO-ISOCIANETOS.....	20
2.3. REAÇÕES DE PENTAKIS (t-BUTIL-ISOCIANETO) FERRO (0)...	30
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	35
3.1. PURIFICAÇÃO DOS SOLVENTES.....	36
3.2. PREPARAÇÕES.....	36
3.2.1. FeBr ₂	36
3.2.2. CNBu ^t	37
3.2.3. [Fe(CNBu ^t) ₅].....	38
3.2.4. [Fe(CNBu ^t) ₂ (CO) ₃] (1) E [Fe(CNBu ^t) ₃] _n (2)....	38
3.2.5. [Fe(CNBu ^t) ₅ (HgCl)]HgCl ₃ (3).....	39
3.2.6. [Fe(CNBu ^t) ₅ (HgBr)]HgBr ₃ (4).....	40

3.2.7. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5\text{HgI}]\text{HgI}_3$ (5).....	41
3.2.8. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]_2\text{HgCl}_4$ (6).....	41
3.2.9. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{Cl}$ (7).....	44
3.2.10. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]_2\text{ZnCl}_4$ (8).....	45
3.2.11. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{ZnCl})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9).....	45
3.2.12. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{ZnCl}_3$ (10).....	46
3.2.13. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{PF}_6$ (11).....	46
3.2.14. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{NO}_3$ (12).....	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1. PREPARAÇÃO E CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS COMPOSTOS... 48	
4.1.1. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5]$	48
4.1.2. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_2(\text{CO})_3]$ (1) E $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_3]_n$ (2)....	50
4.1.3. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgX})]\text{HgX}_3$ (3, 4, 5).....	68
4.1.4. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]_2\text{HgCl}_4$ (6).....	72
4.1.5. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{Cl}$ (7).....	76
4.1.6. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]_2\text{ZnCl}_4$ (8).....	79
4.1.7. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{ZnCl})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9).....	81
4.1.8. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{ZnCl}_3$ (10).....	82
4.1.9. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{PF}_6$ (11).....	83
4.1.10. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{NO}_3$ (12).....	84
4.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL.....	84
4.2.1. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgX})]\text{HgX}_3$ (X= Cl, Br, I).....	84
4.2.2. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]_2\text{HgCl}_4$ (6).....	111
4.2.3. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{Cl}$ (7).....	112
4.2.4. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]_2\text{ZnCl}_4$ (8).....	113

4.2.5. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6(\text{HgCl})]\text{ZnCl}_3$ (10).....	114
4.2.6. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6(\text{HgCl})]\text{PF}_6$ (11).....	115
4.2.7. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6(\text{HgCl})]\text{NO}_3$ (12).....	116
4.3. ESPECTROMETRIA DE RESSONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.....	118
4.4. ESPECTROSCOPIA MOESSBAUER.....	122
4.5. MEDIDAS DE PESO MOLECULAR E CONDUTIVIDADE.....	137
4.5.1. PESO MOLECULAR EM SOLUÇÃO.....	137
4.5.2. CONDUTIVIDADE EM SOLUÇÃO.....	141
4.5.3. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3$ (3).....	144
4.5.4. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6(\text{HgCl})]_2\text{HgCl}_4$ (6).....	145
4.5.5. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6(\text{HgCl})]\text{Cl}$ (7).....	146
4.5.6. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6(\text{HgCl})]_2\text{ZnCl}_4$ (8).....	147
4.5.7. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6(\text{HgCl})]\text{ZnCl}_3$ (10).....	148
4.5.8. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6(\text{HgCl})]\text{PF}_6$ (11).....	149
4.5.9. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6(\text{HgCl})]\text{NO}_3$ (12).....	149
5. CONCLUSÃO.....	152
6. BIBLIOGRAFIA.....	156

L I S T A D E F I G U R A S

	PAGINA
2-1: ESTRUTURAS RESSONANTES DE CO E CNR.....	8
2-2: DESCRIÇÃO DOS ORBITAIS MOLECULARES DE CO E CNR.....	9
2-3: PONTES BINUCLEARES DE ISOCIANETOS.....	10
2-4: PONTE BINUCLEAR DE CARBONILA.....	11
2-5: PONTES POLINUCLEARES DE ISOCIANETOS.....	12
2-6: ISOMERIZAÇÃO DO ISOCIANETO.....	15
2-7: ESTRUTURA DE $[Fe_3(CO)_{11}(CNBu^t)]$	21
2-8: ESQUEMA 1.....	23
2-9: ESTRUTURA DE $[Fe_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2-CN Bu^t)]$	23
2-10: ESQUEMA 2.....	24
2-11: ESQUEMA 3.....	25
2-12: ISÔMEROS DE $[Cp_2Fe_2(CO)_2(CNCH_3)_2]$	27
2-13: ISOMERIA <i>SIN</i> E <i>ANTI</i>	28
2-14: ESTRUTURA MOLECULAR DE $[Fe_2(\mu-CNet)_3(CNet)_6]$	30
2-15: ESTRUTURA DAS DUAS MOLÉCULAS INDEPENDENTES DE $[Fe(CN-$ $Bu^t)_6]$	31
2-16: ADIÇÃO OXIDATIVA SEGUIDA DE INSERÇÃO.....	32
4-1: ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DE $[Fe(CN Bu^t)_3]_n$...	53
4-2: ESTRUTURAS PROVÁVEIS PARA $[Fe(CN Bu^t)_3]_n$; (I) DÍMERO; (II) QUADRADO PLANAR; (III) TETRAÉDRICO.....	54
4-3: ESTRUTURAS DAS LIGAÇÕES EM PONTE DE $[Fe(CN Bu^t)_3]_n$	56
4-4: ANALOGIA DOS ISOLOBOS PARA $ML_3(d^9)$	57
4-5: DISPOSIÇÃO QUADRANGULAR DOS FRAGMENTOS ISOLOBOS.....	58

4-6: MECANISMO COM FORMAÇÃO DE PONTE INTRAMOLECULAR.....	62
4-7: DIAGRAMA DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO COMPOSTO (1).....	66
4-8: INTERPRETAÇÃO DO ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO (1).....	67
4-9: ESTRUTURA PROVÁVEL DO COMPOSTO (3).....	70
4-10: MECANISMO DA FORMAÇÃO DO COMPOSTO (3).....	70
4-11: ESQUEMA 4.....	71
4-12: ESPECTRO IV NA REGIÃO DE 2400-2000 CM^{-1} PARA O COM- POSTO (3).....	88
4-13: ESPECTRO IV DOS COMPOSTOS (3) E (6) ($600-200 \text{ cm}^{-1}$).....	93
4-14: ESTRUTURA DE $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NHgCl})\text{HgCl}_3$	103
4-15: ESPECTRO IV DO COMPOSTO (4) NA REGIÃO DE $600-200 \text{ CM}^{-1}$.	106
4-16: ESPECTRO RAMAN DO COMPOSTO (4) NA REGIÃO DO ESTIRAMEN- TO Fe-Hg.....	107
4-17: ESPECTRO IV DO COMPOSTO (7).....	113
4-18: ESPECTRO IV DO COMPOSTO (20).....	114
4-19: ESPECTRO RMN ^1H DO COMPOSTO (3) EM CDCl_3	120
4-20: ESPECTRO MOESSBAUER DE $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6]$	127
4-21: RETÍCULO CRISTALINO DE $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6]$	129
4-22: DISTORÇÃO DA BIPIRAMIDE TRIGONAL.....	130
4-23: DIAGRAMA DOS NÍVEIS DE ENERGIA PARA DIFERENTES SIME- TRIAS.....	131
4-24: ESPECTRO MOESSBAUER DO COMPOSTO (3).....	133
4-25: PARÂMETROS DE MOESSBAUER DE COMPOSTOS DE FERRO.....	135
4-26: GRÁFICO $\Delta T \times C$ DO BENZIL EM CLOROFÓRMIO.....	138
4-27: GRÁFICO $\Delta T/C \times C$ DO BENZIL EM CLOROFÓRMIO.....	139

4-28:	ESTRUTURA DO COMPOSTO (3) EM CLOROFÓRMIO E THF.....	144
4-29:	GRÁFICO $\Delta T \times C$ DO COMPOSTO (12) (PESO MOLECULAR).....	150
4-30:	GRÁFICO $\Delta T/C \times C$ DO COMPOSTO (12) (PESO MOLECULAR)...	151

LISTA DE TABELAS

	PAGINA
2-1: COMPLEXOS ISOCIANETOS HOMOLEPTICOS.....	6
4-1: DADOS EXPERIMENTAIS DE $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)(\text{CO})_4]$	64
4-2: ABSORÇÃO DO ESTIRAMENTO CN NA REGIÃO DO IV EM NUJOL....	86
4-3: ABSORÇÕES NO IV NA REGIÃO DE $600-200 \text{ cm}^{-1}$	90
4-4: FREQUÊNCIAS Hg-Cl NA REGIÃO DO IV DE ALGUNS ADUTOS....	94
4-5: DADOS DE ESPECTRO RAMAN E IV DO COMPOSTO (3).....	96
4-6: DADOS DE ESPECTRO RAMAN E IV DO COMPOSTO (4).....	104
4-7: DADOS DE ESPECTRO RAMAN E IV DO COMPOSTO (5).....	109
4-8: ABSORÇÕES DO COMPOSTO (12) NA REGIÃO DO IV.....	116
4-9: DADOS VIBRACIONAIS DE COMPOSTOS COM GRUPO NITRATO.....	117
4-10: REGRAS DE SELEÇÃO PARA AS CONFIGURAÇÕES DO NITRATO....	118
4-11: DADOS DE ESPECTRO RMN ^1H EM CDCl_3 DE COMPOSTOS COM ISOCIANETOS.....	119
4-12: DADOS DE ESPECTRO RMN ^{13}C DE COMPOSTOS COM ISOCIANETOS	121
4-13: PARAMETROS DE MOESSBAUER A 80 K.....	125
4-14: INCLINAÇÃO DAS RETAS $\Delta T/C \times C$	140
4-15: PESO MOLECULAR EM SOLUÇÃO DOS COMPLEXOS PREPARADOS....	141
4-16: CONDUTIVIDADE MOLAR EM ACETONA A 25 °C DOS COMPOSTOS PREPARADOS.....	142
4-17: CONDUTIVIDADES DE ELETROLITOS EM NITROMETANO.....	143

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

BipyBPh₂= cátion biperidil-difenil-borônio

BPT= bipirâmide trigonal

Bu^o= sec-butila

CNBu^t= t-butil-isocianeto

Cp= η^5 -C₅H₅

dpm= (C₆H₅)₂PCH₂F(C₆H₅)₂

eV= elétron volts

Et= etila

IV= região do infravermelho

K= graus Kelvin

L= ligante

M= metal

m/e= razão massa/carga

»= meta

Me= metila

p.a.= para análise

p.f.= ponto de fusão

p= para

ppm= parte por milhão

Ph= fenila

PO= pirâmide quadrada

Pr= n-propila

Prⁱ= isopropil

RMN ¹H= ressonância magnética nuclear protônica

RMN ¹³C= ressonância magnética nuclear de carbono-13

t= tert

THF= tetrahidrofurano

V= volts

δ = deslocamento químico (Ressonância magnética nuclear, deslocamento isomérico (Moessbauer), deformação (Espectro infravermelho e Raman)

Δ = reação térmica

ΔE = desdobramento quadrupolar

ν = estiramento nos espectros vibracionais

1. RESUMO

A partir da reação de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5]$ com excesso de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, em condições brandas, foram isolados os compostos $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_2(\text{CO})_3]$ e $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_3]_n$, enquanto do teste reacional com excesso de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ (em éter de petróleo/THF) isolou-se o complexo $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)(\text{CO})_4]$. Foram sugeridas várias estruturas polinucleares alternativas para o composto $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_3]_n$.

As reações de pentakis (t-butil-isocianeto) ferro (0) com haletos de mercúrio (II) forneceram sob condições apropriadas, produtos novos de adição oxidativa $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgX})]\text{HgX}_3$ (X= Cl, Br, I) e $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]_2\text{HgCl}_4$.

Várias reações sistemáticas foram efetuadas para melhor conhecer a reatividade do $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3$. Com agentes redutores tais como NaBH_4 , Na e Zn as reações produziram preferencialmente compostos de composição $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]_2\text{MCl}_4$ (M= Hg, Zn). Contudo, a reação com zinco metálico em excesso produziu-se um intermediário higroscópico, $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{ZnCl})]\text{Cl}$, que em reação posterior com HgCl_2 , forneceu um composto estável, de composição provável $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{ZnCl}_3$. O ânion HgCl_3^- foi substituído em reações com AgNO_3 e NH_4PF_6 fornecendo os compostos $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{NO}_3$ e $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{PF}_6$. A última reação foi induzida pela adição de CNBu^t .

O $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ funcionou como um agente sequestrante eficiente para a remoção do HgCl_2 do ânion HgCl_3^- que, dependendo da estequiometria, resultou no produto $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{Cl}$ ou

$[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgCl})]_2\text{HgCl}_4$. O aumento da concentração do íon cloreto foi o suficiente para transformar o ânion HgCl_3^- para HgCl_4^{2-} .

A natureza ionogênica dos compostos derivados de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3$ foram estabelecidas através da análise dos dados de medidas de condutividade e pesos moleculares em solução. As evidências da presença de ferro no estado de oxidação $2+$ nos compostos $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgX})]\text{HgX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) foram obtidas através das espectroscopias na região do infravermelho (IV), RMN ^{13}C e Moessbauer. Estudos vibracionais (IV e Raman) e de espectros RMN ^1H forneceram novas evidências que suportam as estruturas propostas para esses compostos.

A espectroscopia Moessbauer também foi utilizada para a caracterização dos compostos $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5]$ e $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)(\text{CO})_4]$, em termos da estrutura molecular e eletrônica. Os parâmetros de Moessbauer foram discutidos e correlacionados com vários derivados ferro-carbonilas da literatura.

ABSTRACT

From the reaction of $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5]$ with an excess of $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, under mild conditions, were isolated the compounds $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_2(\text{CO})_3]$ and $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_3]_n$, whereas from the reaction of $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5]$ with an excess of $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ in petroleum ether/THF was isolated $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)(\text{CO})_4]$. In a qualitative manner, alternative models of polynuclear species were suggested for $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_3]_n$ moiety.

The compound $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5]$ reacted smoothly with mercury (II) halides under suitable conditions to afford the novel oxidative addition products $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgX})]\text{HgX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]_2\text{HgCl}_4$.

A number of systematic reactions were carried out to provide additional informations about the reactivity patterns of $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3$. Reaction with the reducing agents such as NaBH_4 , Na and Zn , led mainly to compounds of composition $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]_2\text{MCl}_4$ ($M = \text{Hg}, \text{Zn}$). However, the reaction with an excess of metallic zinc gave the hygroscopic intermediate $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{ZnCl})]\text{Cl}$, that underwent subsequent reaction with HgCl_2 to yield a stable compound of probable composition $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{ZnCl}_3$. Substitution of the HgCl_3^- anion was achieved reacting the latter species with AgNO_3 and NH_4PF_6 to give $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{NO}_3$ and $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{PF}_6$, respectively. The reaction with NH_4PF_6 was induced by the addition of *t*-butyl isocyanide.

The compound $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ seems to have displaced efficiently HgCl_2 from the HgCl_3^- anion. The formation of either products $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgCl})]\text{Cl}$ or $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgCl})]_2\text{HgCl}_4$ depends upon the reactants stoichiometry. An increase in chloride concentration was sufficient to transform HgCl_3^- into HgCl_4^{2-} .

The ionogenic nature of the $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3$ derivatives in solution was established by means of conductivity and molecular weights measurements. The oxidation state 2+ for the iron in the compounds $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgX})]\text{HgX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) was established on the basis of infrared, ^{13}C -NMR and Moessbauer spectroscopy. Vibrational studies (IR and Raman), together ^1H -NMR spectral data have provided further evidences to support the assigned structure.

Moessbauer spectroscopy was also used to characterize the isocyanide-iron compounds $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5]$ and $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)(\text{CO})_4]$ in terms of molecular and electronic structures. The values of the Moessbauer parameters were discussed and correlated with those of the carbonyl iron derivatives found in the literature.

2. INTRODUÇÃO

2.1. DESENVOLVIMENTO DA QUÍMICA DOS COMPOSTOS FERRO-ISOCIANETOS

O presente capítulo tem como objetivo apresentar uma síntese do conhecimento relacionado com o estudo de compostos isocianetos metálicos, com particular ênfase àqueles contendo ferro. O desenvolvimento desta área tem sido muito grande em consequência das constantes e interessantes descobertas.

De início, serão abordadas as características gerais do ligante isocianeto (ou isonitrila), com destaque à sua capacidade de estabilizar metais em baixo estado de oxidação. Isto se justifica pela profunda semelhança que os ligantes isocianetos guardam com as carbonilas.

A descoberta do primeiro complexo de carbonila, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ por Mond¹ em 1890 e a síntese de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, no ano seguinte² abriu um vasto campo de pesquisa, atualmente denominado de química de compostos organometálicos. No entanto, o estudo comparativo da química das carbonilas e dos isocianetos metálicos tornou-se possível somente a partir da preparação de $[\text{Ni}(\text{CNAr})_4]$, tetrakis (aril-isocianeto) níquel (0), em 1950, simultaneamente pelas duplas Hieber/Bockly³ e Klages/Moenkemeyer⁴. Desde então, vários complexos isocianetos homolépticos (Tab.2-1) ou mistos com ligantes tais como carbonilas, fosfinas, etc, foram preparados e estudados.

Tab.2-1: COMPLEXOS ISOCIANETOS HOMOLÉPTICOS

Grupo VB	Grupo VIB	Grupo VIIB	Grupo VIIIB		Grupo IB	
$[V(CNR)_6]^+$	$[Cr(CNR)_6]$	$[Mn(CNR)_6]^+$	$[Fe(CNR)_6]$	$[Co_2(CNR)_6]$	$[Ni(CNR)_4]$	$[Cu(CNR)_4]^+$
	$[Cr(CNR)_6]^+$		$[Fe_2(CNR)_7]$	$[Co(CNR)_5]^+$	$[Ni_4(CNR)_7]$	
	$[Cr(CNR)_6]^{2+}$			$[Co(CNR)_5]^{2+}$	$[Ni(CNR)_4]^+$	
	$[Cr(CNR)_7]^{2+}$			$[Co_2(CNR)_{10}]^{+2}$		
	$[Cr(CNRNC)_3]^+$					
	$[Mo(CNR)_6]$		$[Ru(CNR)_6]$	$[Rh(CNR)_4]^+$	$[Pd_3(CNR)_6]$	$[Ag(CNR)_2]^+$
	$[Mo(CNR)_7]^{2+}$		$[Ru_2(CNR)_7]$	$[Rh_2(CNR)_6]^+$	$[Pd_2(CNR)_6]^{2+}$	
			$[Ru_2(CNR)_{10}]^{2+}$	$[Rh_2(CNRNC)_4]^{2+}$	$[Pd_3(CNR)_6]^{2+}$	
					$[Pd(CNR)_4]^{2+}$	
	$[W(CNR)_6]$	$[Re(CNR)_6]^+$	$[Os(CNR)_6]$	$[Ir(CNR)_4]^+$	$[Pt_3(CNR)_6]$	$[Au(CNR)_2]^+$
	$[W(CNR)_7]^{2+}$		$[Os_2(CNR)_{10}]^{2+}$		$[Pt_7(CNR)_{12}]$	
					$[Pt(CNR)_4]^{2+}$	
					$[PdPt(CNR)_6]^{2+}$	
					$[Pt_2(CNR)_6]^{2+}$	

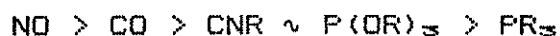
* CNRNC, ligante quelato di-isocianeto.

Analisando a tabela acima conclui-se que a maioria dos elementos da primeira série de transição, do vanádio até o grupo IB, forma complexos homolépticos com os isocianetos. Cabe aqui observar que o $[Cr(CNR)_7]^{2+}$ é o único exemplo de complexo de isocianeto hepta-coordenado encontrado na primeira série de transição.

2.1.1: CARACTERÍSTICAS ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DOS ISOCIANETOS

As características eletrônicas dos isocianetos, R-NC, são formalmente muito parecidas com as das carbonilas quando ligados a metais de transição. Além deste fato, existem muitos complexos isocianetos estruturalmente análogos às carbonilas metálicas. Contudo, é importante salientar que os isocianetos são doadores mais fortes que as carbonilas e inclusive formam complexos estáveis com metais em estado de oxidação alto, não se conhecendo derivados análogos nas carbonilas. Os isocianetos podem receber pela retrodoação, com intensidade, os elétrons π dos átomos metálicos em estado baixo de oxidação. Isso é evidenciado pela capacidade em formar compostos como $[\text{Ni}(\text{CNR})_4]$ e $[\text{Fe}(\text{CNR})_6]$, análogos às carbonilas. Observa-se que a frequência de estiramento CN é visivelmente rebaixada quando o ligante atua como um ácido π , tal como no caso das carbonilas. Em complexos isocianetos homolépticos, as frequências dos estiramentos CN terminais geralmente aparecem na região de 1900-2100 cm^{-1} . No entanto, absorções CN de $[\text{Ru}(\text{CNBu}^+)_6]$ e $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6]$ ocorrem em 1815 e 1830 cm^{-1} , respectivamente. Essas frequências mais baixas resultam do decréscimo da ordem de ligação CN.

A habilidade doadora-receptora de vários ligantes foi investigada através de substituições nos derivados de carbonilas metálicas¹⁰⁻¹¹. Descreve-se então, a seguinte ordem decrescente de estabilização de carga negativa sobre um átomo metálico central pelo efeito indutivo e retrodoação π :^{12, 13}

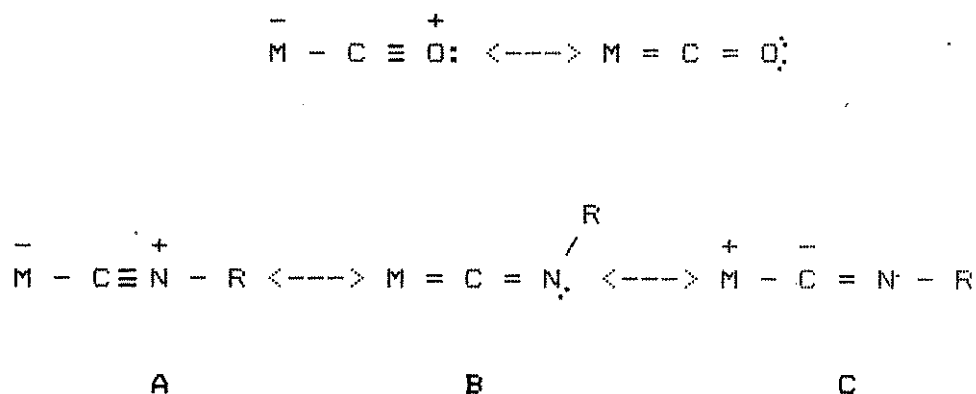


Na realidade as propriedades doadora e receptora de um isocianeto dependem do estado de oxidação do metal, da natureza e da localização de outros ligantes na esfera de coordenação do metal.

As frequências de estiramento dos grupos CN de isocianetos derivados de complexos de carbonilas metálicas, às vezes deslocam-se para região mais alta do que a do isocianeto livre, devido a habilidade receptora π maior da carbonila.¹⁴⁻¹⁷ Em contraste, os estiramentos CN de complexos de isocianetos mistos contendo ligantes fosfinas aparecem, quase sem exceção, em regiões mais baixas que o isocianeto livre.¹⁸⁻²⁰

Na figura a seguir estão esquematizadas as formas canônicas que descrevem as ligações metal-carbonila e metal-isocianeto, de acordo com teoria da valência.

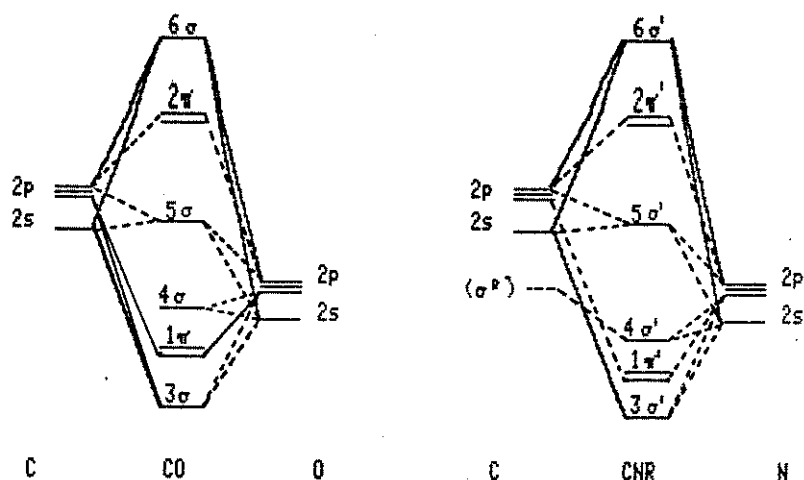
Fig. 2-1: ESTRUTURAS RESSONANTES DE CO E CNR



Entretanto, foi sugerido²¹ que a teoria dos orbitais molecu-

lares seria mais apropriada para explicar a retrodoação nos complexos de isocianetos lineares porque ela não requer que o ângulo C-N-R seja diferente de 180° . A descrição dos orbitais moleculares de CO e CNR estão apresentados na Fig.2-2 e para considerar a não linearidade, a ligação π deve ocorrer preferencialmente em um dos dois orbitais degenerados π^* .²²

Fig. 2-2: DESCRIÇÃO DOS ORBITAIS MOLECULARES DE CO E CNR



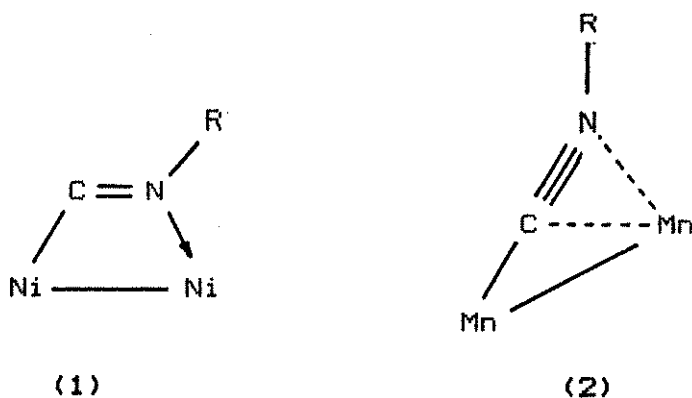
Uma das contribuições mais significativas para o estudo da ligação dos isocianetos com centros metálicos nos últimos 11 anos, foi a preparação dos complexos do tipo $[M(CNR)_5]$ ($M = Fe, Ru$; $R =$ alquila), contendo ligantes isocianetos não lineares. Em termos da teoria da ligação de valência, esta não linearidade é explicada pela contribuição substancial da estrutura eletrônica da forma canônica B, embora não exista nenhuma descrição quantitativa adequada para esta situação.

Novas evidências para reforçar uma contribuição significati-

va da forma canônica B (Fig.2-1) vieram da preparação de complexos onde o isocianeto forma ponte assimétrica entre dois metais através dos átomos de nitrogênio usando o seu par isolado como em $[\text{Ni}_4(\text{CNBu}^t)_7] \text{ (1)}^{23}$ e no complexo de manganês

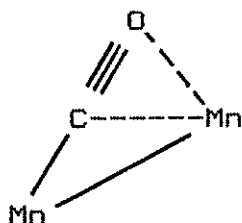
$[\text{Mn}_2(\text{p-CNC}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{dmp})_2(\text{CO})_4] \text{ (2)}^{24}$

Fig. 2-3: PONTES BINUCLEARES DE ISOCIANETOS



Este tipo de ligação com as carbonilas em que o ligante doa quatro elétrons foi também observado no complexo $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{dpm})_2] \text{ (3)} \text{ (Fig.2-4)}^{25}$

Fig. 2-4: PONTE BINUCLEAR DE CARBONILA

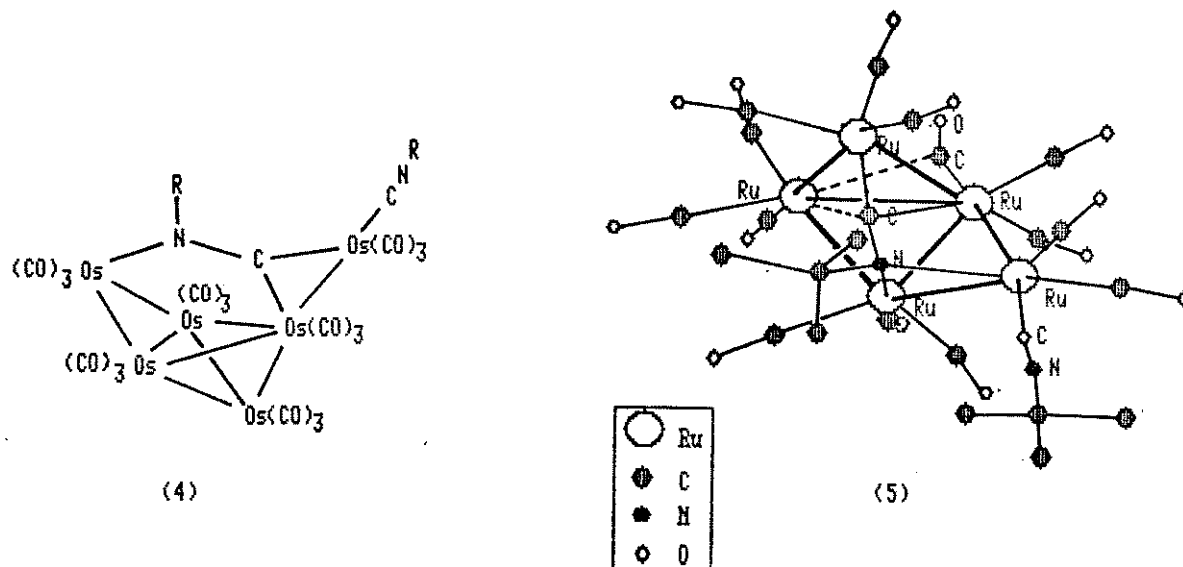


(3)

Ligações mais complexas, sem análogos nas carbonilas podem ser encontradas em compostos "clusters" onde o isocianeto forma ponte ligando-se simultaneamente a três átomos de ósmio como em $[\text{Os}_3(\text{CO})_{18}(\mu_3\text{-p-CNC}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{p-CNC}_6\text{H}_4\text{Me})]^{2+}$ (4) ou a cinco átomos de rutênio como em (5)²⁸ (Fig.2-5).

Como nas carbonilas, a presença de pontes simétricas de isocianetos nos compostos polinucleares são muito comuns. Entretanto, pontes do tipo M_3CO (M= metal) em que o carbono da carbonila liga-se simultaneamente a três átomos de ósmio, como em $[\text{Os}_3(\text{CO})_{17}\text{O}]^{2+}$, não foram observados nos isocianetos metálicos.

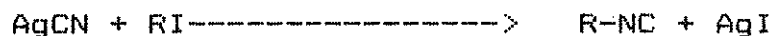
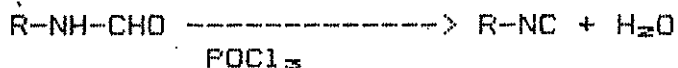
Fig. 2-5: PONTES POLINUCLEARES DE ISOCIANETOS



Recentemente, foi demonstrado que as propriedades de ligação do isocianeto podem ser grandemente modificadas pela conjugação de um grupo carbonila na posição α ao nitrogênio, como os compostos N-acyl-isocianetos $RC(=O)NC^{30,31}$. Estes compostos são interessantes por apresentarem um caráter receptor π forte, próximo ao monóxido de carbono.³² Dados de absorção no IV e Moessbauer para os complexos ferrosos^{33,34} desses ligantes confirmam esta similaridade.

2.1.2. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS ISOCIANETOS

Devido a sua alta reatividade frente à polimerização, os isocianetos não são de modo geral encontrados comercialmente. Os métodos clássicos de preparação^{35,36} são bem estabelecidos:

REACÇÃO DE HOFFMANN³⁷REACÇÃO COM CIANETO DE PRATA³⁸REACÇÕES DE UGI³⁷⁻⁴¹

Nenhum método geral foi publicado nos últimos anos, apenas modificações e aperfeiçoamento dos métodos clássicos, objetivando melhorar o rendimento da síntese de um isocianeto específico.

Na reação de Hoffmann modificada, emprega-se o método de catálise de transferência de fase que gera um dihalocarbênio de CHX_2 ($X = Cl, Br$) em solução de hidróxido de sódio.^{42,43} Apesar do rendimento não ser tão alto quanto o da reação de desidratação de Ugi, a preparação é conveniente. Por exemplo, para o etil-isocianeto o processo produz um produto puro em um único passo a partir da amina.

Melhorias foram também sugeridas para as reações de cianeto de prata: o uso de dicianoargentato (I) no lugar de cianeto de prata foi recomendado para obter o metil ou benzil-isocianeto com

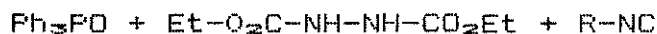
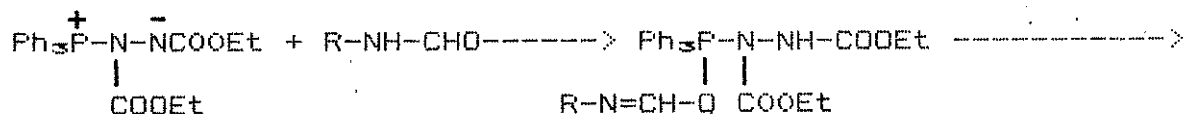
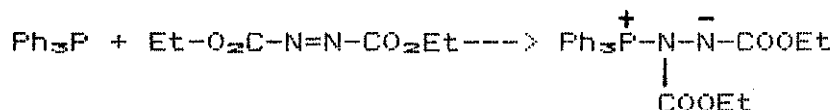
bons rendimentos.⁴⁴

A reação de Ugi, isto é, a desidratação de derivados de formamidas pode ser conduzida de várias maneiras adicionais.

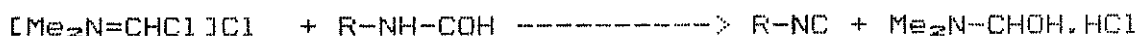
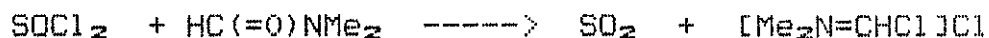
1º) Pela reação com trifenilfosfina, trietilamina e tetracloreto de carbono.⁴⁵



2º) Com trifenilfosfina e azodicarboxilato de dietila, isto é, na ausência de base.⁴⁶



3º) Com o reagente de Vilsmeier ([Me₂N=CHCl]Cl) preparado *in situ*.⁴⁷



42) Com o uso de trifosgênio.⁴⁶

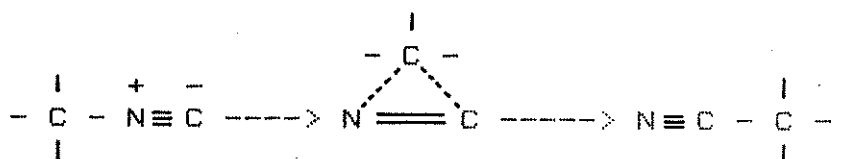


2.1.3. ESTABILIDADE DOS ISOCIANETOS

Estudos sobre a estabilidade e estocagem de isocianetos são raros na literatura, embora menções sobre sua instabilidade sejam encontradas, por exemplo, para fenil-isocianeto,⁴⁷ t-butil-isocianeto,⁵⁰ p- e m-fluorofenil-isocianeto.⁵¹ Alguns dados adicionais, no entanto, podem ser obtidos do extensivo estudo teórico de Rabino-Vitch sobre a isomerização isocianeto-cianeto onde se processa a conversão térmica de metil-isocianeto para acetoni-trila.^{52,53}

O rearranjo térmico foi considerado como uma típica reação unimolecular que se processa através de um estado de transição (Fig.2-6) com retenção de configuração do carbono assimétrico envolvido.

Fig. 2-6: ISOMERIZAÇÃO DO ISOCIANETO



Em experimentos adicionais, evidências de rearranjos térmicos de alguns isocianetos mencionados acima ocorreram através da racemização, sugerindo um processo de radical livre.^{54,55}

2.1.4. PREPARAÇÃO DOS ISOCIANETOS METÁLICOS A PARTIR DE CIANETOS

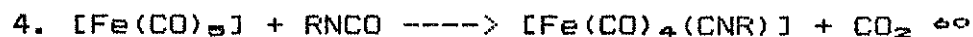
A alquilação de cianetos metálicos é um dos caminhos mais antigos para a obtenção de complexos de isocianetos e tem sido utilizada para (i) caracterizar novos complexos de cianetos e (ii) permitir a preparação de complexos contendo ligantes isocianetos que são instáveis quando livres. Por exemplo, durante as investigações dos métodos de preparação de novos complexos de cianetos de manganês, a formação do sal $K_3[(CpMe)Mn(CN)_3]$ foi inferida pelo isolamento de $K_2[(CpMe)Mn(CN)_2(CNEt)]$ e $K[(CpMe)Mn(CN)(CNEt)_2]$ quando foi adicionado $[Et_3O]BF_4$ à mistura inseparável supostamente contendo $K_3[(CpMe)Mn(CN)_3]$.⁶⁶

O isocianeto de hidrogênio inexistente quando livre, pode ser também estabilizados pela coordenação, como por exemplo nos complexos $[(CpMe)Mn(CO)_2CNH]$ ⁶⁶ e $[Cr(CO)_5CNH]$.⁶⁷

2.1.5. SÍNTESE DE COMPLEXOS DE FERRO-ISOCIANETOS

a) A partir de derivados de carbonilas e/ou nitrosilas:

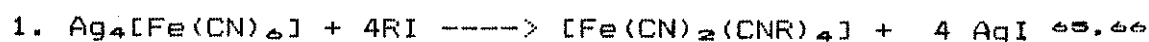


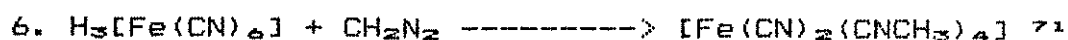
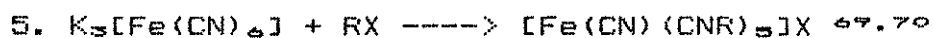
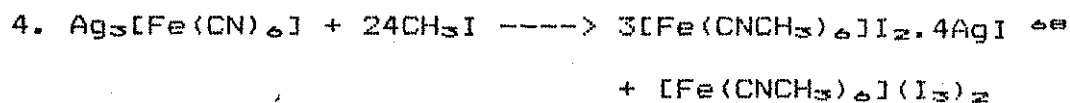
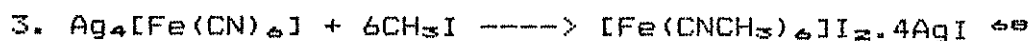


O $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ é razoavelmente inerte às reações de substituição e requer usualmente o uso de tubo de Carius ou solventes de ponto de ebulição alto durante um tempo longo de reação. Contudo, adições de CoCl_2 em quantidades catalíticas, carvão ativado ou óxidos metálicos suportados têm sido extremamente efetivas na labilização do grupo carbonila do $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, permitindo-se obter produtos de substituição do tipo $[\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{CNR})_x]$ ($\text{x} = 1-5$) em curtos períodos de tempo.¹⁶

(b) A partir de alquilação de hexacianoferratos:

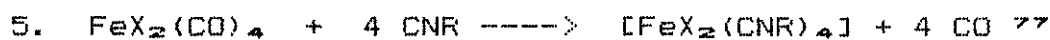
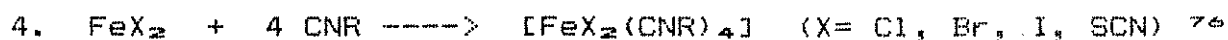
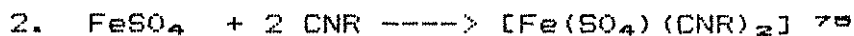
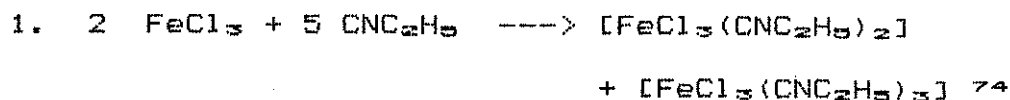
Os produtos mais importantes são os sais do cátion $[\text{Fe}(\text{CNR})_6]^{2+}$ e os chamados alquil ferrocianetos, $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CNR})_4]$.

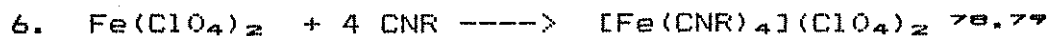




Na verdade, a reação 6 produziu uma mistura de dois isômeros cristalinos α e β do $[Fe(CN)_2(CNCH_3)_4]$. Vários trabalhos adicionais têm sido publicados^{72, 73} a respeito desses complexos.

(c) A partir de adição de isocianetos a sais de ferro:

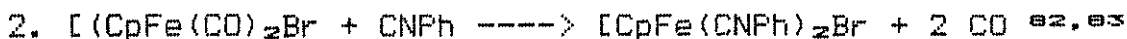
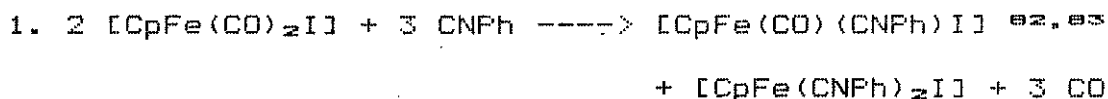




Os produtos de adição de sais de ferro com isocianetos são muito instáveis, especialmente os de ferro (II). Entretanto, são encontrados na literatura as sínteses de alguns produtos estáveis.^{68,80,81}

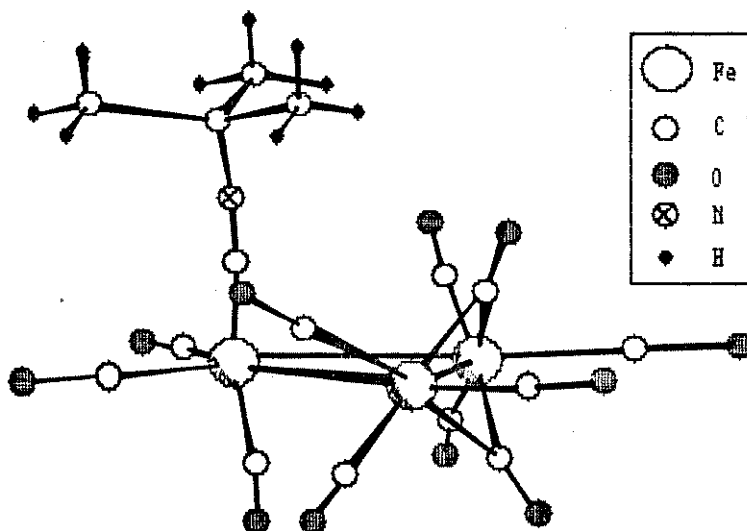
Os isocianetos derivados de ferro (II) são diamagnéticos, higroscópicos e alguns são instáveis ao ar. Com a preparação de $[\text{Fe}(\text{OCIO}_3)(\text{CNR})_5]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, novos derivados do tipo $[\text{FeX}(\text{CNR})_5]^+$ (X= Cl, Br) puderam ser obtidos em reações com haletos apropriados.⁷⁸ Por sua vez os $[\text{FeX}(\text{CNR})_5]^+$ (X= Cl, Br) reagem com ligantes tais como alquil-cianetos, aril-cianetos e trifenilfosfina para fornecerem outros novos compostos do tipo $[\text{Fe}(\text{CNR})_5(\text{Ligante})](\text{ClO}_4)_2$.

(d) A partir de derivados com carbonilas e ciclopentadienilas:



É sabido que o $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ teve um papel importante no desenvolvimento da química dos complexos de carbonila, assim como dos derivados contendo bases de Lewis, $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{(12-n)}\text{L}_n]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, 1,2-Bis (dimetil-arsina) tetrafluoro-ciclobuteno-1 (ffars), PMe_2Ph , CNBu^t).^{67,68} As reações térmicas inicialmente usadas para a produção desses derivados eram pouco eficientes por causa da fragmentação extensiva que ocorria com o sistema trinuclear (Fe_3).⁶⁷⁻⁷² A descoberta de condições mais brandas através do uso da espécie Ph_2CO^- permitiu um aumento sensível do rendimento desses derivados "clusters".^{68,73} Como os ligantes isocianetos apresentam propriedades eletrônicas semelhantes ao CO, uma comparação das estruturas dos derivados $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}(\text{CNBu}^t)]$ (Fig.2-7), do congênere $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\text{CNBu}^t)]$ ⁷⁴ e do $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ ⁷⁵ foi de grande interesse.

Fig. 2-7: ESTRUTURA DE $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}(\text{CNBu}^t)]$

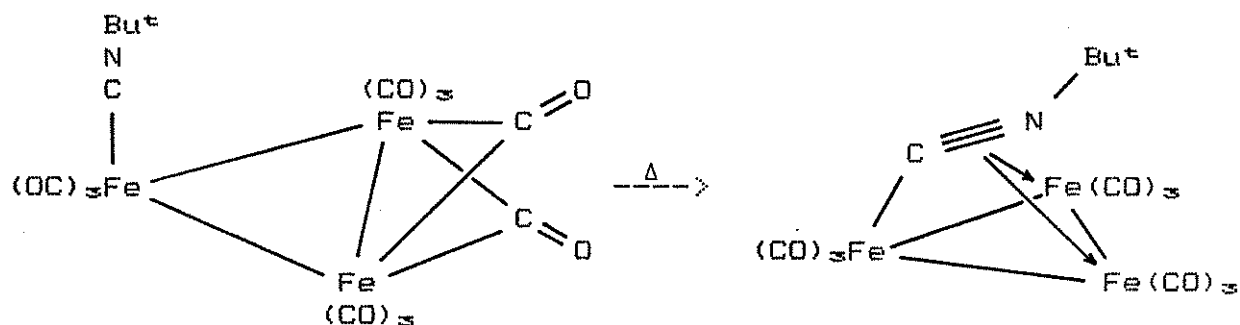
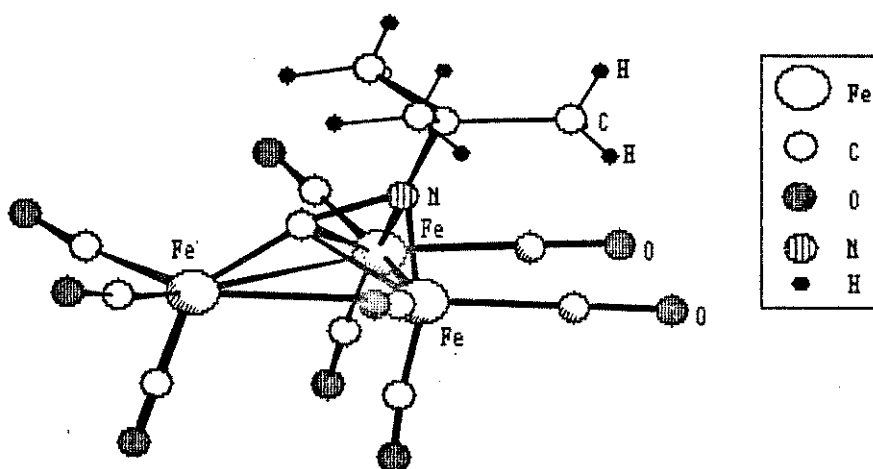


O espectro IV de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}(\text{CNBu}^t)]$ em hexano, não apresenta

nenhuma absorção na região da carbonila em ponte. Contudo o espectro no estado sólido apresenta duas bandas atribuíveis ao grupo CO em ponte, consistentes com a estrutura encontrada na análise cristalográfica de raios-X (Fig.2-7). Estas observações indicam que o isômero em ponte não predomina em solução, seguindo um comportamento semelhante ao do composto de partida $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$.

A termólise branda (90-100 °C) de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}(\text{CNBu}^t)]$ produz $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu_3-\eta^2-\text{CNBu}^t)]^{26,26}$ (Fig.2-8), que contém o ligante isocianeto formando uma ponte tripla (Fig.2-9). As tentativas de preparação de derivados mais substituídos através de reações induzidas por $\text{Ph}_2\text{CO}^{\cdot-}$ entre $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}(\text{CNBu}^t)]$ e excesso de CNBu^t fracassaram, e somente produtos mononucleares foram obtidos.²⁶ O rearranjo térmico de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}(\text{CNBu}^t)]$ diferiu daquele observado com os congêneres mais pesados de Ru e Os, onde foram encontrados os "clusters" penta²⁶ ou hexanucleares²⁷ descritos anteriormente, sem análogos ao do ferro.

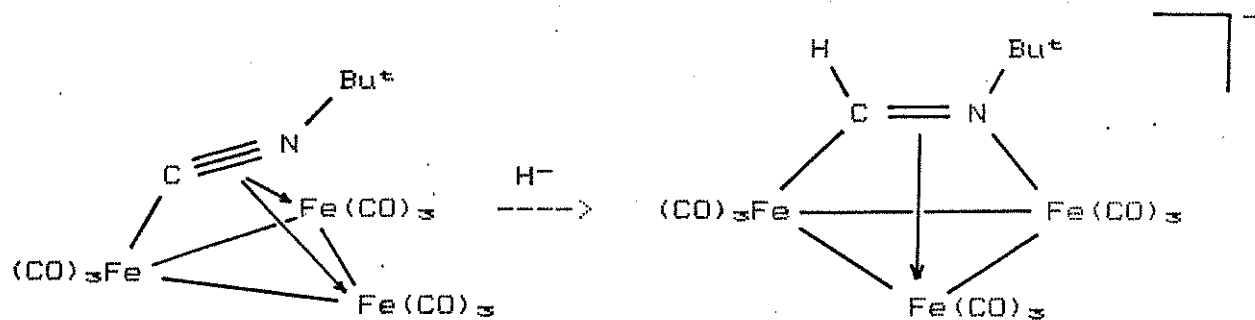
Fig. 2-8: ESQUEMA 1

Fig. 2-9: ESTRUTURA DE $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-CNBu}^t)]$ 

O modo particular de coordenação do ligante isocianeto no $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-CNBu}^t)]$ (Fig.2-9) tem merecido também uma atenção especial. Contrário aos isocianetos terminais em compostos polinucleares, que sofrem ataques eletrofílicos no átomo de nitrogênio para produzir ligantes carbenóides em ponte ^{77,78}, o ligante $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-CNBu}^t$ de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-CNBu}^t)]$ não reage com espécies eletrofílicas como H^+ ou Et_3O^+ . Por outro lado, a reação com $[\text{HBBu}^t_3]^-$, que é uma fonte nucleofílica de H^- , procede com a

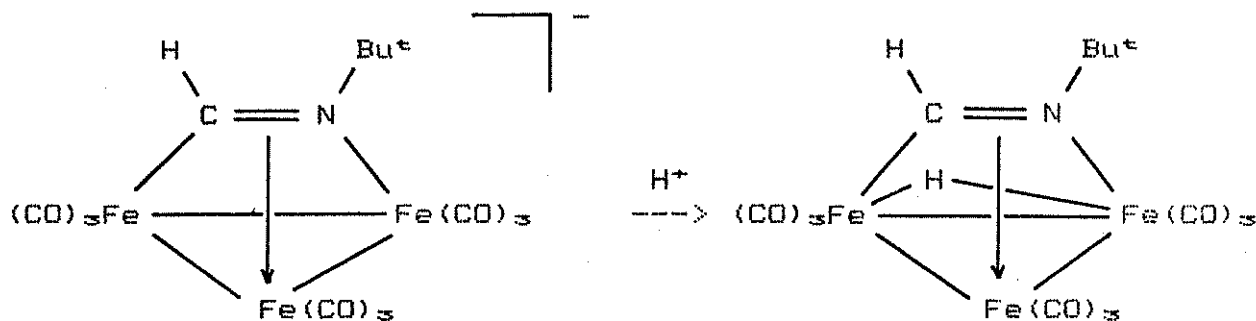
formação do ânion $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{HC}=\text{NBu}^t)]^-$ (Fig.2-10). De modo semelhante, a adição de ROH ao CNR' coordenado também envolve um ataque nucleofílico para produzir $\text{C}(\text{OR})(\text{NR}'\text{H})$ (R= alquila ou arila).⁹⁹ A grande semelhança entre os espectros infravermelhos de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{HC}=\text{NBu}^t)]^-$ e dos "clusters" isoméricos $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{RC}=\text{NH})]^-$ (R= Me, Ph ou Pr) caracterizados por Kaesz^{100, 101} permite propor uma analogia de estrutura: o ligante $\text{HC}=\text{NR}$ provavelmente forma duas ligações σ através dos átomos de C e N com os dois átomos de Fe enquanto uma terceira ligação é formada entre $\text{C}=\text{N}$ e o ferro através de elétrons π (Fig.2-10).

Fig. 2-10: ESQUEMA 2



A protonação de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{HC}=\text{NBu}^t)]^-$ com ácido fosfórico resultou no $[\text{Fe}_3\text{H}(\text{CO})_9(\text{HC}=\text{NBu}^t)]$ (Fig.2-11). Outros exemplos de isômeros do tipo $[\text{Fe}_3\text{H}(\text{CO})_9(\text{HC}=\text{NR})]$ (R= Me, Ph ou Pr₁) são também disponíveis^{100, 101}. No trabalho de Howell¹⁰², o "cluster" com R= Pr¹ foi também sintetizados pelo ataque do CNPr^1 sobre $[\text{Fe}_3\text{H}(\text{CO})_{11}]^-$, seguido de protonação.

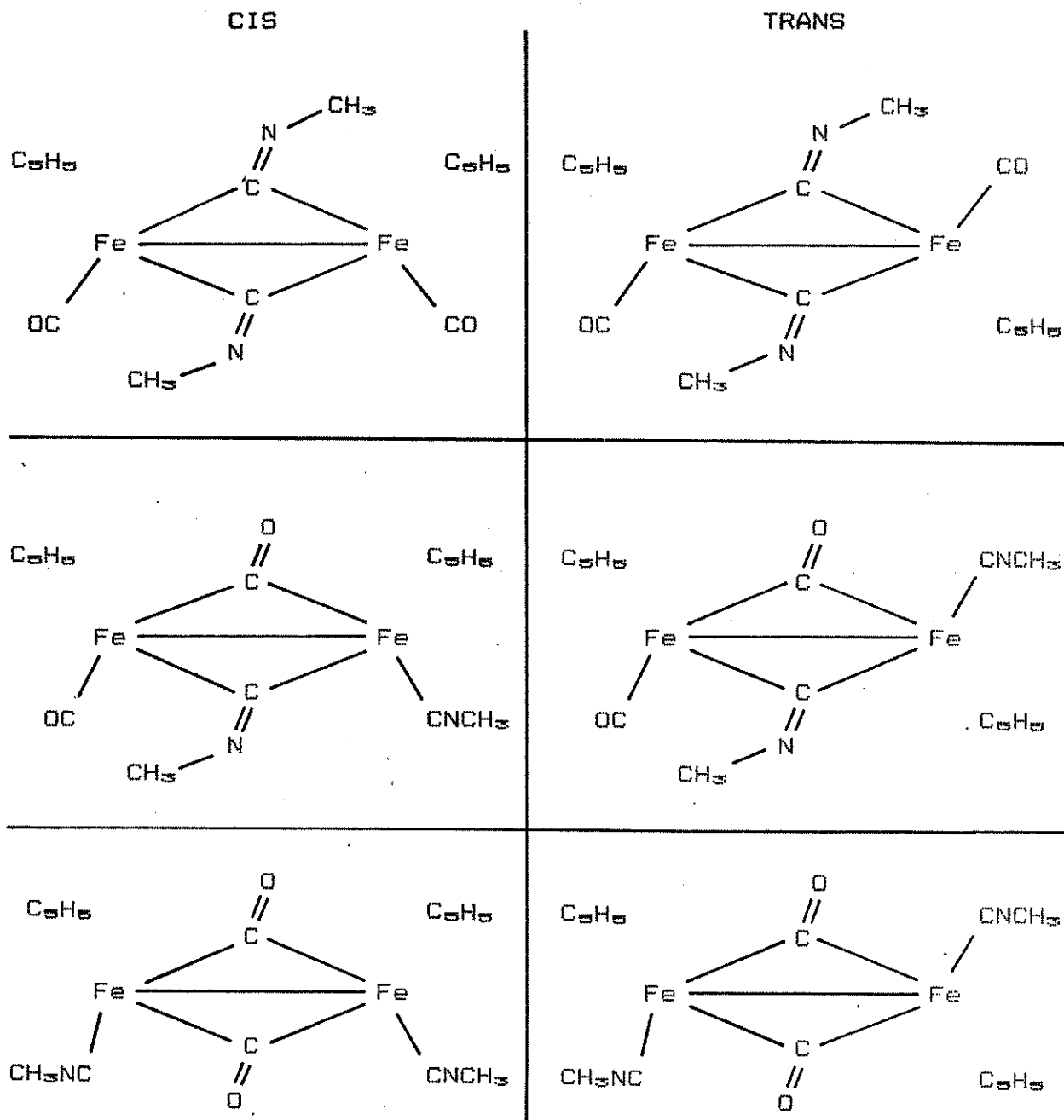
Fig. 2-11: ESQUEMA 3



O comportamento dinâmico em solução dos "clusters" com ligantes isocianetos tem sido motivo de estudos detalhados na literatura.^{23, 78, 103-110} A natureza fluxional de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ e derivados com isocianetos tem atraído muita atenção. Evidências consideráveis agora suportam o mecanismo proposto por Adams e Cotton¹⁰³ que envolve a abertura inicial das pontes (uma para cada lado) para produzir um intermediário que pode sofrer rotação ao redor da ligação Fe-Fe. O dímero $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ existe como uma mistura *cis-trans* em solução e estudos de RMN têm mostrado que enquanto a interconversão *cis-trans* e a troca do CO ponte-terminal no isômero *cis* é lenta, a troca ponte-terminal no isômero *trans* é rápida. Com o aquecimento, as velocidades de interconversão tornam-se equivalentes em ambos os isômeros. Em termos do mecanismo de Adams-Cotton, a troca ponte-terminal no isômero *trans* deve ocorrer sem a rotação da ligação Fe-Fe no intermediário sem ponte, enquanto que esta mesma troca no isômero *cis* requer a rotação Fe-Fe do qual também resulta obrigatoriamente numa interconversão *cis-trans*. A energia de ativação relativamente alta para o último processo é atribuída à necessidade da ro-

tação da ligação Fe-Fe.

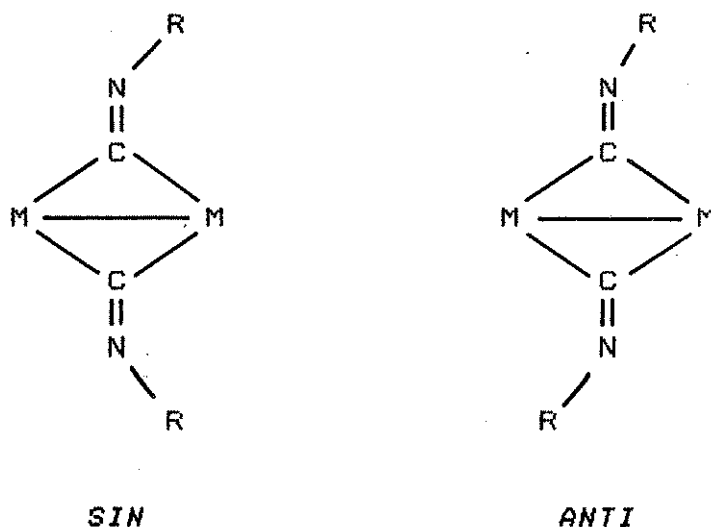
Os estudos de RMN com o composto derivado isocianeto $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\text{CNCH}_3)_2]^{104}$ apoiam o mecanismo citado e como consequência desta regra, seis possíveis isômeros (excluindo os isômeros ópticos) (Fig.2-12) podem interconverter-se em duas séries definidas (I, II e III; IV, V e VI). Porém a conversão de um membro de uma das séries para a outra não é possível (assumindo-se que não existe nenhuma estrutura intermediária com ambos os isocianetos ligados ao mesmo átomo metálico). A análise dos dados de RMN concordam com estas predições.

Fig. 2-12: ISÔMEROS DE $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\text{CNCH}_3)_2]$ 

Para os compostos contendo grupos isocianetos em ponte pode-se observar uma nova fonte de isomerismo em consequência do comportamento estereoquímico não rígido do dímero sendo que a orientação do grupo alquila ou arila pode produzir isômeros *syn* e

anti (Fig.2-13).

Fig. 2-13: ISOMERIA *SIN* E *ANTI*



Uma investigação mais detalhada de tais isômeros e de suas velocidades de interconversão foi feita com $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_{4-x}(\text{CNCH}_3)_x]$ ($x = 2, 3$).¹⁰⁵ Em ambos os compostos foi possível observar a ocorrência dos isômeros *syn* e *anti* à temperatura de -100°C . A barreira para a inversão do nitrogênio foi relativamente baixa, não sendo portanto a etapa determinante da velocidade.

No complexo $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{CNBu}^t)]$ não existe nenhum isômero espectroscopicamente detectável (IV e RMN) com isocianeto em ponte. Os dados de RMN são consistentes com a molécula sofrendo interconversões *cis-trans* rápidas enquanto a troca do isocianeto entre os metais é lenta.^{103a, 106, 108} No entanto, para $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\text{CNBu}^t)_2]$, os dois tipos de isomerização ocorrem em solução através de uma abertura seletiva da ponte. A isomeri-

zação à temperatura baixa está de acordo com o mecanismo de Adams-Cotton. Contudo, a uma temperatura mais alta, os isômeros definidos nas duas séries propostas por Adams e Cotton podem interconverter-se através da clivagem assimétrica dos isocianetos em ponte produzindo dois isocianetos em um único metal.¹⁰⁷

Dentre os demais complexos que apresentam comportamento fluxional, pode-se citar os $[(\text{dienila})_2\text{M}_2(\text{CO})_{(4-x)}(\text{CNR})_x]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}; x = 1, 2; \text{dienila} = \text{Cp}, \text{CpMe}; \text{R} = \text{alquila}, \text{arila}$)¹¹⁰⁻¹¹⁴. A distribuição dos isômeros está relacionada com as propriedades eletrônicas e volume do grupo R. Enquanto o aumento da eletronegatividade favorece a formação da ponte, o aumento do tamanho desfavorece a mesma.¹¹⁴

Os estudos de RMN com $[\text{M}_2(\text{CNR})_6]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{R} = \text{Et}, \text{Pr}^1; \text{M} = \text{Ru}, \text{R} = \text{Pr}^1$) têm mostrado um comportamento dinâmico intramolecular envolvendo a troca ponte-terminal do isocianeto através da troca sincronizada dos pares de ligantes, com inversão do átomo de nitrogênio.⁷⁸

As estruturas moleculares de vários desses compostos dinucleares, contendo ligações ferro-ferro, como

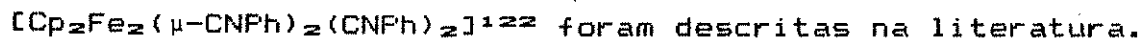
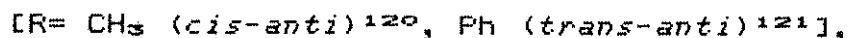
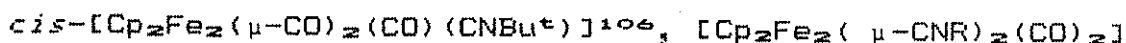
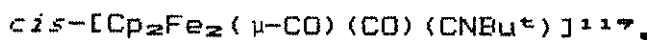
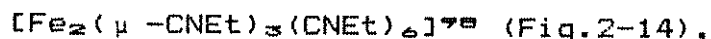
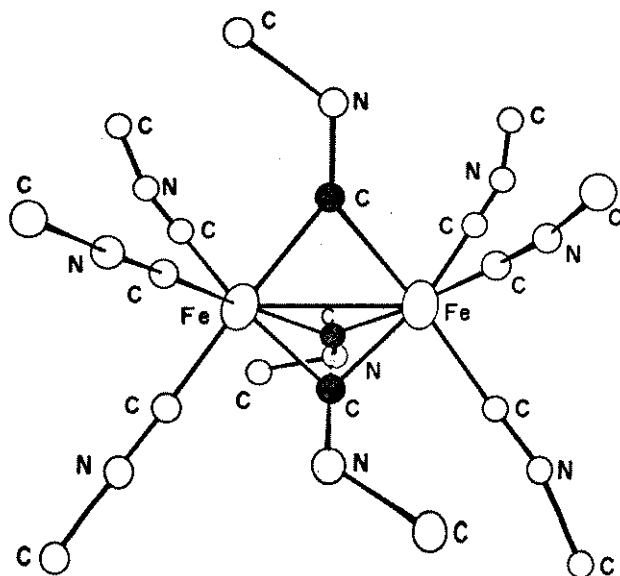
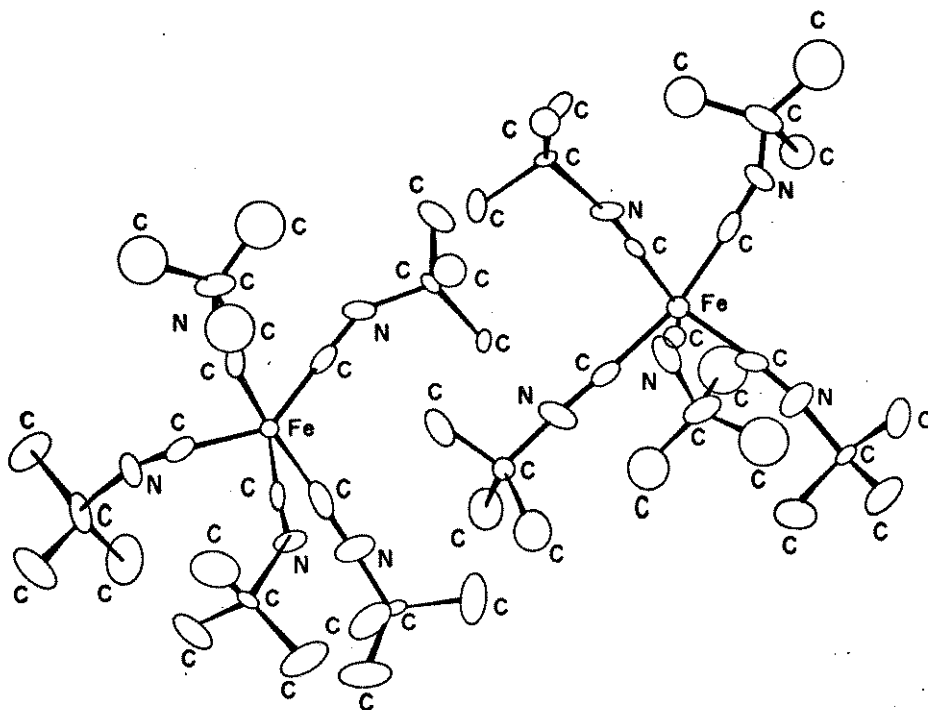


Fig. 2-14: ESTRUTURA MOLECULAR DE $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CNet})_3(\text{CNet})_6]$ 

2.3. REAÇÕES DE PENTAKIS (t-BUTIL-ISOCIANETO) FERRO (0)

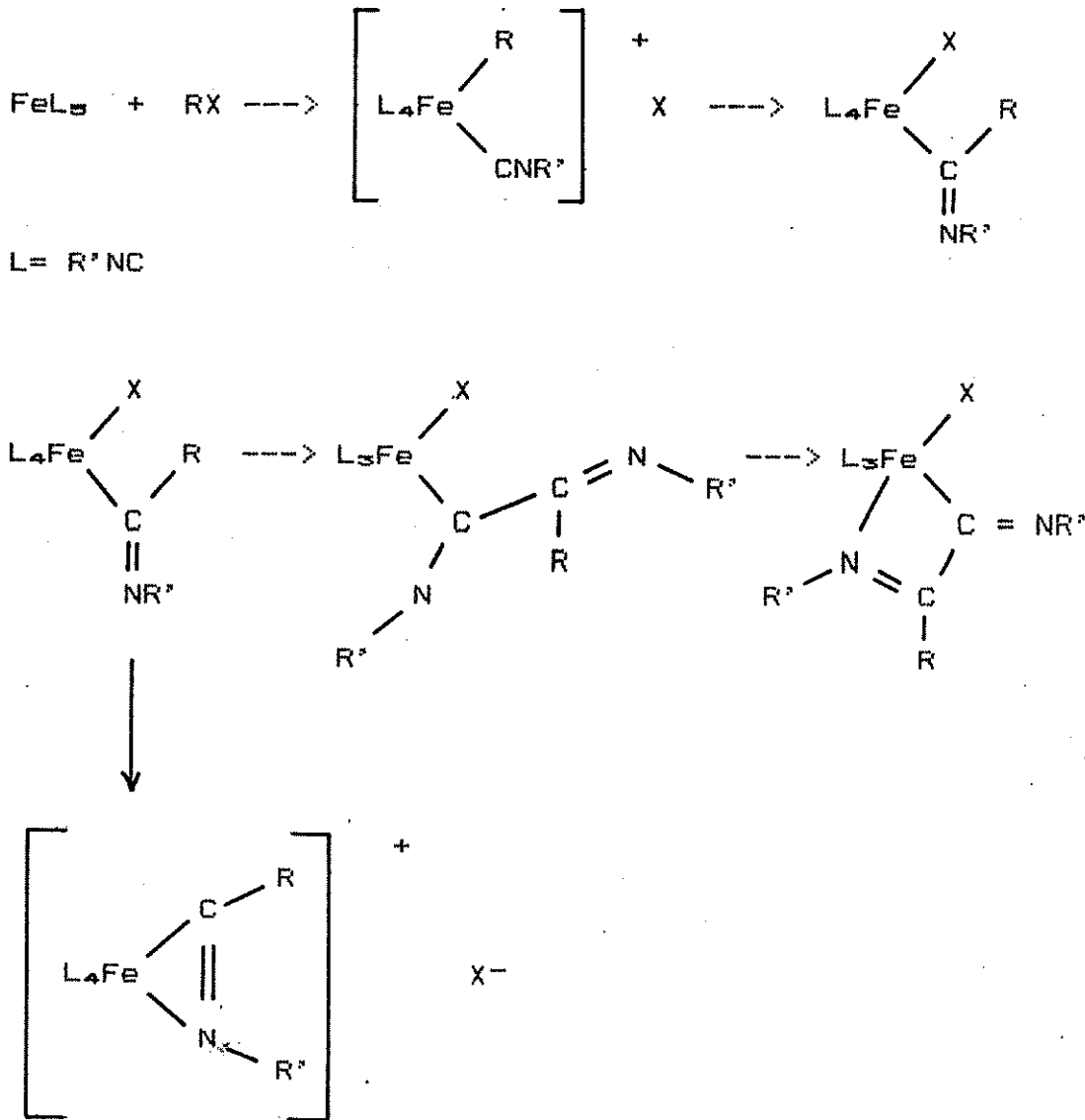
O complexo $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5]$ foi preparado¹²³ em THF, a partir da reação de brometo ferroso anidro com excesso de t-butil-isocianeto, utilizando-se amálgama de sódio como agente redutor. A estrutura determinada por raios-X desviou-se marcadamente da geometria trigonal bipiramidal, sendo os ligantes radiais não lineares (Fig.2-15).

Fig. 2-15: ESTRUTURA DAS DUAS MOLÉCULAS INDEPENDENTES DE
 $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6]$



A riqueza de elétrons do complexo $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6]$ pode ser constatada pela facilidade com que sofre reações de adição oxidativa. Pode ser protonado por $[\text{MnH}(\text{CO})_5]$, $[\text{OsH}_2(\text{CO})_4]$ e HBF_4 para produzir $[\text{FeH}(\text{CNBu}^t)_6]\text{X}$.¹²⁴ Compostos como $[\text{FeY}(\text{CNBu}^t)_6]\text{X}$ ($\text{Y} = \text{Me}$, $\text{X} = \text{I}$; $\text{Y} = \text{C}_6\text{F}_5$, $\text{X} = \text{Br}$; $\text{Y} = \text{C}_3\text{H}_5$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) e $[\text{FeXY}(\text{CNBu}^t)_4]$ ($\text{X} = \text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{Y} = \text{Br}$; $\text{X} = \text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{Y} = \text{I}$) são também descritos na literatura.¹²⁵ Em alguns casos, o $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6]$ pode sofrer uma reação de adição oxidativa e logo em seguida de inserção. Reações com RX ou $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ produzem $[\text{FeI}(\text{CR}=\text{NBu}^t)(\text{CNBu}^t)_4]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) e $[\text{Fe}(\text{CR}=\text{NBu}^t)(\text{CNBu}^t)_4]\text{X}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}_i$; $\text{X} = \text{I}, \text{BF}_4$). Veja a seguir o esquema geral proposto para essas reações:¹²⁶

Fig. 2-16: ADIÇÃO OXIDATIVA SEGUIDA DE INSERÇÃO



A irradiação de luz ultravioleta sobre soluções de $[\text{Fe}(\text{CNR})_5]^{120}$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}^1$) produz os dímeros $[\text{Fe}_2(\text{CNR})_9]$ análogos ao $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, com exceção quando $\text{R} = t\text{-butil-isocianeto}$ que resulta no complexo $\text{trans}-[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CNBu}^t)_4]$. Irradiação na presença de 1,3,5,7-ciclooctatetraeno (C_8H_8), leva a formação do complexo $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_3(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$, obtido com rendimento moderado. Este mesmo complexo foi antes preparado termicamente, adicionando-se excesso

de CNBu^t ao bis (ciclooctatetraeno) ferro (0).¹²⁶

O tratamento de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6]$ com um equivalente de trifenilfosfina resulta no composto misto $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_4(\text{PPh}_3)]$.¹²³ Este complexo apresenta características semelhantes ao seu análogo de rutênio, $[\text{Ru}(\text{CNBu}^t)_4(\text{PPh}_3)]$ cuja estrutura foi determinada por difração de raios-X. Neste mesmo trabalho¹²³ foi demonstrado que a reação de substituição não procede somente com a trifenilfosfina. O $[\text{Fe}(\text{CNet})_6]$ reage com dois equivalentes de 2,6-dimetilfenil-isocianeto para produzir $[\text{Fe}(\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2)_2(\text{CNet})_3]$. O espectro IV revelou a presença de isocianetos lineares e curvos.

O mecanismo mais aceitável para essas reações de substituição no $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6]$ envolve, inicialmente, a dissociação reversível do CNR para formar a espécie reativa de 16 elétrons¹²³ $\text{Fe}(\text{CNR})_4$. É razoável admitir que tais processos dissociativos sejam lentos e que o processo responsável pela troca nos sítios equatoriais e axiais sejam intramoleculares. Estudos detalhados da largura de linhas nos espectros de RMN $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$, de complexos de metais de transição do grupo VIII d⁸ pentacoordenados contendo fosfinas, revelaram que há uma troca simultânea de ligantes do par axial com um par equatorial, num processo de rearranjo intramolecular denominado pseudo rotação de Berry.¹²⁷

Do exposto, é possível constatar que a reatividade do $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6]$ abre um vasto campo de pesquisa ainda não explorada completamente. Um estudo comparativo com a química do $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ seria desejável apesar das dificuldades de uma reprodução das

condições reacionais causada pela diferença marcante das suas propriedades físicas e químicas. Portanto, no presente trabalho, foram investigadas as reações de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6]$ com $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ e HgX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). A espectroscopia Moessbauer foi empregada para melhor caracterizar o complexo $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6]$ e seus derivados $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)(\text{CO})_4]$ e $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6(\text{HgCl})]\text{HgCl}_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

3. PARTE EXPERIMENTAL

Os espectros RMN foram obtidos nos espectrômetros Varian T-60 e Bruker AW80 com deslocamentos relativos ao SiMe_4 δ (0,0 ppm) para ^1H e no XL-100 δ (0,0 ppm) para ^{13}C . Os espectros IV foram medidos nos espectrofotômetros Perkin-Elmer 399B, 1430 ($4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) e Specord M80 ($600\text{--}200\text{ cm}^{-1}$). Os espectros Raman (amostras sólidas) foram obtidos no laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da Universidade de São Paulo usando o aparelho Jarrel-Ash modelo 25300. Os pesos moleculares foram estabelecidos no espectrômetro Varian MAT 311A operando a 70 eV. Utilizou-se o aparelho Metler FP-52 para a determinação do ponto de fusão das amostras. Os espectros Moessbauer foram obtidos no Espectrômetro Hewlett-Packard Multichannel Analyser de 1024 canais pela Dra. E. B. Saitovich (CBPF-Rio) e no Espectrômetro ELSCINT com Microprocessador Multicanal PROMED ELSCINT com 256 canais, pelo Prof. Dr. Carlos Larica (UFES-ES). A fonte utilizada foi de ^{57}Co difuso em matriz de ródio e os aparelhos foram calibrados com amostra padrão de nitroprussiato de sódio. As medidas de peso molecular em solução foram efetuadas no Osmômetro de Pressão de Vapor "KNAUER". As reações foram conduzidas em frascos Schlenk sob atmosfera de argônio em solventes secos e destilados previamente nesta atmosfera.

As determinações de carbono, hidrogênio, nitrogênio e cloro foram efetuadas pela Rhodia (Paulínia) ou pelo IQ da USP (São Paulo). A análise de ferro foi obtida utilizando o método colo-

rimétrico da orto-fenantrolina,¹²⁸ com a absorção medida a 515 nm.

3.1. PURIFICAÇÃO DOS SOLVENTES

O éter etílico p.a. e THF p.a. foram secos com cloreto de cálcio anidro, refluxados na presença de sódio metálico e benzo-fenona e destilados sob argônio. O éter de petróleo p.a. foi seco com sódio metálico e destilado sob argônio. O clorofórmio p.a. foi lavado cinco vezes com água, seco sucessivamente com cloreto de cálcio anidro, pentóxido de fósforo e destilado sob argônio. Por fim, foi passado através de uma coluna com alumina básica (30 cm de altura) e mantido sobre peneira molecular e esponja de prata.

3.2. PREPARAÇÕES

Brometo de ferro (II) anidro,¹²⁹ t-butil-isocianeto¹³⁰ e pentakis (t-butil-isocianeto) ferro (0)¹²³ foram preparados de acordo com os procedimentos descritos na literatura, com pequenas modificações.

3.2.1. FeBr₂

Em um balão de 100 ml de duas bocas, equipado com agitador magnético, condensador de refluxo, manta de aquecimento e fluxo de argônio constante, foi adicionado ferro reduzido (2,5033 g, 0,0448 moles), 33 ml de metanol (destilado e seco sob peneira

molecular) e 15 ml de HBr a 48%. A mistura reacional foi mantida sob temperatura de refluxo durante o tempo necessário para o total consumo do ferro (cerca de cinco horas). Após o resfriamento à temperatura ambiente, a solução foi filtrada e transferida, sob argônio, para um frasco Schlenk e o solvente evaporado, sob vácuo, até a total secura. Em seguida, o sistema foi aquecido lentamente a 110-120 °C, sob vácuo, com agitação manual, até a obtenção de um sólido amarelo castanho. O rendimento da reação foi de 9,4 g (97%).

3.2.2. CNBu⁺

A um balão equipado com agitador mecânico, um condensador de refluxo e um funil com pressão equalizada foram adicionados 130 ml de água e 150 g de hidróxido de sódio. O funil foi carregado com uma mistura de 104 ml de t-butilamina, 40 ml de clorofórmio, 100 ml de diclorometano e 1 g de cloreto de benziltriethylamônio. Esta mistura foi adicionada gota a gota à mistura alcalina com agitação vigorosa, numa velocidade suficiente para manter um aquecimento de aproximadamente 45 °C (refluxo suave). Após a adição total (2 horas), a agitação foi continuada por mais 1 hora. A mistura obtida foi diluída com gelo picado (aprox. 250 g) de modo a promover a total dissolução do cloreto de sódio produzido. A fase orgânica foi separada e guardada. A camada aquosa foi extraída com 50 ml de diclorometano e a solução de diclorometano foi juntada com a fase orgânica anterior. A solução orgânica resultante foi sucessivamente lavada com 50 ml de água, 50 ml de

cloreto de sódio a 5% e secada sobre sulfato de magnésio anidro durante uma noite. Após a remoção do agente secante por filtração, o filtrado foi destilado sob argônio e a fração que destila a temperatura constante (87-89 °C) foi colhida para produzir 14,6 g (36% relativo ao clorofórmio) de t-butil-isocianeto líquido.

3.2.3. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_3]$

Em um balão, um excesso de amálgama de sódio (70 g, 1%) foi adicionado a uma solução de brometo de ferro (II) anidro (0,9 g; 4,2 mmoles) e t-butil-isocianeto (2,0 g, 24 mmoles) em tetrahidrofurano (35 ml) sob atmosfera de argônio em um banho de gelo e água. Após 30 minutos, o banho de gelo foi retirado e a mistura reacional ficou em agitação durante 48 horas a temperatura ambiente. O material volátil foi removido a vácuo e o resíduo extraído com éter de petróleo (40 ml). A solução resultante foi filtrada através de uma coluna com florisil (1 cm de altura) e concentrada a vácuo até a precipitação do sólido amarelo de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_3]$ (0,8373 g; 42%).

3.2.4. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_2(\text{CO})_3]$ (1) E $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_3]_n$ (2)

A uma solução de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_3]$ (0,4622 g; 0,980 mmoles) em 20 ml de éter de petróleo foi adicionado $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (0,28 ml, 2,08 mmoles), gota a gota, a -5 °C, e em ausência de luz. Após 5 horas de agitação nessa temperatura, o solvente foi totalmente removido sob vácuo e o composto seco durante 1 hora. O resíduo oleoso foi

extraído com 10 ml de éter etílico (4 vezes) e filtrado numa coluna com alumina neutra (1,5 cm de altura) e concentrado sob vácuo até aproximadamente 3 ml (onde ocorre a formação de precipitado). O líquido sobrenadante foi desprezado e o precipitado recristalizado novamente com éter de petróleo produzindo um sólido amarelo claro de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_2(\text{CO})_3]$ com rendimento de 0,0619 g (21%, relativo ao $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6]$), p.f. 94,9-95,0 °C. Análise elementar: C= 50,0; H= 5,8; N= 9,0%. $\text{FeC}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ requer C= 51,0; H= 5,9; N= 9,1%. O sólido residual insolúvel em éter etílico foi dissolvido em 25 ml de THF. A solução foi filtrada numa coluna com alumina neutra (1,5 cm de altura), e concentrada sob vácuo até aproximadamente 1 ml. A adição de 7 ml de éter etílico, produziu um sólido amarelo que após a lavagem com 2 ml de éter etílico (3 vezes) forneceu um rendimento de 0,0404 g (13%, relativo ao $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6]$), p.f. 113,9-114,1 °C. Análise elementar: C= 58,1; H= 9,1; N= 13,6. $\text{FeC}_{15}\text{H}_{27}\text{N}_3$ requer C= 58,9; H= 9,1; N= 13,6%.

3.2.5. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3$ (3)

A uma solução de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6]$ (0,950 g; 2,0 mmoles) em 25 ml de éter de petróleo foi adicionado cloreto de mercúrio (II) (2,73 g; 10 mmoles). O sistema reacional ficou sob agitação, a temperatura ambiente por 7 horas (tempo necessário para o total consumo do complexo de ferro reagente). O líquido sobrenadante incolor foi desprezado e o sólido residual foi lavado 5 vezes com 5 ml de éter de petróleo e secado sob vácuo durante 5 minutos. O

sólido foi extraído com 100 ml de clorofórmio seco (livre de álcool), e filtrado numa coluna com alumina neutra (1,5 cm). Após a concentração da solução sob vácuo até aproximadamente 3 ml e adição de 3 gotas de álcool etílico a 95% e 5 ml de éter etílico, produziu-se um precipitado amarelo que após ser lavado 8 vezes com 10 ml de éter etílico e seco a vácuo, forneceu 1,747 g de rendimento (85%), p.f. 158,9-159,0 °C, decompõe. Análise elementar: Fe= 5,23; C= 30,7; H= 4,3; N= 7,0; Cl= 14,32%. $\text{FeC}_{20}\text{H}_{40}\text{Hg}_2\text{Cl}_4$ requer Fe= 5,5; C= 29,6; H= 4,3; N= 6,9; Cl= 14,0%.

3.2.6. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgBr})]\text{HgBr}_3$ (4)

A uma solução de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5]$ (0,53392 g; 1,13 mmoles) em 17 ml de éter de petróleo foi adicionado brometo de mercúrio (II) (0,81665 g, 2,26 mmoles), em pequenas porções. A mistura ficou em agitação durante 7 horas à temperatura ambiente. O líquido sobrenadante avermelhado foi desprezado e o sólido residual bege foi lavado 4 vezes com 5 ml de éter de petróleo e seco, sob vácuo, durante 10 minutos. A este sólido foi adicionado 30 ml de clorofórmio seco (livre de álcool) e a solução resultante foi filtrada através de uma coluna com alumina neutra (1,5 cm). O processo foi repetido mais duas vezes com 10 ml de clorofórmio. A redução do volume, sob vácuo, até aproximadamente 2 ml e a adição de 5 gotas de álcool etílico a 95% e 10 ml de éter etílico produziu um sólido amarelo que foi lavado com 5 ml de éter etílico (3 vezes). Obteve-se 0,390 g de rendimento (30%), p.f. 168,2-168,3 °C, decompõe. Análise Elementar: Fe= 4,56; C= 27,2; H= 3,7; N=

5,9%. $\text{FeC}_{25}\text{H}_{40}\text{N}_5\text{Hg}_2\text{Br}_4$ exige Fe= 4,68; C= 25,2; H= 3,8; N= 5,87%.

3.2.7. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6\text{HgI}]_2\text{HgI}_2$ (5)

A uma solução de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6]$ (0,25007 g; 0,530 mmoles) em 15 ml de éter de petróleo foi adicionado iodeto de mercúrio (II) vermelho (0,24144 g; 0,5313 mmoles) em pequenas porções. O sistema ficou em agitação durante 23 horas à temperatura ambiente. O sobrenadante amarelo claro foi desprezado e o sólido residual foi lavado 5 vezes com 5 ml de éter de petróleo e seco sob vácuo durante 10 minutos. O sólido foi extraído com 15 ml de clorofórmio seco e livre de álcool, filtrado através de uma coluna com alumina neutra (1,5 cm). A redução do volume até aproximadamente 1 ml e adição de 5 gotas de álcool etílico a 95% e 5 ml de éter etílico precipitou um sólido bege. O líquido sobrenadante foi desprezado e o sólido foi lavado com 1 ml de álcool etílico a 95%, com 3 ml de uma solução de éter etílico/éter de petróleo (4:1), 2 vezes com 3 ml de éter etílico e duas vezes com 3 ml de éter de petróleo. O sólido amarelo foi seco sob vácuo durante 2 horas produzindo 0,17509 g (24%), p.f. 150,8–151,0 °C, decompõe. Análise elementar: Fe= 3,65; C= 23,1; H= 3,2; N= 4,9%. $\text{FeC}_{25}\text{H}_{40}\text{N}_5\text{Hg}_2\text{I}_4$ requer Fe= 4,05; C= 21,7; H= 3,3; N= 5,1%.

3.2.8. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6(\text{HgCl})]_2\text{HgCl}_4$ (6)

Este composto foi preparado de cinco maneiras diferentes:

Método A: A uma solução de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6(\text{HgCl})]_2\text{HgCl}_4$ (0,3235

g; 0,3184 mmoles) e 15 ml de THF foi adicionado tetrahidroborato de sódio (0,02393 g; 0,6322 mmoles) em pequenas porções, rapidamente. A suspensão formada ficou em agitação a temperatura ambiente durante 6 horas. Após esse tempo, o líquido sobrenadante foi filtrado numa coluna com alumina neutra (1,5 cm) e concentrado sob vácuo até aproximadamente 1 ml. A adição vagarosa de 10 ml de éter etílico promoveu a precipitação de um sólido amarelo que após lavagem com 4ml de éter etílico (3 vezes) produziu 0,19867 g de rendimento (52%), p.f. 153,1-153,2 °C. Análise Elementar: Fe= 6,3; C= 36,4; H= 5,4; N= 8,3; Cl= 13,20%. $\text{Fe}_2\text{C}_{50}\text{H}_{70}\text{N}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_6$ requer Fe= 6,3; C= 34,1; H= 5,1; N= 8,0; Cl= 12,1%.

Método B: A uma solução de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{HgCl}_2$ (0,4461 g; 0,4397 mmoles) em 10 ml de THF foram adicionados lascas pequenas de sódio metálico (0,040 g; 1,74 mmoles). A mistura ficou em agitação, à temperatura ambiente, durante 2 horas. O solvente foi removido a vácuo e o material oleoso foi extraído com 25 ml de clorofórmio e filtrado numa coluna com alumina neutra/celite (1/10, 2 cm). A solução amarela obtida foi concentrada sob vácuo até 1 ml e precipitada com adição de 10 ml de éter etílico seco. O sólido amarelo formado foi lavado 3 vezes com 5 ml de éter etílico e seco sob vácuo produzindo 0,3384 g de rendimento (87,6%), p.f. 154,4-154,6 °C. Análise Elementar: C= 33,8; H= 5,0; N= 8,2%. $\text{Fe}_2\text{C}_{50}\text{H}_{70}\text{N}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_6$ requer C= 34,1; H= 5,1; N= 8,0%.

Método C: Uma solução de cloreto de sódio (0,210 g; 3,6 mmoles) em 3,5 ml de água foi adicionada à uma solução de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{HgCl}_2$ (0,2085 g; 0,2055 mmoles) em 3,5 ml de

acetona. A mistura ficou em agitação durante um dia, à temperatura ambiente. A remoção da acetona sob vácuo produziu um precipitado amarelo. A água residual foi desprezada e o precipitado foi lavado 3 vezes com 4 ml de água destilada e 3 vezes com 4 ml de éter etílico com duas gotas de álcool etílico. Após a secagem a vácuo, o sólido foi recristalizado em clorofórmio e éter etílico produzindo 0,1448 g de rendimento (80%), com p.f. 154,4-154,6 °C. Análise elementar: C= 36,0; H= 5,3; N= 8,2; Cl= 13,25%. $\text{Fe}_2\text{C}_{50}\text{H}_{70}\text{N}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_6$ requer C= 34,1; H= 5,1; N= 8,0; Cl= 12,1%.

Método D: A uma solução de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{HgCl}_2$ (0,1993 g; 0,1965 mmoles) em 7 ml de clorofórmio foi adicionado $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (0,018 ml; 0,10 mmoles). A mistura reacional ficou em banho maria (40-45 °C) durante 3 horas. O solvente foi removido sob vácuo e seco durante 2 horas. O resíduo oleoso foi extraído com 7 ml de clorofórmio e filtrado numa coluna com alumina neutra (2 cm). A concentração sob vácuo até 2 ml e a adição de éter etílico (7 ml) precipitou de um sólido amarelo. Após a lavagem com 5 ml de éter etílico (3 vezes), secagem sob vácuo, foi obtido um rendimento de 0,0419 g (60%), p.f. 155,7-155,8 °C. Análise Elementar: C= 34,1; H= 5,1; N= 8,1. $\text{Fe}_2\text{C}_{50}\text{H}_{70}\text{N}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_6$ requer C= 34,1; H= 5,1; N= 8,0%.

Método E: A uma solução de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5]$ (1,78 g; 3,77 mmoles) em 30 ml de éter de petróleo foi adicionado HgCl_2 (2,05 g; 7,6 mmoles). A mistura ficou sob agitação, à temperatura ambiente, durante 20 horas. O sobrenadante líquido foi desprezado e o sólido residual foi lavado 5 vezes com 4 ml de éter de petróleo e

seco sob vácuo durante 10 minutos. O sólido foi extraído com 70 ml de clorofórmio seco, livre de álcool e filtrado numa coluna com alumina neutra (1,5 cm). Após a concentração da solução sob vácuo até aproximadamente 3 ml e adição de 3 gotas de álcool etílico a 95% e 5 ml de éter etílico, produziu-se um precipitado amarelo. Após ser lavado 5 vezes com 10 ml de éter etílico e seco sob vácuo, forneceu 1,03 g (31%) de rendimento, p.f. 153,1-153,3 °C. Análise Elementar: C= 34,3; H= 4,9; N= 7,4; Cl= 13,25%. $\text{Fe}_2\text{C}_{80}\text{H}_{70}\text{Hg}_3\text{Cl}_4$ requer C= 34,1; H= 5,1; N= 8,0; Cl= 12,1%.

3.2.9. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{Cl}$ (7)

A uma solução de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{HgCl}_2$ (0,300 g; 0,219 mmoles) em 7 ml de clorofórmio foi adicionado $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (0,040 ml; 0,29 mmoles) à temperatura ambiente. Após 45 minutos o sistema reacional foi aquecido a 45 °C e mantido durante 2 horas. O solvente foi removido sob vácuo e o resíduo oleoso foi extraído com clorofórmio (15 ml) e filtrado numa coluna com alumina neutra (1,5 cm). A solução foi totalmente evaporada sob vácuo e o resíduo seco durante 2 horas. O material oleoso foi lavado com éter etílico até a formação de um sólido amarelo estável com rendimento de 0,07502 g (35%), p.f. 138,2-138,4 °C, decompõe. Análise Elementar: Fe = 7,7; C= 41,3; H= 6,2; N= 9,4%. $\text{FeC}_{28}\text{H}_{48}\text{N}_5\text{HgCl}_2$ requer Fe= 7,5; C= 40,4; H= 6,1; N= 9,4%.

3.2.10. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgCl})]_2\text{ZnCl}_4$ (8)

A uma solução de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3$ (0,40137 g; 0,3956 mmoles) e 12 ml de THF, em banho de gelo, foi adicionado Zn em pó (0,03223 g, 0,4928 mmoles). A mistura reacional ficou sob agitação em banho de gelo durante 3 horas. Após esse tempo, o banho de gelo foi retirado e a reação foi mantida à temperatura ambiente em agitação por mais 13 horas. O sobrenadante líquido amarelo foi filtrado através de uma coluna com alumina neutra (1,5 cm) e concentrado até aproximadamente 1 ml. A adição lenta de 10 ml de éter etílico precipitou um sólido amarelo que foi lavado 3 vezes com 3 ml de éter etílico e secado sob vacuo. O sólido resultante foi recristalizado em uma mistura de THF/éter etílico produzindo 0,240 g de rendimento (75%), p.f. 144,9-145,1 °C, decompõe. Análise Elementar: C= 37,2; H= 5,6; N= 8,6; Cl= 13,54%. $\text{Fe}_2\text{C}_{50}\text{H}_{70}\text{N}_{10}\text{Hg}_2\text{ZnCl}_6$ requer C= 37,0; H= 5,6; N= 8,6; Cl= 13,11%.

3.2.11. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{ZnCl})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9)

A uma solução de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3$ (0,3394 g; 0,3345 mmoles) em 7 ml de clorofórmio foi adicionado zinco metálico (0,04664 g; 0,7134 mmoles) em pó. O sistema ficou sob agitação à temperatura ambiente durante 24 horas. O líquido sobrenadante amarelo foi filtrado numa coluna com alumina neutra (1,5 cm) e concentrado sob vácuo até aproximadamente 1 ml. A adição lenta de 5 ml de éter etílico provocou a precipitação de um sólido amarelo

volumoso, a precipitação foi completada com a adição de mais 5 ml de éter de petróleo e lavagem com 3 ml de éter de petróleo (3 vezes) e seco sob vácuo produzindo 0,1155 g de um sólido amarelo higroscópico (54% de rendimento). Análise elementar: C= 47,2; H= 7,9; N= 11,0%. $\text{FeC}_{25}\text{H}_{49}\text{N}_5\text{ZnCl}_2\text{O}_2$ requer C= 46,6; H= 7,6; N= 10,9%.

3.2.12. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{ZnCl}_3$ (10)

A uma solução de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{ZnCl})]\text{Cl}$ (0,230 g; 0,38 mmoles) em 7 ml de THF e 1 ml de clorofórmio foi adicionado cloreto de mercúrio (II) (0,1027 g; 0,3788 mmoles) em pequenas porções. A mistura ficou em agitação, à temperatura ambiente, durante 25 horas. O solvente foi totalmente evaporado a vácuo e o sólido formado foi extraído com 15 ml de clorofórmio e filtrado através de uma coluna com alumina neutra (2 cm). A solvente foi evaporada totalmente sob vácuo e o resíduo dissolvido em 1 ml de clorofórmio. A adição lenta de 10 ml de éter etílico produziu um precipitado amarelo que após a lavagem com 5 ml de éter etílico (3 vezes) e seco sob vácuo produziu 0,270 g (69%) de um sólido amarelo estável, p.f. 152,1-152,3 °C, decompõe. Análise elementar: Fe= 6,3; C= 35,5; H= 5,3; N= 7,7. $\text{FeC}_{25}\text{H}_{49}\text{N}_5\text{HgZnCl}_4$ requer Fe= 6,3; C= 34,1; H= 5,1; N= 8,0%.

3.2.13. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{PF}_6$ (11)

A uma solução de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3$ (0,3422 g; 0,3373

mmoles) em 8 ml de acetona foram adicionados 5 ml de t-butil isocianeto/clorofórmio (2:1) gota a gota. Após 2 horas de reação, foi adicionado NH_4PF_6 (0,1099g; 0,674 mmoles). A suspensão ficou em agitação a temperatura ambiente durante mais 18 horas. O solvente foi removido sob vácuo e o resíduo sólido foi extraído com 15 ml de clorofórmio. A solução resultante foi filtrada numa coluna com alumina/celite (1:5, 2 cm de altura) e concentrada sob vácuo até aproximadamente 2 ml. A adição de 10 ml de éter etílico produziu um material oleoso que após lavagem com 5 ml de éter etílico (7 vezes) forneceu um sólido amarelo com rendimento de 0,1954 g (68%), p.f. 145,7-146,0 °C, decompõe. Análise Elementar: C= 36,05; H= 5,56; N= 8,58%. $\text{FeC}_{25}\text{H}_{45}\text{N}_5\text{HgClPF}_6$ requer C= 35,2; H= 5,28; N= 8,2%.

3.2.14. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{NO}_3$ (12)

A uma solução de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3$ (0,400 g; 0,39 mmoles) em 13 ml de acetona foi adicionado nitrato de prata (0,22 g; 1,2 mmoles) triturado. A mistura ficou em agitação à temperatura ambiente durante 7 horas. O solvente foi totalmente removido sob vácuo e o sólido residual foi extraído com 30 ml de clorofórmio para uma coluna com alumina neutra (1,5 cm). A solvente foi totalmente evaporado sob vácuo e o sólido formado foi lavado 10 vezes com 5 ml de éter etílico e seco sob vácuo. Obteve-se um sólido amarelo, estável, com rendimento de 0,150 g (50%), p.f. 123,5-123,8 °C, decompõe. Análise Elementar: Fe= 7,2; C= 37,9; H= 5,5; N= 11,4%. $\text{FeC}_{25}\text{H}_{45}\text{N}_5\text{HgClO}_3$ requer Fe= 7,3; C= 39,0; H= 5,8; N= 11,0%.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas seções iniciais serão discutidas as sínteses e características gerais dos compostos preparados. As análises dos espectros vibracionais (infravermelho e Raman), espectros de RMN, espectros de Moessbauer, pesos moleculares em solução e condutividade serão discutidas separadamente nas seções subsequentes.

4.1. PREPARAÇÃO E CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS COMPOSTOS

4.1.1. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5]$

Complexos pentacoordenados são encontrados em metais isoeletrônicos de Fe (0), Co (1+), Ni (2+) e Mn (1-), e suas estereoquímicas são de considerável interesse. São esperadas duas estruturas: bipirâmide trigonal (BPT) e pirâmide quadrada (PQ). Existem dados de IV que sugerem para $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^{1-}$ e $[\text{HMn}(\text{CO})_5]$ (onde o átomo de hidrogênio não produz nenhum impedimento estérico) uma simetria BPT.^{131,132} Acredita-se¹³³ que estas espécies sejam isoestéricas e isoestruturais ao $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. Foi bem estabelecido, à partir de considerações vibracionais,¹³⁴ estudos de difração eletrônica¹³⁵ e análise por difração de raios-X¹³⁶ que o $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ existe numa configuração BPT.

A determinação da estrutura de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5]$, por cristalografia de raios-X¹²³ estabeleceu uma estrutura intermediária entre a bipirâmide trigonal e pirâmide quadrada. O cristal de

[Fe(CN⁺Bu⁺)₅], estável aos raios-X, possui duas moléculas cristalograficamente independentes no retículo cristalino, e cada uma apresenta uma curvatura substancial dos isocianetos equatoriais, que pode ser atribuída a retrodoação extensiva do metal ao orbital antiligante do isocianeto [Fe(3d)→CN(π*)] similar à que ocorre com [Fe(CO)₅]. No caso de [Fe(CN⁺Bu⁺)₅] este comportamento resulta no aumento do caráter sp² dos átomos de nitrogênio radicais. Além da curvatura C-N-C de 135° ocorreu uma maior separação C-N (média de 1,21 Å) e diminuição da distância Fe-C (média de 1,811 Å). As duas moléculas independentes no retículo cristalino exibem algumas diferenças na geometria devido às forças de empacotamento. O aumento da separação C-N foi também evidenciado pela presença de uma banda em 1836 cm⁻¹ no espectro infravermelho.

Entretanto, contrastes marcantes são observados entre [Fe(CO)₅] e [Fe(CN⁺Bu⁺)₅]. O primeiro composto é um líquido relativamente estável e reage com HgCl₂ produzindo um aduto instável, [Fe(CO)₅].HgCl₂, que decompõe produzindo *cis*-[Fe(CO)₄(HgCl)₂].¹³⁷ Já o [Fe(CN⁺Bu⁺)₅] é um sólido cristalino extremamente sensível ao ar e reage com HgCl₂ fornecendo, dependendo das condições, produtos de adição oxidativa como [Fe(CN⁺Bu⁺)₅(HgCl)]Cl, [Fe(CN⁺Bu⁺)₅(HgCl)]HgCl₃ e [Fe(CN⁺Bu⁺)₅(HgCl)]₂HgCl₄. Este trabalho trata exatamente dessas reações que serão motivos de discussão nos tópicos restantes da tese. Diferenças acentuadas foram observados nos espectros Moesbauer dos dois compostos que serão também apresentados e discutidos na seção 4.4.

As preparações dos complexos isocianetos de ferro a partir de complexos de carbonilas tem sido descritas na literatura. As reações de substituição exigem condições drásticas e resultam apenas em compostos de ligantes mistos^{17, 50, 61, 130-140}

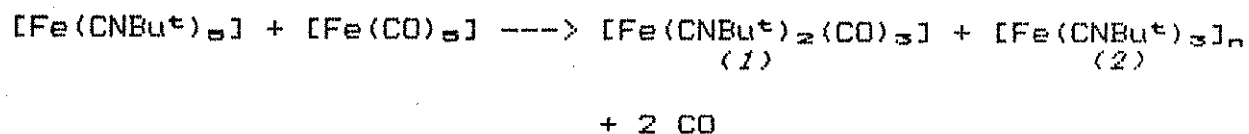
$[\text{Fe}(\text{CO})_5(\text{CNR})_n]$ ($n = 1, 2$). Já Albers e Coville¹⁴ prepararam complexos com $n=1$ a $n=5$ utilizando catalisadores de metais de transição em condições mais brandas e com rendimentos altos. A adição de quantidades catalíticas de sais de cobalto (CoX_2 ; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ou de $[\text{CoX}_2(\text{CNBu}^t)_4]$ resulta em compostos similares, sugerindo ser este último o intermediário responsável pela catálise. Pela importância desta reação, Albers, Coville e Singleton¹⁴¹ voltaram a estudar a reação de preparação de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_2(\text{CO})_3]$ usando $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ como catalisador. Na seção seguinte, serão apresentados os resultados dos estudos das reações entre $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ e $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ com $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5]$, que em alguns casos levaram à formação dos produtos acima descritos.

4.1.2. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_2(\text{CO})_3]$ (1) E $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_3]_n$ (2)

$[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_2(\text{CO})_3]$ foi preparado anteriormente^{16, 17} a partir das substituições sucessivas de carbonilas do pentacarbonil ferro (0) por t-butil-isocianeto. Cotton e Parish¹⁷ também sugeriram para esse composto a estrutura de uma bipirâmide trigonal (D_{3h}) com os dois ligantes isocianetos nas posições axiais (argumentos reforçados posteriormente por Albers e Coville).¹⁴ Poucos dados estruturais existem na literatura sobre estudos de complexos pentacoordenados com dois ou mais ligantes diferentes. Basea-

dos em dados de infravermelho, Vohler¹⁴² também sugeriu uma estrutura D_{3h} para o íon $[\text{Co}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})_3]$. Evidências espectrais IV e Raman mais conclusivas, que favorecem a estrutura BPT para o $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, estão nos trabalhos de Stammreich¹⁴³ e Cotton¹⁴⁴.

Neste trabalho o composto $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_2(\text{CO})_3]$ foi preparado a partir da reação de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5]$ com $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. Um segundo produto de composição $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_3]_n$ foi isolado com menor rendimento e não foi identificado estruturalmente:



O composto (1) foi obtido com rendimento pequeno (21 %) e as propriedades físicas usuais (cor, solubilidade, ponto de fusão, análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio) confirmaram ser o mesmo complexo preparado anteriormente por Cotton¹⁷ e Albers.¹⁶ O mesmo aconteceu com o espectro IV em Nujol, onde foram observadas as seguintes bandas do estiramento CN: 2135 (forte) e estiramento CO: 2065 (média), 1940 (forte), 1914 (forte). Os dados de RMN ¹H em clorofórmio deuterado: δ 1,48 ppm (Bu^t) e o espectro de massa também ajudaram a confirmar a identidade do complexo. A sua estabilidade (no estado sólido) permite o manuseio na temperatura ambiente e no ar, mas por um curto período de tempo (1 dia). Depois disso sofre decomposição em um produto marrom, insolúvel em solventes apolares.

O composto (2) já é mais estável quando sólido, mas em solução (THF) sofre decomposição em um sólido marrom insolúvel (após um dia). Ele é solúvel em vários solventes (acetona, clorofórmio, THF) e por isso não se cogitou a formulação de uma estrutura polimérica de ferro-isocianeto. O espectro de massa não apresentou nenhum fragmento com m/e maior que 172 talvez devido a excessiva alta temperatura (150 °C) empregada na sonda.

A composição $Fe(CNBut)_3$ sugere um composto metálico polinuclear ("cluster"). Devido a falta de dados cristalográficos de raios-X, a determinação da sua nuclearidade é impossível. De acordo com o espectro infravermelho (Fig.4-1), ficou clara a presença de isocianetos terminais e em ponte. Com base nesses dados, é possível somente fazer especulações sobre a sua estrutura. Levando em conta a teoria da analogia dos isolobos^{1,45} e a regra dos 18 elétrons, na Fig.4-3 estão desenhadas algumas estruturas possíveis para este "cluster" caso ele seja um dímero (I) ou tetrâmeros (planar (II) e tetraédrico (III)).

Fig. 4-1: ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DE $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_3]_n$

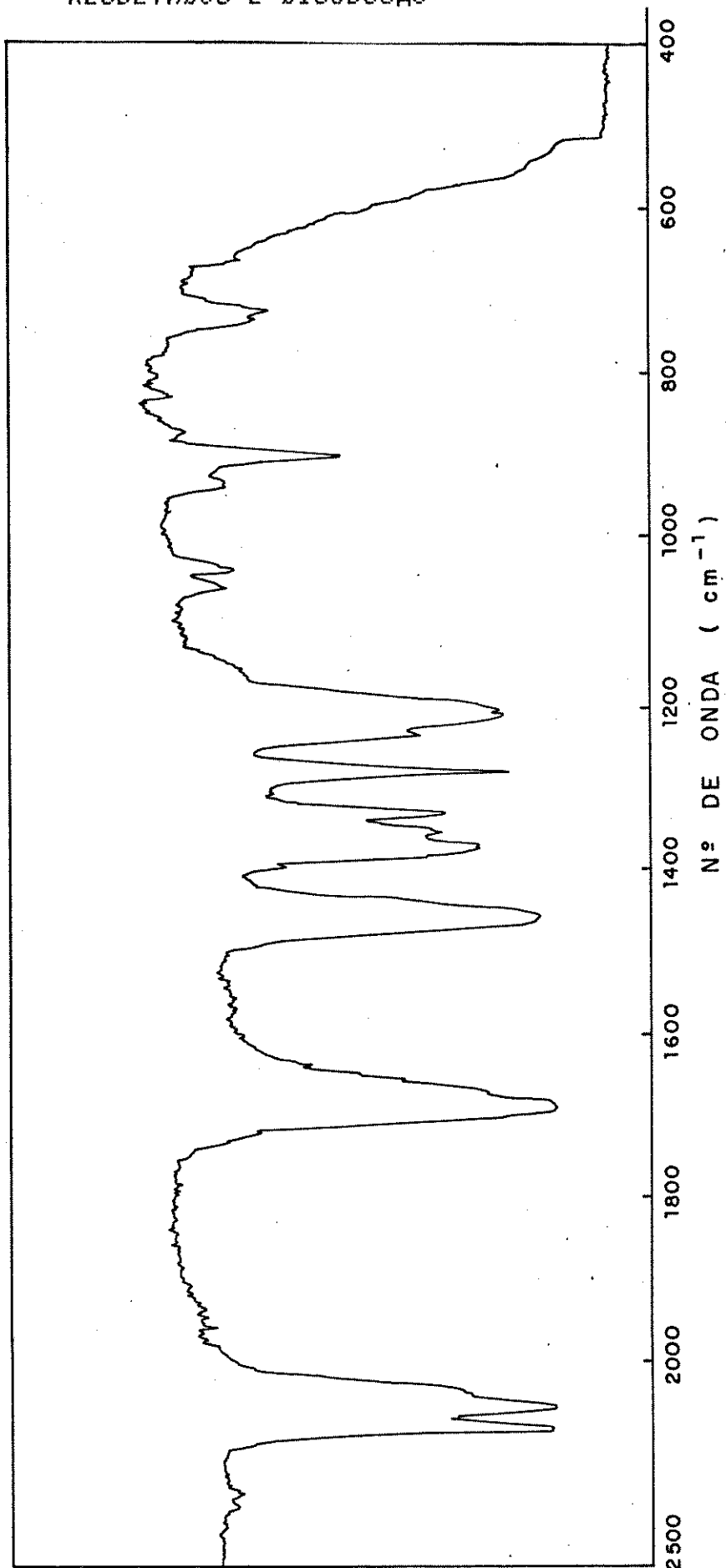
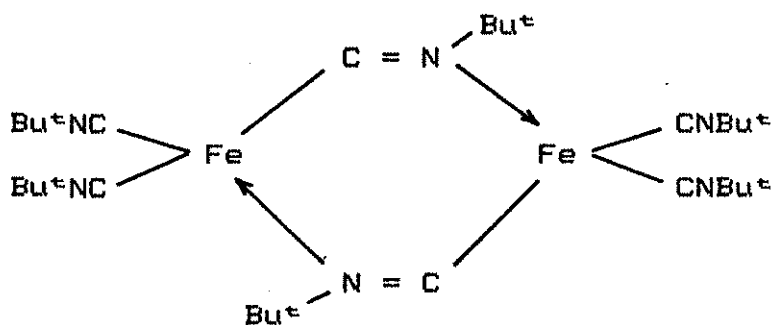
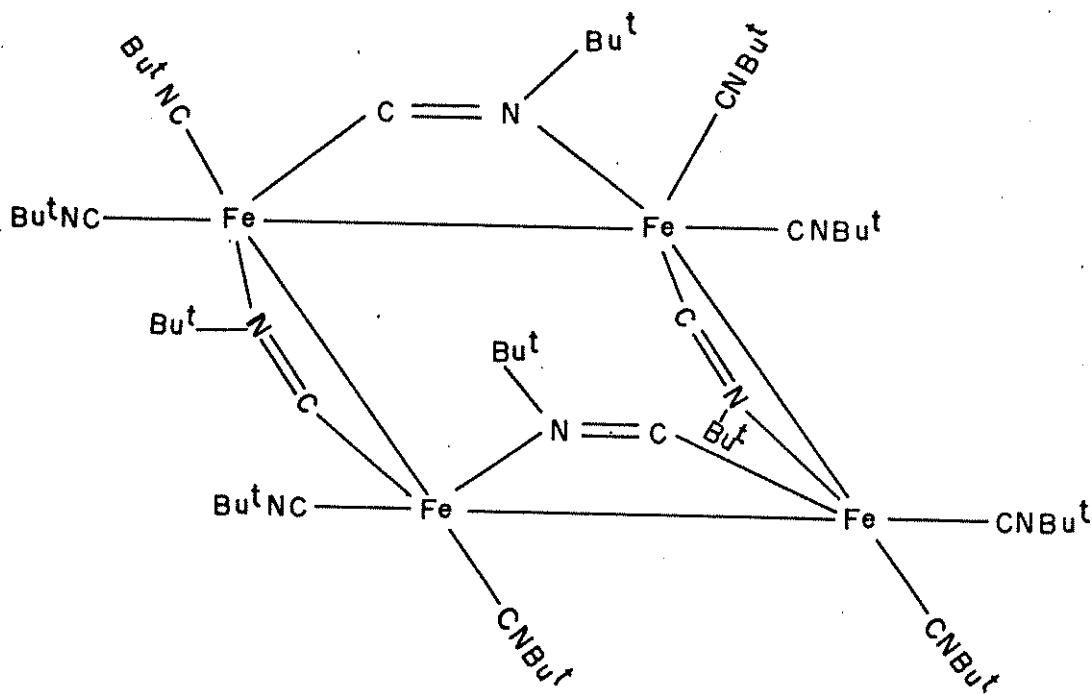


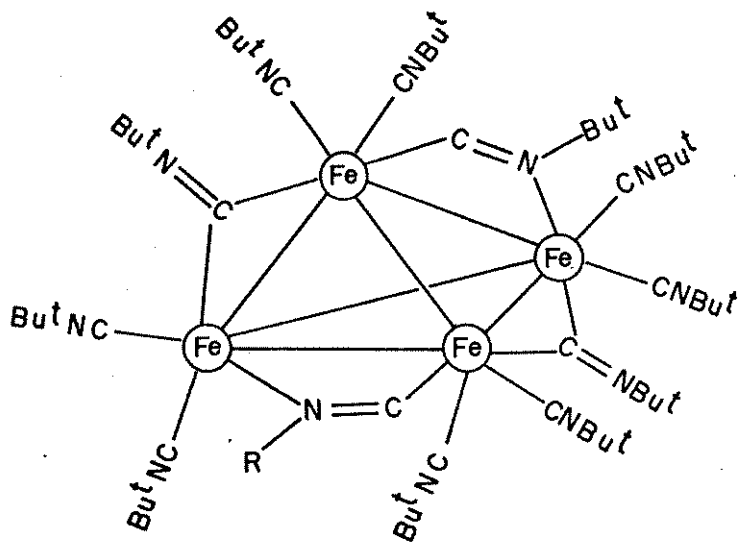
Fig. 4-2: ESTRUTURAS PROVÁVEIS PARA $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_3]_n$; (I) DÍMERO;
 (II) QUADRADO PLANAR; (III) TETRAÉDRICO.



(I)



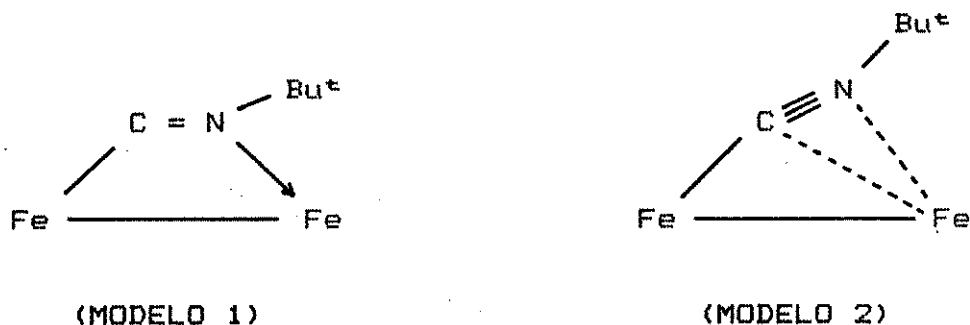
(II)



(III)

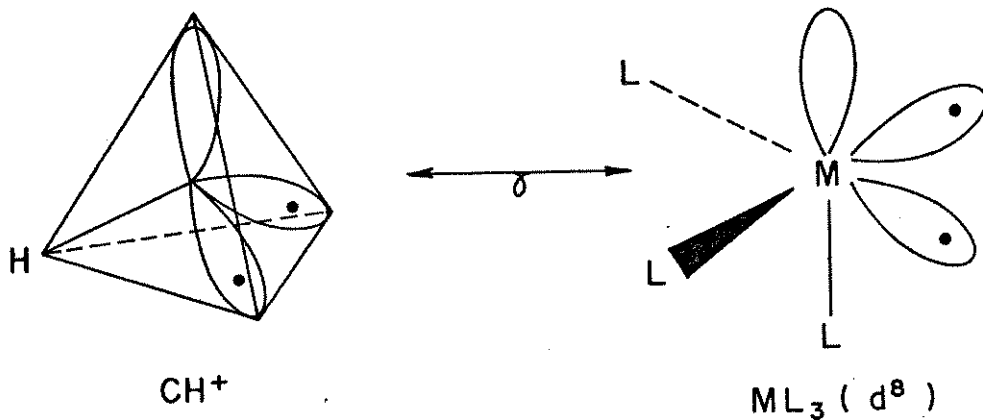
A estrutura (I) possui a fórmula molecular

$[Fe_2(\mu-\eta^2-CNBut)_2(CNBut)_4]$ e consiste num dímero com ligação dupla ferro-ferro com dois ligantes isocianeto em ponte e quatro terminais. Cada isocianeto em ponte é doador de 4 elétrons resultando numa coordenação assimétrica do grupo C=N como encontrado em $[Ni_4(\mu-\eta^2-CNBut)_3(CNBut)_4]^{23}$ (Fig.2-3, pag.10). Na verdade a ligação em ponte pode ocorrer de uma maneira diferente como foi observado em $[Mn_2(p-CNC_6H_4Me)(dmp)_2(CO)_4]$.²⁴ (Fig.2-3, pag.10). Na Fig.4-3 estão esquematizadas as estruturas em ponte levando em conta os dois modelos de ligação. A diferenciação das duas estruturas somente seria possível com um estudo de difração de raios-X já que uma razoável tensão na ligação é observada no segundo modelo.

Fig. 4-3: ESTRUTURAS DAS LIGAÇÕES EM PONTE DE $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_3]_n$ 

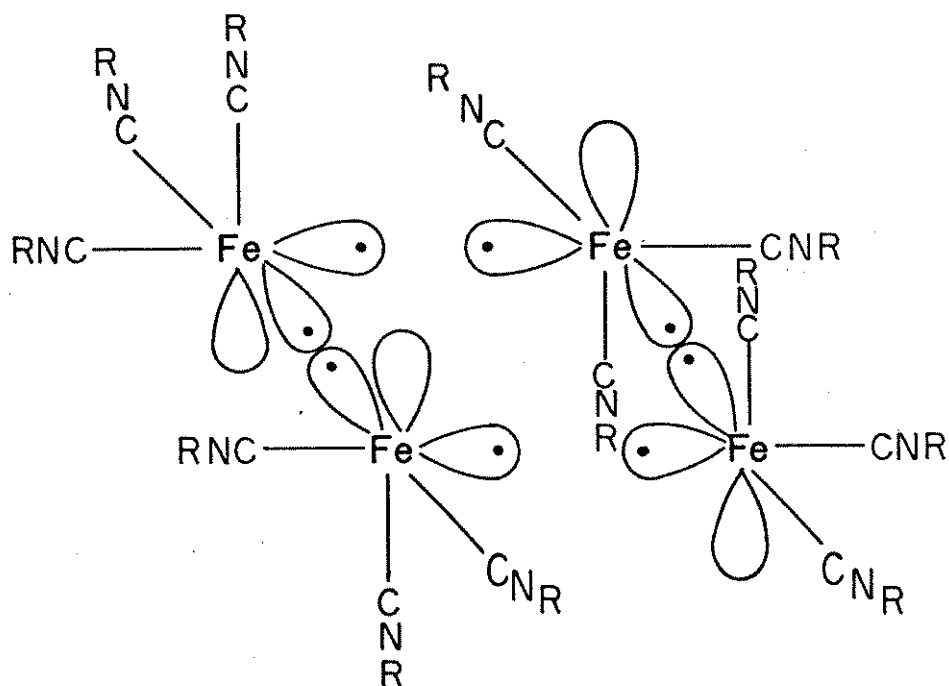
O espectro infravermelho (Fig.4-1) está de acordo com estas estruturas onde as duas absorções intensas em 2160 e 2120 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos CN dos isocianetos terminais enquanto uma outra em 1690 cm^{-1} , igualmente intensa e um pouco larga, estaria relacionada com a ligação em ponte.

A estrutura (II) (Fig.4-2) consiste em um agrupamento metálico quadrado planar com quatro isocianetos em ponte e oito terminais $[\text{Fe}_4(\mu\text{-}\eta^2\text{-CNBu}^t)_4(\text{CNBu}^t)_8]$. Esta disposição foi deduzida a partir da teoria da analogia dos isolobos de Hoffmann¹⁴⁰, onde os orbitais de fronteira dos fragmentos de moléculas organometálicas podem ser comparadas aos dos derivados de metano (metila, metilideno e metilidino). De acordo com esta teoria, o fragmento $\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_3$ (d^9) é considerado isolobo de CH^+ (Fig.4-4).

Fig. 4-4: ANALOGIA DOS ISOLOBOS PARA $ML_3 (d^8)$ 

O fragmento $Fe(CNBU^+)_3$ é formado de dois orbitais equatoriais semipreenchidos (90° de separação) e um orbital axial vazio; os restantes três isocianetos ocupam as últimas posições para completar uma disposição octaédrica ao redor do átomo de ferro. Os orbitais semipreenchidos seriam os responsáveis pela formação das ligações metal-metal enquanto os isocianetos axiais formariam as ligações em ponte com os orbitais vazios dos fragmentos vizinhos. Portanto, o arranjo menor (além da estrutura (I)) que permitiria a sobrevivência dessas considerações seria uma disposição quadrangular:

Fig. 4-5: DISPOSIÇÃO QUADRANGULAR DOS FRAGMENTOS ISOLOBOS

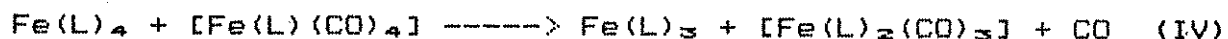
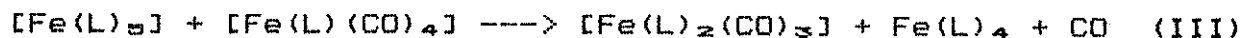
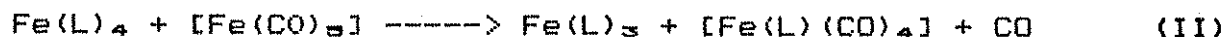
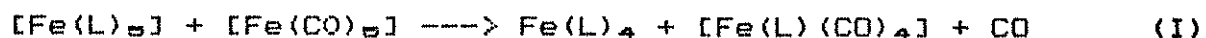


Na Fig.4-5, observa-se que as ligações metal-metal foram formadas pelos orbitais semipreenchidos num ângulo de 90 °C e as ligações em ponte foram constituídas pelos ligantes axiais dispostas acima e abaixo do plano quadrangular alternadamente. Este tipo de disposição não seria possível em um arranjo triangular devido à impossibilidade de se realizar o ataque do ligante axial do terceiro fragmento sobre o orbital vazio do primeiro fragmento. Já a estrutura dimérica (I) (Fig.4-2) é mais simples, pois a ligação ferro-ferro é efetuada pelos orbitais equatoriais semipreenchidos e as ligações em ponte são formadas pelos isocianetos axiais. Na verdade, é pequena a diferença entre a estrutura (I) e a (II), pois no caso da estrutura (II), a regra dos 18 elétrons é obedecida em cada um dos átomos metálicos através da formação de

duas ligações simples Fe-Fe entre dois dímeros, já no caso da estrutura (I), torna-se necessária a presença de uma ligação dupla.

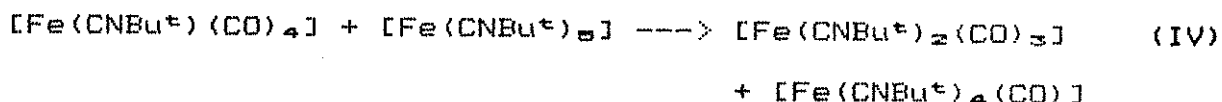
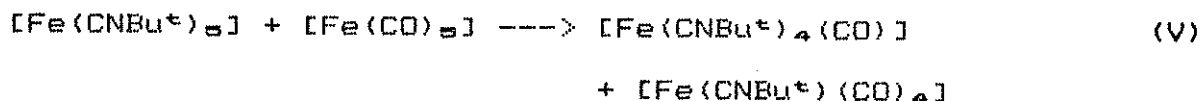
A estrutura (III) da Fig.4-2, apresenta a mesma unidade polinuclear da (II), com a diferença que os quatro átomos metálicos ocupam o vértice de um tetraedro, como foi observado em $[\text{Ni}_4(\mu-\eta^2-\text{CNBu}^t)_3(\text{CNBu}^t)_4]^{2+}$ e no "cluster" de carbonila¹²³ $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$. Neste caso a sua fórmula molecular seria $[\text{Fe}_4(\mu-\text{CNBu}^t)_2(\mu-\eta^2-\text{CNBu}^t)_2(\text{CNBu}^t)_6]$, isto é, a estrutura apresentaria dois isocianetos em pontes simétricas, dois isocianetos em pontes assimétricas e 8 isocianetos terminais para que cada átomo de ferro obedeça a regra dos 18 elétrons. Pode-se supor que esta disposição forneça uma compactação maior e deve portanto, ser mais estável que a estrutura (II) da Fig.4-2. Deve-se ressaltar ainda, que essa estrutura não é convenientemente explicada pela teoria da analogia dos isolobos, mas pode-se encontrar estruturas semelhantes, como por exemplo, o "cluster" de ferro-ouro¹⁴⁶ onde aparecem sete ligações para o ferro.

Quanto ao mecanismo da reação, novamente somente especulações podem ser feitas. Com base nos produtos isolados e no conhecimento das propriedades dos possíveis intermediários, são sugeridas as seguintes etapas prováveis da reação:



L=CNBu^t

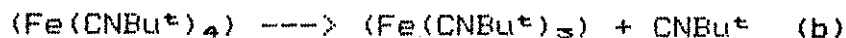
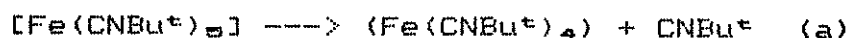
Como a reação foi efetuada em ausência de luz e a temperatura baixa, não foram consideradas as dissociações do pentacarbonyl ferro (0). Em todas as etapas foram somente admitidas as transferências do isocianeto e a eliminação do CO. Outras reações provavelmente aconteceram e concorreram para um rendimento maior de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_2(\text{CO})_3]$ (1) (21 %) em relação ao $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_3]_n$ (13 %):



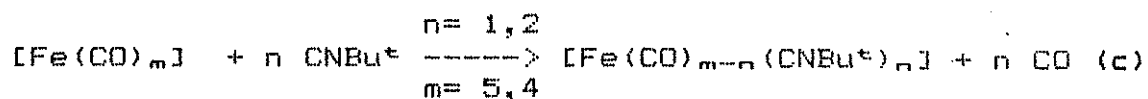
O $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_4(\text{CO})]$ formado acima poderia também sofrer substituições reagindo com $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ até a produção final de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_2(\text{CO})_3]$. Deve-se salientar que os intermediários propostos nas reações, não são fictícios já que os complexos $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_{5-x}(\text{CO})_x]$ (x= 1-4) foram preparados e caracterizados

por Albers e Coville¹⁴, e por isso não se pode desprezar a possibilidade de formação desses complexos na mistura reacional.

O mecanismo da transferência do isocianeto para o pentacarbonil ferro (0) pode envolver um processo inter ou intramolecular como sugerido no trabalho de Albers e Coville¹⁴. Se for admitido um processo intermolecular, o $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5]$ irá sofrer dissociações sucessivas:

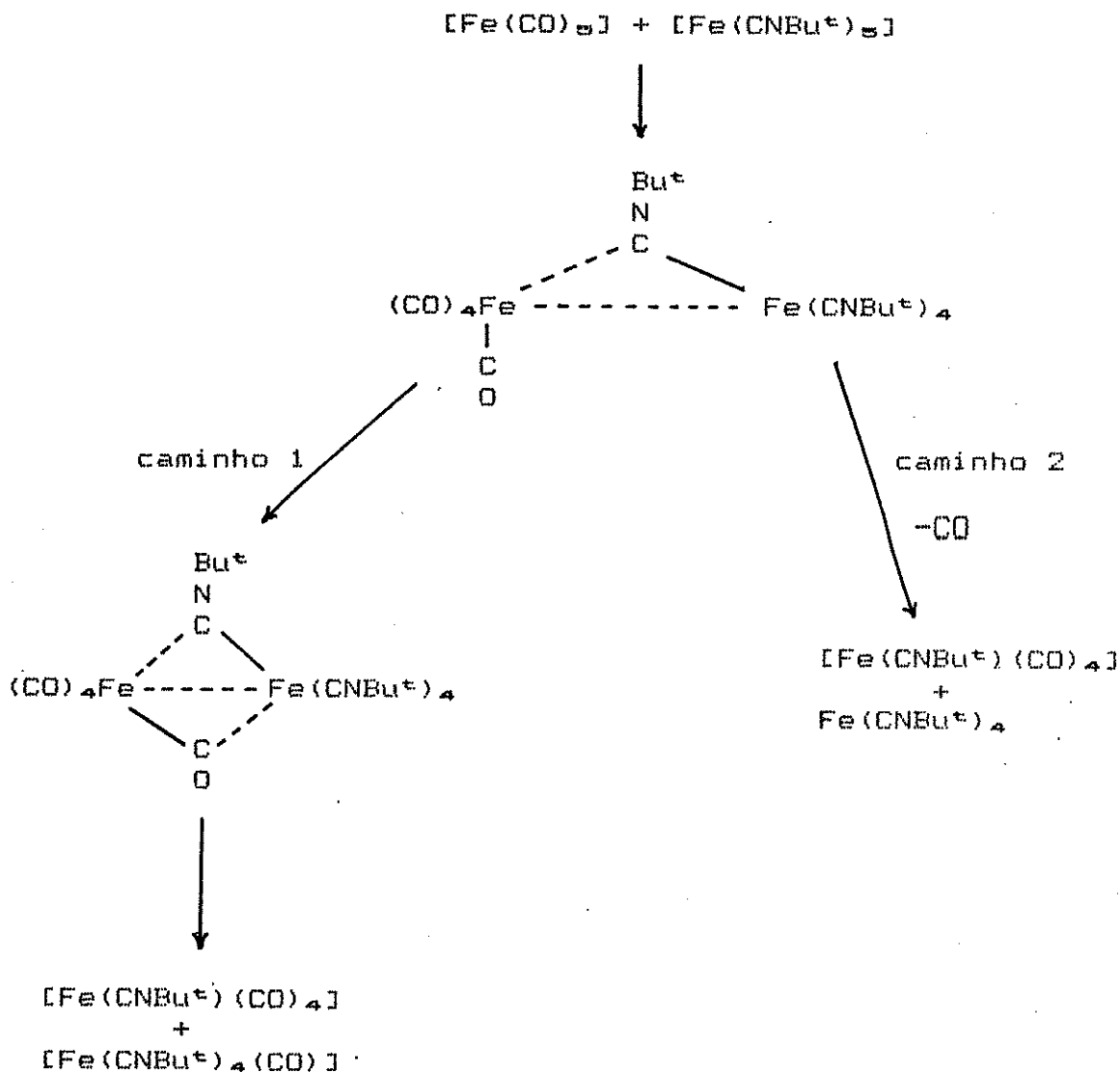


Em seguida os isocianetos livres reagiriam com $[\text{Fe}(\text{CO})_m]$:



O mecanismo com formação de ponte intramolecular procederá através da transferência direta do isocianeto com a saída simultânea da carbonila. Dois caminhos possíveis desse mecanismo são mostradas na figura a seguir.

Fig. 4-6: MECANISMO COM FORMAÇÃO DE PONTE INTRAMOLECULAR



O esquema da figura acima indica somente a primeira etapa da substituição. Etapas posteriores devem ocorrer com a formação de dímeros em ponte com ligantes mistos em várias combinações até a formação dos produtos finais $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CNBu}^t)_2]$ e $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_3]_n$ de acordo com as etapas (I)-(VI) propostas anteriormente. O caminho 1 da figura anterior, mostra a formação de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_4(\text{CO})]$ (etapa V) e o fato deste composto não ter sido isolado no fim da

reação se deve provavelmente a sua instabilidade¹⁴ (sensível à luz, fácil oxidação, etc), estando sujeito a decomposição e/ou às substituições sucessivas até a formação do $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_2(\text{CO})_3]$. É importante observar que o complexo $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)(\text{CO})_4]$ foi produzido em ambos os caminhos (etapas (I), (II), (V)) e ele é o intermediário mais próximo do complexo isolado $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_2(\text{CO})_3]$ porque este último pode ser obtido pela reação do primeiro com $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ou com $\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_4$ de acordo com as etapas (III) e (IV).

Uma tentativa de preparação de composto polinuclear a partir da reação de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5]$ com em excesso de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, resultou no isolamento de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)(\text{CO})_4]$, já anteriormente preparado por Albers e Coville¹⁴, por um caminho sintético diferente. Os métodos usuais de caracterização tais como ponto de fusão, análise elementar, infravermelho e espectro de massa estão listados a seguir:

Tab.4-1: DADOS EXPERIMENTAIS DE $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)(\text{CO})_4]$

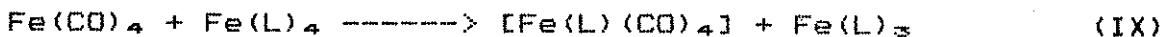
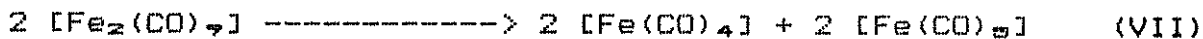
CARACTERIZAÇÃO	RESULTADOS
Solvente usado	éter de petróleo/THF (3/1)
Tempo de reação	15 horas a temperatura ambiente
Ponto de fusão	49,8-50,0 °C
Análise elementar	C= 41,5 (43,0) ; H= 3,5 (3,6); N= 5,5 (5,6).
Espectro Infravermelho (Nujol)	2190(M), 2060(F), 1990(F), 1970 (MF), 1940(M,O), 1400(mf), 1230(f), 1210(M) 630(F), 620(F,O) cm^{-1} .
Espectro de massa (m/e)	251 (251,02) (pico molecular)

*Resultados teóricos entre parênteses, MF= muito forte, F= forte, M= média, f= fraca, mf= muito fraca, O= ombro

A estabilidade do $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)(\text{CO})_4]$ é maior¹⁶ que a do composto (1) permitindo assim uma caracterização mais apurada. Os dados analíticos (análise elementar e ponto de fusão), espectro de massa e infravermelho foram suficientes para a comprovação da identidade do composto comparando-se com o obtido anteriormente.^{16,17}

A etapa inicial da reação consistiu com a usual dissociação¹⁸ do $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ em $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ e $\text{Fe}(\text{CO})_4$, favorecida pelo THF. Em seguida, o ataque nucleofílico da espécie reativa de 16 elétrons $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ao $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5]$ pode ter acontecido, produzindo os compostos $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)(\text{CO})_4]$ e $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_4]$. Como a reação foi conduzida usando grande excesso de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, o $\text{Fe}(\text{CO})_4$ produ-

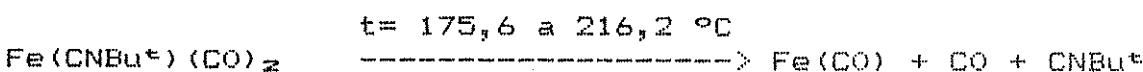
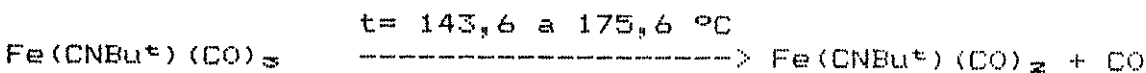
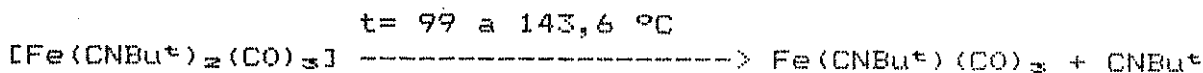
zido pode ter reagido com $\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_4$, conforme a etapa (IX) do esquema a seguir:



Onde $\text{L} = \text{CNBu}^t$

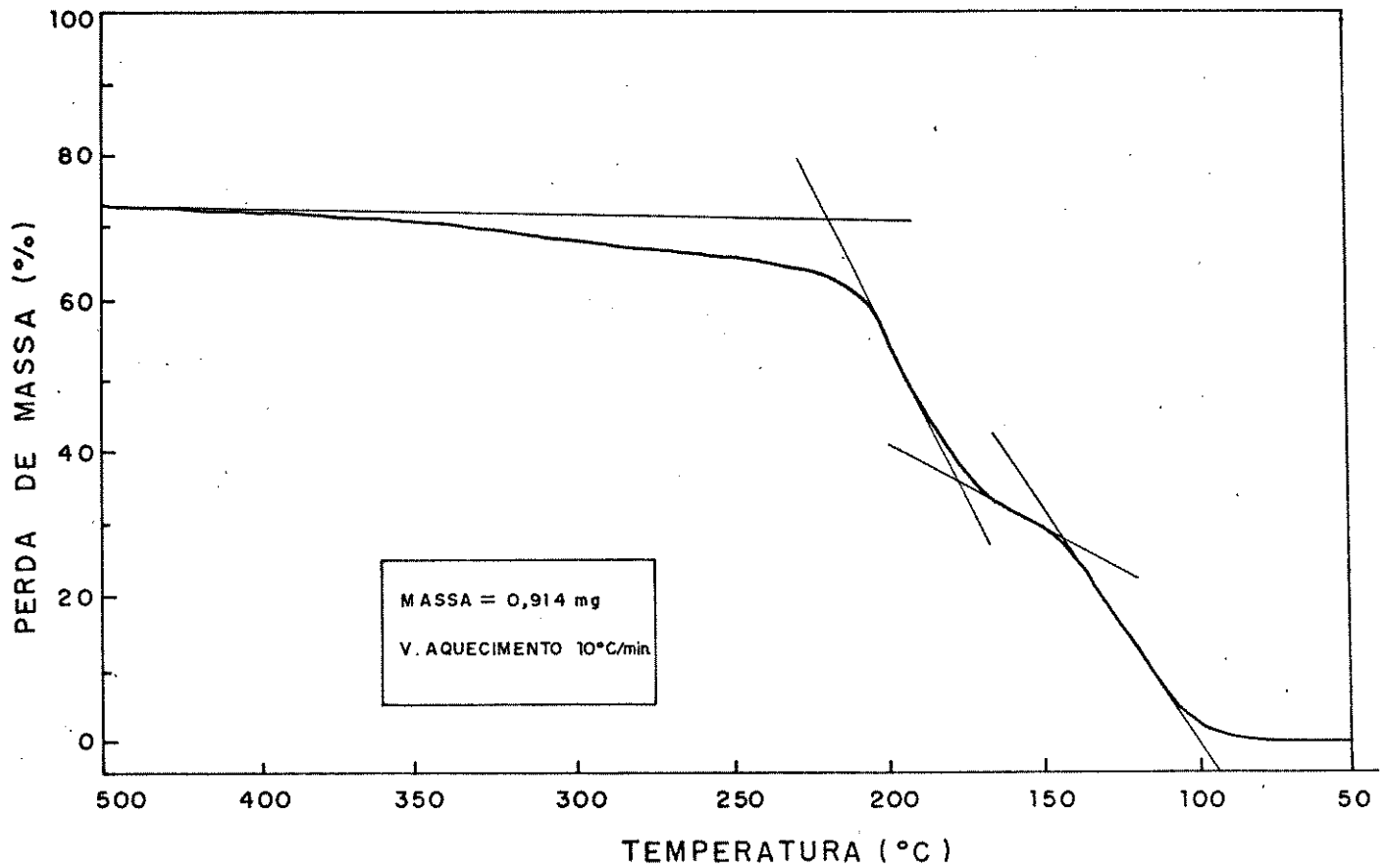
Certamente outras reações provavelmente ocorreram devido a formação do $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ como subproduto. A produção de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_3]_n$ não foi verificada por que não houve preocupação em isolar este composto na mistura reacional, por se tratar de uma reação teste. Novos experimentos serão necessários para a melhor compreensão do mecanismo da reação.

A análise termogravimétrica (diagrama na Fig.4-7) forneceu os seguintes passos para a decomposição térmica de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_2(\text{CO})_3]$ (1):



Resíduo final a 800 °C = $\text{Fe}(\text{CO})$.

Fig. 4-7: DIAGRAMA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO COMPOSTO (1)



O esquema de fragmentação derivado dos dados de espectro de massa é apresentado na Fig.4-8.

O esquema indica uma certa concordância com o obtido na análise termogravimétrica (caminho 2). Mas se tratando de processos diferentes, outro caminho de decomposição foi também observado (caminho 1). Os valores percentuais das intensidades dos picos (entre parênteses) indicam que ambos os caminhos são igualmente favorecidos.

4.1.3. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgX})]\text{HgX}_3$ (3,4,5)

O complexo pentakis (t-butil-isocianeto) ferro (0) reagiu com HgX_2 (X= Cl, Br, I) em éter de petróleo, via adição oxidativa, produzindo os compostos $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgX})]\text{HgX}_3$.

Existem poucos complexos semelhantes a $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgX})]\text{HgX}_3$ publicados na literatura. Os compostos de estrutura $[\text{diphos}_2\text{M}(\text{CO})_2(\text{HgX})]\text{HgX}_3$ ($\text{diphos}_2 = 1,2$ difenil-fosfino-etano, M= Mo, W; X= Cl, Br, I) foram formulados a partir de medidas de condutividade e absorção no IV na região baixa.¹⁴⁷ Por sua vez, os complexos de ferro-isocianetos com os ânions HgCl_3^- também podem ser encontrados no trabalho de Mays¹⁴⁸, onde a formulação de complexos tais como $[\text{Fe}(\text{ArNC})_4(\text{CO})(\text{Cl})]\text{HgCl}_3$ e $[\text{Fe}(\text{ArNC})_5(\text{Cl})]\text{HgCl}_3$ (Ar= p-MeO-Ph) foi sugerida através das medidas de condutividade.

Apesar dos produtos das reações serem análogos para cada halogênio, foram necessárias condições diferentes na sua preparação. Quando X= Cl, foi necessário o uso de grande excesso de HgCl_2 (5 vezes), para se obter um rendimento melhor na reação. Já quando X= Br ou I, não foi usado excesso porque os corresponden-

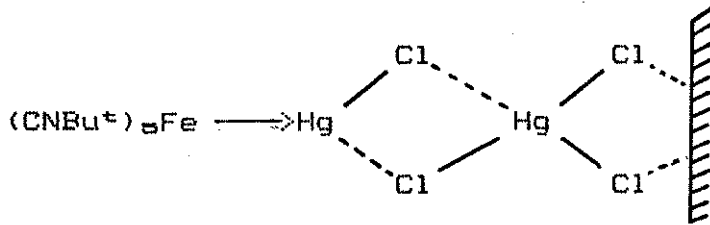
tes haletos de mercúrio são razoavelmente solúveis em clorofórmio. Inclusive para $X = I$, foi necessário utilizar uma quantidade estequiométrica inferior do iodeto de mercúrio (II) vermelho para se evitar qualquer formação do iodeto de mercúrio (II) amarelo durante da extração com clorofórmio.

Tentativas de síntese de $[Fe(CNBU^t)_5(HgCl)]Cl$ através da reação do pentakis (t-butil-isocianeto) ferro (0) com cloreto de mercúrio (II), em éter de petróleo, éter etílico, THF e diclorometano, quase sempre forneceram produtos impuros (discussão mais detalhada na seção 4.1.5.).

Apesar da solubilidade alta de $[Fe(CNBU^t)_5(HgCl)]HgCl_2$ em clorofórmio (aproximadamente 300 mg/ml), foi necessária uma grande quantidade deste solvente para a sua extração, quando um grande excesso de cloreto de mercúrio (II) estava presente na mistura reacional. Isto em parte explicou a maior tendência de formação deste complexo em relação ao $[Fe(CNBU^t)_5(HgCl)]Cl$. Como o cloreto de mercúrio (II) é insolúvel em éter de petróleo, o ataque de $[Fe(CNBU^t)_5]$ (em solução) deve ter ocorrido na sua superfície, mantendo "intactas" as moléculas internas ligadas pelas pontes de cloreto. Essas pontes internas, presentes no retículo cristalino, podem ter oferecido resistência para liberar o complexo precipitado sobre a superfície do cristal durante o processo de extração com o clorofórmio. Deste modo, a ligação do átomo de ferro ao mercúrio provavelmente foi o responsável pela modificação das forças de ligação dos cloretos em ponte imediatamente vizinhos, permitindo a extração do complexo junta-

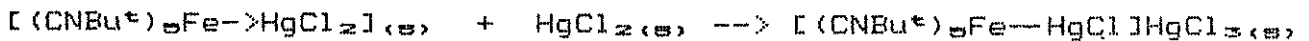
mente com segundo cloreto de mercúrio (II). Na Fig.4-9 está esquematizada uma provável estrutura do produto em presença de excesso de cloreto de mercúrio (II).

Fig. 4-9: ESTRUTURA PROVÁVEL DO COMPOSTO (3)



O esquema seguinte (Fig.4-10) apresenta o provável mecanismo da reação e foi baseado em um estudo cinético da reação de $[CpFe(CO)_2R]$ com excesso de cloreto de mercúrio (II).¹⁴⁷

Fig. 4-10: MECANISMO DA FORMAÇÃO DO COMPOSTO (3)



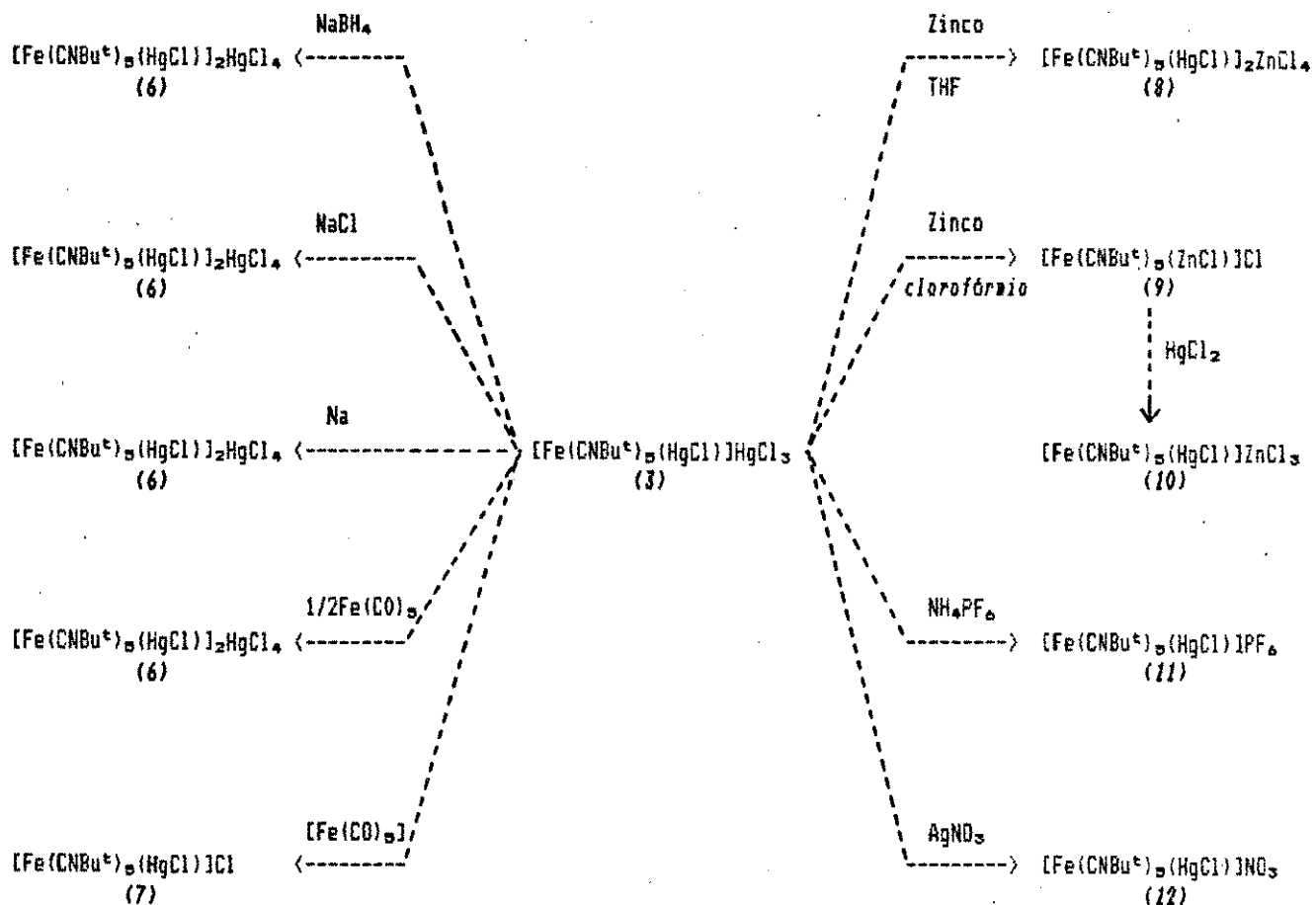
(sol) = solução, (s) = sólido

De acordo com o esquema da Fig.4-10, a reação inicial resulta na formação do intermediário $[Fe(CNBU^+)_5(HgCl)]Cl$ sólido, que se deposita sobre a superfície do cloreto de mercúrio (II) em excesso na mistura reacional. Por sua vez, reage novamente com uma molécula de cloreto de mercúrio (II) para produzir o complexo

final (3).

Uma variedade de reações com o composto (3) foram conduzidas para uma melhor compreensão de sua reatividade. O ESQUEMA 4 da Fig. 4-11 apresenta um resumo dessas reações.

Fig. 4-11: ESQUEMA 4



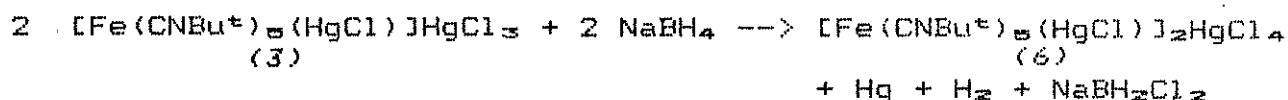
Tomando como base esse esquema, passa-se a discutir as preparações desses compostos nos tópicos a seguir.

4.1.4. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]_2\text{HgCl}_4$ (6)

Este composto é razoavelmente estável (funde sem decomposição a 154 °C) e foi preparado a partir do composto (3) pela:

- redução do ânion cloromercurato (HgCl_2^-) (métodos A e B, seção 3.2.8);
- adição de íons cloreto (método C, seção 3.2.8);
- eliminação do HgCl_2 através do uso de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (método D). Foi também sintetizado através da reação de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5]$ com HgCl_2 (método E, seção 3.2.8).

O método A é ilustrado pela equação:



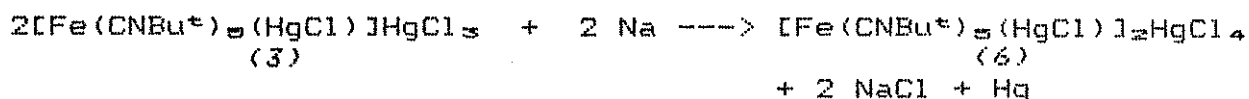
A formação de mercúrio metálico insolúvel em THF, foi evidenciada pela sua presença na mistura residual e sugere que a reação de redução ocorreu com a participação do hidreto, (com evolução de hidrogênio) sem contudo afetar o cátion do complexo de partida.

Os dados de RMN ^1H indicaram a proporção requerida de 9:36 prótons não equivalentes dos grupos metilas dos ligantes t-butilisocianeto. O teste da chama¹⁹⁰ de análise qualitativa de boro revelou também ausência deste elemento na amostra. Este teste foi feito porque, com pequenas discrepâncias da análise elementar,

poderia ser sugerida, por exemplo, uma composição $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]\text{BCl}_3\text{H}$. Além disso, não foi observada qualquer tipo de vibração B-Cl na região característica ($600-750\text{ cm}^{-1}$) e não detectou-se qualquer sinal de hidreto até -20 ppm no espectro RMN ^1H .

O composto foi caracterizado utilizando-se de ponto de fusão, espectro IV na região de $4000-200\text{ cm}^{-1}$, peso molecular em acetona e análise elementar. Estes dados foram suficientes para a conclusão de sua identidade comparando-se com os produtos obtidos a partir de outras sínteses aqui discutidos.

O segundo método (método B) consistiu na reação do composto (3) com sódio metálico em excesso.

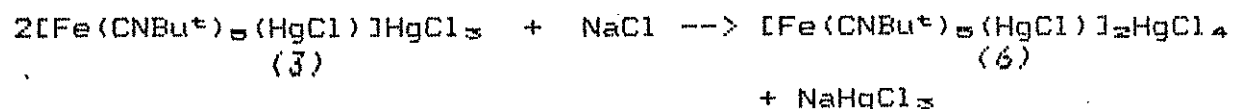


Esta reação é muito similar a daquela do borohidreto de sódio (método A) e ambas ocorreram através da reação de redução do elemento mercúrio do ânion $(\text{HgCl}_3)^-$. Isto sugere a dificuldade do agente redutor em ter acesso ao átomo de mercúrio ligado diretamente ao átomo de ferro. A densidade eletrônica deste átomo de mercúrio deve ser relativamente alta devido a deslocalização da carga negativa proveniente do ferro.

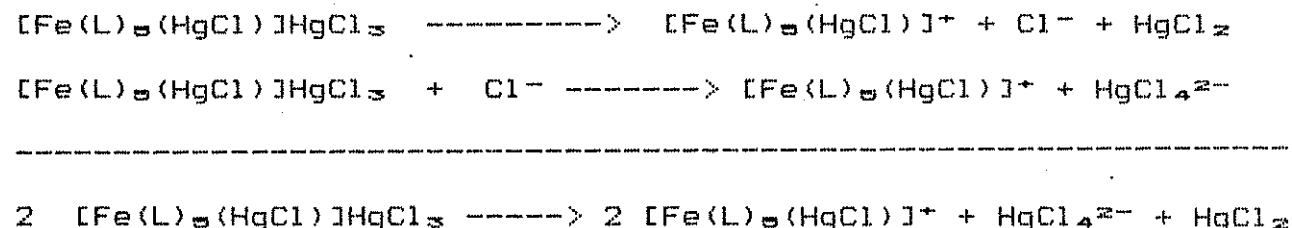
O objetivo inicial da utilização dos métodos A e B havia sido de sintetizar o composto $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]\text{Cl}$. Muito provavelmente, a precipitação do mercúrio causou um aumento da concentração

de cloreto na solução, ao ponto de estabilizar o ânion cloromercurato HgCl_4^{2-} . Para testar estas argumentações foi utilizado o método C.

O terceiro método de preparação (método C) consistiu na adição de excesso de cloreto de sódio, dissolvido em água, a uma solução do composto (3). A concentração de cloreto foi mantida a níveis necessários¹⁰¹ para a estabilização da espécie HgCl_4^{2-} :



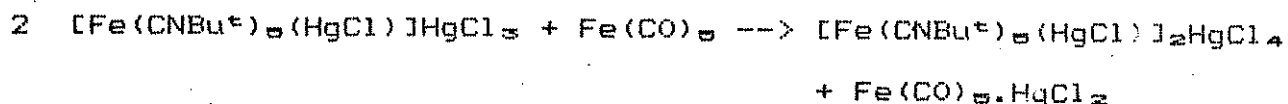
A reação pode ser entendida como um processo de condensação de duas moléculas de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3$ com eliminação de uma molécula de HgCl_2 :



L = CNBu⁺

Em resumo o cloreto de sódio serviu para a remoção do cloreto de mercúrio do complexo reagente. Para se testar a validade desta hipótese, a reação com um agente sequestrante de cloreto de mercúrio foi realizada (veja método D).

A reação do composto (3) com pentacarbonil ferro (0) (método D) não difere muito dos demais métodos. Tudo parece indicar que o passo inicial consistiu no ataque do pentacarbonil ferro (0) sobre a espécie HgCl_3^- produzindo $[\text{Fe}(\text{CO})_5] \cdot \text{HgCl}_2$ e/ou $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2]$ que foram eliminados no processo de purificação. A equação estequiométrica é melhor representada como se segue:



Em termos estequiométricos, o primeiro subproduto formado foi $[\text{Fe}(\text{CO})_5] \cdot \text{HgCl}_2$, que por ser instável, sofreu reação característica produzindo $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2]$, estável. Esta reação foi similar aos demais métodos uma vez que está relacionada com a remoção do mercúrio. Os métodos de redução (métodos A e B) consistiram na redução e remoção do mercúrio e as reações com cloreto de sódio (método C) ou pentacarbonil ferro (0) (método D) ocorreram com a retirada de cloreto de mercúrio (II).

A quarta reação (método E) foi muito semelhante à preparação do composto (3) e diferiu sensivelmente dos demais métodos. Reagindo $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5]$ com HgCl_2 , durante um tempo longo (acima de 18 horas), produziu-se um sólido de composição

$[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]_2 \text{HgCl}_4$. A equação estequiométrica sugerida é:

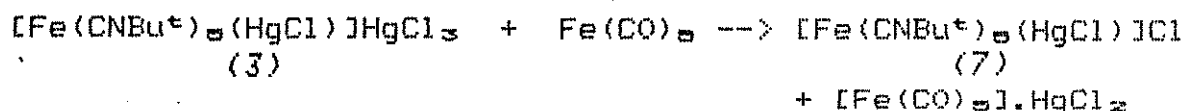


Esta reação foi um forte indicativo de uma reestruturação

dos compostos intermediários $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgCl})]\text{Cl}$ e $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgCl})]\text{HgCl}_2$ de tal modo a atingir a forma termodinamicamente mais estável (6). Uma discussão adicional sobre esta reação será apresentada na sessão seguinte.

4.1.5. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgCl})]\text{Cl}$ (7)

A sua preparação pode ser representada pela equação:



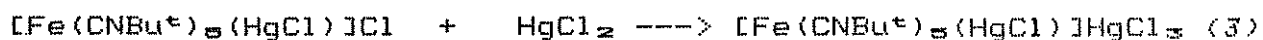
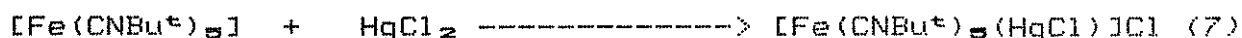
Como foi visto, o $[\text{Fe}(\text{CO})_5]\text{HgCl}_2$ é instável nessas condições e provavelmente se transforma no composto *cis*- $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2]$. Há indícios de sua presença no resíduo reacional através da comparação dos espectros IV na região de estiramento CO com amostras autênticas.

O produto (7) é razoavelmente reativo e instável e a sua síntese é difícil de ser reproduzida. As quantidades estequiométricas dos reagentes devem ser rigorosamente cumpridas sob o risco de formação de produtos contaminantes em excesso, tais como de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgCl})]_2\text{HgCl}_4$, $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2]$ e $[\text{Fe}(\text{CO})_5]\text{HgCl}_2$, difíceis de serem eliminados durante o processo de purificação.

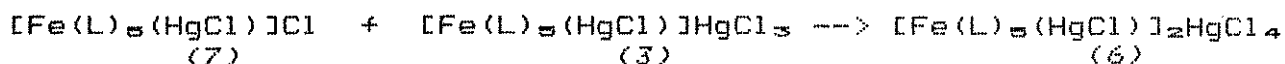
As tentativas de preparação de (7) a partir da reação equimolar de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5]$ com HgCl_2 em solventes como THF, diclorometano, éter etílico ou éter de petróleo (tempo de reação não

superior a 1 hora), sempre levaram a obtenção de produtos impuros (aprox. 90% de pureza) contaminados provavelmente com o composto (6). Em alguns casos, foi obtido uma boa análise, mas sem reprodutibilidade. A ausência do composto (3) como impureza foi constatada pela falta de bandas características do ânion HgCl_3^- no espectro IV na região de $600-200 \text{ cm}^{-1}$.

A ausência do composto (3) como impureza pode ser facilmente compreendida pela análise do mecanismo proposto para a reação de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6]$ com HgCl_2 discutido anteriormente:



Se a reação for interrompida antes que todas as moléculas do composto (7) se transforme no composto (3) (pela segunda etapa) haverá na solução final uma mistura dos dois produtos ((7) e (3)) que podem-se condensar produzindo o composto (6):

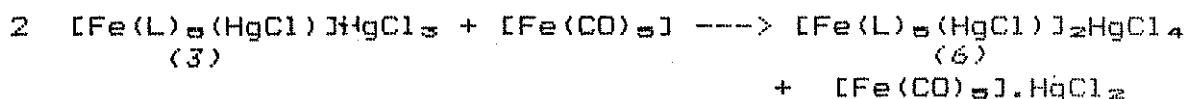
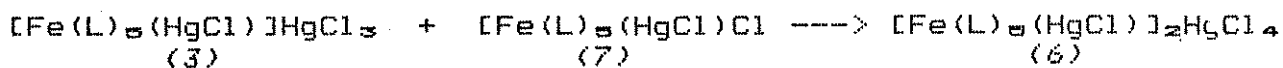
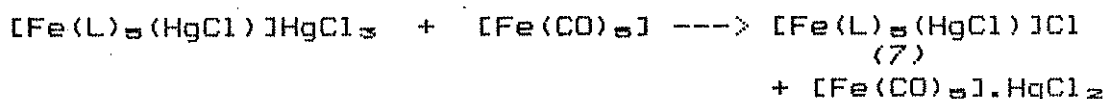


A composição do produto final vai depender grandemente das proporções existentes dos complexos (7) e (3) na hora da interrupção da reação. E essa proporção é grandemente dependente do tempo de reação, da estequiometria, do solvente e da temperatura. Se a reação for encerrada rapidamente (menos de 1 hora), é provável que ainda restem uma quantidade apreciável do composto (7)

que pode reagir posteriormente, durante a fase de recristalização em clorofórmio, com o pouco composto (3) formado, transformando-o no composto (6).

Uma série de reações entre $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6]$ e HgCl_2 , variando a estequiometria, temperatura, tempo de reação e solvente sugeriram que a formação do composto (7) foi favorecida pela utilização de um tempo curto de reação (menos de 30 minutos) com as demais condições fixas. Em períodos mais longos (45 - 90 minutos), e a utilização de solventes mais polares como THF e diclorometano, favoreceram grandemente a formação do composto (6). O isolamento do composto (3) puro foi possível somente com o uso de solvente apolar (éter de petróleo), grande excesso de cloreto de mercúrio (II) (5 vezes) e um tempo de reação entre 7 e 9 horas. Neste caso, o grande excesso de cloreto de mercúrio (II) e a precipitação do intermediário (7) pode ter evitado a formação do composto (6). Porém, utilizando um tempo mais longo (20 horas), foi isolado o composto (6), relativamente puro, comprovando que a reação de condensação entre o intermediário (7) e o produto (3) pode ocorrer lentamente, mesmo no estado sólido.

As quantidades estequiométricas também foram importantes para as reações de (3) com pentacarbonil ferro (0). Na proporção 1:1 esta reação produziu o composto (7) enquanto na estequiometria 2:1, ocorreu também a sua formação e logo em seguida, reagiu com o composto (3) residual, fornecendo o composto (6). Portanto conclui-se novamente que foi através do intermediário (7) que se obteve o composto (6), ou seja:

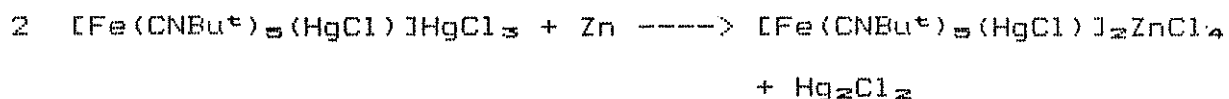


L = CNBu⁺

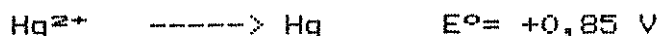
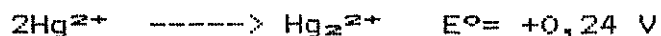
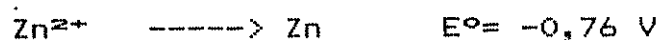
Esta reação de condensação provavelmente foi favorecida durante o processo de evaporação do solvente na fase de purificação do produto.

4.1.6. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]_2\text{ZnCl}_4$ (8)

A reação de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]\text{HgCl}_2$ com excesso de zinco metálico em THF ocorreu através da redução do mercúrio pelo zinco:

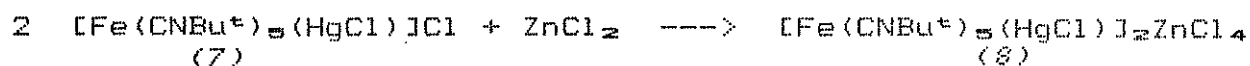
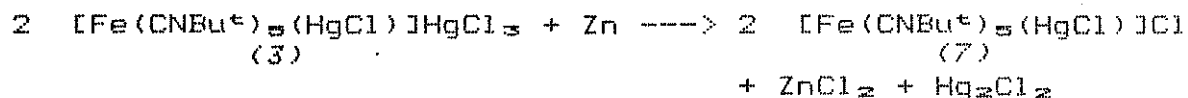


A formação do subproduto de mercúrio (I) foi evidenciada pela presença de um sólido branco insolúveis em THF e em cloro-fórmio, cujo espectro infravermelho não revelou qualquer grupo orgânico. Os potenciais de redução (E°) do sistema Zn^{2+}/Zn e Hg^{2+}/Hg não explicam a redução parcial do átomo de mercúrio: ¹⁰²



Sabe-se que esses potenciais foram observados em condições padrões diferentes dos praticados neste trabalho, e por isso, é razoável considerar que os seus valores servem apenas como uma referência grosseira para a análise dos dados obtidos. Entretanto, as semi reações de oxi-redução acima apresentadas não foram concordantes com a não formação de mercúrio metálico devido a provável precipitação do calomelano formado (Hg_2Cl_2) não possibilitando a continuação da redução para mercúrio metálico, já que a redução Hg^{2+} para Hg° é grandemente favorecida pelos dados de potenciais de redução (E°) apresentado acima.

A formação do ânion ZnCl_4^{2-} pode ser explicada pela reação de duas moléculas de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{Cl}$ com uma molécula de ZnCl_2 :



Em consequência da formação inicial de ZnCl_2 , a reação e a purificação foram conduzidas em um meio anidro, do contrário haveria o risco de contaminação do produto final pela hidratação do ZnCl_2 .

4.1.7. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{ZnCl})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9)

A preparação de (9) ocorreu através da redução e eliminação de todos os mercúrios pelo zinco. Surpreendentemente obteve-se um produto diferente daquele anteriormente preparado com o mesmo reagente, apenas pela troca do solvente THF pelo clorofórmio e uso de maior excesso de zinco:



O resultado da análise indicou duas moléculas de água decorrente da hidratação durante o processo de microanálise. Apesar de ser higroscópico, o composto é estável e pode ser desidratado por secagem sob vácuo. O seu tratamento com AgSO_3CF_3 em THF, produziu um sólido estável ao ar; infelizmente o resultado da análise elementar revelou ser a amostra um produto impuro. Todavia, a partir da sua reação com cloreto de mercúrio (II) foi possível obter um novo produto estável e puro (seção a seguir).

Como o átomo de zinco é mais eletropositivo que o ferro, a densidade eletrônica sobre o último deve ser mais alta, conferindo-lhe uma maior reatividade do que os análogos de mercúrio. Uma estrutura tipo aduto $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6] \cdot \text{ZnCl}_2$ também pode ser proposta para o composto (9). Neste caso haveria a possibilidade de formação de pontes Fe-Cl-Zn no retículo cristalino, retirando e estabilizando a carga eletrônica sobre o átomo de ferro. Na realidade, dados adicionais são necessários para uma melhor caracterização do composto (9), uma vez que a sua propriedade higros-

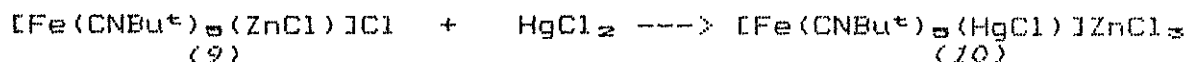
cópica não permitiu um estudo mais detalhado. O espectro IV revelou bandas de estiramento CN em 2224 (médio), 2192 (forte), 2060 (fraco) cm^{-1} com formato e localização bem similares aos compostos de cátion $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_{\ominus}(\text{HgCl})]^+$. A hidratação foi observada pela presença adicional de bandas largas características ao redor 3430 e 1630 cm^{-1} .

4.1.8. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_{\ominus}(\text{HgCl})]\text{ZnCl}_3$ (10)

Era esperado que a reação entre $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_{\ominus}(\text{ZnCl})]\text{Cl}$ e o cloreto de mercúrio (II) procederia segundo a equação:



Contudo, nenhuma banda característica do grupo HgCl_3^{-1} foi observada no espectro IV, na região de 303-287 cm^{-1} (Tab.4-3). Assim pode-se também sugerir que a formação do composto (10) se dá preferencialmente àquele esperado $(\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_{\ominus}(\text{ZnCl})]\text{HgCl}_3$, porque o mercúrio sendo mais eletronegativo, estabilizaria melhor a carga eletrônica proveniente do ferro, através da formação da ligação ferro-mercúrio e a conseqüente eliminação do zinco para a esfera externa de coordenação.

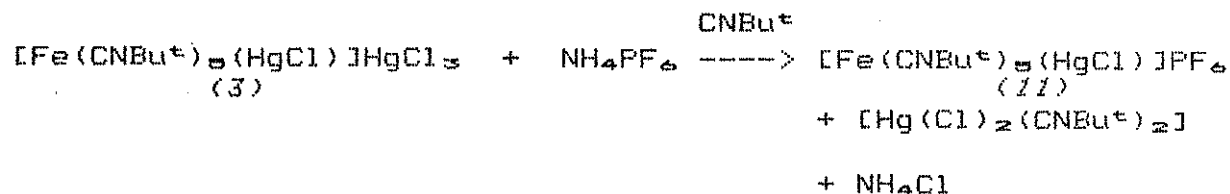


Por outro lado, não foi possível identificar a presença

do ânion $ZnCl_3^-$ a partir do espectro infravermelho na região baixa. Conclui-se, portanto, que permanece ainda alguma incerteza sobre a estrutura real do composto (10). Discussão sobre o espectro IV, e as medidas de condutividade e do peso molecular em solução serão tratados posteriormente em seções separadas.

4.1.9. $[Fe(CNBu^t)_6(HgCl)]PF_6$ (11)

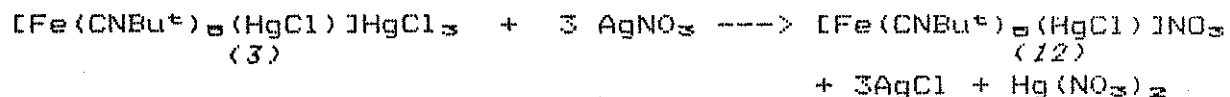
As tentativas de preparação da espécie octaédrica de ferro-t-butil-isocianeto $[Fe(CNBu^t)_6](PF_6)_2$ foram infrutíferas, isolando-se somente o produto (11).



Nesta reação o $CNBu^t$ funcionou como um agente sequestrante de $HgCl_2$ produzindo um aduto instável^{103, 104} $[Hg(Cl)_2(CNBu^t)_2]$, cujo produtos de decomposição (Hg_2Cl_2 e isocianeto polimerizado) foram eliminados durante o processo de purificação. A reação repetida em ausência do t-butil-isocianeto forneceu um produto impuro e não identificável. Discussões sobre o espectro IV, RMN 1H , e as medidas de condutividade e do peso molecular em solução do produto (11), serão tratados em seções posteriores.

4.1.10. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]\text{NO}_3$ (12)

A reação de (3) com nitrato de prata foi evidenciada pela formação de um precipitado branco de cloreto de prata.



Os espectros IV das amostras obtidos em pastilha de KBr, em dispersão de Nujol e em solução (clorofórmio), indicaram nitrato coordenado ao mercúrio. A presença do nitrato iônico foi descartada pela existência de bandas nas regiões de 1530-1480 e 1290-1250 cm^{-1} . (Tab.4-8, pag.116), que são encontradas somente no nitrato coordenado.¹⁰⁰ Portanto foi razoável admitir uma interação apreciável do grupo nitrato com o átomo de mercúrio da esfera de coordenação interna. Discussões adicionais sobre os espectros infravermelho serão tratados na seção 4.2.7, pag.116.

4.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Nesta seção serão discutidos os espectros vibracionais (infravermelho e Raman) dos complexos preparados.

4.2.1. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgX})]\text{HgX}_2$ (X= Cl, Br, I).

O espectro IV na região do estiramento CN das amostras dispersas em Nujol sugeriu uma simetria local C_{4v} (3 modos ativos)

em torno do átomo de ferro para $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6(\text{HgX})]\text{HgX}_3$ (X = Cl, Br, I).

Os valores dessas absorções comparados com o do t-butil-isocianeto livre forneceram informações sobre a densidade eletrônica do átomo metálico. Quanto menor a densidade eletrônica no núcleo metálico, menor será a retrodoação para o isocianeto. Isto é, a ordem de ligação CN é aumentada deslocando-se as frequências do estiramento CN para valores mais altos. A análise da Tab.4-2 indica um estado de oxidação 2+ para todos os complexos preparados neste trabalho, exceto para o $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6]$.

Tab.4-2: ABSORÇÃO DO ESTIRAMENTO CN NA REGIÃO DO IV EM NUJOL

COMPOSTOS	ESTIRAMENTO CN (cm^{-1})	REF.
$(\text{Me}_3\text{B} \leftarrow \text{CNBu}^+)^\ominus$	2247	156, 157
$[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)^\ominus(\text{HgCl})] \text{HgCl}_3$	2240 (mf), 2200 (F, O), 2190 (F)	este trabalho
$[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)^\ominus(\text{HgBr})] \text{HgBr}_3$	2220 (f, O), 2200 (m, O), 2180 (F, O), 2170 (F)	este trabalho
$[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)^\ominus(\text{HgI})] \text{HgI}_3$	2205 (m), 2160 (F, L)	este trabalho
$[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)^\ominus(\text{HgCl})]_2 \text{HgCl}_4$	2220 (m), 2160 (F)	este trabalho
$[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)^\ominus(\text{HgCl})]_2 \text{ZnCl}_4$	2220 (f), 2170 (F)	este trabalho
$[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)^\ominus(\text{HgCl})] \text{ZnCl}_3$	2230 (m), 2180 (F)	este trabalho
$[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)^\ominus(\text{HgCl})] \text{NO}_3$	2220 (m), 2170 (F)	este trabalho
$[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)^\ominus(\text{HgCl})] \text{Cl}$	2220 (m), 2170 (F)	este trabalho
$[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)^\ominus(\text{HgCl})] \text{PF}_6$	2220 (m), 2170 (F)	este trabalho
$[\text{Fe}(\text{CNMe})_6]^{2+}$	2229 (F)	158
$[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)^\ominus(\text{OH}_2)] [\text{BF}_4]_2$	2200 (F, L)	124
$[\text{FeH}(\text{CNBu}^+)^\ominus] [\text{Mn}(\text{CO})_5]$	2135 (F), 2060 (m, O)	124
$[\text{FeH}(\text{CNBu}^+)^\ominus] [\text{OsH}(\text{CO})_4]$	2135 (F), 2055 (m, O)	124
$[\text{FeH}(\text{CNBu}^+)^\ominus] [\text{BF}_4]$	2135 (F), 2065 (m, O)	124
CNBu^+	2134 (F)	159
$[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)^\ominus]$	2120 (F, O), 2110 (F, L), 2011 (F, L), 1836 (F, L)	123

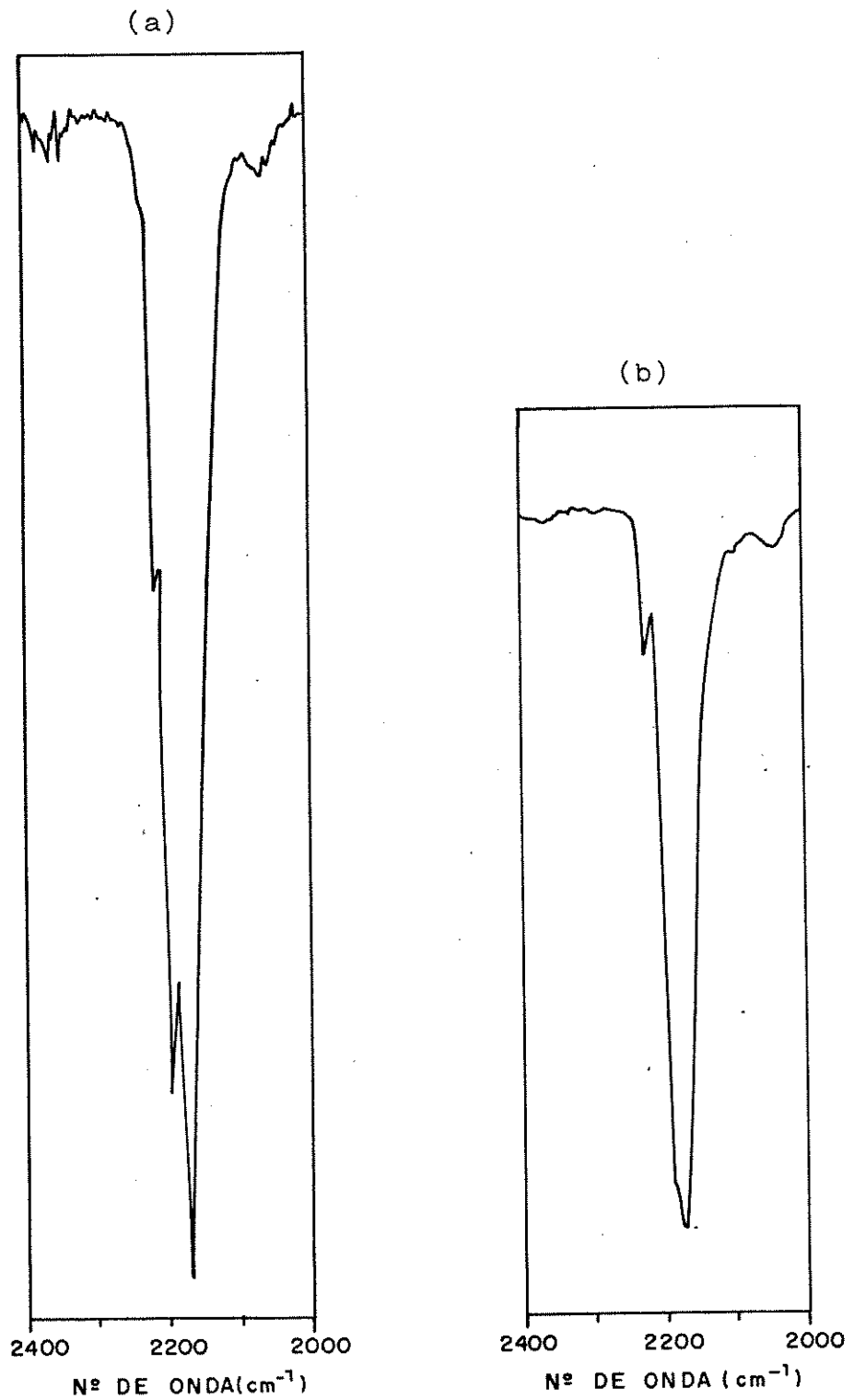
F= forte, O= ombro, m= média, f= fraca, mf= muito fraca, L= larga
 $^\ominus \text{C} \text{DCl}_3$

Seguindo os argumentos de Orgel,¹⁴⁹ a banda de maior frequência em cada espectro é designada à vibração do tipo simétrico dos CN (isocianetos) mutuamente *trans*. As intensidades relativas das

bandas desse tipo diminuíram na ordem $I > Br > Cl$ para a série $[Fe(CNBut^t)_6(HgX)]HgX_3$, o que talvez esteja relacionada com o tamanho dos átomos dos halogêneos. Quanto maior o tamanho do halogênio, maior será o desvio do sistema $Bu^tNC-Fe-CNBut^t$ da linearidade e mais intensa aparecerá a banda de estiramento simétrico no espectro IV. A frequência da ligação CN depende das eletronegatividades dos substituintes no átomo de ferro e usualmente aumenta na ordem $Cl > Br > I > SiCl_3 > HgCl > HgBr > HgI > HgCH_3 > Au-PPh_3$.¹³⁷ Os dados da Tab.4-2 mostraram que os complexos $[Fe(CNBut^t)_6(HgX)]HgX_3$ fornecem uma eventual medida da eletronegatividade efetiva do grupo (HgX) ligado ao ferro. Assim as frequências CN para $X = Cl$ foram mais altas que $X = Br$ e I . A diferença pequena entre $X = Br$ e I poderia ter sido provocada pelo amortecimento do efeito da eletronegatividade.

Uma melhor resolução das bandas CN foi obtida para o composto $[Fe(CNBut^t)_6(HgCl)]HgCl_3$ quando medida em clorofórmio onde o ombro (em Nujol) aparece claramente como pico (Fig.4-12).

Fig. 4-12: ESPECTRO IV NA REGIÃO DE 2400-2000 cm^{-1} PARA O COMPOSTO (3)



(a) = solução

(b) = Nujol

Além dos estiramentos CN normais, foi observada uma absorção adicional larga de intensidade muito fraca ao redor de 2050 cm^{-1} , que frequentemente está presente nos complexos isocianetos preparados no trabalho. Esta mesma absorção foi observada nos espectros do ligante t-butil-isocianeto livre¹⁴¹ e nos complexos do tipo $[M(CNR)_2](PF_6)_n$ ($M = \text{Re}, \text{R} = \text{Me}, \text{Bu}^t, n=1; M = \text{Ru e Os}, n=2$).¹⁴² A origem desta banda não é clara e os autores¹⁴² associaram ao efeito de combinação ou à não exata linearidade do grupo MCNC.

Para uma melhor comparação, as absorções no espectro infravermelho na região de $600\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas na Tab.4-3. As frequências abaixo de 250 cm^{-1} foram duvidosas devido aos problemas de descompensação do aparelho. Posteriormente serão apresentados e discutidos com detalhes os dados espectrais de cada composto.

Tab.4-3: ABSORÇÕES NO IV NA REGIÃO DE 600-200 CM⁻¹

COMPOSTO	535(f)	517(Mf)	487(f)	448(f,o)	437(f)	356(Mf)	303(f)	287(M)	273(f)	244(Mf)	222(M)
(3)	573(MF)	532(f)	482(M)	443(M)	439(f)	374(Mf)	322(f)	284(f)	276(M)	244(Mf)	222(M)
(4)	574(MF)	529(f)	485(f)	439(f)	436(f)	357(f)	310(Mf)	273(f)	273(f)	257(Mf)	228(f)
(5)	574(MF)	533(f)	484(f)	437(f)	436(f)	353(Mf)	310(f)	270(f)	273(f)	257(Mf)	224(f)
(6)	572(MF)	534(f)	485(f)	447(f)	437(f)	356(Mf)	310(f)	272(f)	270(f)	257(Mf)	216(f)
(7)	575(MF)	535(f)	485(f)	448(f,o)	437(f)	354(Mf)	312(M)	272(f)	272(f)	257(Mf)	219(M)
(8)	574(MF)	534(f)	486(f)	448(f,o)	438(f)	354(Mf)	310(f)	272(f)	272(f)	257(Mf)	218(f)
(10)	574(MF)	536(f)	488(f)	450(f,o)	438(f)	356(Mf)	312(f)	274(f)	274(f)	257(Mf)	220(f)
(11)	574(MF)	535(M)	486(f)	447(f)	435(f)	355(Mf)	306(Mf)	272(f)	272(f)	257(Mf)	234(f)

MF= muito forte, F= forte, M= media, f= fraca, Mf= muito fraca o= ombro

Apesar de existir na literatura um estudo extensivo do espectro vibracional de carbonilas metálicas, são poucos os trabalhos detalhados sobre espectros de isocianetos metálicos, e mesmo entre eles, os resultados são conflitantes. As informações vibracionais da maioria dos complexos têm sido limitadas às frequências CN ativas no IV. Em vista da escassez de dados confiáveis para comparação, resolveu-se acumular uma quantidade grande de espectros vibracionais.

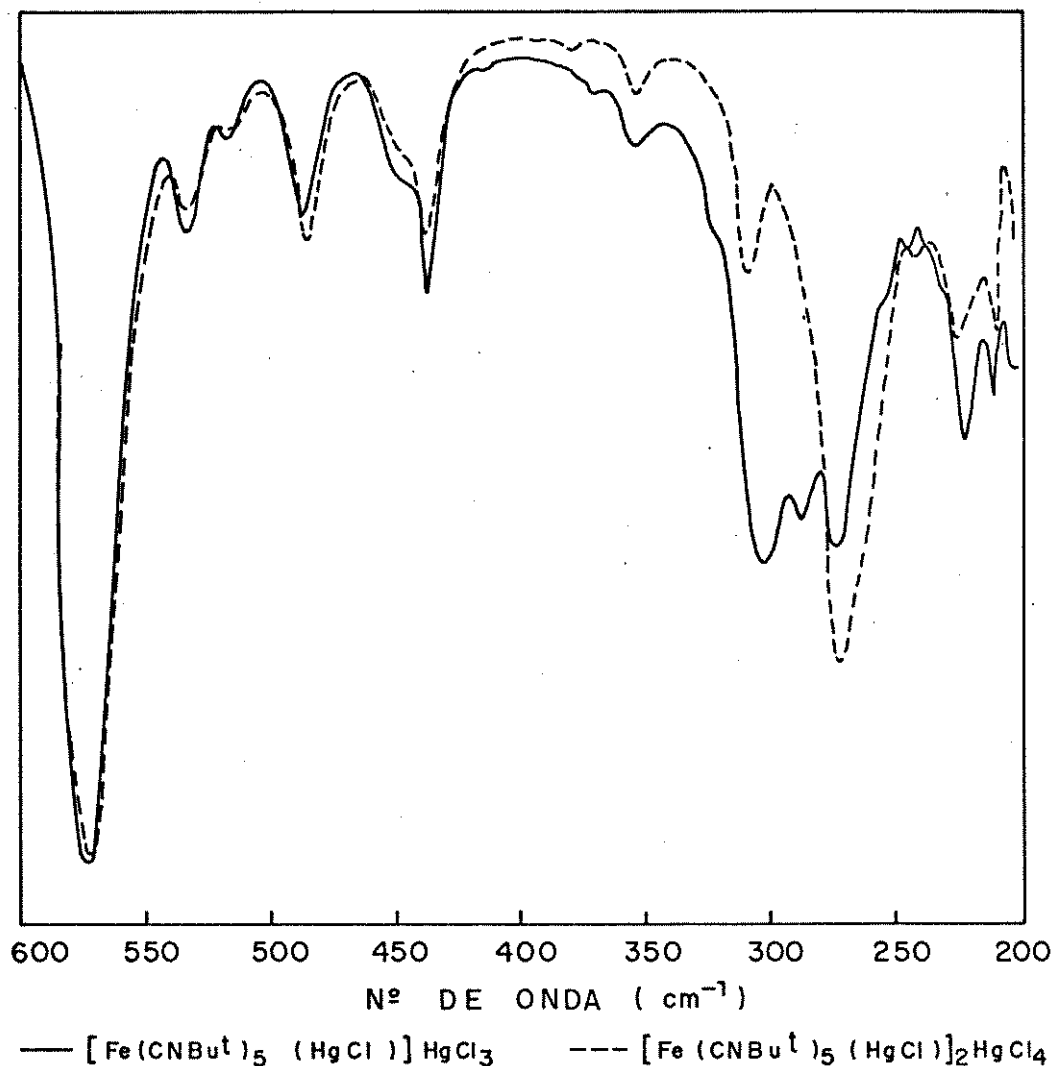
Serão discutidas a seguir as frequências de absorção julgadas de maior interesse no presente trabalho. As atribuições foram baseadas em regularidades observadas na Tab.4-3 e em trabalhos correlatos feitos com derivados de compostos de mercúrio.

Há de-se salientar que o objetivo deste trabalho não foi de um estudo analítico minucioso dos espectros vibracionais e que para tal, seria necessário obter os espectros Raman de boa resolução em solução (impossibilitado pela fluorescência da amostra).

De um modo geral, bandas na região de $600-400\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas para vibrações do tipo estiramento metal-ligante, $400-200\text{ cm}^{-1}$ para deformação metal-ligante. Mas de acordo com Boorman, Craig e Swaddle,¹⁴³ em analogia aos complexos de carbonilas, as bandas de deformações MCN (M= metal) aparecem em regiões mais altas do que as de estiramento M-CN. Portanto por exemplo, para o complexo $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NC})_3](\text{ClO}_4)_2 (\text{C}_4\text{v})$, as três bandas na região de 550 a 500 cm^{-1} foram atribuídas à deformação CoCN (requer 4), e as quatro bandas na região de 430 a 230 cm^{-1} para estiramento Co-

CN (requer 3). O critério da separação dos dois modos vibracionais foi baseado no estudo do composto $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NC})_6]\text{ClO}_4$ (D_{3h}) e por isso não ocorreu a concordância do número de bandas requeridas pela simetria C_{4v} .

Em todos os compostos da tabela 4-3 foi observada uma banda larga, intensa e assimétrica na região entre $285-270\text{ cm}^{-1}$ que poderia ser associada ao estiramento Fe-C. Em compostos de ferro-metil-isocianeto¹⁴⁴ as frequências de estiramento Fe-C foram encontradas na faixa de $420-320\text{ cm}^{-1}$ e é razoável admitir que no isocianeto mais pesado, esta frequência apareça em uma região mais baixa.

Fig. 4-13: ESPECTRO IV DOS COMPOSTOS (3) E (6) ($600-200\text{ cm}^{-1}$).

As bandas referentes ao grupo HgCl_3^- conforme a literatura¹⁶⁵⁻¹⁷¹ podem ser encontradas na região de $320-270\text{ cm}^{-1}$. Uma simples inspeção na tabela 4-3, sugere atribuir para este grupo, os valores de 303 e 287 cm^{-1} para o composto (3). Esta atribuição foi suportada por várias razões. Na reação do composto (3) com NaCl em água, obteve-se o composto (6) com o ânion HgCl_4^{2-} . O confronto dos espectros dos dois compostos (Fig.4-13), permitiu

constatar o desaparecimento das fortes bandas centradas em 303 e 287 cm^{-1} do reagente (3). Uma outra possibilidade de estrutura para o composto (3) no estado sólido seria

$[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]\text{Cl} \cdot \text{HgCl}_2$. Todavia, os adutos de cloreto de mercúrio apresentam uma banda larga e intensa geralmente ao redor de 240 cm^{-1} , que está ausente no espectro do composto (3). Na Tab.4-4 a seguir, são apresentados alguns adutos com suas respectivas bandas de estiramento Hg-Cl.

Tab.4-4: FREQUÊNCIAS Hg-Cl NA REGIÃO DO IV DE ALGUNS ADUTOS.

COMPOSTOS ^a	ESTIRAMENTO Hg-Cl
$[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_5)] \cdot \text{HgCl}_2$	240 (forte, largo)
$[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_7\text{H}_6] \cdot 0,93\text{HgCl}_2$	244 (forte, largo)
$[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_5)] \cdot 2,4-2,7\text{HgCl}_2$..	365 (forte), 342 (forte), 275 (médio)
$[\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_{12}] \cdot \text{HgCl}_2$	239 (forte, largo)
$[\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_7\text{H}_6] \cdot \text{HgCl}_2$	245 (forte, largo)
^a Ref. 172	

A observação da Tab.4-4, poderia levar à suposição de que o composto (3) é um aduto $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6] \cdot 2\text{HgCl}_2$. Mas neste caso, o ferro estaria no estado de oxidação zero e o complexo não seria um eletrólito em solução, o que vai de confronto com os dados obtidos de espectros vibracionais, Moessbauer e condutividade. Ademais, em adutos com mais de um cloreto de mercúrio (II), é geralmente observada uma absorção intensa ao redor de 360 cm^{-1} , que não foi encontrada no composto (3).

Na literatura,¹³⁷ o composto *cis*-[Fe(CO)₄(HgCl)₂] apresentou a banda de estiramento Hg-Cl na faixa de 292-261 cm⁻¹, que está na mesma região do estiramento Fe-C dos compostos preparados, não permitindo a sua atribuição.

Os espectros Raman no estado sólido de [Fe(CNBut)₆(HgX)]HgX₃ permitiram maiores informações sobre as suas simetrias, e nas tabelas seguintes serão apresentadas as absorções junto com as do infravermelho. A falta de espectros em solução e à temperatura baixa não permitiram atribuições específicas das diversas vibrações ferro-carbono, mercúrio-halogêneo e ferro-mercúrio. Por isso, foram colocadas mais como sugestões do que propriamente atribuições definitivas. As bandas não atribuídas, provavelmente não são bandas fundamentais das simetrias consideradas. Para algumas frequências foram feitas mais de uma atribuição em virtude de uma possível coincidência dos modos vibracionais. Os modos de vibração mercúrio-halogêneo podem ser diferenciados em vibração do tipo interno (presente no cátion) e externo (presente no ânion). Por sua vez, os modos de estiramentos no ânion podem ser do tipo terminal ou ponte.

Tab.4-5: DADOS DE ESPECTRO RAMAN E IV DO COMPOSTO (3)

RAMAN	IV	ATRIBUIÇÕES TENTATIVAS*
2235 (F)	2240 (f)	$\nu(\text{CN})_{e_1} (a_1)$
2204 (F)	2200 (F, O)	$\nu(\text{CN})_{e_1} (e)$
2192 (M, L)	2190 (MF)	$\nu(\text{CN})_{ax} (a_1)$
2180 (F)	2050 (mf, L)	$\nu(\text{CN})_{e_1} (b_1)$
1467 (f, L)	1470 (F)	$\delta(\text{CH}_3)_{ass}$
	1400 (mf)	$\delta(\text{CH}_3)_{sim}$
1238 (f)	1241 (f)	$\nu(\text{N-C})$
	1196 (M)	$\nu(\text{CC}_3)_{ass}$
	1040 (mf)	$\rho(\text{CH}_3)$
937 (f)	930 (mf)	$\rho(\text{CH}_3)$
865 (m)	850 (mf)	$\rho(\text{CH}_3)$
737 (M)	720 (f)	
575 (f)	573 (M)	} $\delta(\text{CC}_3)$ $\delta(\text{Fe-CN})$ $\rho(\text{CC}_3)$
540 (f)	535 (mf)	
	517 (mf)	
495 (mf)	487 (mf)	
451 (M, L)	448 (mf, O)	
	437 (f)	
416 (mf)		
385 (mf)		
360 (mf)	356 (mf)	
288 (MF, L)	303 (f)	} $\nu(\text{Fe-C})$ $\nu(\text{Hg-Cl})$ terminal (HgCl_3^-) $\nu(\text{Hg-Cl})$ interno
	287 (f)	
	273 (f)	
	254 (mf, O)	
230 (f)	222 (mf)	$\nu(\text{Fe-Hg}), \nu(\text{Hg-Cl})$ ponte
185 (f)		$\nu(\text{Hg-Cl})$ ponte, $\delta(\text{CNC})$
155 (f)		$\nu(\text{Hg-Cl})$ ponte
113 (F)		$\delta(\text{C-Fe-C}), \delta(\text{Cl-Hg-Cl})$

MF= muito forte, F= forte, M= média, f= fraca, mf= muito fraca, O= ombro, L= larga, *simetria C_{4v} , e_1 = equatorial, ax = axial
 ass = assimétrica, sim = simétrica

As atribuições tentativas foram baseadas em termos de uma simetria local C_{4v} ao redor do átomo metálico de ferro:

$$\Gamma = 7a_1 + a_2 + 4b_1 + 2b_2 + 8e$$

As coordenadas internas têm as simetrias:

$$\nu(\text{CN}) = 2a_1 + b_1 + e$$

$$\nu(\text{Fe-C}) = 2a_1 + b_1 + e$$

$$\delta(\text{Fe-CN}) = a_1 + a_2 + b_1 + b_2 + 3e$$

$$\delta(\text{C-Fe-C}) = a_1 + b_1 + b_2 + 2e$$

$$\nu(\text{Fe-Hg}) = a_1$$

$$\delta(\text{C-Fe-Hg}) = e$$

Com exceção do modo vibracional a_2 , todos os outros são ativos no Raman, enquanto os modos a_1 e e são ativos somente no infravermelho.

Em princípio, a estrutura do cátion $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5\text{HgX}]^+$ seria um sistema ideal de caracterização porque as bandas unicamente presentes no espectro Raman devem ter as simetrias b_1 ou b_2 , todos os outros modos são coincidentes no espectro infravermelho e Raman dos quais os modos a_1 podem ser identificados pela sua polarizabilidade em solução. Mas na prática, além da fácil decomposição da amostra em solução e problemas com a fluorescência, as bandas de simetrias permitidas são muito fracas para serem observadas.¹⁷³

Para os modos de estiramento CN são esperadas 4 bandas ativas no Raman e 3 bandas no infravermelho. As atribuições das espécies de simetria foram baseada no trabalho de Boorman¹⁶³ sobre o $[\text{Co}(\text{CNPh})_5]^{2+}$ (C_{4v}) e de Edwards¹⁶² com um extensivo estudo de espectros IV e Raman do ligante t-butil-isocianeto

livre e coordenado. Na verdade, para uma atribuição inequívoca seria necessário obter espectros Raman em solução.

Como foi visto anteriormente, as bandas de estiramentos Fe-C aparecem em regiões mais baixas do que as de deformações Fe-CN. Para os modos de deformação Fe-CN são esperadas 6 bandas ativas no Raman e 4 bandas ativas no infravermelho (simetria C_{4v}). Sendo assim, as absorções presentes na região de $575-415\text{ cm}^{-1}$ foram associadas a este modo de vibração.¹⁶² Inclusive nesta região, também se encontram as bandas de deformação da cadeia (CC_3) do t-butil-isocianeto livre, cujo espectro apresentou bandas fracas em 515, 400 e 360 cm^{-1} . Já a atribuição do estiramento Fe-C ficou prejudicada por causa da sua sobreposição com as bandas de estiramento Hg-Cl. As regras de seleções requerem, para o estiramento Fe-C, 4 bandas ativas no espectro Raman e 3 no infravermelho. A análise dos espectros Raman e infravermelho de $[Fe(CNBu^t)_6(HgX)]HgX_3$ ($X = Cl, Br, I$) e derivados indicou que as bandas presentes ao redor de 310 e 270 cm^{-1} podem ser associadas ao estiramento Fe-C. No espectro Raman do composto (3), os estiramentos Fe-C que apareceriam em 310 e 270 cm^{-1} foram camufladas pela banda larga e intensa centrada em 288 cm^{-1} (Tab.4-5). Um problema semelhante ocorreu com o espectro IV (Fig.4-13), onde a banda que deveria aparecer em 310 cm^{-1} foi ocultada pela intensa absorção presente em 303 cm^{-1} atribuída ao estiramento (Hg-Cl) terminal do ânion $HgCl_3^-$.

As estruturas cristalinas de vários compostos do ânion tricloromercuratos ($HgCl_3^-$) foram descritas na literatura por uma

variedade de arranjos estereoquímicos no estado sólido. Usualmente, os compostos contendo cátions pequenos tais como em $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}](\text{HgCl}_3) \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$,¹⁷⁴ $[\text{NH}_4](\text{HgCl}_3)$,^{175,176} $\text{Na}(\text{HgCl}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,¹⁷⁷ e $\text{Cs}(\text{HgCl}_3)$,^{177,178} possuem o átomo de mercúrio num ambiente octaédrico distorcido. Em cátions um pouco maiores como em $[\text{S}_4\text{N}_3](\text{HgCl}_3)$,¹⁷⁹ $[\text{SMe}_3](\text{HgCl}_3)$,¹⁸⁰ e $\alpha\text{-}[\text{NEt}_4](\text{HgCl}_3)$,¹⁸¹ o mercúrio situa-se em uma geometria de bipirâmide trigonal distorcida. Um arranjo deste tipo também foi observado em $[\text{SMe}_3](\text{HgI}_3)$,¹⁸², porém nas estruturas de todos os outros tri-bromomercuratos e tri-iodomercuratos foram encontrados quatro haletos ao redor do mercúrio num arranjo tetraédrico distorcido: $\text{K}(\text{HgBr}_3)\text{H}_2\text{O}$,¹⁸³ $[\text{NMe}_4](\text{HgBr}_3)$,¹⁸⁴ $\text{K}(\text{HgI}_3)\text{H}_2\text{O}$,¹⁸⁵ $[\text{NMe}_4](\text{HgI}_3)$,¹⁸⁶ $[(\text{Ph}_3\text{AsO})_2\text{H}](\text{HgBr}_3)$,¹⁸⁷ $[(\text{Cu}_2\text{Au})(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_6](\text{HgBr}_3)_2$,¹⁸⁸ $[\text{Cu}_3(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_6](\text{HgBr}_3)_2$,¹⁸⁹ $[\text{S}_3\text{C}_2\text{N}_2\text{Et}_4](\text{HgI}_3)_2$,¹⁹⁰ $[\text{NPr}_4](\text{HgI}_3)$,¹⁹¹ $[\text{NPr}_4](\text{HgCl}_3)$,¹⁴⁹ e $[\text{NBu}_4](\text{HgX}_3)$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).¹⁷⁰ Nos últimos oito compostos, os ânions são discretos dímeros $[\text{Hg}_2\text{X}_6]^{2-}$. O sal $[\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_4]\text{HgCl}_3$ foi um único caso onde o ânion está presente em duas formas diferentes; um polimérico $(\text{HgCl}_3)_{n^{2-}}$ e o outro dimérico $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ em um mesmo cristal.¹⁹²

Segundo Barr¹⁴⁷ e Goldstein, na maioria dos compostos contendo cátions maiores do que NEt_4^+ , são observadas estruturas associadas (por exemplo $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$) em vez de não associadas HgCl_3^- . A diferenciação dessas estruturas a partir somente de dados vibracionais torna-se difícil em consequência da não ocorrência de todos os modos vibracionais previstos, mesmo a tempera-

tura baixa. Em alguns casos a ligação em ponte foi tão fraca que provavelmente deslocou as frequências de vibração para uma região mais baixa que a esperada. Poucos foram os trabalhos que conseguiram uma total coincidência nas regras de seleção do infravermelho e Raman, e mesmo assim com a ajuda fundamental dos dados de cristalografia de raios-X. A presença ou não de estruturas com pontes de cloretos foi muitas vezes baseada na comparação dos espectros vibracionais a partir do conhecimento prévio das estruturas de compostos modelos e de seus espectros.

Dificuldades adicionais foram encontradas durante as tentativas para elucidar a estrutura do ânion de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3^-$ (3) em termos vibracionais:

- a) possibilidade de coincidências entre as bandas de estiramento Hg-Cl interno, estiramento Hg-Cl terminal do HgCl_3^- e o estiramento Fe-C na região de $310-260 \text{ cm}^{-1}$;
- b) possibilidade de coincidências das bandas de estiramento Hg-Cl em ponte do HgCl_3^- com o estiramento Fe-Hg na região de $220-150 \text{ cm}^{-1}$.

É verdade, no entanto, que as absorções de haletos em pontes frequentemente aparecem fracas e as de metal-metal fortes quando são polarizadas no espectro Raman. Novamente, a impossibilidade de obtenção dos espectros Raman em solução foi o maior empecilho experimental para a identificação da frequência do estiramento Fe-Hg. Em contrapartida, as frequências de estiramento de haletos em pontes são normalmente intensas no espectro

infravermelho, porém aparecem em região muito baixa ($200-100\text{ cm}^{-1}$) inaccessíveis ao aparelho disponível. Ademais, as bandas de estiramento da ligação metal-metal são muito fracas no infravermelho.

Para a estrutura dimérica $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ são esperadas 4 bandas de estiramento Hg-Cl terminais e 4 em ponte ativas no Raman e infravermelho. Os grupos pontuais podem ser D_{2h} , C_1 , C_{2v} ou C_i dependendo da coincidência ou não das bandas ativas, segundo a regra da exclusão mútua. Como a faixa onde são esperadas essas 8 bandas é muito estreita (aprox. 100 cm^{-1}), as coincidências foram consideradas acidentais.^{171, 169} As absorções de estiramento Hg-Cl terminais podem ser observadas na região de $300-270\text{ cm}^{-1}$, e os cloretos em ponte em região mais baixa: $230-150\text{ cm}^{-1}$. Abaixo dessa região, em ($130-100\text{ cm}^{-1}$) podem surgir bandas de deformação Cl-Hg-Cl.¹⁷³

No espectro Raman de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3$ a banda larga e intensa centrada em 288 cm^{-1} pode conter várias bandas do estiramento do Hg-Cl terminal e bandas fracas em 230, 185, 160 e 155 cm^{-1} podem ser indicativas de estiramento Hg-Cl em ponte. No espectro IV (Fig.4-13) surgem bandas intensas em 303, 287 e 273 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento Hg-Cl terminal. Deve-se notar que a frequência em 273 cm^{-1} também pode ser atribuída ao estiramento Fe-C.

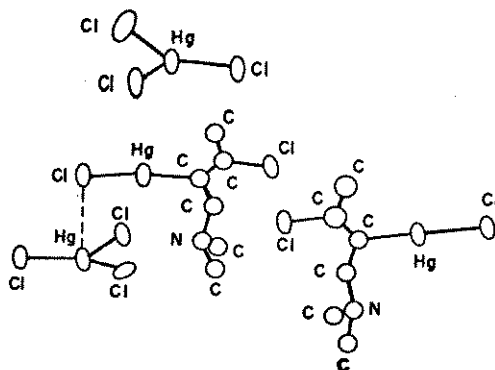
As espécies monoméricas HgX_3^- podem apresentar simetrias D_{3h} ou C_{3v} em solução,¹⁷⁴ enquanto no estado sólido são possíveis

também as simetrias C_{3v}^{145} ou C_{2v}^{147} , onde a ocorrência de cloreto em ponte tem pequena participação. A simetria D_{3h} requer dois modos vibracionais de estiramentos [simétrico (a_1') e assimétrico (e')] ativos no Raman, e somente um modo de estiramento assimétrico (e') ativo no infravermelho. Com relação às deformações, duas devem ser ativas no infravermelho [simétrica (a_2') e assimétrica (e'')] e uma no Raman [assimétrica (e'')]. Normalmente a banda de estiramento simétrico é intensa e aparece em frequência mais alta do que a assimétrica no espectro Raman. No infravermelho, ocorre somente uma forte absorção do estiramento assimétrico. Todavia, no estado sólido, o abaixamento de simetria para C_{3v} ou C_{2v} provoca a quebra da degenerescência permitindo, em princípio, um maior número de absorções. Na simetria C_{2v} ocorrem três modos de estiramentos: 1 simétrico (a_1') e 2 assimétricos (b_1 e b_2) ativos no Raman e infravermelho. Assim o modo e' da simetria D_{3h} pode ser substituído por dois componentes distinguíveis na simetria C_{2v} produzindo uma acentuada influência sobre a aparência do espectro. De fato, as duas bandas intensas observadas no espectro IV (303 e 287 cm^{-1}) na Fig.4-13 podem ser creditadas a este efeito.

Portanto, de acordo com os dados vibracionais disponíveis, o composto (3) pode ser um dímero de composição $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]_2\text{Hg}_2\text{Cl}_6$ ou um monômero $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3$. Foi preferível usar esta última representação e interpretá-la como uma fórmula mínima caso seja verdadeira a primeira hipótese. Na realidade a estrutura do ânion pode ser mais complexa se for considerada a hipótese de ocorrer apre-

ciável interação do cloreto interno (do cátion) com o átomo de mercúrio externo (do ânion) como mostrado no recente trabalho de Larock¹⁷⁶ com o composto $(ClNC_6H_{12}NHgCl)HgCl_3$ (Fig.4-14). Este trabalho levou a crer então na possibilidade de ocorrência de cloreto em ponte (mesmo na estrutura monomérica) entre os átomos de mercúrio interno e externo.

Fig. 4-14: ESTRUTURA DE $(ClNC_6H_{12}NHgCl)HgCl_3$



Quanto ao estiramento Fe-Hg foi atribuído tentativamente o valor de 230 cm^{-1} em analogia ao composto de carbonila *cis*- $[Fe(CO)_4(HgCl)_2]$ que apresenta o estiramento Fe-Hg em 204 e 186 cm^{-1} .¹³⁷ Essa banda possui intensidade fraca e sua atribuição se torna duvidosa porque comumente a ligação metal-metal é caracterizada por ser de intensidade forte no espectro Raman. No entanto, não foi entendido o motivo da ausência de qualquer banda intensa no espectro na região de $200-150\text{ cm}^{-1}$.

Tab.4-6: DADOS DE ESPECTRO RAMAN E IV DO COMPOSTO (4)

RAMAN	IV	ATRIBUIÇÕES TENTATIVAS*
2228 (F)	2220 (f, O)	ν (CN) _{eq} (a ₁)
2207 (F)	2200 (M, O)	ν (CN) _{eq} (e)
	2180 (F, O)	
2173 (F, L)	2170 (MF)	ν (CN) _{ax} (a ₁)
2150 (MF)		ν (CN) _{eq} (b ₁)
	2060 (f, L)	
1452 (M, L)	1470 (F)	δ (CH ₃) _{ass}
	1400 (mf)	δ (CH ₃) _{sim}
1237 (F)	1238 (M)	ν (N-C)
	1043 (mf)	ν (CC ₃) _{ass}
1040 (f)	1203 (F)	ρ (CH ₃)
935 (M)	938 (mf)	ρ (CH ₃)
870 (F)		ρ (CH ₃)
740 (F)	723 (f)	
580 (MF)	574 (M)	} δ (CC ₃) δ (Fe-CN) ρ (CC ₃)
532 (M)	532 (mf)	
489 (F)	482 (mf)	
457 (F)	443 (mf)	
415 (f)		
390 (f)		
357 (F)	350 (mf)	
325 (M)	322 (mf)	} ν (Fe-C)
278 (MF)	284 (f)	
	244 (mf)	
237 (f)	234 (mf)	ν (Hg-Br) terminal
197 (f)		ν (Hg-Br) terminal
180 (MF)		ν (Hg-Br) terminal, ν (Fe-Hg), δ (CNC)
137 (MF)		ν (Hg-Br) ponte, δ (C-Fe-C)
100 (M)		δ (C-Fe-C), δ (Br-Hg-Br)

MF= muito forte, F= forte, M= média, f= fraca, mf= muito fraca, O= ombro, L= larga, *simetria C_{4v}, eq= equatorial, ax= axial
ass= assimétrica, sim= simétrica

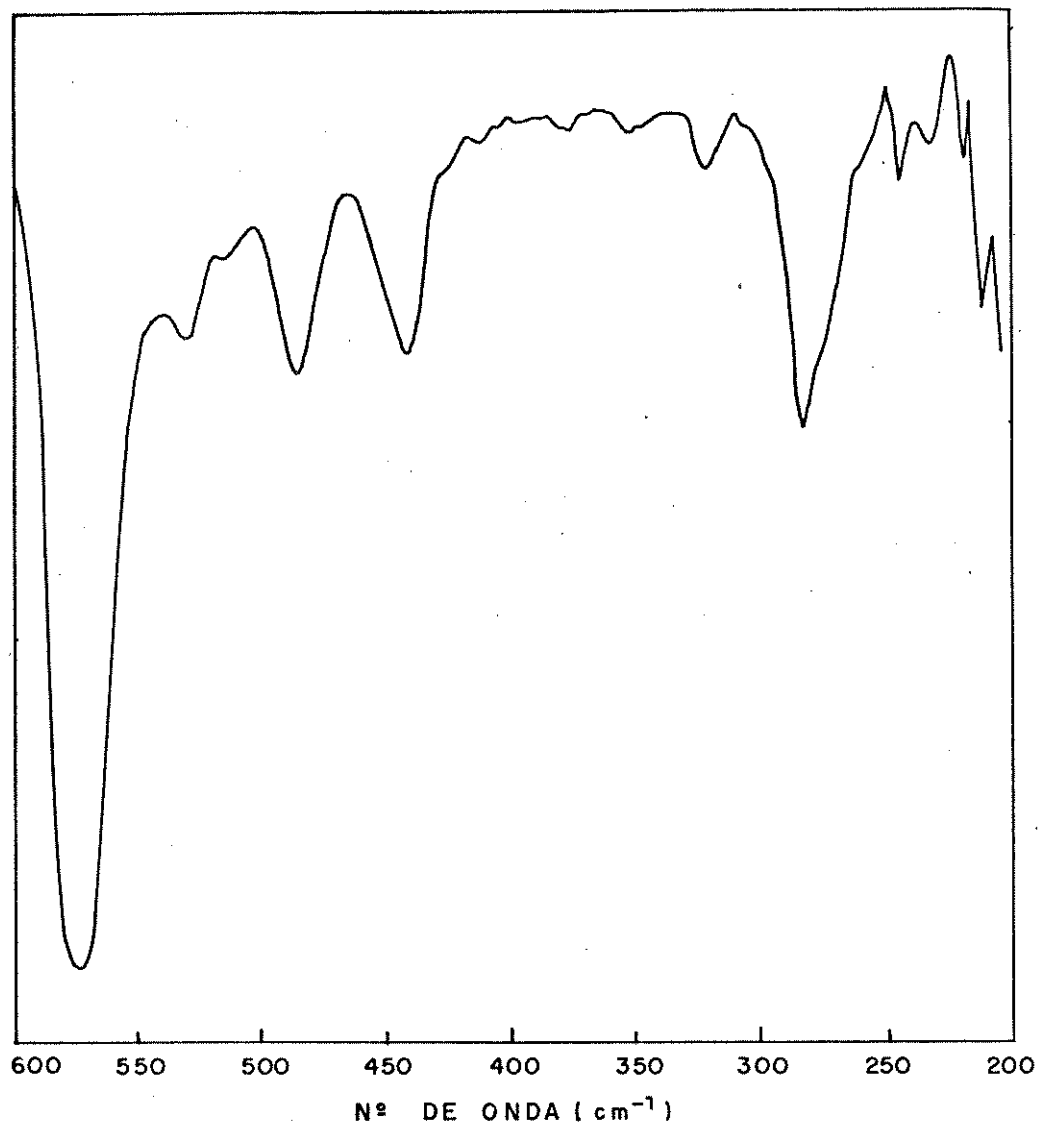
Os modos de estiramentos Hg-Br terminais do ânion HgBr₃⁻ frequentemente aparecem^{197, 170, 167, 151} na região de 220-180 cm⁻¹ enquanto aqueles dos brometos em ponte são observados entre 160 a 120 cm⁻¹. Bandas em região mais baixa (110-80 cm⁻¹), correspondem aos modos de deformação e, abaixo de 70 cm⁻¹, ao efeito da rede

crystalina. O estiramento Fe-Hg pode aparecer na região de 190-160 cm^{-1} .¹³⁷

A Fig.4-15 apresenta o espectro IV do composto (4). As atribuições dos estiramentos CN, def.(Fe-C) e estiramentos Fe-C, assim como as dificuldades encontradas nas atribuições das frequências de estiramentos Hg-Br e Fe-Hg, foram similares ao composto (3). Contudo pode-se acrescentar mais algumas observações:

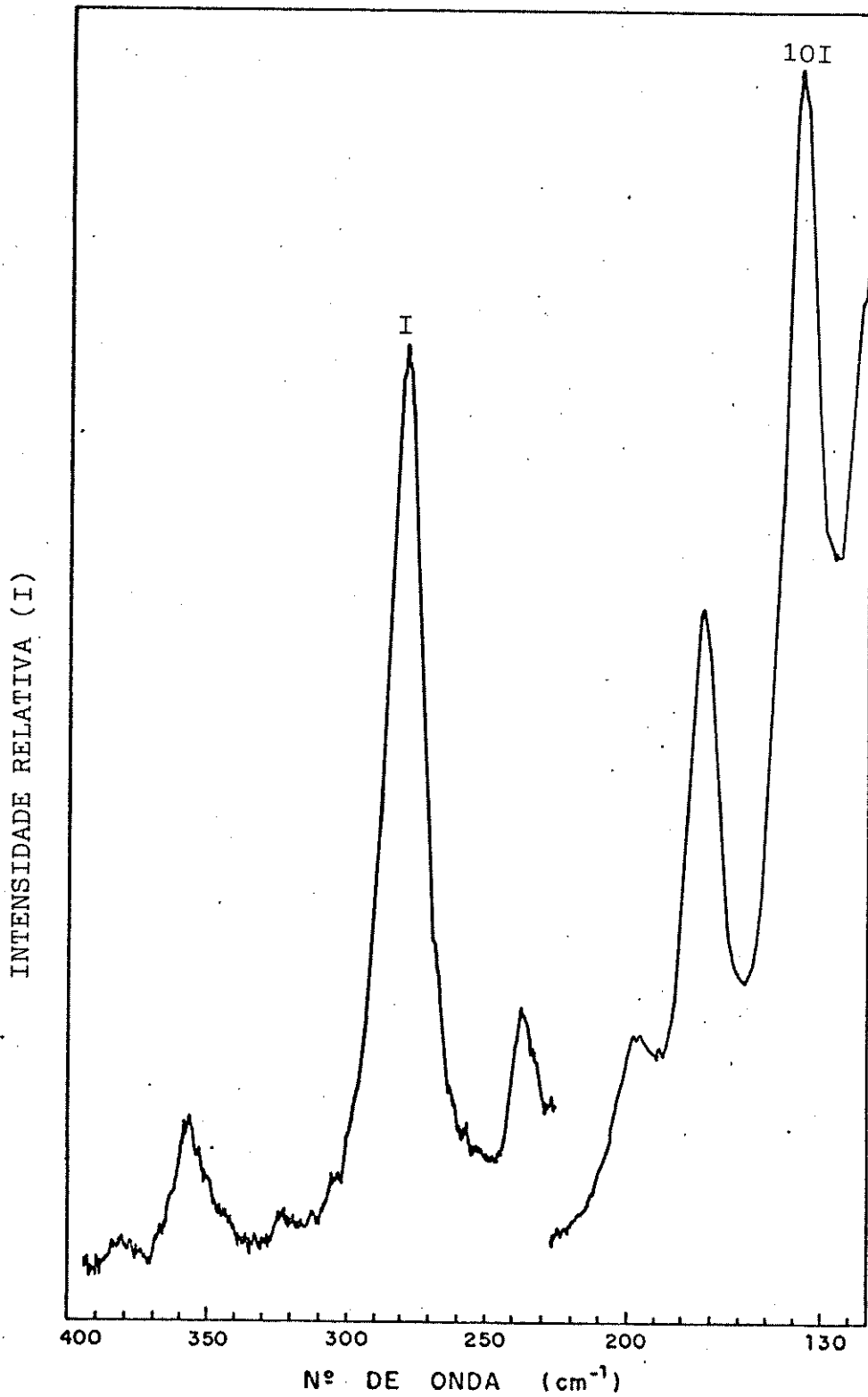
- de acordo com Bradford¹³⁷, um apreciável acoplamento pode ocorrer entre as vibrações de estiramentos Hg-X e Fe-Hg particularmente quando X= Br e I;

- as absorções do estiramento Hg-Br em ponte (na faixa de 170-115 cm^{-1}) podem coincidir com as de deformação C-Fe-C.

Fig. 4-15: ESPECTRO IV DO COMPOSTO (4) NA REGIÃO DE 600-200 cm^{-1} 

A banda que aparece intensa em 180 cm^{-1} no espectro Raman (figura a seguir) foi atribuído tentativamente ao estiramento Fe-Hg em analogia ao composto $\text{cis-}[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgBr})_2]^{137}$ e/ou ao estiramento terminal da ligação Hg-Br. 151, 167, 170, 197

Fig. 4-16: ESPECTRO RAMAN DO COMPOSTO (4) NA REGIÃO DO ESTIRAMENTO Fe-Hg.



Portanto, o composto (4) pode ser considerado um dímero de fórmula $[\text{Fe}(\text{CNBu}^{\ominus})_6(\text{HgBr})]_2\text{Hg}_2\text{Br}_6$ ou um monômero $[\text{Fe}(\text{CNBu}^{\ominus})_6(\text{HgBr})]\text{HgBr}_3$. Mesmo neste último, seria possível ocorrer uma razoável distorção do ânion por causa das interações dos brometos com os átomos de mercúrio interno e externo, isto é, haveria a formação de pontes intramoleculares.

Tab.4-7: DADOS DE ESPECTRO RAMAN E IV DO COMPOSTO (5).

RAMAN	IV	ATRIBUIÇÕES TENTATIVAS*
2222 (MF)		
2208 (F)	2205 (F)	ν (CN) _{eq} (a ₁)
2185 (MF)		ν (CN) _{eq} (e)
2168 (MF)	2160 (MF)	ν (CN) _{ax} (a ₁)
2151 (MF, O)		ν (CN) _{eq} (b ₁)
	2060 (f, L)	
1452 (M)	1460 (F)	δ (CH ₃) _{ass}
1402 (f)	1400 (mf)	δ (CH ₃) _{sim}
1238 (F)	1235 (M)	ν (N-C)
1215 (f)	1210 (F)	ν (CC ₃) _{ass}
1045 (f)	1045 (mf)	ρ (CH ₃)
935 (f)		ρ (CH ₃)
868 (M)		ρ (CH ₃)
738 (M)	735 (f)	
573 (F)	574 (M)	} δ (CC ₃) δ (Fe-CN) ρ (CC ₃)
538 (f)	529 (f)	
515 (mf)	515 (mf)	
490 (M)	485 (mf)	
452 (M)	448 (mf, O)	
	438 (f)	
412 (mf)		} ν (Fe-C)
382 (f)		
357 (f)	358 (mf)	
317 (f)	311 (mf)	} ν (Fe-C)
271 (F)	276 (f)	
	257 (mf, O)	
225 (f)	228 (f)	
185 (f)		ν (Hg-I) interno, δ (CNC)
155 (f, O)		ν (Hg-I) externo, ν (Fe-Hg)
132 (M, O)		ν (Hg-I) externo, δ (C-Fe-C)
122 (F)		ν (Hg-I) externo, δ (C-Fe-C)
90 (f)		δ (C-Fe-C), δ (I-Hg-I)
72 (F)		δ (I-Hg-I)

MF= muito forte, F= forte, M= média, f= fraca, mf= muito fraca, O= ombro, L= larga, *simetria C_{4v}, eq= equatorial, ax= axial
 ass= assimétrica, sim= simétrica

Os dados observados na Tab.4-7 indicaram uma semelhança acentuada com os da Tab.4-6 na região de 1500-220 cm⁻¹. As atribuições dos modos vibracionais de estiramento CN, deformação Fe-

CN e de estiramento Fe-C foram análogas aos daquelas feitas para os compostos (3) e (4), anteriormente discutidos. Portanto novamente prevalecem as mesmas dificuldades para definir a sua estrutura, e por esta razão o composto pode ser descrito como um dímero $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgI})]_2\text{Hg}_2\text{I}_4$ ou um monômero $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgI})]\text{HgI}_3$, que são indistinguíveis aos dados avaliados na espectroscopia vibracional.

Na região do estiramento CN, foi observada a presença de uma banda adicional em 2220 cm^{-1} , que foi preferido atribuir à oxidação do complexo em consequência da alta energia do raio laser (514,5 nm) empregado nas medidas do espectro Raman. O mesmo fenômeno foi observado para o composto (4), quando foi empregado o raio laser de 568,2 nm. Mais tarde, a utilização do raio laser de 647,1 nm evitou o aparecimento desta banda extra.

As bandas de estiramento Hg-I da espécie HgI_3^- são esperadas¹⁷⁰ na faixa de $160-110\text{ cm}^{-1}$. Dentro desta região, o limite superior é determinado pelos estiramentos terminais e o limite inferior pelos estiramentos em ponte. Devido a falta de um espectro para comparação, não foi possível sugerir uma diferenciação desses modos vibracionais. A banda fraca que surgiu em 185 cm^{-1} , acima desta região, foi melhor atribuída ao estiramento Hg-I da espécie coordenada ao ferro em analogia ao composto *cis*- $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgI})_2]$ estudado por Bradford.¹³⁷

A banda em 155 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento Fe-Hg em analogia ao composto *cis*- $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgI})_2]$ onde esta frequência foi

encontrada em 155 cm^{-1} .¹³⁷

4.2.2. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgCl})]_2\text{HgCl}_4$ (6)

O espectro IV do composto (6) na região de $4000\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$, apresentou duas absorções correspondentes aos estiramentos CN do isocianeto coordenado. A estrutura C_{4v} requer 3 absorções; a terceira não foi observada provavelmente por ser fraca (do tipo a_1) e está localizada muito próxima da banda forte do tipo e . Este comportamento tem sido observado nos espectros da maioria dos compostos preparados neste trabalho (Tab.4-2, pag.86). Ademais, nos compostos do tipo $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5\text{X}]^{n+}$ ($\text{X} = \text{H}_2\text{O}, \text{H}^-$) preparados por Bassett¹²⁴, o número de bandas é ainda menor (Tab.4-2).

O ânion HgCl_4^{2-} , quando tetraédrico, apresenta apenas dois modos vibracionais ativos no infravermelho: estiramento assimétrico e deformação fora do plano. O primeiro situa-se, de acordo com Adams,^{199,200} em 228 cm^{-1} . Entretanto, a deformação aparece muito baixa (inferior a 90 cm^{-1}) não sendo acessível ao aparelho. Na verdade, existem poucos trabalhos de espectro infravermelho deste ânion e a maioria das publicações é de espectros Raman. Os trabalhos na literatura^{194,201,202} mostram que o estiramento simétrico (ativo somente no Raman) aparece na faixa de $310\text{--}265 \text{ cm}^{-1}$ e o assimétrico em $225\text{--}230 \text{ cm}^{-1}$ (ativos no Raman e infravermelho). Bandas largas não resolvidas podem também aparecer devido à quebra de simetria da estrutura tetraédrica como em $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.²⁰³

Observando a Tab.4-3 e a Fig.4-13 ficou difícil atribuir com

precisão o modo de estiramento assimétrico Hg-Cl do ânion, pois a região (200-230 cm^{-1}) foi prejudicada pela descompensação do aparelho. Nessas condições, apenas pode-se sugerir o valor de 224 cm^{-1} para este modo vibracional, em analogia aos dados publicados na literatura.^{199,200} Informações adicionais poderiam ser fornecidas pelo espectro Raman, onde são esperadas bandas para o estiramento simétrico (343-265 cm^{-1}) e assimétrico (230-225 cm^{-1}). Contudo, a intensa banda ao redor de 270 cm^{-1} atribuída ao estiramento Fe-C, seria um outro impedimento para a resolução do problema.

4.2.3. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]\text{Cl}$ (7)

O espectro IV do composto (7) foi considerado o "esqueleto" básico para a análise de todos os complexos de ferro-mercúrio preparados neste trabalho. Com exceção das bandas do ânion cloro-mercurato HgCl_3^- , ausentes no composto (7), todas as outras frequências foram análogas às do composto (3). Nas tabelas (4-2 e 4-3) estão relacionadas as suas absorções. Na figura a seguir pode-se observar o seu espectro e apontar alguns aspectos diferentes que podem ser explicados por uma dispersão da amostra mais eficiente em Nujol:

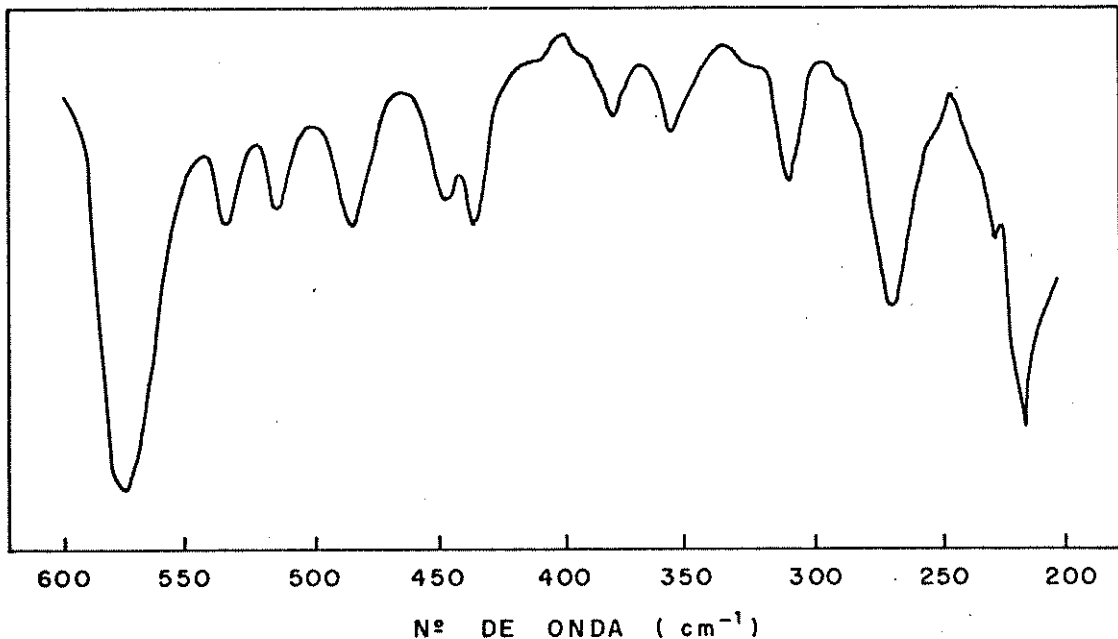
- definição melhor da banda em 447 cm^{-1} ;

- aumento significativo da intensidade das frequências ao redor de 515 e 216 cm^{-1} ;

Com excessão da banda a 216 cm^{-1} , foi observado também o

mesmo comportamento no espectro de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgCl})]\text{NO}_3$ (12).

Fig. 4-17: ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO (7).



4.2.4. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgCl})]_2\text{ZnCl}_4$ (8)

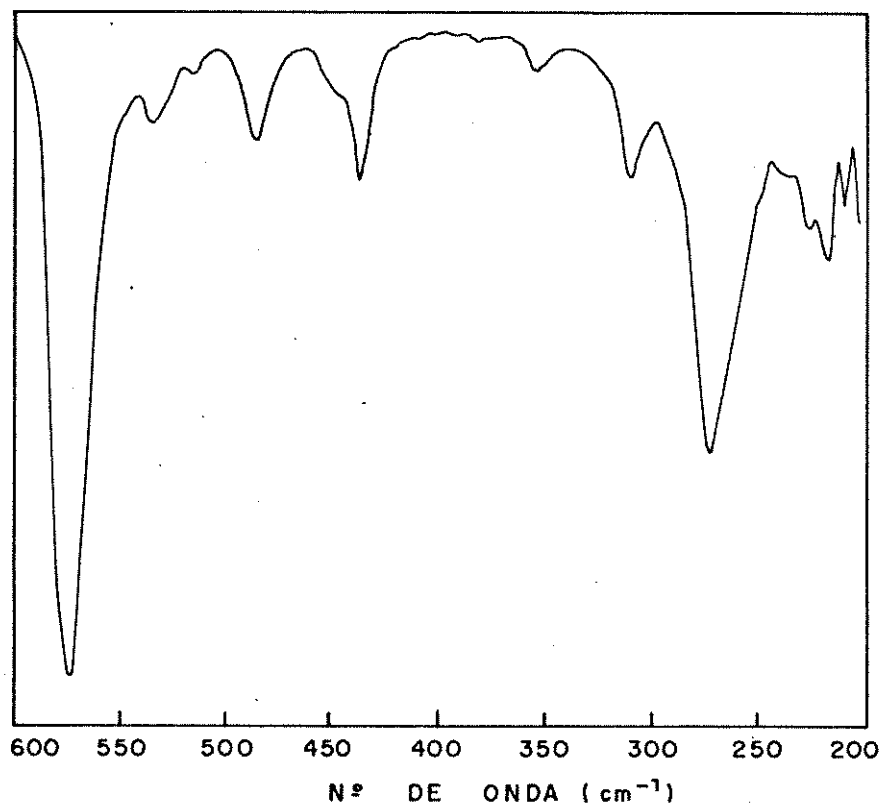
O espectro infravermelho na região do estiramento CN do composto (8) (Tab.4-2) foi praticamente igual aos dos complexos de mesmo cátion, indicando que não houve qualquer mudança na estrutura após a reação com o zinco. Na região de 600-200 cm^{-1} (Tab.4-3), a atribuição da banda de absorção da espécie ZnCl_4^{2-} foi prejudicada pela presença da absorção forte do estiramento Fe-C em 270 cm^{-1} , exatamente onde é esperada a absorção do estiramento Zn-Cl assimétrico no ânion tetraclorozincato ZnCl_4^{2-} (290-260 cm^{-1}).^{165, 177, 204, 205} Um aspecto interessante deste ânion está na possibilidade do modo de estiramento assimétrico aparecer junto ao estiramento simétrico no espectro Raman.²⁰⁷

Os modos vibracionais restantes de estiramentos CN, Fe-C e Hg-Cl, e deformações Fe-CN apresentaram as mesmas características dos compostos de mesmo cátion, não necessitando portanto de qualquer discussão adicional.

4.2.5. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]\text{ZnCl}_3$ (10)

O espectro infravermelho na região dos estiramentos CN (Tab.4-2) e as bandas referentes aos estiramentos Fe-C e deformações Fe-CN (Tab.4-3) também foram análogas aos compostos anteriores de mesmo cátion.

Fig. 4-18: ESPECTRO IV DO COMPOSTO (10)



Os trabalhos na literatura sugerem que o zinco esteja presente como ânion em ponte $Zn_2Cl_6^{2-}$ (como em $Na_2Zn_2Cl_6^{2-}$)²⁰⁶ em vez do ânion mononuclear $ZnCl_3^-$. De acordo com Rao, Mishra e Agarwala²⁰⁷, a presença do ânion dimérico de zinco é evidenciada pelas bandas características em 335, 305, 252 e 242 cm^{-1} . As posições e intensidades dessas bandas são similares às do $(Bipy-Bph_2)ZnCl_3$ onde o autor²⁰⁸ "acha difícil" tantas bandas serem provocadas por um ânion monomérico. Por outro lado, o ânion mononuclear de $LiZnCl_3$ dissolvido em fosfato de tri-n-butil é caracterizado por apresentar uma banda intensa em 306 cm^{-1} .¹⁷⁴ O espectro do composto (10) (Fig.4-18) não parece apresentar nenhuma semelhança com os desses autores. Apesar da presença de absorções em 354, 310, 272, 226 e 218 cm^{-1} (Fig.4-18, Tab.4-3), não foi possível chegar a qualquer afirmação conclusiva quanto à estrutura do ânion, mesmo fazendo uma análise comparativa com os dados obtidos de outros compostos similares apresentados na Tab.4-3. Grande número dessas absorções podem ser associado aos demais modos de vibração tais como estiramento Fe-C e Hg-Cl. Entretanto a ausência de bandas intensas ao redor de 335 e 305 cm^{-1} pode ser uma indicação da ausência do ânion dinuclear.

4.2.6. $[Fe(CNBu^+)_6(HgCl)]PF_6$ (11)

O espectro IV revelou a presença da banda intensa característica do PF_6^- em 840 cm^{-1} e a ausência das bandas de NH_4^+ . Tomando como base o trabalho de Sourisseau,²⁰⁹ a absorção forte

centrada em 560 cm^{-1} foi também atribuída ao grupo PF_6^- . O restante do espectro apresentou semelhanças com os demais complexos preparados de mesmo cátion.

4.2.7. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]\text{NO}_3$ (12)

Na tabela a seguir, estão relacionadas as absorções no IV em pastilha de KBr, dispersão em Nujol e em clorofórmio.

Tab.4-8: ABSORÇÕES DO COMPOSTO (12) NA REGIÃO DO IV

MEIO	ABSORÇÃO EM CM^{-1} (2000-600 cm^{-1})
KBr	1455(f,L), 1380(F), 1275(M), 1230(f), 1190(M), 1006(f), 840(mf), 802(mf).
Nujol	1675(f,L), 1640(f,O), 1460(F,L), 1385(M), 1345(f), 1282(F), 1240(f), 1195(M), 1015(M), 860(f), 807(f)
CHCl_3	1600(f), 1470(F), 1455(F,O), 1400(f), 1370(F), 1350(M), 1282(F), 1005(M)

F= forte, M= média, f= fraca, mf= muito fraca, L= larga, O= ombro

As bandas adicionais que foram encontradas nesses espectros correspondem aos hidrocarbonetos (grupo t-butila e Nujol) que se sobrepõem às absorções de nitratos ao redor de 1460 e 1380 cm^{-1} , tornando difícil qualquer análise mais precisa do espectro. Em pastilha de KBr, as absorções que aparecem em 1455 , 1380 , 1275 , 1006 , 840 e 802 cm^{-1} foram atribuídas ao grupo nitrato, enquanto em dispersão de Nujol, as mesmas se localizaram em 1675 , 1640 , 1345 , 1282 , 1015 e 807 cm^{-1} . No espectro em solução, encontram-se absorções de nitrato em 1600 , 1470 , 1455 , 1350 , 1282 e 1005 cm^{-1} . Estes valores indicaram a presença de nitrato coordenado no lugar

de nitrato iônico, e concordam com os dados de peso molecular em clorofórmio. Na tabela a seguir são apresentados os dados de infravermelho para vários nitratos iônicos e covalentes em dispersão de Nujol.

Tab.4-9: DADOS VIBRACIONAIS DE COMPOSTOS COM GRUPO NITRATO

COMPOSTO	TIPO	FREQUÊNCIAS (CM ⁻¹)	REF.
Ni(en) ₂ (NO ₃) ₂	covalente	1420, 1305, 1008	210
Be(NO ₃) ₂	covalente	1650, 1330, 1032, 915, 818	211
Hg ₂ (NO ₃) ₂	covalente	1630, 1382, 1282, 825	211
Mg(NO ₃) ₂	iônico	1650, 1365, 820	211
Sr(NO ₃) ₂	iônico	1435, 1360, 1012, 815, 738	211
Ba(NO ₃) ₂	iônico	1415, 1355, 816, 730	211
LiNO ₃	iônico	1640, 1365, 1050, 826, 736	211
NaNO ₃	iônico	1375, 836	211

Espectroscopicamente, o íon nitrato "livre" apresenta os modos vibracionais de acordo com o grupo pontual D_{3h}, possuindo uma banda ativa no Raman (a_{1g}'), uma no infravermelho (a_{2g}"') e duas (e_{2g}'') no Raman e infravermelho. Se está covalentemente ligado, ocorre a quebra de simetria para C_{2v} e a conseqüente remoção da degenerescência de acordo com a Tab.4-10 a seguir. Porém, raramente a regra de seleção é cumprida à risca, por causa da presença das bandas adicionais de combinação e efeito do retículo. O excessivo número de absorções observadas em

[Fe(CN₆)⁴⁻(HgCl)]NO₃ (12) foi mais coerente com um nitrato ligado covalentemente.

Tab.4-10: REGRAS DE SELEÇÃO PARA AS CONFIGURAÇÕES DO NITRATO

GRUPO PONTUAL	REGRA DE SELEÇÃO E MODOS FUNDAMENTAIS
D _{3h}	$a_1' (R_p) + 2e' (R_d, IV) + a_2'' (IV)$
C _{2v}	$3a_1 (R_p, IV) + 2b_2 (R_d, IV) + b_1 (R_d, IV)$

R= ativa no Raman; IV= ativa no infravermelho; p= polarizada; d= despolarizada

O espectro IV do composto (12) na região de 600-200 cm⁻¹ apresentou aparência semelhante à de outros compostos de mesmo cátion, apesar do aumento da frequência da banda ao redor de 220 para 234 cm⁻¹. No entanto, como esta região está sujeita a problemas de descompensação do aparelho, nada pode ser afirmado com segurança.

4.3. ESPECTROSCOPIA DE RESSONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A tabela a seguir apresenta os dados de espectro RMN ¹H em CDCl₃ dos compostos preparados neste trabalho e de alguns compostos da literatura para uma melhor comparação.

Tab.4-11: DADOS DE ESPECTRO RMN ¹H EM CDCl₃ DE COMPOSTOS COM ISOCIANETOS.

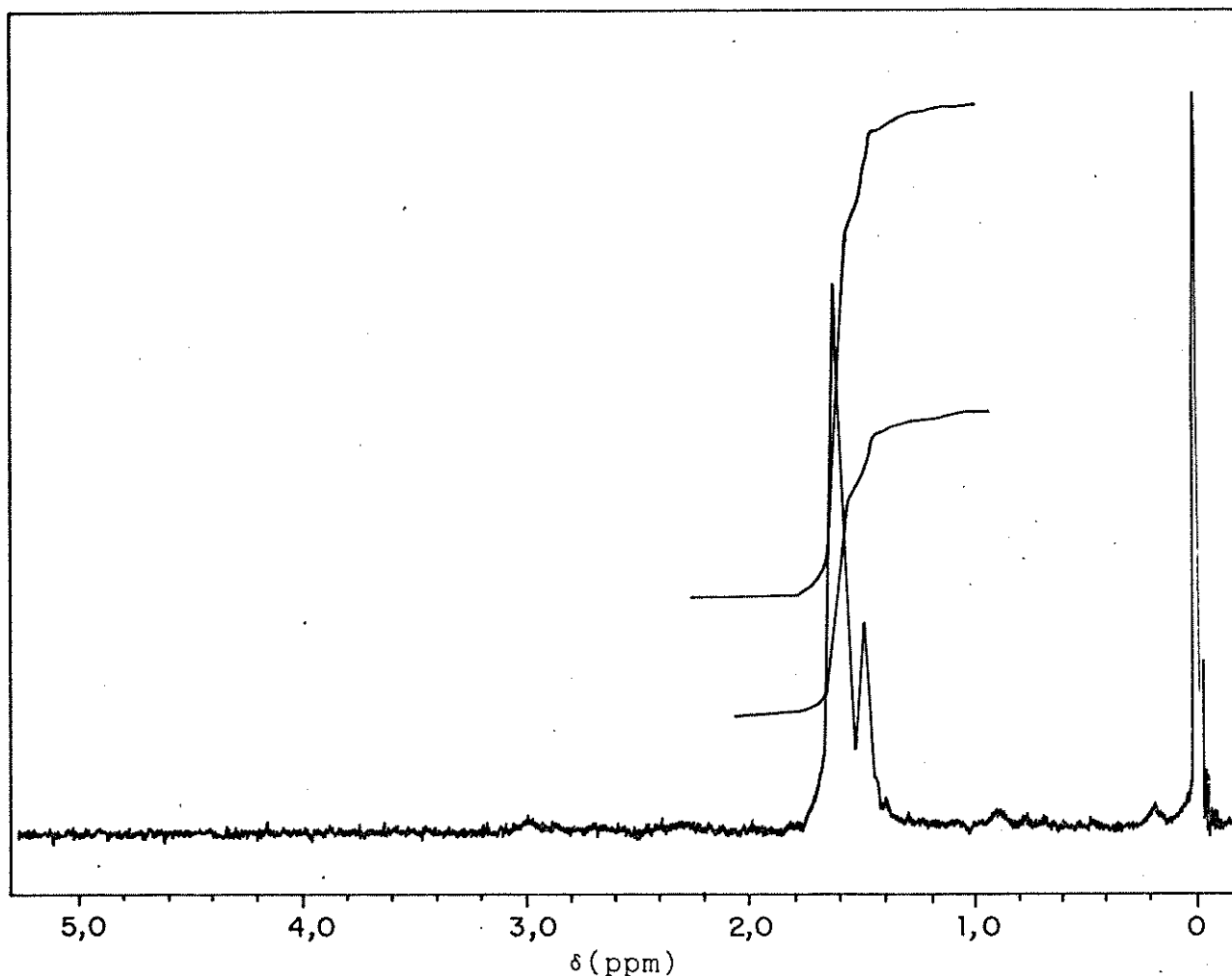
COMPOSTOS	δ (CH ₃) ppm	REFERÊNCIA
[Fe(CNBut ⁺) ₅ (HgCl)]HgCl ₂ (3)	1,63; 1,48 (4:1)	este trabalho
[Fe(CNBut ⁺) ₅ (HgBr)]HgBr ₂ (4)	1,62; 1,58 (4:1)	este trabalho
[Fe(CNBut ⁺) ₅ (HgI)]HgI ₂ (5)	1,58	este trabalho
[Fe(CNBut ⁺) ₅ (HgCl)] ₂ HgCl ₄ (6)	1,60; 1,48 (4:1)	este trabalho
[Fe(CNBut ⁺) ₅ (HgCl)]Cl (7)	1,60; 1,50 (4:1)	este trabalho
[Fe(CNBut ⁺) ₅ (HgCl)]ZnCl ₄ (8)	1,60; 1,50 (4:1)	este trabalho
[Fe(CNBut ⁺) ₅ (HgCl)]ZnCl ₂ (10)	1,60; 1,47 (4:1)	este trabalho
[Fe(CNBut ⁺) ₅ (HgCl)]PF ₆ (11)	1,57; 1,45 (4:1)	este trabalho
[Fe(CNBut ⁺) ₅ (HgCl)]NO ₃ (12)	1,62; 1,48 (4:1)	este trabalho
[FeH(CNBut ⁺) ₅][Mn(CO) ₅]	1,60; 1,55 (1:4) ^a	124
[Fe(H ₂ O)(CNBut ⁺) ₅][BF ₄] ₂	1,70; 1,54 (4:1) ^a	124
[FeH(CNBut ⁺) ₅][OsH(CO) ₄]	1,58; 1,52 (1:4) ^a	124
[FeH(CNBut ⁺) ₅][BF ₄]	1,56; 1,50 (1:4) ^a	124
[Fe(CNBut ⁺) ₅]	1,28	123
CNBut ⁺	1,47	212

^a(CD₃)₂CO

Através dos espectros de RMN ¹H foi identificada uma estrutura com disposição pirâmide quadrada para os cinco ligantes *t*-butil-isocianeto coordenados ao ferro, em consequência da proporção de 9:36 prótons metílicos não equivalentes, isto é, um ligante isocianeto axial com 9 prótons e quatro isocianetos equatoriais com 36 prótons perfazendo uma relação de 1:4. For

exemplo, a Fig.4-19 apresenta um espectro RMN ^1H de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3$ (3) obtido em CDCl_3 , à temperatura ambiente.

Fig. 4-19: ESPECTRO RMN ^1H DO COMPOSTO (3) EM CDCl_3



Com excessão do composto $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgI})]\text{HgI}_3$ (4), todos os complexos preparados neste trabalho apresentaram dois picos na região de 1,63-1,45 ppm.

O estudo de RMN ^{13}C tem sido muito útil para indicar o grau de retrodoação nas carbonilas metálicas e certamente é também extensivo aos isocianetos. Os parâmetros de RMN ^{13}C obtidos para

uma série de complexos^{213,214} têm mostrados que o acréscimo da retrodoação metal-carbonila é acompanhado pelo aumento do deslocamento químico δ . À primeira vista, este comportamento está em desacordo com o aumento de densidade eletrônica sobre a carbonila. No entanto, o fator dominante é o termo da proteção paramagnética e não o efeito indutivo.

A tabela a seguir apresenta os dados de espectro RMN ^{13}C obtidos em CDCl_3 a temperatura usual.

Tab.4-12: DADOS DE ESPECTRO RMN ^{13}C DE COMPOSTOS COM ISOCIANETOS EM CDCl_3 .

COMPOSTOS	δ (CN) ppm	Δ	Referência
I) CNBu^t	154,4	0	212
II) $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3$	149,3 150	-5,1 -4,4	
III) $[\text{FeH}(\text{CNBu}^t)_5][\text{BF}_4]^a$	157,9 158,2	+3,5 +3,8	124
IV) $\text{Me}_3\text{B} \leftarrow \text{CNBu}^t$	157,8	+3,4	156
V) $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5]^b$	209,7	+45,3	123

Δ = composto menos ligante, ^a $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, ^b $\text{CF}_2\text{Cl}_2\text{-CHCl}_2\text{F}$

Os valores de Δ (Tab.4-12) estão relacionados com o grau de retrodoação e de certa forma com o estado de oxidação do centro metálico (maior valor para o $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5]$). Portanto, pode-se concluir que no composto $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3$, o ferro encontra-se no estado de oxidação (2+), compatível com a pequena retrodoação ferro-isocianeto.

4.4. ESPECTROSCOPIA MOESSBAUER

A ressonância fluorescente de raios-gama sem recuo comumente conhecida como efeito Moessbauer tem sido uma ferramenta importante na caracterização de compostos organometálicos de ferro. Os dois parâmetros, deslocamento isomérico (δ) e o desdobramento quadrupolar (ΔE), que são obtidos diretamente do espectro Moessbauer são os mais utilizados. O primeiro é uma medida relativa da densidade da carga eletrônica sobre o átomo de ferro, enquanto o segundo está principalmente relacionado com o desvio da simetria cúbica induzido pelo quadrupolo elétrico. O quadrupolo elétrico origina-se das interações entre o momento nuclear quadrupolar e o tensor gradiente do campo elétrico no núcleo, e tem valor finito quando o átomo de ferro está num campo elétrico assimétrico, por causa do momento nuclear quadrupolar associado ao estado $3/2$ do ^{57}Fe possuir dois estados de energia em um gradiente de campo.²²¹ A origem deste gradiente de campo está relacionado com: (a) inequivalência dos ligantes; (b) modo de ocupação dos orbitais $3d$.

O gradiente do campo elétrico sobre o núcleo pode ser expresso em termos de V_{zz} ($=eq$) e $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$, onde V_{xx} e V_{yy} são os gradientes nas direções indicadas e η é o parâmetro de assimetria. O desdobramento quadrupolar depende dessas grandezas e é expresso pela equação:

$$\Delta E = 1/2 e^2 Qq (1 + \eta^2/3)^{1/2}$$

Onde e é a carga do próton e Q o momento quadrupolar do estado $3/2$. As transições $(1/2 \rightarrow 3/2)$ obedecem à regra de seleção $M_x = 0, +1, -1$ produzindo um dubleto simétrico com separação $2 \Delta E$. Quando $\eta = 0$ (simetria axial, $V_{xx} = V_{yy}$), $\Delta E = 1/2 e^2 q Q$ ou seja, a constante de acoplamento quadrupolar é a metade da separação dos picos. Não é possível a medição de η ou $e^2 q Q$ diretamente de um espectro Moessbauer utilizando-se da amostra em pó. Mas as medidas angulares das intensidades das linhas num monocristal ou sob um campo magnético externo podem entretanto estabelecer esses parâmetros.

A expressão geral do deslocamento isomérico é:

$$\delta = 1/5 \cdot \epsilon \cdot (Ze^2 R^2) (\Delta R/R) (|\psi(0)_{amostra}|^2 - |\psi(0)_{fonte}|^2) \quad (1)$$

Onde δ = deslocamento isomérico, ϵ = permissividade no vácuo, Ze = carga nuclear, e = carga do próton, ΔR = variação no raio do núcleo, $|\psi(0)|^2$ = densidade dos elétrons dos orbitais s . A expressão (1) pode ser simplificada em (2), considerando-se que o termo nuclear é normalmente tratado como uma constante para uma dada transição. ²¹⁵Po valor de $|\psi(0)|^2$ não inclui somente contribuições dos elétrons s mas também de interpenetrações com orbitais de valência p , d e f . Assim sendo, o deslocamento isomérico depende indiretamente de fatores que contribuem para o desdobramento quadrupolar.

$$\delta = \text{Constante} \cdot (|\psi(0)_A|^2 - |\psi(0)_B|^2) \quad (2)$$

Um dos objetivos principais da utilização da espectroscopia Moessbauer neste trabalho foi de examinar as magnitudes dos dois parâmetros a fim de determinar o efeito do ligante isocianeto sobre o átomo de ferro em uma simetria próxima da pirâmide quadrada.

As medidas obtidas do espectro Moessbauer estão relacionadas na tabela a seguir.

Tab.4-13: PARAMETROS DE MOESSBAUER A 80 K

COMPOSTOS	δ (mm/s) ^a	ΔE (mm/s)	REFERÊNCIAS
1) [Fe(AsPh ₃)(CO) ₄]	-0,035	2,68	216
2) [Fe(SbPh ₃)(CO) ₄]	-0,036	2,63	216
3) [Fe(CO) ₅]	-0,09	2,53 ^b	217
4) [Fe(PPh ₃)(CO) ₄]	-0,088	2,54	218
5) [Fe(P(OEt) ₃ (CO) ₄]	-0,12	2,31	218
6) [Fe(P(OMe) ₃ (CO) ₄]	-0,122	2,31	218
7) [Fe(CNBut ^c)(CO) ₄]	-0,19	2,29 ^b	este trabalho
8) Na ₂ [Fe(CO) ₄]	-0,18	0,00	219
9) (Zn(NH ₃) ₃)[Fe(CO) ₄]	-0,18	0,80	220
10) [Fe(CO) ₄ H ₂]	-0,18	0,55	221
11) [Fe(CNBut ^c) ₅]	-0,193	0,877 ^c	este trabalho
12) [Fe(CNBut ^c) ₅ (HgCl)]HgCl ₃	-0,053	1,210	este trabalho
13) [Fe(CNBut ^c) ₅ (HgBr)]HgBr ₃	-0,062	1,058	este trabalho
14) [Fe(CNBut ^c) ₅ (HgI)]HgI ₃	-0,049	1,170	este trabalho
15) [Fe(CNEt) ₅ (CN)]ClO ₄	-0,050	0,17	222
16) [Fe(CNAr) ₅ (SnCl ₃)]ClO ₄	-0,070	0,32	223
17) [Fe(CNAr) ₅ (Cl)]ClO ₄	-0,070	0,70	223,224

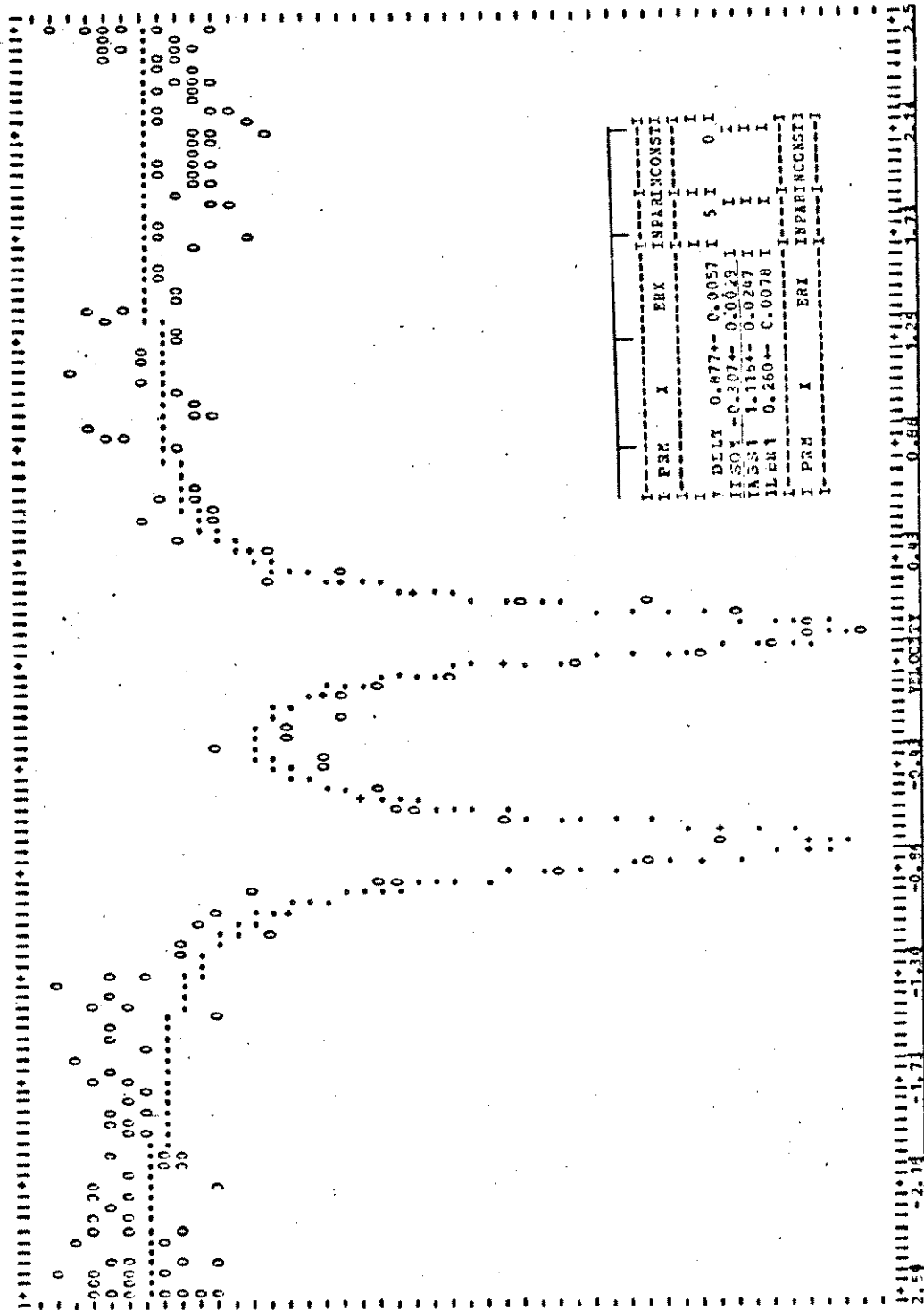
^a referente ao ferro metálico, ^b140 K, ^c288 K, Ar= p-metoxi-fenil

Os parâmetros de deslocamento isomérico de outros trabalhos (referenciados ao nitroprussiato de sódio) foram convertidos ao ferro metálico pela soma algébrica de -0,26 mm/s e uma correção adicional de +0,122 mm/s devido ao fato de que espectros de uma mesma amostra medidos em instrumentos diferentes envolvem alguma incerteza.²²⁵ É necessário ressaltar que pela primeira vez foram

medidos os parâmetros de Moessbauer para os complexos de ferro (0) com isocianetos (Tab.4-13, compostos 7 e 11).

De acordo com a literatura,²²⁶ o $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ possui uma configuração bipirâmide trigonal e o substancial valor do desdobramento quadrupolar se deve a esta simetria não cúbica. Como $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ é líquido a temperatura ambiente, o esfriamento poderia causar orientação parcial da matriz no estado sólido com consequente assimetria do dubleto quadrupolar. Todavia, os parâmetros Moessbauer de soluções solidificadas de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ em tetracloreto são essencialmente os mesmos, mostrando que a principal contribuição deriva somente da ligação na molécula unitária e não de interações intermoleculares ou de retículo.

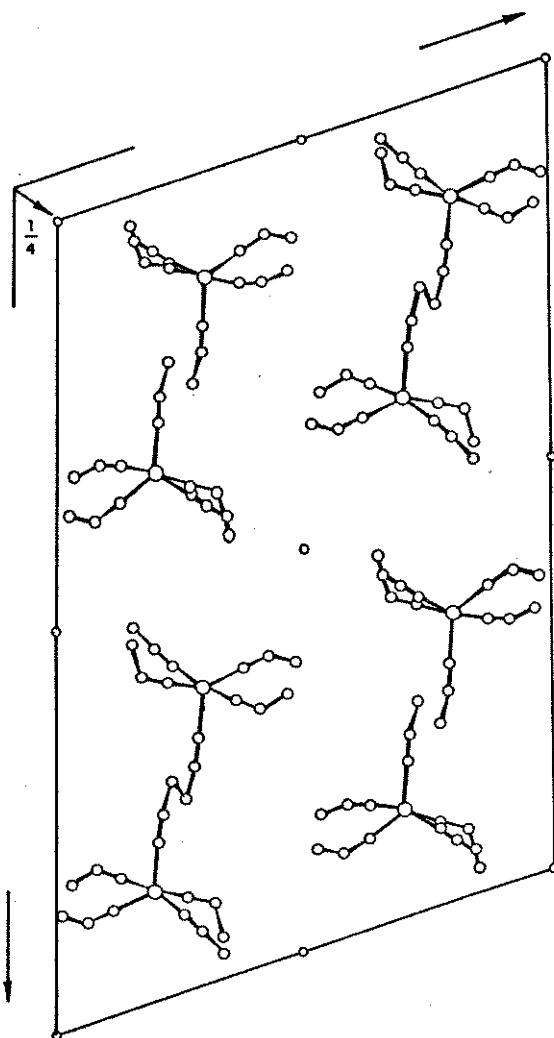
Fig. 4-20: ESPECTRO MOESSBAUER DE $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5]$



O= resultados experimentais; os pontos= resultados ajustados;

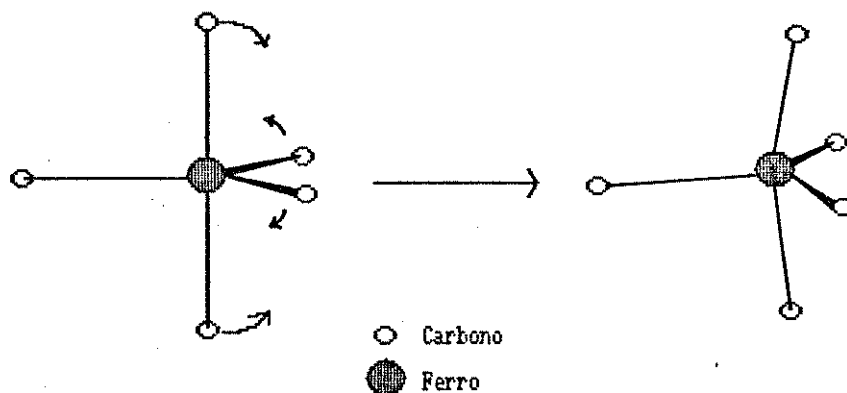
+ = pontos concordantes

Uma característica interessante observada nos espectros Moessbauer de $[\text{Fe}(\text{CO})_6]$ e $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6]$ é que a magnitude dos parâmetros de deslocamento isomérico e quadrupolar é grandemente afetada pela simples substituição das carbonilas por isocianetos. O valor mais negativo do deslocamento isomérico em $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6]$ (Fig.4-20) é consistente com uma densidade eletrônica alta (aumento de $|\psi(0)|^2$) sobre o átomo de ferro, refletindo a maior capacidade de doação e menor retrodoação do ligante isocianeto. A diminuição sensível do desdobramento quadrupolar de $[\text{Fe}(\text{CO})_6]$ para $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6]$ pode ser relacionada com um aumento de simetria molecular provocado por uma melhor acomodação dos isocianetos curvos ao redor do átomo de ferro central. Inclusive, a geometria da molécula do $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6]$ é mais corretamente descrita como sendo intermediária entre uma pirâmide quadrada e bipirâmide trigonal, portanto mais próxima da estrutura cúbica. Uma explicação alternativa pode ser de natureza intermolecular. No retículo cristalino de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6]$ são encontradas duas moléculas independentes de simetrias um pouco diferente devido a distorções produzidas pelas forças de empacotamento cristalino. Os planos "equatoriais" definidos pelas duas moléculas são perpendiculares entre si com o ligante axial de uma molécula apontando para o vértice mais aberto do par dos ligantes equatoriais da outra molécula (Fig.4-21). Por conseguinte, a diminuição do desdobramento quadrupolar poderia ser explicado pela diminuição da resultante do gradiente do campo elétrico, em virtude da disposição dessas duas moléculas no retículo cristalino.

Fig. 4-21: RETÍCULO CRISTALINO DE $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6]$ 

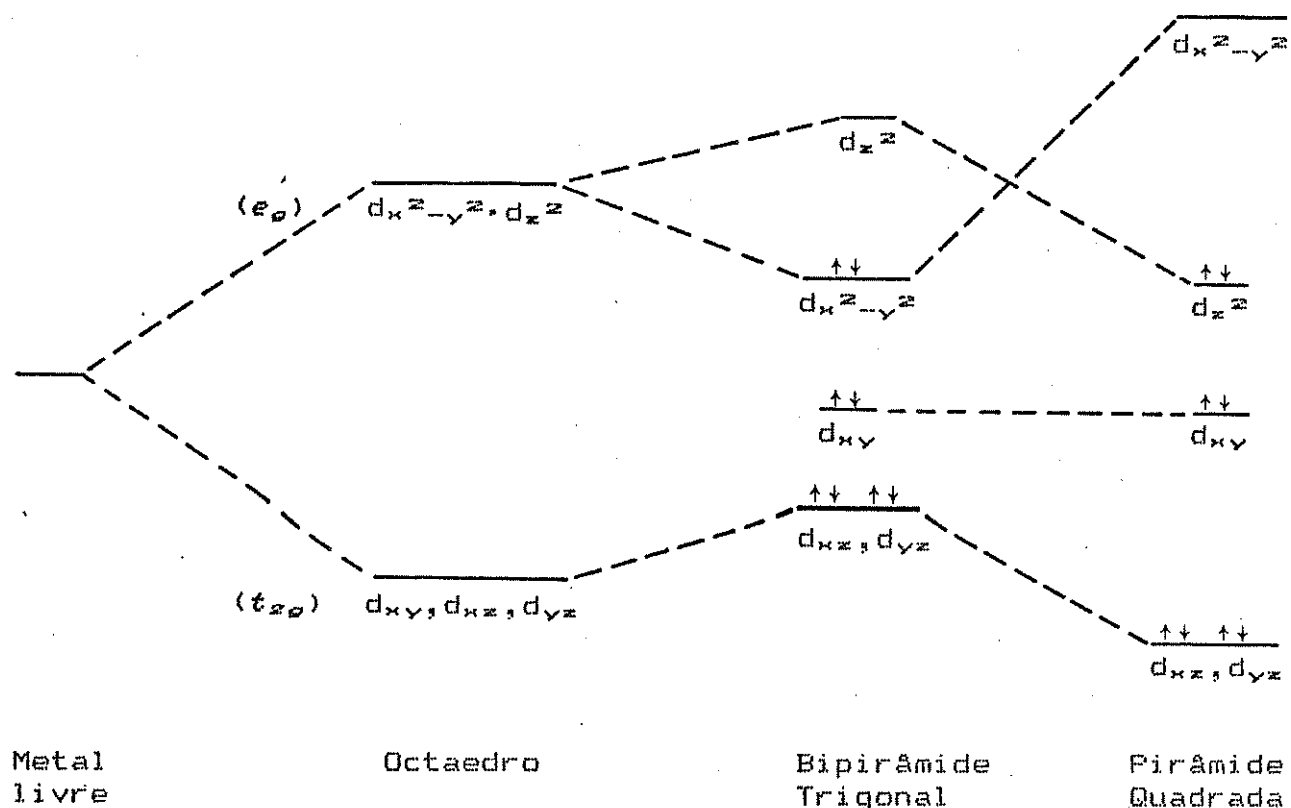
Fazendo-se uma análise mais detalhada da estrutura cristalográfica de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6]$ pode-se observar que ela apresenta uma distorção do tipo pseudo-rotação de Berry (Fig.4-22).

Fig. 4-22: DISTORÇÃO DA BIPIRAMIDE TRIGONAL



Supõe-se que a causa dessa distorção seja creditada a presença do orbital não ligante ocupado com elétrons que não são muito disponíveis para a retrodoação, residindo no átomo de ferro em consequência da menor capacidade de retrodoação do isocianeto, quando comparada a carbonila. Por outro lado, no pentacarbonil ferro (0) o par de elétrons está provavelmente sendo usado intensamente na retrodoação- π com as carbonilas, não causando grande distorção da simetria idealizada da bipirâmide trigonal. Inclusive, é estabelecido que o isocianeto impõe uma maior nucleofilicidade ao metal, habilitando aos seus compostos inúmeras reações de adição oxidativa não observadas nos complexos de carbonilas.²²⁷ Na figura a seguir estão esquematizados os diagramas dos níveis de energia de ambos os compostos de acordo com a teoria do campo cristalino. Na verdade os diagramas foram derivados para orbitais d^2 e as escalas foram fixadas arbitrariamente, podendo por isso, variar um pouco de autor para autor.^{228, 229}

Fig. 4-23: DIAGRAMA DOS NÍVEIS DE ENERGIA PARA DIFERENTES SIMETRIAS.

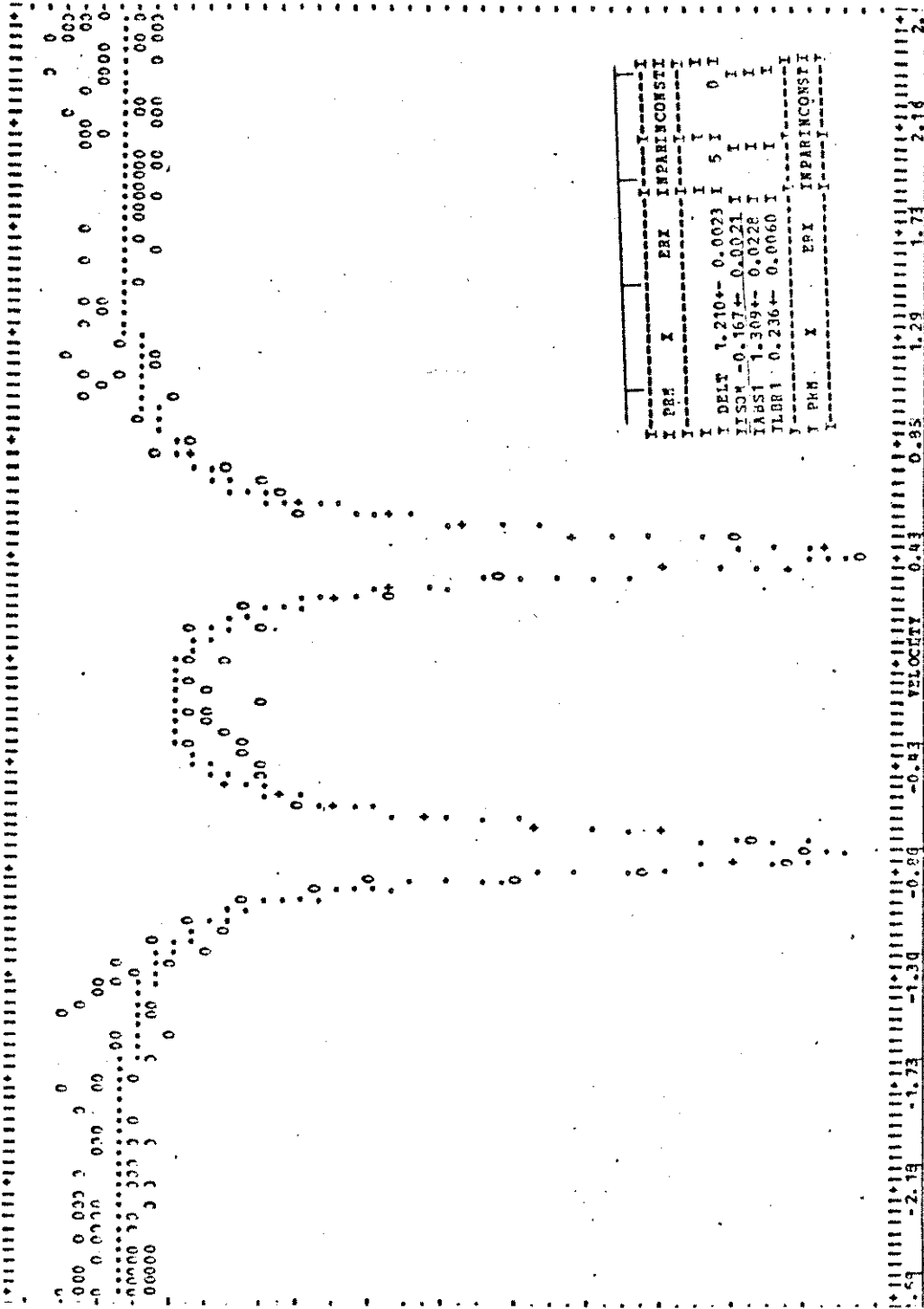


De acordo com o diagrama, o $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ na simetria bipirâmide trigonal, apresenta todos os elétrons em orbitais acessíveis para a retrodoação. Porém, considerando o $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5]$ na simetria pirâmide quadrada, existe um par de elétrons localizado no orbital d_{z^2} que não pode ser usado na retrodoação. No entanto, como foi visto anteriormente, o $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5]$ apresenta uma simetria intermediária entre a bipirâmide trigonal e a pirâmide quadrada, e portanto, os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} encontram-se praticamente degenerados, o que torna o diagrama de energia exposto semelhante ao de um sistema octaédrico. Na teoria¹⁴⁰ da analogia dos isolobos, o fragmento ML_5 possui uma simetria piramidal quadrada onde

um orbital não ligante ocupa o sítio de coordenação constituindo um octaedro. Levando em conta essas considerações, o pequeno valor do desdobramento quadrupolar para $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6]$ pode ser explicado em termos de uma simetria eletrônica próxima de um octaedro.

Em razão do que foi exposto, foi razoável aceitar que o desdobramento quadrupolar de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6]$ fosse ainda menor do que os compostos $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_6(\text{HgX})]^+$ (X= Cl, Br, I) listados na Tab.4-13.

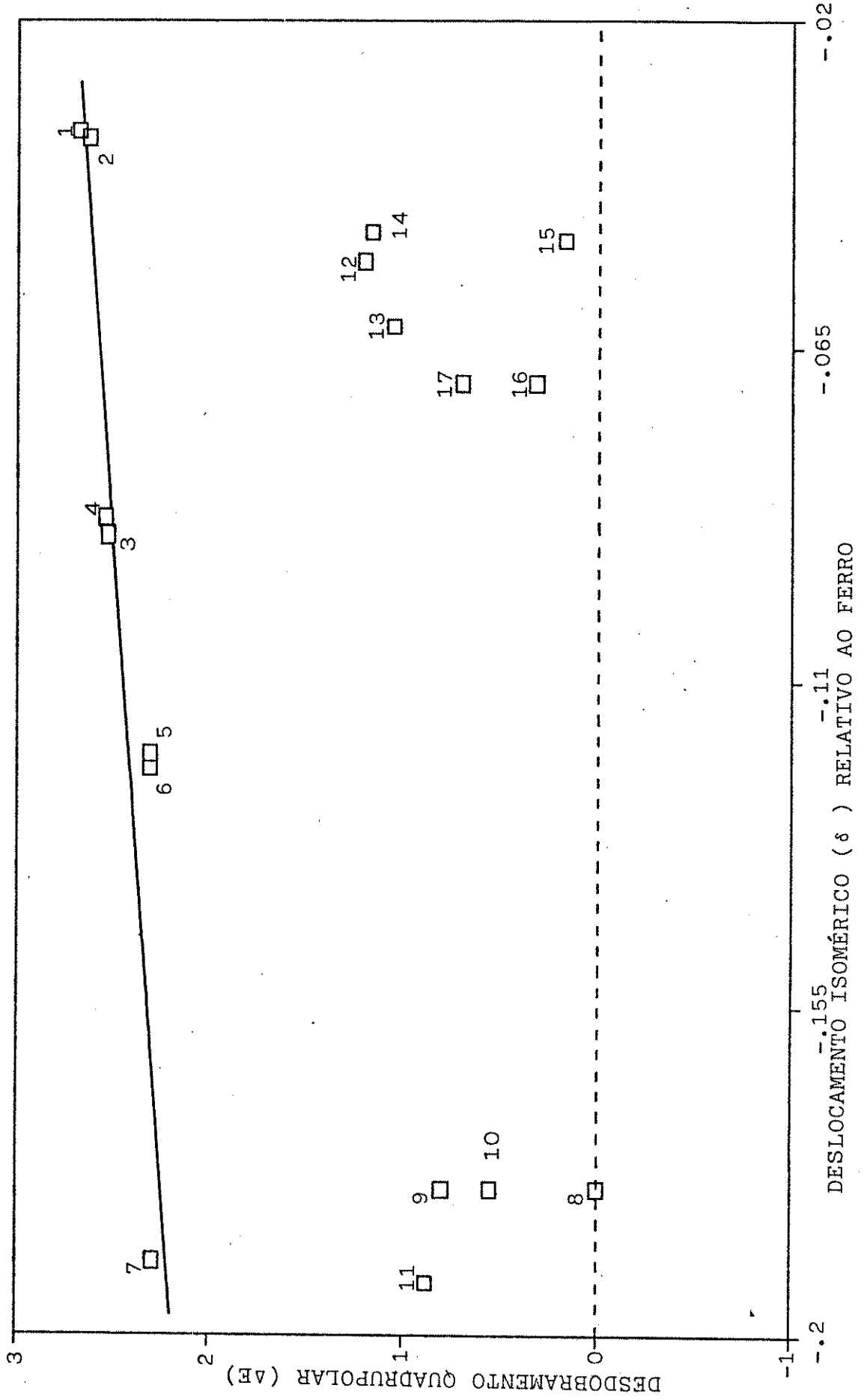
Fig. 4-24: ESPECTRO MOESSBAUER DE $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3$



O= resultados experimentais; os pontos= resultados ajustados;
 += pontos concordantes

Os complexos $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgX})]\text{HgX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) apresentaram os valores de deslocamento isomérico compatíveis para o ferro no estado de oxidação $2+$, quando comparado com os valores de complexos de ferro (II) com isocianetos encontrados na literatura (Tab.4-13). Como exemplo, o espectro de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3$ está ilustrado na Fig.4-24. Entre os complexos de ferro (II), os valores mais altos dos desdobramentos quadrupolares foram observados nos complexos $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgX})]\text{HgX}_3$ em consequência de uma maior assimetria molecular. Um menor valor para $[\text{Fe}(\text{CNet})_6(\text{CN})]\text{ClO}_4$ pode ser explicado pela semelhança dos ligantes. Os resultados mostraram que os parâmetros foram pouco sensíveis às substituições dos halogêneos ligados ao átomo de mercúrio e não apresentaram qualquer correlação com as propriedades eletrônicas dos halogêneos. As mesmas magnitudes dos desdobramentos quadrupolar de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6]$ e seus derivados $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgX})]\text{HgX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) foram coerentes com a semelhança da disposição dos isocianetos ao redor do átomo de ferro central; todos eles apresentam uma simetria local próxima de uma pirâmide quadrada. Na figura seguinte serão apresentados os mesmos dados da Tab.4-13 em forma de um gráfico em função dos parâmetros de Moessbauer.

Fig. 4-25: PARÂMETROS DE MOESSBAUER DE COMPOSTOS DE FERRO



Inicialmente pode-se localizar 3 grupos distintos de compostos distribuídos no gráfico (Fig.4-25). Na parte inferior à direita estão agrupadas os complexos de ferro (2+). À sua esquerda estão os de ferro (2-) (juntamente com $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6]$) e a parte superior está ocupada com uma série de compostos de ferro (0) cujos pontos formam uma reta.

Informações adicionais podem ser também obtidas do gráfico da Fig.4-25. Para a série axialmente mono-substituída do pentacarbonil ferro (0) foi observada uma relação linear ($R= 0,91$) onde o $|\psi(0)|^2$ aumenta (isto é, δ diminui) na sequência: trifenilarsina \sim trifenilestibina $<$ trifenilfosfina $<$ triálquilfosfito $<$ t-butil-isocianeto. Esta sequência pode ser explicada em termos da variação da capacidade de retrodoação π e da doação sigma dos substituintes. É geralmente aceito²¹⁴ que o aumento da capacidade receptora- π provoca um aumento de $|\psi(0)|^2$. Na realidade um aumento de $|\psi(0)|^2$ (diminuição de δ) pode ser devido a dois fatores principais:

(a) um aumento efetivo da população eletrônica nos orbitais 4s como consequência do aumento da doação σ $\text{L} \rightarrow \text{Fe}$.

(b) um decréscimo da blindagem sobre o orbital 4s pela diminuição da população eletrônica nos orbitais 3d causado pelo aumento da retrodoação π $\text{Fe} \rightarrow \text{L}$.

Entretanto, no primeiro caso, as ligações sigma ocorrem através de orbitais híbridos dsp^3 , consequentemente um aumento da doação irá também significar um aumento da densidade eletrônica

dos orbitais $3d$ resultando em um efeito desprezível sobre o deslocamento isomérico.²²¹

Portanto, examinando-se as características dos ligantes substituintes pode-se concluir que o efeito receptor π é o fator de maior significância na variação do deslocamento isomérico nessa série monosubstituída do pentacarbonil ferro (0). No caso da trifenilfosfina parece que ambos os efeitos (doação e retrodoação) são os responsáveis pela invariância dos parâmetros relativo ao pentacarbonil ferro (0). As fosfinas terciárias²²⁰ são melhores doadores e piores receptores π que as carbonilas, tornando constante a relação $\sigma - \pi$ mesmo após a substituição.

4.5. MEDIDAS DE PESO MOLECULAR E CONDUTIVIDADE EM SOLUÇÃO

Inicialmente serão apresentados os dados obtidos de peso molecular e condutividade dos compostos preparados. Em seções subsequentes, serão discutidas esses dados para cada composto.

4.5.1. PESO MOLECULAR EM SOLUÇÃO

O método da determinação do peso molecular é baseado na influência da variação da concentração osmométrica sobre a pressão de vapor da solução. Quanto maior a concentração molal, menor será a pressão de vapor da solução e maior será o calor (ΔT) necessário para a vaporização do solvente. As determinações dos valores de ΔT de várias soluções do composto problema permitem calcular as relações $\Delta T/C$ (C = concentração molal), que levada à

diluição infinita, fornece uma constante característica (K_A). Esta constante quando relacionada com as mesmas grandezas de um composto padrão de peso molecular conhecido, permite a determinação do seu peso molecular. O composto padrão usado foi uma dicetona aromática (Benzil; $C_6H_5(CO)_2C_6H_5$; 210,23 g/mol) conforme a indicação no catálogo do aparelho. Nas figuras seguintes serão apresentadas dois gráficos comumente usado para a determinação do peso molecular em solução.

Fig. 4-26: GRÁFICO $\Delta T \times C$ DO BENZIL EM CLOROFÓRMIO

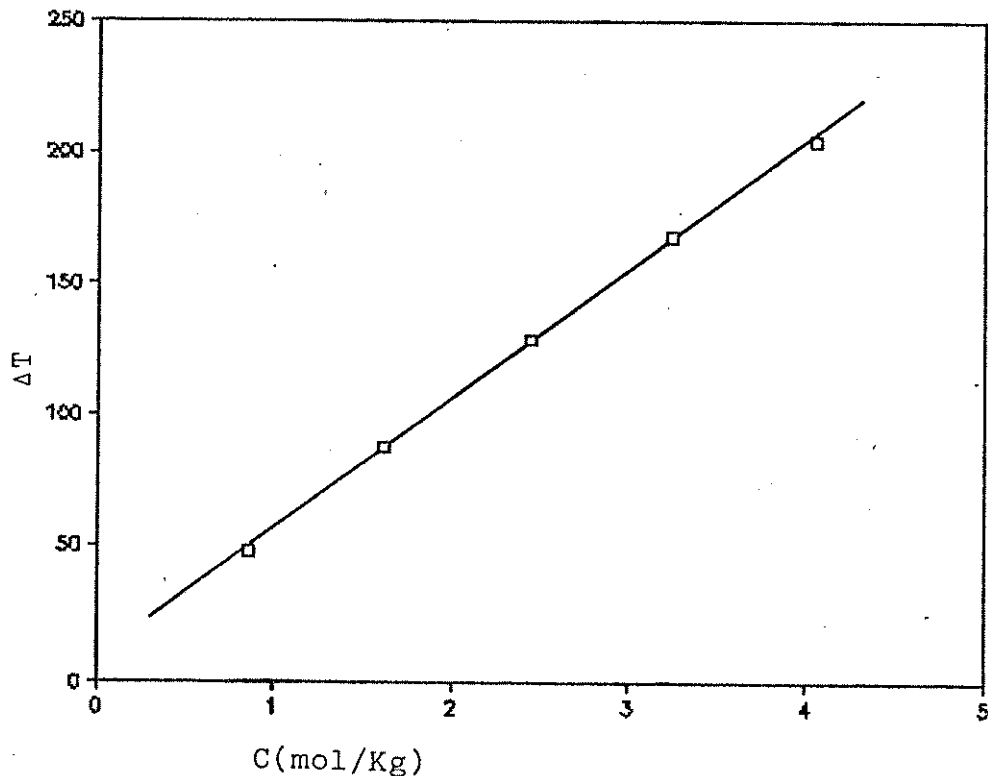
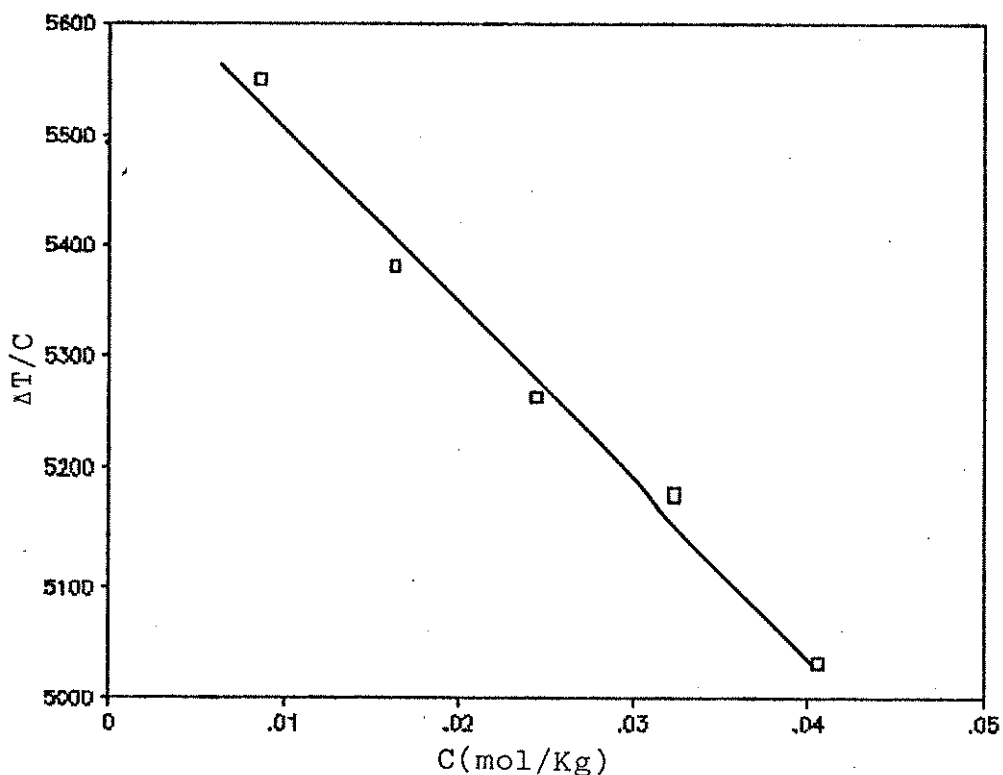


Fig. 4-27: GRÁFICO $\Delta T/C \times C$ DO BENZIL EM CLOROFÓRMIO

O primeiro gráfico (Fig.4-26) serve como padrão e foi utilizado para a eliminação de alguns pontos da curva que porventura tenham sido originados por medidas incorretas. A regressão linear foi o critério utilizado para a determinação da melhor reta que passa pelos pontos obtidos. O segundo gráfico (Fig.4-27) forneceu também uma reta (obtida também através da regressão linear), cujo coeficiente linear (K_F) é característico do peso molecular. A medição desta mesma grandeza de uma amostra desconhecida (K_A) permite a determinação do seu peso molecular pela relação $K_F/K_A =$ Peso Molecular. Para os compostos que formam soluções ideais a inclinação da reta é muito pequena. Quanto mais horizontal a

reta, maior será a idealidade da solução. Por outro lado, as soluções não ideais, sujeitas às interações intermoleculares, como no caso de soluções iônicas, são esperadas uma variação apreciável da inclinação da reta. Na tabela seguinte estão relacionados os valores dessas inclinações em clorofórmio.

Tab.4-14: INCLINAÇÃO DAS RETAS $\Delta T/C \times C$

COMPOSTOS*	INCLINAÇÃO (GRAUS)
COMPOSTOS MOLECULARES:	
BENZIL	-11,7
$[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3$ (3)	-5,50
$[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]\text{Cl}$ (7)	-5,13
COMPOSTOS IÔNICOS:	
$[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]_2\text{HgCl}_4$ (6)	-30,2
$[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]_2\text{ZnCl}_4$ (8)	-45,8
$[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]\text{ZnCl}_3$ (10)	-30,8
$[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]\text{PF}_6$ (11)	-32,4
*solução em clorofórmio	

Na tabela, os compostos foram divididos em dois grupos: os moleculares e os iônicos. Pode-se notar que os iônicos apresentaram uma inclinação pronunciada (acima de 30°) comparado aos moleculares. Na tabela a seguir (Tab.4-15) estão relacionados os pesos moleculares determinados para esses compostos que confirmaram as previsões preliminares.

Tab.4-15: PESO MOLECULAR EM SOLUÇÃO DOS COMPLEXOS PREPARADOS

COMPOSTOS	P.M.	CHCl ₃ ^a	ACETONA ^a
[Fe(CNBu ⁺) ₆ (HgCl)]HgCl ₂ (3)	1014	1041 (1014) ^b	332 (338)
[Fe(CNBu ⁺) ₆ (HgCl)] ₂ HgCl ₄ (6)	1757	596 (586)	358 (351)
[Fe(CNBu ⁺) ₆ (HgCl)]Cl (7)	743	786 (743)	257 (248)
[Fe(CNBu ⁺) ₆ (HgCl)] ₂ ZnCl ₄ (8)	1622	550 (541)	318 (324)
[Fe(CNBu ⁺) ₆ (HgCl)]ZnCl ₂ (10)	879	498 (440)	308 (293)
[Fe(CNBu ⁺) ₆ (HgCl)]PF ₆ (11)	852	463 (426)	416 (426)
[Fe(CNBu ⁺) ₆ (HgCl)]NO ₃ (12)	770	564 (770)	396 (385)

^avalores teóricos entre parênteses, ^bpeso molecular em THF= 998.

As medidas em clorofórmio foram obtidas a 35 °C, usando o intervalo de adição da gota de 3 minutos. Já em acetona e THF, a temperatura utilizada foi de 45 °C e os intervalos de gota de 2 e 3 minutos, respectivamente. As soluções foram preparadas dentro das concentrações e temperaturas admitidas para cada solvente (relacionadas no catálogo do aparelho). Para cada amostra, foram utilizadas 4 ou 5 soluções de concentrações diferentes, onde foi observado um desvio médio de aproximadamente 3% nos valores de ΔT obtidos.

4.5.2 CONDUTIVIDADE EM SOLUÇÃO

O comportamento de eletrólitos em soluções diluídas pode ser facilmente entendido em termos da equação de Debye-Huckel ou de Onsager. As condutâncias de soluções são amplamente utilizadas em

química de coordenação para a determinação do tipo de eletrólito produzido. Em muitos casos, as medidas são feitas nas concentrações entre 10^{-3} - 10^{-4} M, e se for conhecido o peso molecular, a condutividade molar (Λ_M) pode ser calculada (Tab.4-16) e o valor comparado com os obtidos na literatura.

Tab.4-16: CONDUTIVIDADE MOLAR EM ACETONA A 25 °C DOS COMPOSTOS PREPARADOS.

COMPOSTOS	Λ_M^a	ELETROLITO	C^b
[Fe(CNBut) ₆ (HgCl)]HgCl ₂ (3)	126	1:1	$1,007 \cdot 10^{-3}$
[Fe(CNBut) ₆ (HgBr)]HgBr ₂ (4)	124	1:1	$1,069 \cdot 10^{-3}$
[Fe(CNBut) ₆ (HgI)]HgI ₂ (5)	112	1:1	$1,053 \cdot 10^{-3}$
[Fe(CNBut) ₆ (HgCl)] ₂ HgCl ₄ (6)	309	1:2	$4,582 \cdot 10^{-4}$
[Fe(CNBut) ₆ (HgCl)]Cl (7)	154	1:1	$9,976 \cdot 10^{-4}$
[Fe(CNBut) ₆ (HgCl)] ₂ ZnCl ₄ (8)	292	1:2	$5,420 \cdot 10^{-4}$
[Fe(CNBut) ₆ (HgCl)]ZnCl ₂ (10)	148	1:1	$9,845 \cdot 10^{-4}$
[Fe(CNBut) ₆ (HgCl)]PF ₆ (11)	161	1:1	$9,975 \cdot 10^{-4}$
[Fe(CNBut) ₆ (HgCl)]NO ₃ (12)	147	1:1	$1,000 \cdot 10^{-3}$

^a(ohm⁻¹.cm².mol⁻¹); ^b(moles/litro)

De acordo com Geary,²³¹ eletrólitos univalentes apresentam condutividade molar (Λ_M) entre 100-160 ohm⁻¹.cm².mol⁻¹ com uma média (13 compostos) de 137 ohm⁻¹.cm².mol⁻¹. Para os eletrólitos bivalentes, foram obtidos valores médios de 266 ohm⁻¹.cm².mol⁻¹. Seguindo o raciocínio de Geary, a observação da Tab.4-16, permitiu concluir imediatamente que, com exceção dos compostos (6) e (8), todos os demais são eletrólitos univalentes em acetona. Por

consequente os compostos (6) e (8) são eletrólitos bivalentes.

Porém neste trabalho, além deste método, partiu-se do princípio que - "a variação da condutividade equivalente com a concentração é uma função direta da carga do íon solvatado".²³² A equação que representa a condutividade como uma função da concentração equivalente é comumente descrita por $A_E = A_0 - B \cdot C^{1/2}$, onde A_E = condutividade equivalente, A_0 = condutividade equivalente na diluição infinita, C = concentração equivalente e B = inclinação da reta. Para se estabelecer o valor de B , basta medir a condutividade equivalente da solução em várias concentrações, determinar o valor de A_0 e traçar um gráfico colocando em função $A_0 - A_E \times C^{1/2}$. Este método foi usado para estabelecer a condutividade de alguns compostos preparados e estão listados na tabela a seguir, juntamente com os da literatura para uma melhor comparação.

Tab.4-17: CONDUTIVIDADES DE ELETRÓLITOS EM NITROMETANO

COMPOSTOS	A_0	B	ELETRÓLITO
$[Pd_2(PEt_2)_2(Ph_2PC_2H_4PPh_2)_2][BPh_4]_2$	76,0	410	2:1 ^a
$[Pd_2(PEt_2)_2(o-fen)_2][BPh_2]_2$	88,0	392	2:1 ^a
$[Pd_2(PPh_2)_2en_2][BPh_4]_2$	86,4	430	2:1 ^a
$[Ru_2Cl_3(PEt_2Ph)_6]Cl$	85,5	151	1:1 ^b
$[Fe(CNBU^+)_5(HgCl)]HgCl_3$ (3)	90,2	167	1:1
$[Fe(CNBU^+)_5(HgCl)]_2HgCl_4$ (6)	80,0	120	1:1
$[Fe(CNBU^+)_5(HgCl)]_2ZnCl_4$ (8)	95,3	308	1:2

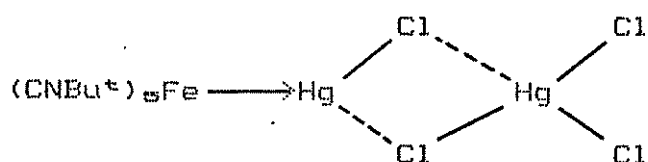
^aref.233, ^bref.232

Nas seções seguintes serão discutidos os dados de peso molecular e condutividade para todos os compostos relacionados nas tabelas desta seção.

4.5.3. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3$ (3)

Os valores de peso molecular do composto (3) medido pelo osmômetro de pressão de vapor em clorofórmio e tetrahydrofurano, indicaram uma espécie não dissociada. Este resultado e os dados de espectros vibracionais sugerem que o composto apresenta uma razoável interação covalente entre o cátion $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]^+$ e o ânion HgCl_3^- . A figura a seguir ilustra a provável estrutura da molécula nesses solventes onde pode-se destacar a presença de cloreto em ponte.

Fig. 4-28: ESTRUTURA DO COMPOSTO (3) EM CLOROFÓRMIO E THF



Os produtos $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgX})]\text{HgX}_3$ dissolvidos em acetona, comportaram-se como eletrólitos univalentes conforme os dados de condutividade (Tab.4-16). Para o composto $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3$ foram também utilizados nitrobenzeno e nitrometano (Tab.4-17). Em ambos os solventes observou-se a formação de eletrólitos univalentes.

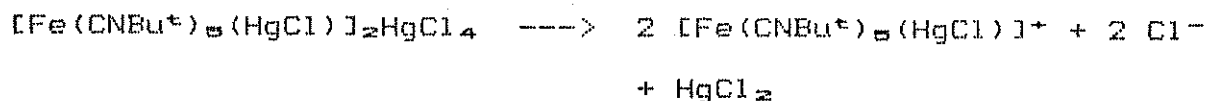
A medida de peso molecular do $[\text{Fe}(\text{CNBu}^{\ominus})_6(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3$ em acetona indicou partículas de peso molecular baixo (Tab.4-15), resultado da dissociação da molécula em três partículas (1014/3=338 g/mol):



Esta dissociação ainda foi consistente com as medidas de condutividade (Tab.4-17), tornando de fato, mais fácil a comparação dos valores de A_0 e B , já que o ânion presente na solução foi provavelmente cloreto e não tricloromercurato (HgCl_3^{-1}) por causa da baixa concentração do complexo utilizada na medida.

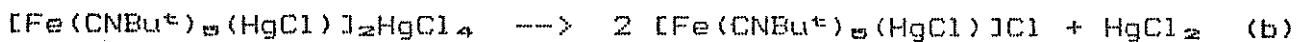
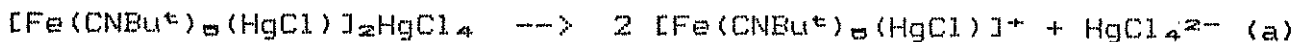
4.5.4. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^{\ominus})_6(\text{HgCl})]_2\text{HgCl}_4$ (6)

As medidas de condutividade em acetona (Tab.4-16) revelaram ser o complexo (6) um eletrólito bivalente em solução, porém na realidade cada mol do composto produziu o dobro de íons univalentes após a dissociação. Esta dissociação foi demonstrada a partir da análise do peso molecular (Tab.4-15) neste solvente, onde a dissolução da molécula original ocorreu com a dissociação em cinco espécies (1757/5=351 g/mol):



A presença de íons univalentes foi melhor demonstrada a partir das medidas de condutividade em nitrometano (Tab.4-17). O valor da inclinação B sugeriu a presença de íons univalentes em solução, o que está em pleno acordo com as medidas de peso molecular.

Em clorofórmio, a dissociação foi menos extensiva e pode-se admitir dois caminhos que produzem o mesmo peso molecular médio em solução:



Na verdade, o peso molecular médio de 596 g/mol indicou somente que a molécula em solução sofreu dissociação em três partes mas não discriminou quais as espécies presentes. O desvio relativo da idealidade da solução (Tab.4-14) foi o indício de presença de partículas carregadas, como exemplificada pela equação (a).

4.5.5. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_{\ominus}(\text{HgCl})]\text{Cl}$ (7)

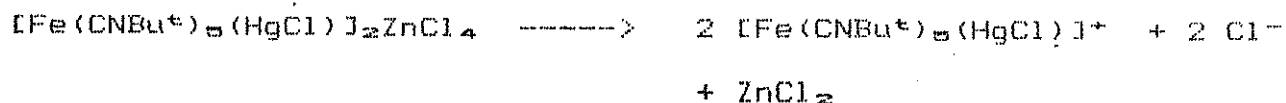
A medida de condutividade molar (Tab.4-16) mostrou que o composto é um eletrólito univalente em solução. Em contraste com outros compostos, ele é instável e sofre decomposição após 24 horas produzindo precipitado marrom insolúvel em acetona.

Os dados de peso molecular em clorofórmio forneceram o valor

esperado e indicativo de espécie não dissociada (Tab.4-15). Mas em acetona, o peso molecular foi muito baixo ($743/3 = 248$ g/mol), resultante da dissociação da molécula original em três partes. Em razão da baixa estabilidade do complexo, não foi possível deduzir um caminho lógico para o processo dissociativo ocorrido em solução. Inclusive, o caminho dissociativo pode não ser reversível, resultando na realidade numa decomposição do complexo. Como as medidas foram efetuadas em temperatura relativamente alta (45 °C) torna-se razoável imaginar um processo dissociativo mais intenso. Estes dados apoiam fortemente a hipótese de que os ânions têm um papel importante na estabilização do cátion $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgCl})]^{2+}$ presente na molécula.

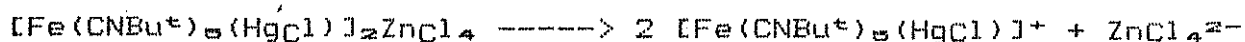
4.5.6. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgCl})]_2\text{ZnCl}_4$ (8)

Os dados de condutividade em acetona (Tab.4-16) revelaram ser o composto (8) um eletrólito bivalente em solução, e que estão de pleno acordo com os dados de peso molecular em acetona, que indicaram uma dissociação extensiva, produzindo 5 espécies, com valor médio de 550 g/mol (Tab.4-15). A equação de dissociação pode ser apresentada como:



A presença de somente íons univalentes na equação anterior não contrariou os dados de condutividade porque cada mol do composto produziu dois moles de íons.

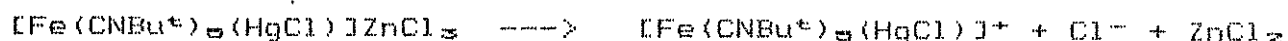
Porém as medidas de peso molecular em clorofórmio (Tab.4-15) revelaram uma dissociação menos intensa, produzindo 3 espécies ($1622/3 = 541$ g/mol) de acordo com a equação:



Observando a Tab.4-17, entretanto, pode-se notar uma diferença marcante em relação ao seu análogo estrutural $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]_2\text{HgCl}_4$. O valor de B indicou a presença de íons bivalentes em solução para o $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]_2\text{ZnCl}_4$. Com base nesse resultado pode-se concluir que o ânion tetraclorozincato (ZnCl_4^{2-}) é mais estável que o ânion tetracloromercurato (HgCl_4^{2-}) em nitrometano.

4.5.7. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{ZnCl}_3$ (10)

Medidas de condutividade indicaram que o composto (10) é um eletrólito 1:1 em acetona (Tab.4-16). Os dados de peso molecular revelaram dissociação da molécula original em 3 partes neste solvente ($879/3 = 293$ g/mol):



Entretanto, em clorofórmio as medidas de peso molecular foram compatíveis com a dissociação da molécula em duas partes ($879/2 = 440$ g/mol):



Mesmo o clorofórmio possuindo uma constante dielétrica menor do que a acetona, não evitou a ionização de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]\text{ZnCl}_3$, o que está de acordo com o caráter mais iônico que o ânion ZnCl_3^- possui quando comparado ao ânion HgCl_3^- . Na realidade, estes dados reforçam a hipótese da presença da ligação Fe-HgCl em vez de Fe-ZnCl. Em virtude da ligação Hg-Cl ser menos polarizada do que Zn-Cl, é esperada que a primeira seja mais estável em um solvente de constante dielétrica menor.

4.5.8. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]\text{PF}_6$ (11)

As medidas de condutividade molar em acetona mostraram a presença de eletrólitos univalentes (Tab.4-16):



Tanto as medidas de peso molecular em acetona quanto aquelas realizadas em clorofórmio (Tab.4-15) indicaram moléculas dissociadas ($852/2 = 426$ g/mol), consistentes com as medidas de condutividade e característica pouco coordenante do ânion PF_6^- .

4.5.9. $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_6(\text{HgCl})]\text{NO}_3$ (12)

Os dados de peso molecular (Tab.4-15) em clorofórmio mostra-

ram comportamento não ideal da solução e o valor obtido de 564 g/mol para o peso molecular foi indicativo de uma dissociação parcial das moléculas:



Esta não idealidade foi observada a partir do gráfico $\Delta T \times C$ da Fig.4-29, que apresentou uma curvatura suave, e também por causa da inclinação acentuada ($-30,2^{\circ}$) da reta do gráfico $\Delta T/C \times C$ da Fig.4-30. O composto não dissociado produziria um peso molecular de 770 g/mol e quando dissociado, resultaria em 385 g/mol. O valor obtido de 564 g/mol foi praticamente um intermediário entre esses dois valores extremos.

Fig. 4-29: GRAFICO $\Delta T \times C$ DO COMPOSTO (12) (PESO MOLECULAR)

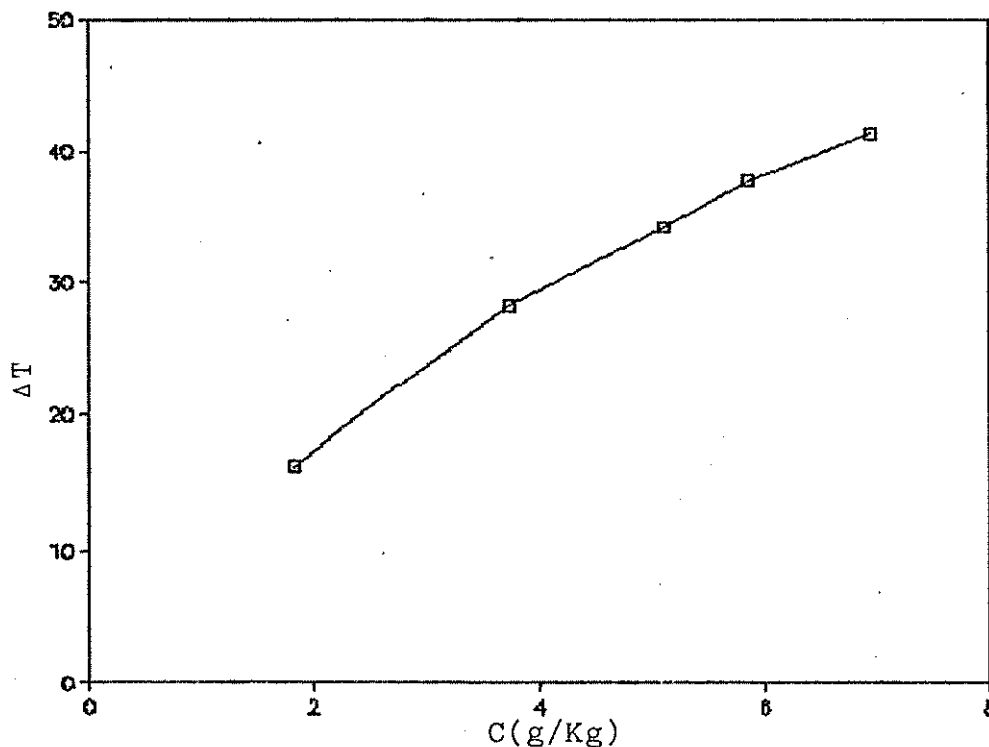
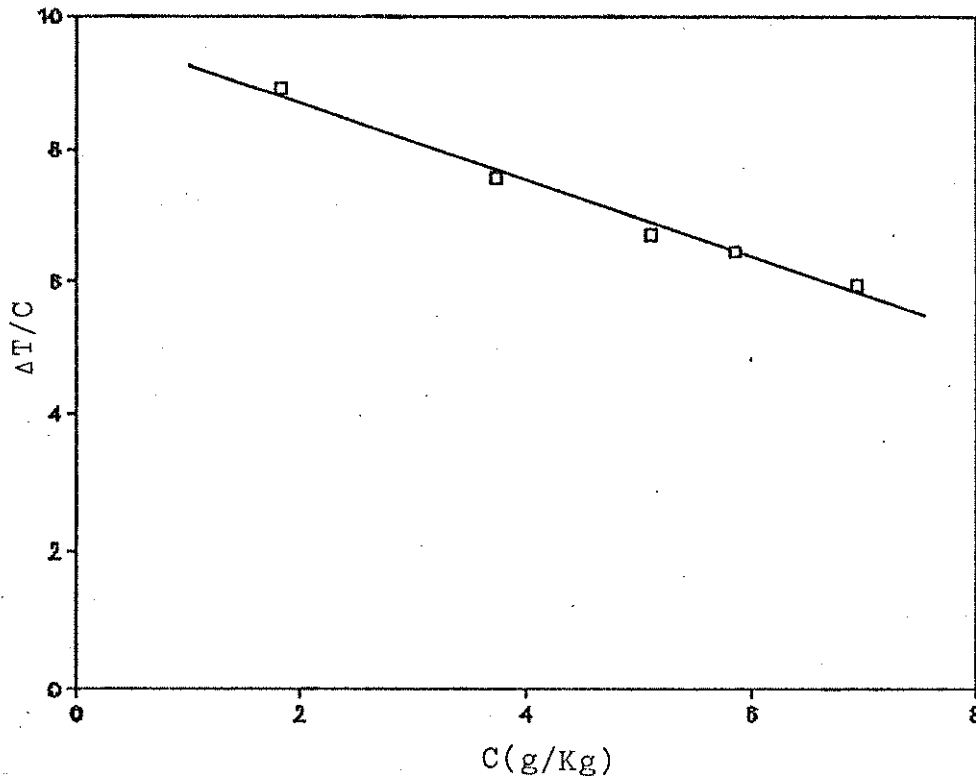
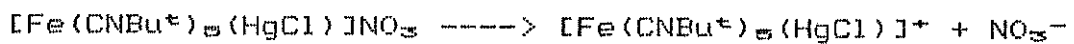


Fig. 4-30: GRAFICO $\Delta T/C \times C$ DO COMPOSTO (12) (PESO MOLECULAR)



A determinação do peso molecular em acetona (Tab.4-15) indicou a dissociação do composto em duas espécies univalentes ($770/2 = 385$ g/mol) concordantes com as medidas de condutividade (Tab.4-16):



5. CONCLUSÃO

A reação de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5]$ com $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ produziu um composto de substituição mononuclear $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_2(\text{CO})_3]$ e um provável polinuclear $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_3]_n$. Várias estruturas alternativas foram propostas para este último apesar de não dispor de um estudo mais conclusivo, como por exemplo, a cristalografia de raios-X. A utilização do $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ no lugar de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ forneceu o produto $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)(\text{CO})_4]$ e o mecanismo sugerido abriu também a possibilidade de formação do $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_3]_n$.

A baixa labilidade do ligante t-butil-isocianeto e a riqueza de elétrons no complexo $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5]$ relativo ao $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, foi comprovada através da reação com HgX_2 e conseqüente formação dos produtos de adição oxidativa $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgX})]\text{HgX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Por sua vez, as reações do derivado $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3$ com vários agentes redutores (Na , NaBH_4 e Zn) em excesso, demonstraram apreciável inércia da espécie $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]^{+}$, pela formação dos produtos $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{MCl}_4$ ($M = \text{Hg}, \text{Zn}$). Porém, a utilização de um excesso maior de zinco, resultou em um complexo reativo de composição $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{ZnCl})]\text{Cl}$. A impossibilidade da substituição direta do ânion HgCl_3^- por PF_6^- foi indicativa da razoável interação covalente entre o cátion $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]^{+}$ e o ânion HgCl_3^- .

As reações e os mecanismos envolvidos na formação dos produtos $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3$, $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]_2\text{HgCl}_4$ e $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5(\text{HgCl})]_2\text{ZnCl}_4$ indicaram ser importante a participação

do intermediário $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgCl})]\text{Cl}$. As tentativas de isolamento deste último a partir da reação de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5]$ com HgCl_2 fracassaram apesar do uso de uma variedade estequiométrica, solventes, temperaturas e tempos de reação. Os produtos assim isolados, quase sempre apresentaram composições intermediárias entre $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgCl})]\text{Cl}$ e $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgCl})]_2\text{HgCl}_4$, cujos espectros IV na região de $600-200\text{ cm}^{-1}$ indicaram a ausência do composto $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3$, pela falta de bandas características do ânion HgCl_3^- . Entretanto, foi possível preparar o composto $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgCl})]\text{Cl}$ através da reação de $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3$ com $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (1:1), onde o último serviu como agente sequestrante de HgCl_2 .

A transformação do ânion HgCl_3^- para HgCl_4^{2-} foi realizada a partir do aumento da concentração do íon cloreto ou através do uso de 1/2 equivalente de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. Atuação semelhante também tiveram os agentes redutores como Na e NaBH_4 onde o HgCl_2 foi eliminado pela formação de mercúrio metálico. Neste caso, o consequente aumento da concentração de cloreto na solução, resultou na estabilização do ânion tetracloromercurato (II).

A análise dos espectros vibracionais (IV e Raman) e dos RMN ^1H permitiu concluir que os isocianeto presentes no cátion $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgX})]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), estão dispostos ao redor do ferro numa simetria próxima de uma pirâmide quadrada. A dificuldade de obtenção do espectro de espalhamento Raman em solução não possibilitou a atribuição inequívoca das bandas de estiramento Fe-Hg. A presença de várias absorções na região de haletos térmi-

nais e em ponte não possibilitou estabelecer a estrutura do ânion HgX_3^- uma vez que várias geometrias alternativas mais complexas poderiam ocorrer: dímero $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgCl})]_2\text{Hg}_2\text{Cl}_6^{2-}$ ou monômero $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgCl})]\text{HgCl}_3$ com a formação de cloreto em ponte entre os dois átomos de mercúrio.

O espectro Moessbauer do composto $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5]$ apresentou um desdobramento quadrupolar moderado (0,877 mm/s) e deslocamento isomérico muito negativo (-0,193 mm/s) quando comparado ao $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. Estes valores juntamente com os dados de raios-X publicados, foram coerentes com uma densidade eletrônica alta e configuração próxima de um octaedro ao redor do átomo de ferro. Enquanto os deslocamentos isoméricos dos derivados de mercúrio $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgX})]\text{HgX}_3$ (X= Cl, Br, I) indicaram a presença de ferro no estado de oxidação (2+), em concordância com os dados de espectros vibracionais e RMN ^{13}C . A variação dos parâmetros de Moessbauer dos compostos monosubstituídos axialmente do pentacarbonil ferro (0) foi explicada pela capacidade π -receptora dos ligantes substituintes, isto é, quanto maior a retrodoação menor é o deslocamento isomérico.

Os dados de medidas de condutividade e pesos moleculares revelaram uma dissociação extensiva dos derivados ferro-mercúrio em acetona. Assim, os ânions HgCl_3^- e HgCl_4^{2-} se transformaram em espécies mais simples, Cl^- e HgCl_2 . Em clorofórmio, as dissociações foram menos intensas e os compostos $[\text{Fe}(\text{CNBu}^+)_5(\text{HgCl})]\text{X}$ (X= HgCl_3^- , Cl^-) não sofreram nenhuma alteração por serem razoavelmente covalentes. Entretanto, a polarização da ligação $\text{Hg}-\text{ONO}_2$

foi o responsável pela dissociação parcial do composto

$[\text{Fe}(\text{CNBu}^*)_5(\text{HgCl})]\text{NO}_3$.

6. B I B L I O G R A F I A

1. L.C. Mond, C. Langer, F. Quinke, *J. Chem. Soc.*, **57**, 749 (1890).
2. L.C. Mond, C. Langer, *J. Chem. Soc.*, **58**, 1090 (1891).
3. W. Hieber, E. Bockly, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **262**, 344 (1950).
4. F. Klages, K. Monkemeyer, *Chem. Ber.*, **83**, 501 (1950).
5. M. Bigorgne, A. Bouquet, *J. Organomet. Chem.*, **1**, 101 (1963).
6. W.D. Horrocks, R.C. Taylor, *Inorg. Chem.*, **2**, 723 (1963).
7. F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **3**, 703 (1964).
8. G.R. van Ecke, W.D. Horrocks, *Inorg. Chem.*, **5**, 1960 (1966).
9. W.D. Horrocks, R.C. Taylor, *Inorg. Chem.*, **3**, 584 (1965).
10. W. Strohmeier, H. Hellmann, *Chem. Ber.*, **97**, 1877 (1964).
11. Th. Kruck, *Angew. Chem.*, **79**, 27 (1967).
12. J.E. Huheey, "Inorganic Chemistry", 2a. ed., Harper, N.Y., 1978.
13. C.M. Lukehart, "Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry, Brooks/Cole, California, USA, 1985, pag.76.
14. G. Hesse, H. Witte, P. Mischike, *Angew. Chem.*, **77**, 380 (1965).
15. B. Callan, A.R. Manning, F.S. Stephens, *J. Organomet. Chem.*, **331**, 357 (1987).
16. M.O. Albers, N.J. Coville, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1069 (1982).
17. F.A. Cotton, R.V. Parish, *J. Chem. Soc.*, 1440 (1960).
18. W.D. Jones, G.P. Foster, J. M. Putinas, *Inorg. Chem.*, **26**, 2120 (1987).
19. J. Chatt, A.J.L. Pombeiro, R.L. Richards, G.H.D. Royston, K.W. Muir, R. Walker, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 708 (1975).

20. J. Chatt, C.M. Elson, A.J.L. Pombeiro, R.J. Richards, G.H.D. Rovston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 165 (1978).
21. L. Malatesta, F. Bonati, "Isocyanide Complexes of Metals", Wiley (Interscience), Nova York, 1969.
22. E. Singleton, H.E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.*, **22**, 209 (1983).
23. V.W. Day, R.D. Day, J.S. Kristhoff, F.J. Hirsekorn, E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2571 (1975).
24. L.S. Benner, M.M. Olmstead, A.L. Balch, *J. Organomet. Chem.*, **159**, 289 (1978).
25. C.J. Commons, B.F. Hoskin, *Aust. J. Chem.*, **28**, 1663 (1975).
26. Y. Yamamoto, *Coord. Chem. Reviews*, **32**, 193 (1980).
27. M.J. Mays, P.D. Gavens, *J. Organomet. Chem.*, **177**, 443 (1979).
28. M.I. Bruce, J.G. Matison, J.R. Rodgers, R.C. Wallis, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1070 (1981).
29. R.J. Goudsmit, B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby, K.H. Whitmire, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 246 (1983).
30. G. Simonneaux, P. Le Maux, G. Jaouen, *Inorg. Chem.*, **18**, 3167 (1979).
31. G. Hoefle, B. Lange, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **16**, 262 (1977).
32. J.Y. Saillard, A. Le Beuze, G. Simonneaux, P. Le Maux, G.J. Jaouen, *Mol. Struct.*, **86**, 149 (1981).
33. M. Le Flouzennec, A. Bondon, *Inorg. Chem.*, **25**, 1254 (1986).
34. M. Le Flouzennec, A. Bondon, G. Simonneaux, *Inorg. Chem.*, **23**, 4398 (1984).

35. R. Meyr, *Org. Syn.*, **41**, 101 (1961).
36. R.E. Schuster, J.I. Scott, J. Casanova Jr., *Org. Syn.*, **46**, 75 (1966).
37. A.W. Hoffmann, *Chem. Ber.*, **3**, 766 (1870).
38. E.G.J. Harley, *J. Chem. Soc.*, **109**, 1296 (1916).
39. I. Ugi, R. Meyr, *Org. Syn.*, **41**, 101 (1961).
40. I. Ugi, R. Meyr, *Org. Syn.*, **41**, 13 (1961).
41. I. Ugi, "Isonitrile Chemistry", Academic Press, N.Y., 1971.
42. W.P. Weber, G.W. Kokel, I.K. Ugi, *Angew. Chem.*, **84**, 587 (1972).
43. W.P. Weber, G.W. Kokel, *Tetrahedron Letters*, 1637 (1972).
44. J. Songstadt, L.J. Stangeland, T. Austad, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 355 (1970).
45. R. Appel, R. Kleinstück, K.K. Ziehn, *Angew. Chem.*, **83**, 143 (1971).
46. B. Beijer, E. von Hinrichs, I. Ugi, *Angew. Chem.*, **84**, 957 (1972).
47. H.M. Walborsky, G.E. Niznik, *J. Org. Chem.*, **37**, 187 (1972).
48. H. Eckert, B. Forster, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26**, 894 (1987).
49. G. Grundmann, *Chem. Ber.*, **91**, 1380 (1958).
50. H.J. Kabbe, *Chem. Ber.*, **102**, 1447 (1969).
51. L.G. Vaughan, W.A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6151 (1969).
52. M.J.S. Dewar, M.C. Kohn, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2704 (1972).
53. (a) D.H. Liskow, C.F. Bender, H.F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5178 (1972); (b) *J. Chem. Phys.*, **57**, 4509 (1972).

54. S. Yamada, K. Takashima, T. Sato, S. Terashima, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 811 (1969).
55. S. Yamada, M. Shibasaki, S. Terashima, *J. Chem. Soc. (D)*, 1008 (1971).
56. J. A. Dineen, F. L. Pauson, *J. Organomet. Chem.*, 71, 91 (1974).
57. W.P. Fehlhammer, F. Degel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 18, 75 (1979).
58. W. Hieber, D. Von-Pigenot, *Chem. Ber.*, 89, 193 (1956).
59. E.A.V. Ebsworth, S.G. Frankiss, *J. Chem. Soc.*, 661 (1963).
60. H. Ulrich, B. Tucker, A.A.R. Sayigh, *Tetrahedron Lett.*, 731 (1967).
61. W. Hieber, D. Von-Pigenot, *Chem. Ber.*, 89, 610 (1956).
62. D. Seyferth, N. Kahlen, *J. Am. Chem. Soc.*, 25, 1080 (1960).
63. L. Malatesta, A. Sacco, *Z. Anorg. Chem.*, 273, 247 (1953).
64. H. Alper, R.A. Partis, *J. Organometal. Chem.*, 35, C40 (1972).
65. M. Freund, *Chem. Ber.*, 21, 931 (1888).
66. F. Hoelzl, W. Hauser, M. Eckmann, *Monatsh.*, 48, 71 (1927).
67. E.G.J. Hartley, *J. Chem. Soc.*, 97, 1066 (1910).
68. E.G.J. Hartley, *J. Chem. Soc.*, 101, 705 (1912).
69. W.Z. Heldt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 22, 305 (1961).
70. W.Z. Heldt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 73 (1962).
71. J. Meyer, H. Domann, W. Mueller, *Z. Anorg. Chem.*, 230, 360 (1937).
72. U.S. Patent, 3,062,855; *Chem. Abs.*, 58, 9146H (1963).
73. U.S. Patent, 3,085,103; *Chem. Abs.*, 59, 10127e (1964).

74. K.A. Hofmann, G. Bugge, *Chem. Ber.*, **40**, 3759 (1907).
75. L. Malatesta, *Gazz. Chim. Ital*, **77**, 240 (1947).
76. W.Z. Heldt, *Inorg. Chem.*, **2**, 1048 (1963).
77. R.C. Taylor, W. Horrocks, *Inorg. Chem.*, **3**, 584 (1964).
78. F. Bonati, M. Minghetti, R. Leoni, *J. Organometal. Chem.*, **25**, 223 (1970).
79. F. Bonati, G. Minghetti, *J. Organomet. Chem.*, **22**, 195 (1970).
80. E.G.J. Hartley, *J. Chem. Soc.*, **97**, 1725 (1910).
81. E.G.J. Hartley, *J. Chem. Soc.*, **99**, 1549 (1911).
82. P.L. Pauson, W.H. Stubbs, *Angew. Chem.*, **74**, 466 (1962).
83. K.K. Joshi, P.L. Pauson, W.H. Stubbs, *J. Organometal. Chem.*, **1**, 51 (1963).
84. F. Hoelzl, G. Is. Xenakis, *Monatsh.*, **48**, 589 (1956).
85. K.K. Joshi, D.S. Mills, P.L. Pauson, B.W. Shaw, W.H. Stubbs, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 181 (1965).
86. E.L. Muetterties, J. Stein, *Chem. Rev.*, **79**, 479 (1979).
87. F.A. Cotton, *Prog. Inorg. Chem.*, **21**, 1 (1976).
88. M.I. Bruce, T.W. Hambley, B.K. Nicholson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2385 (1983).
89. D.J. Dahm, R.A. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5106 (1968).
90. P.J. Roberts, B.R. Penfold, J. Trotter, *Inorg. Chem.*, **9**, 2137 (1970).
91. G. Raper, W.S. McDonald, *J. Chem. Soc.(A)*, 3430 (1971).
92. A.R. Manning, S.M. Grant, *Inorg. Chim. Acta*, **31**, 41 (1978).
93. M.I. Bruce, D. Kehoe, J.G. Matisons, B.K. Nicholson, P.J. Rieger, M. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 442 (1982).

94. M.I. Bruce, D. Schultz, R.C. Wallis, A.D. Redhouse, *J. Organomet. Chem.*, **169**, C15 (1979).
95. F.A. Cotton, J.M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4155 (1974);
C.H. Wei, L.F. Dahl, *ibid.*, **91**, 1351 (1969).
96. M.I. Bruce, T.W. Hambley, B.K. Nicholson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 353 (1982).
97. J.A.S. Howell, A.J. Rowan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 503 (1980).
98. J.M. Bassett, G.K. Barker, M. Green, J.A.K. Howard, F.G.A. Stone, W.C. Wolsey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 219 (1981).
99. F.A. Cotton, C.M. Lukehart, *Prog. Inorg. Chem.*, **16**, 487 (1972).
100. M.A. Andrews, H.D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7238 (1979).
101. M.A. Andrews, G. Buskirk, C.B. Knobler, H.D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7245 (1979).
102. J.A.S. Howell, P. Mathus, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 43 (1982).
103. (a) R.D. Adams, F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6193 (1972). (b) R.D. Adams, M. Brice, F.A. Cotton, *ibid.*, **95**, 6594 (1973).
104. R.D. Adams, F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6589 (1973).
105. R.D. Adams, F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **13**, 249 (1974).
106. R.D. Adams, F.A. Cotton, J.M. Troup, *Inorg. Chem.*, **13**, 257 (1974).

107. R.D. Adams, D.F. Chodosh, *J. Organomet. Chem.*, **87**, C48 (1975).
108. J.A.S. Howell, T.W. Matheson, M.J. Mays, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 865 (1975).
109. J.A.S. Howell, P. Mathur, *J. Organomet. Chem.*, **174**, 335 (1979).
110. J.A.S. Howell, P. Mathur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 503 (1980).
111. J.A.S. Howell, M.J. Mays, I.D. Hunt, O.S. Mills, *J. Organomet. Chem.*, **128**, C29 (1977).
112. M.J. Boylan, J. Bellerby, J. Newman, A.R. Manning, *J. Organomet. Chem.*, **47**, C33 (1973).
113. J. Bellerby, M.J. Boylan, M. Ennis, A.R. Manning, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1185 (1978).
114. M. Enis, R. Kumar, A.R. Manning, J.A.S. Howell, P. Mathur, A.J. Rowan, F.S. Stephens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1251 (1981).
115. J. Mays, P.D. Gavins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 911 (1980).
116. G.F. Stuntz, J.R. Shapley, *J. Organomet. Chem.*, **213**, 389 (1981).
117. J. Evans, B.F.G. Johnson, J. Lewis, J.R. Norton, F.A. Cotton, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 807 (1973).
118. M. Green, J.A.K. Howard, M. Murray, J.L. Spencer, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1509 (1977).
119. I.L.C. Campbell, F.S. Stephens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 982 (1975).

120. F.A. Cotton, B.A. Frenz, *Inorg. Chem.*, **13**, 253 (1974).
121. I.D. Hunt, O.S. Mills, *Acta Cryst., Sect.B*, **B33**, 2432 (1977).
122. W.P. Fehlhammer, A. Mayr, W. Kehr, *J. Organomet. Chem.*, **197**, 327 (1980).
123. J.M. Bassett, D.E. Berry, G.K. Karker, M. Green, J.A.K. Howard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1003 (1979).
124. J.M. Bassett, L.J. Farrugia, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1789 (1980).
125. J.M. Bassett, M. Green, J.A.K. Howard, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1779 (1980).
126. J.M. Bassett, G.K. Barker, M. Green, J.A.K. Howard, F.G.A. Stone, W.C. Wolsey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 219 (1981).
127. M.G. Thomas, W.R. Pretzer, B.F. Beier, F.J. Hirsekorn, E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 743 (1977). (b) J.P. Jesson, P. Meakin, *ibid*, **95**, 1344 (1973); **96**, 5751 (1974); *J. Inorg. Nuclear Chem. Letter*, **9**, 221 (1973).
128. A.I. Vogel, "Análise Inorgânica Quantitativa", 4a. ed., Ed. Guanabara, Rio de Janeiro, 1981, pg. 552.
129. Wold, J.K. Ruff, *Inorg. Syn.*, **XIV** 102 (1973).
130. G.W. Gobel, R.P. Widera, W.P. Weber, *Org. Syn.*, **55**, 96 (1976).
131. F.A. Cotton, J.L. Down, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 833 (1959).
132. W. Hieber, J. Wagner, *Z. Naturforsch.*, **13b** 339 (1958).
133. R.H. Herber, W.R. Kingston, G.K. Wertheim, *Inorg. Chem.*, **2**, 153 (1963).

134. W.F. Edgell, W.E. Wilson, R. Summitt, *Spectrochim. Acta*, **19**, 863 (1963).
135. M.I. Davis, H.P. Hanson, *J. Chem. Phys.*, **69**, 3405 (1965).
136. A.W. Hanson, *Acta Cryst.*, **15**, 930 (1962).
137. C.W. Bradford, W. Van Bronswyk, R.J.H. Clark, R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.(A)*, 2456 (1968).
138. A. Reckziegel, M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.*, **3**, 341 (1965).
139. S. Grant, J. Newman, A.R. Manning, *J. Organomet. Chem.*, **96**, C11 (1975).
140. W. Strohmeier, F.J. Muller, *Chem. Ber.*, **102**, 3613 (1964).
141. M.D. Albers, N.J. Coville, E. Singleton, *J. Organomet. Chem.*, **326**, 229 (1987).
142. O. Vohler, *Chem. Ber.*, **91**, 1235 (1958).
143. H. Stammreich, O. Sala, Y. Tavares, *J. Chem. Phys.*, **30**, 856 (1959).
144. F.A. Cotton, A. Danti, J.S. Waugh, R.W. Fessenden, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1427 (1958).
145. R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, **21**, 711 (1982).
146. R.V. (Dick) Parish, L.S. Moore, A.J.D. Dens, D.M.P. Mingos, D.J. Sherman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 781 (1988).
147. K. Edgar, B.F.G. Johnson, J. Lewis, S.B. Wild, *J. Chem. Soc.(A)*, 2851 (1968).
148. M.J. Mays, B.E. Prater, *J. Chem. Soc.(A)*, 2525 (1969).
149. L.J. Dizikes, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2540 (1975).
150. G. Svehla, "Vogel's- Textbook of Macro e Semimicro Qualita-

- tive Inorganic Analysis", 5a. ed., Longman, Londres, 1979, pag. 344.
151. J.E.D. Davies, D.A. Long, *J. Chem. Soc.(A)*, 2564 (1968).
152. W.H. Slabaugh, T.D. Parsons, "Química Geral", 2a. ed., Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1982, pag. 227.
153. E.G.J. Hartley, *J. Chem. Soc.*, 109, 1302 (1916).
154. F. Klages, K. Moenkemeyer, R. Heinle, *Chem. Ber.*, 85, 109 (1952).
155. B.M. Gatehouse, S.E. Livingstone, R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 4222 (1957).
156. J. Casanova, R.E. Shuster, *Tetrahedron Letters*, 405 (1964).
157. J. Casanova, H.R. Kiefer, D. Kuwada, A.H. Boulton, *Tetrahedron Letters*, 703 (1965).
158. P.C. Fantucci, V. Valenti, F. Cariati, *Inorg. Chim. Acta*, 425 (1971).
159. I.Ugi, R.Meyr, *Ber.*, 93, 239 (1960).
160. L.E.Orgel, *Inorg.Chem.*, 1, 25 (1962).
161. N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, "INTRODUCTION TO INFRARED AND RAMAN SPECTROSCOPY", 2a ed., ACADEMIC PRESS, N.Y., 1975, pag. 399.
162. (a) D.A. Edwards, S.M. Tetrick, A. Walton, *J. Organomet. Chem.*, 349, 383 (1988); (b) C. Cameron, R.A. Walton, D.A. Edwards, *ibid.*, 262, 335 (1984).
163. P.M. Boorman, P.J. Craig, T.W. Swaddle, *Can. J. Chem.*, 48, 838 (1970).
164. D. Hall, J.H. Slater, B.W. Fitzsimmons, K. Wade, *J. Chem.*

- Soc.(A), 800 (1971).
165. G.E.Coates, D.Ridley, *J.Chem.Soc.*, 166 (1964).
166. D.J. Cook, J.L. Dawes, R.D.W. Kemmitt, *J. Chem. Soc.(A)*, 1547 (1967).
167. R.M. Barr, M. Goldstein, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1593 (1976).
168. F. Biscarini, L. Fusina, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 664 (1977).
169. J.G. Contreras, G.V. Seguel, *Spectrosc. Letters*, 14, 553 (1981).
170. P.L. Goggin, P. King, D.M. Ewan, G.E. Taylor, P. Woodward, M. Sandstrom, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 875 (1982).
171. L.V. Konovalov, K.A. Davarski, *J. Coord. Chem.*, 14, 201 (1986).
172. D.J. Cook, J.L. Dawes, R.D.W. Kemmitt, *J. Chem. Soc.(A)*, 1547 (1967).
173. D.M. Adams, A. Squire, *J. Chem. Soc.(A)*, 2816 (1968).
174. M.A. Martin, A.L. Beauchamp, *Can. J. Chem.*, 53, 2345 (1975), 55, 1213 (1977).
175. K. Sagisawa, K. Kitahama, R. Kiriya, *Acta Cryst., sect B.*, 30, 1603 (1974) e referências nela.
176. E.J. Harmsen, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.*, 100, 208 (1938).
177. Z.V. Zvonkova, V.V. Samodurova, L.G. Vorontsova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 102, 1115 (1955).
178. D.E. Scaife, *Aust. J. Chem.*, 24, 1753 (1971).
179. K. Weidenhammer, M.L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 434,

- 152 (1977).
180. P. Biscarini, L. Fusina, G. Nivellini, G. Pelizzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 664 (1977).
- 181 M. Sandstrom, D.H. Liem, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, 32, 509 (1978).
182. R.H. Fenn, *Acta Cryst., Sect. B.*, 20, 20, 24 (1966).
183. V.M. Padmanabham, V.S. Yadava, *Acta Cryst., Sect. B.*, 25, 647 (1969).
184. J.G. White, *Acta Cryst.*, 16, 397 (1963).
185. L. Nyquist, G. Johansson, *Acta Chem.Scand.*, 25, 1615 (1971).
186. B.I. Pakhomov, P.M. Fedorov, I.M. Alymov, I.N. Ivanova-Korfini, G.K. Semin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.*, 39, 2519 (1975).
187. G.S. Harris, F. Inglis, J. McKechnie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 442 (1967).
188. A.W. Gal, G. Beurskens, J.A. Cras, P.T. Beurskens, J. Willemse, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, 95, 157 (1976).
189. A.L. Spek, *Cryst. Struct. Commun.*, 8, 577 (1979).
190. P.T. Beurskens, W.P.J.H. Bosman, J.A. Cras., *J. Crysta. Mol. Struct.*, 2, 183 (1972).
191. J.G. Contreras, G.V. Seguel, W. Honle, *J. Mol. Struct.*, 68, 1 (1980).
192. T.J. Kistenmacher, M. Rossi, C.C. Chiang, R.P. Van Duyne, A.R. Siedle, *Inorg. Chem.*, 19, 3604 (1980).
193. P. Biscarini, L. Fusina, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 664 (1977).
194. D.N. Waters, E.L. Short, M. Tharwat, D.F.C. Morris, *J. Mol.*

- Struct.*, 17, 389 (1973).
195. A.W. Herlinger, *Spectrosc.Lett.*, 8, 787 (1975).
196. R.C. Larock, L.D. Burns, S. Varaprath, C.E. Russell, *Organomet.*, 6, 1780 (1987).
197. J.G. Contreras, G.V. Seguel, *Spectrosc. Letters*, 15, 671 (1982).
198. J.G. Contreras, G.V. Seguel, *Spectrosc.Letters*, 37A, 1011 (1981).
199. D.M. Adams, J. Chatt, J.M. Davidson, J. Gerratt, *J. Chem. Soc.*, 2189 (1963).
200. D.M. Adams, M. Goldstein, E.F. Mooney, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 2228 (1963).
201. A.W. Herlinger, *Spectrosc. Lett.*, 8, 715 (1975).
202. J.A. Rolfe, D.E. Sheppard, L.A. Woodward, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 1275 (1954).
203. Z.V. Zvonkova, E. Samodurova, E.I. Vorontsova, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 102, 1115 (1955)
204. R.J.H. Clark, T.M. Dunn, *J. Chem. Soc.*, 1198 (1963).
205. R.J.H. Clark, C.S. Williams, *Inorg. Chem.*, 04, 350 (1965).
206. H.Bloom, B.V. O'Grady, R.G. Anthony, V.C. Reinsborough, *Aust. J. Chem.*, 23, 843 (1970).
207. K.M. Rao, L. Mishra, U.C. Agarwala, *Polyhedron*, 5, 1491 (1986).
208. G.E. Coates, D. Ridley, *J. Chem. Soc.*, 166 (1964).
209. C. Sourisseau, J. Hervieu, M.C. Vitorge, *Spectrochim. Acta*, 36A, 153 (1980).
210. K. Nakamoto, "Infrared spectra of Inorganic and Coordination

- Compounds", 2a. ed., John Wiley, Nova York, 1970. pag.144.
211. F. Vratny, *Appl. Spectroscopy*, **13**, 59 (1959).
212. D.E. Axelson, I.M. Walker, A.J. Oliver, C.E. Holloway, *Spectrosc. Letters*, 475 (1973).
213. P.S. Bratermann, D.W. Milne, E.W. Randall, E. Rosenberg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1027 (1973).
214. M.H. Chisholm, S. Godleski, *Prog. Inorg. Chem.*, **20**, 299 (1976).
215. T.C. Gibb, "Principles of Moessbauer Spectroscopy", J.Wiley, N.Y., 1976.
216. W.E. Carroll, F.A. Deeney, J.A. Delaney, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 718 (1973).
217. D.E. Fluck, W. Kerler, W. Neuwirth, *Angew. Chem.*, **2**, 277 (1963).
218. R.L. Collins, R. Pettit, *J. Chem. Phys.*, **39**, 3433 (1963).
219. R. Greatrex, N.N. Greenwood, *Discuss Faraday Soc.*, 126 (1969).
220. A.T.T. Hsieh, M.J. Mays, R.H. Platt, *J. Chem. Soc. (A)*, 3296 (1971).
221. G.M. Bancroft, M.J. Mays, B.E. Prater, *J. Chem. Soc. (A)*, 956 (1970).
222. R.R. Berrett e B.W. Fitzsimmons, *J. Chem. Soc.(A)*, 525 (1967).
223. G.M. Bancroft, M.J. Mays, B.E. Prater, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 39 (1969)
224. G.M. Bancroft, M.J. Mays, B.E. Prater, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1374 (1968)
225. B.A. Sosinsky, N. Norem, R.G. Shong, *Inorg. Chem.*, **21**, 4229

(1982).

226. N.N. Greenwood, T.C. Gibb, "Mossbauer Spectroscopy". Ed. Chapman and Hall Ltd., 1a. ed., Londres, 1971.
227. V. Riera, J. Ruiz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1591 (1988).
228. M.C. Day, J. Silbin, "Theoretical Inorganic Chemistry", 2a. ed., Reinhold Company, N.Y., 1969, pag. 433.
229. A.B.P. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy - Physical Inorganic Chemistry", Elsevier, Amsterdam, 1968.
230. F.A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience, Londres, capítulo 27, 1962.
231. W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, 7, 81 (1971).
232. R.D. Feltham, R.G. Hayter, *J. Chem. Soc.*, 4587 (1964).
233. R.G. Hayter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 3046 (1962).