

A SÍNTESE DO ADUTO BINUCLEAR  $[\text{Fe}(\text{CNBu}^1)(\text{CO})_4(\text{HgSO}_4)]$ 

Milton K. Morigaki, Elias M. da Silva e Eliana A. dos Santos

Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas, Av. Fernando Ferrari s/n, Universidade Federal do Espírito Santo, 29060-900 Vitória - ES

Carlos Larica e Armando Biondo

Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas, Av. Fernando Ferrari s/n, Universidade Federal do Espírito Santo, 29060-900 Vitória - ES

Gilson H. M. Dias

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13081-970 Campinas - SP

Recebido em 19/11/99; aceito em 15/2/01

SYNTHESIS OF THE BINUCLEAR  $[\text{Fe}(\text{CNBu}^1)(\text{CO})_4(\text{HgSO}_4)]$  ADDUCT. The binuclear  $[\text{Fe}(\text{CNBu}^1)(\text{CO})_4(\text{HgSO}_4)]$  adduct was obtained in the reaction of  $\text{HgSO}_4$  with  $[\text{Fe}(\text{CNBu}^1)(\text{CO})_4]$  in methanol. This adduct, without a similar in the homoleptic pentacarbonyliron, was characterized by analytical and spectroscopic data. Further Mössbauer and molar conductivity studies have confirmed its adduct nature.

Keywords: isocyanide; carbonyl; Mössbauer.

## INTRODUÇÃO

A química dos carbonil metais iniciou-se com as preparações do  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  e do  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  no final do século dezanove<sup>1</sup>. Por causa da versatilidade e da aplicação em várias áreas de pesquisa, a química destes dois compostos organometálicos é ampla e atual. Embora sejam menos conhecidos do que as carbonilas, os ligantes isocianetos RNC são isoeletrônicos às carbonilas e podem também estabilizar metais de transição em estados de oxidação baixos<sup>2</sup>. A estabilidade das ligações de ambos ligantes com metais de transição está associada ao processo sinérgico de doação/retrodoação de densidade eletrônica, de acordo com o modelo de Dewar-Chat-Duncanson<sup>3</sup>. Este modelo descreve que na ligação do centro metálico *d* com um ligante  $\pi$  insaturado, o ligante doa densidade eletrônica de orbitais  $\sigma$  ou  $\pi$  ocupados, para um orbital vazio, do centro metálico *d* simultaneamente com a retrodoação de densidade eletrônica dum orbital *d*, cheio, do metal para orbital  $\pi^*$ , vazio, do ligante. Embora as propriedades eletrônicas de ligação dos ligantes carbonil e isocianetos sejam semelhantes, os isocianetos são melhores doadores do que a carbonila<sup>4</sup>, conseqüentemente também formam compostos estáveis com metais em estados de oxidação altos, por exemplo,  $[\text{Fe}(\text{CNR})_6]^{2+}$  e  $[\text{Mn}(\text{CNR})_6]^{2+}$ , que não têm derivados análogos entre as carbonilas. Por causa da sua ambivalência eletrônica, os isocianetos recebem acentuadamente densidade eletrônica pela retrodoação de centros metálicos em estados de oxidação baixos, formando vários compostos análogos às carbonilas como  $[\text{Ni}(\text{CNR})_4]$  e  $[\text{Fe}(\text{CNR})_5]$ . Portanto, a presença de ambos os ligantes: carbonil e isocianetos, na esfera de coordenação do Fe(0) altera sensivelmente as propriedades eletrônicas e de reatividade do precursor. Experimentalmente, a substituição da primeira carbonila por isocianeto na formação de  $[\text{Fe}(\text{CNR})(\text{CO})_4]$  é relativamente fácil, enquanto que as substituições posteriores requerem condições drásticas ou o uso de catalisadores indutivos. Este comportamento reacional é explicado pelo fortalecimento das ligações Fe-CO restantes, induzido proporcionalmente por uma maior retrodoação.

O fato do mercúrio, formar ligação metal-metal com metais ricos em elétrons em numerosos compostos organometálicos, têm despertado interesse crescente na exploração da reatividade química deste elemento<sup>5</sup>. Em particular, destacam os compostos

homolépticos de carbonilas contendo ligação ferro-mercúrio, que têm sido estudados extensivamente<sup>6-16</sup>. Combinando-se as características dos ligantes carbonil e isocianetos, nosso grupo de pesquisa vem desenvolvendo estudos da reatividade química de derivados isocianetos do pentacarbonylferro, enfatizando-se principalmente a formação de heteronucleados com ligação metal-metal<sup>17-19</sup>. Os compostos preparados dividiram-se em adutos não iônicos  $[\text{Fe}(\text{CNBu}^1)_n(\text{CO})_{(5-n)}(\text{HgX}_2)]$  ( $n = 1, 2, 3$ ; X = Cl, Br e I) e iônicos  $[\text{Fe}(\text{CNBu}^1)_n(\text{CO})_{(5-n)}(\text{HgX})]\text{HgX}_3$  ( $n = 3$  e  $5$ ; X = Cl, Br e I). Tanto a natureza como a estabilidade relativa destes produtos depende sensivelmente do número de carbonilas substituídas por isocianetos<sup>17-19</sup>. Neste trabalho, relatamos a preparação e a caracterização do aduto  $[\text{Fe}(\text{CNBu}^1)(\text{CO})_4(\text{HgSO}_4)]$ , suplementado por estudos do efeito Mössbauer.

## PARTE EXPERIMENTAL

## Materiais e Métodos

As sínteses foram realizadas no laboratório de química inorgânica do D.Q. UFES, empregando-se a técnica de Schlenk de trabalho sob atmosfera de argônio. Os solventes foram purificados e secos segundo métodos específicos<sup>20</sup>, com algumas modificações, imediatamente antes do seu uso.

## Caracterizações

A composição do aduto foi determinada pela análise de ferro pelo método da ortofenantrolina<sup>21</sup> e de mercúrio pelo método da ditizona<sup>21</sup> utilizando o espectrofotômetro Varian Cary 1. As medidas de espectroscopia, na região do infravermelho ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ), foram realizadas em um espectrofotômetro Midac Prospect FT-IR em Nujol e em pastilha de KBr. As condutividades eletrolíticas molares em solução de nitrometano (Aldrich) foram medidas com o Condutivímetro Radelkis OH-102/1 em banho Ultratermostático Quimis Q.214.D.2, sob atmosfera de argônio. As medidas do efeito Mössbauer foram feitas no aparelho de multicanal Ortec, usando 512 canais, usando uma fonte de cobalto 57 (10 mCi) em matriz de Rh, e os resultados foram cotados em relação ao ferro metálico. O sistema de medição consiste em manter o composto sob vácuo e esfriado com nitrogênio líquido para minimizar a sua decom-

posição. Devido ao baixo teor de ferro (10,20%), a absorção devido ao mercúrio e a baixa intensidade da fonte radioativa (10 mCi), foram necessários 5 dias de medidas para se obter um espectro consistente.

### Preparação do $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)(\text{CO})_4(\text{HgSO}_4)]$

Todo o processo de preparação e purificação do complexo foi conduzido à temperatura próxima de 0 °C com um banho de gelo, utilizando-se os reagentes sulfato de mercúrio(II) p.a. (Merck) e  $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)(\text{CO})_4]$ , que foi sintetizado conforme a literatura<sup>22</sup> com pequenas modificações.

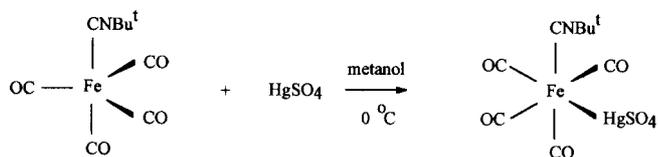
Em um frasco de Schlenk foram adicionados  $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)(\text{CO})_4]$  (0,570 g; 2,27 mmol) e metanol (10 mL) sob agitação. Após a dissolução total, adicionou-se  $\text{HgSO}_4$  (0,625 g; 2,15 mmol), mantendo a reação por 2 h e 40 min. O solvente foi totalmente evaporado sob vácuo e o resíduo lavado três vezes com 5 mL de éter de petróleo e secado novamente, sob vácuo, para remover qualquer traço do éter de petróleo. O resíduo foi dissolvido em 5 mL de clorofórmio e a solução foi passada através de uma coluna contendo Florisil, utilizando-se o clorofórmio como eluente. O filtrado foi recolhido em um Schlenk e evaporado até o aparecimento de um sólido, que depois de lavado com éter de petróleo, e eliminado o líquido sobrenadante, foi seco sob vácuo para dar um sólido amarelo-ouro, muito sensível ao ar.

Rendimento: 1,013 g (84%). Resultados de análises calculados: Fe = 10,20 ; Hg = 36,6%. Resultados encontrados: Fe = 10,56; Hg = 36,1%. Condutividade em nitrometano:  $30,7 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $10^{-3}$  M, 25 °C).

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apesar dos ligantes isocianetos e carbonila serem eletronicamente análogos, os compostos  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  e  $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)(\text{CO})_4]$  apresentam propriedade reacionais distintas. A reação de  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  com sulfato de mercúrio(II) produz o composto oligomérico<sup>23</sup> insolúvel de composição  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}]$ . Em contraposição,  $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)(\text{CO})_4]$  forma o aduto  $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)(\text{CO})_4(\text{HgSO}_4)]$ , que é solúvel em vários solventes orgânicos. Não consta na literatura um análogo  $[\text{Fe}(\text{CO})_5(\text{HgSO}_4)]$ , embora possa eventualmente existir como intermediário na formação de  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}]$ . O único exemplo de aduto pentacarbonilferro isolado é o termicamente instável  $[\text{Fe}(\text{CO})_5(\text{HgCl}_2)]$ , obtido numa temperatura muito baixa<sup>24</sup>.

A equação da preparação do  $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)(\text{CO})_4(\text{HgSO}_4)]$  é mostrado a seguir:



O produto  $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)(\text{CO})_4(\text{HgSO}_4)]$  sólido, antes de purificado, é muito sensível ao ar e sofre decomposição rápida quando é dissolvido em metanol à temperatura acima de 0 °C. O produto puro mostrou-se estável em soluções de nitrometano desoxigenado, permitindo medidas de condutividade em várias temperaturas (Figura 1).

Tentativas anteriores, antes de se otimizarem as condições experimentais, de conduzir esta síntese em temperaturas mais altas e com o uso de outros solventes como tetrahydrofurano, clorofórmio e tolueno fracassaram. Portanto, as condições experimentais relacionadas com a temperatura, assim como os solventes utilizados, são muito importantes para o sucesso da síntese do  $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)(\text{CO})_4(\text{HgSO}_4)]$ .

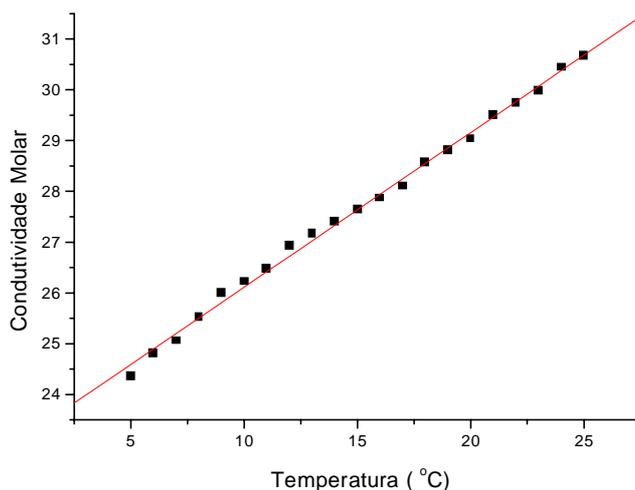


Figura 1. Condutividade Molar ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) vs Temperatura (°C) de  $[\text{Fe}(\text{CNBu}^t)(\text{CO})_4(\text{HgSO}_4)]$  em nitrometano.

O espectro no infravermelho do aduto apresenta quatro bandas características na região dos estiramentos CN e CO [ $\nu(\text{CN}) = 2207 \text{ cm}^{-1}$  e  $\nu(\text{CO}) = 2111, 2045, 1964 \text{ cm}^{-1}$ ], sendo que a banda em  $2045 \text{ cm}^{-1}$  é relativamente larga (Tabela 1). Esses valores, bem como dos outros adutos da Tabela 1 são compatíveis com uma simetria pontual  $C_s$  ( $A'$  e  $3A'' + A''$ )<sup>18</sup> ao redor do ferro.

Os dados dos espectros infravermelho na Tabela 1 mostram que o aduto apresenta uma maior frequência de estiramento CN do que o reagente [ $\nu(\text{CN}) = 2168 \text{ cm}^{-1}$ ]. Além de evidenciar a coordenação do sulfato de mercúrio(II) com o átomo de ferro, este resultado indica um decréscimo na densidade eletrônica do ferro pela interação do átomo de mercúrio, que minimiza a retrodoação do ferro para o isocianeto. Concorrente, portanto, com o aumento nas frequências de estiramento CO de maiores energias nos adutos (Tabela 1) com o aumento da eletronegatividade dos substituintes ( $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{I}^-$ ) no átomo de mercúrio.

A presença de sulfato no aduto é constatada pelas bandas em  $1142, 1037, 860, 664, 613$  e  $589 \text{ cm}^{-1}$  no espectro na região do infravermelho. Para o sulfato livre (grupo pontual  $T_d$ ) são observadas duas únicas bandas ativas ( $2 T_2$ ), enquanto para as ligações monodentada ( $C_{3v}$ ) e bidentadas ( $C_{2v}$ ) em ponte ou na forma quelato ocorrem degenerescências diferenciadas dos modos vibracionais, por causa das mudanças nas regras de seleção pelo abaixamento da simetria. A coordenação monodentada induz o desdobramento da banda  $T_2$  em duas outras ( $A_1 + E$ ), e na coordenação bidentada em três bandas ( $A_1 + B_1 + B_2$ )<sup>25</sup>. As bandas na coordenação em quelato são diferenciadas das pontes, porque aparecem em frequências mais altas<sup>25</sup>. Por exemplo, o espectro do sulfato de mercúrio(II) apresenta três bandas intensas em  $1184, 1106$  e  $1075 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_1 + B_1 + B_2$ )<sup>25</sup>, porque a coordenação do sulfato é bidentada em ponte<sup>25</sup>. Já o composto  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{SO}_4]\text{Br}$ , que tem o grupo sulfato coordenado como bidentado na forma quelato, as bandas ( $1211, 1176$  e  $1075 \text{ cm}^{-1}$ ) estão deslocadas para frequências mais altas<sup>26</sup>.

A observação do conjunto de bandas em região de baixa energia ( $664, 613$  e  $589 \text{ cm}^{-1}$ ) descarta a alternativa de uma coordenação monodentada para o sulfato no aduto. Se a coordenação sulfato fosse quelato, seria necessário atribuir as bandas do sulfato como coincidentes às bandas características do grupo terc-Butil, do ligante isocianeto, que estão localizadas em  $1230$  (fraca)  $\text{cm}^{-1}$  e  $1260$  (média)  $\text{cm}^{-1}$  (Tabela 1). Considerando que a banda larga do grupo sulfato, centrada em  $1142 \text{ cm}^{-1}$ , possivelmente envolve duas das três bandas previstas para uma coordenação bidentada em ponte, esta coordenação parece ser a mais indicada.

**Tabela 1.** Resultados de análises dos espectros de infravermelho (cm<sup>-1</sup>).

Compostos	v(CN)	v(CO)	v(SO <sub>4</sub> )	v(Bu <sup>l</sup> )	Referência
[Fe(CNBu <sup>l</sup> )(CO) <sub>4</sub> ]	2168F	2052F, 1982F, 1959F		1230f, 1204m	(18)
[Fe(CNBu <sup>l</sup> )(CO) <sub>4</sub> (HgCl <sub>2</sub> )]	2216F	2108F, 2060F, 2026F, 1980m		1233f, 1184m	(18)
[Fe(CNBu <sup>l</sup> )(CO) <sub>4</sub> (HgI <sub>2</sub> )]	2200F	2100F, 2070F, 2052F, 2030F		1232f, 1182m	(18)
[Fe(CNBu <sup>l</sup> )(CO) <sub>4</sub> (HgSO <sub>4</sub> )]	2207m	2111F, 2045F-L, 1964F	1142F-L, 1037m, 860m, 664m, 613F, 589F	1230f, 1195m	-
HgSO <sub>4</sub>			1184F, 1106F, 1075F, 990m, 888m, 656m, 618m, 589m		-

F= forte, m= médio, f= fraco, L= largo

**Tabela 2.** Parâmetros<sup>a</sup> de espectro Mössbauer e condutividade molar<sup>b</sup>.

Compostos	δ	ΔE <sub>Q</sub>	Γ <sup>c</sup>	Λ	Referência
[Fe(CNBu <sup>l</sup> )(CO) <sub>4</sub> ]	-0,190	2,290	0,38	-	(18)
[Fe(CNBu <sup>l</sup> )(CO) <sub>4</sub> (HgCl <sub>2</sub> )]	-0,046	1,106	0,28	11,8	(18)
[Fe(CNBu <sup>l</sup> )(CO) <sub>4</sub> (HgI <sub>2</sub> )]	-0,040 <sup>d</sup>	1,110	0,28	14,2	(18)
[Fe(CNBu <sup>l</sup> )(CO) <sub>4</sub> (HgSO <sub>4</sub> )]	-0,031 <sup>d</sup>	1,08	0,26	30,7 <sup>e</sup>	-

<sup>a</sup>os dados estão em mm/s e foram obtidos a 140K; <sup>b</sup>os dados estão em Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup> em acetona (10<sup>-3</sup> M); <sup>c</sup>largura de linha; <sup>d</sup>80 K; <sup>e</sup>nitrometano (10<sup>-3</sup> M).

A ressonância fluorescente de raios-gama sem recuo, mais conhecida como efeito Mössbauer, tem sido uma ferramenta importante na caracterização de compostos organometálicos de ferro. Os dois parâmetros dependentes mais utilizados e obtidos diretamente no espectro Mössbauer são: o deslocamento isomérico (δ), que está relacionado com a densidade eletrônica no núcleo metálico; e o desdobramento quadrupolar (ΔE<sub>Q</sub>), que define estruturalmente a vizinhança em volta deste núcleo.

A magnitude do deslocamento isomérico (δ) depende da densidade total dos elétrons *s* no núcleo do ferro 57. O aumento da densidade dos elétrons *s* (diminuição de δ) pode ser resultante de um aumento da retrodoação-π do metal para o ligante. O desdobramento quadrupolar (ΔE<sub>Q</sub>) produzido pelo gradiente do campo elétrico no núcleo é consequência da assimetria do ambiente eletrônico. Portanto, em princípio, o valor de ΔE<sub>Q</sub> é útil para elucidar a geometria do complexo de ferro concomitante com o valor de δ analisa a densidade eletrônica.

Os parâmetros dos Espectros Mössbauer, apresentados na Tabela 2, mostram que a diminuição da retrodoação-π\* no aduto em relação ao reagente é aferida pelo aumento observado no valor do deslocamento isomérico (δ) e pela diminuição no valor do desdobramento quadrupolar (ΔE<sub>Q</sub>). O espectro Mössbauer apresenta também um segundo duplete satélite (ΔE<sub>Q</sub> = 0,39; δ = 0,014 mm/s) atribuído à decomposição parcial do composto durante as medidas prolongadas, que foram necessárias pela presença do núcleo de mercúrio na amostra. Nas medidas comprobatórias conduzidas por um período ainda mais longo, foi observada uma acentuação deste duplete.

A Figura 1 apresenta a condutividade molar do [Fe(CNBu<sup>l</sup>)(CO)<sub>4</sub>(HgSO<sub>4</sub>)] em solução de nitrometano em função da temperatura. O valor da condutividade molar a 25 °C de 30,7 (Ω<sup>-1</sup>.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>) (Tabela 2) pode ser obtido por meio da regressão linear da curva, por interpolação da reta:

$$Y = A + B \cdot x$$

onde A= 23,07±0,07; B= 0,305±0,004; Y= condutividade molar; x= temperatura.

O excelente valor do coeficiente de correlação (R= 0,99821) observado do gráfico da Figura 1, indica que o composto é relativamente estável em nitrometano (sob argônio) na faixa de temperatura estudada. Um desvio da linearidade (baixa correlação) indicaria decomposição ou alteração química do composto.

## CONCLUSÃO

A reação de sulfato de mercúrio(II) com pentacarbonilferro produz o composto oligomérico insolúvel [Fe(CO)<sub>4</sub>Hg]. Ao contrário, a reação com [Fe(CNBu<sup>l</sup>)(CO)<sub>4</sub>] fornece um aduto neutro [Fe(CNBu<sup>l</sup>)(CO)<sub>4</sub>(HgSO<sub>4</sub>)], sensível ao ar e solúvel em alguns solventes orgânicos polares. Este resultado mostra que a substituição de um único ligante carbonil pelo seu isoeletrônico isocianeto, na esfera de coordenação do ferro, já é suficiente para produzir alterações significativas na estabilidade térmica e na reatividade química deste derivado.

## REFERÊNCIAS

- Mond, L. C.; Langer, C.; Quinke, F.; *J. Chem. Soc.* **1890**, 57, 749.
- Yamamoto, Y.; *Cood. Chem. Rev.* **1980**, 32, 193.
- Dewar, M. J. S.; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, 18, C79; Chatt, J.; Duncanson, L. A.; *J. Chem. Soc.* **1953**, 2339.
- Dias, G. H. M.; Morigaki, M. K.; *Polyhedron* **1992**, 11, 1629.
- Gade, L. H.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 24.
- Hock, H.; Stuhlmann, H.; *Ber.* **1928**, 11B, 2097.
- Hock, H.; Stuhlmann, H.; *Ber.* **1929**, 62B, 2690.
- Adams, D. M.; Cook, D. J.; Kemmitt, R. D.; *Nature* **1965**, 205, 589.
- Baird, H. W.; Dahl, L.; *J. Organomet. Chem.* **1967**, 7, 3.
- Beck W.; Noak, K.; *J. Organomet. Chem.* **1967**, 10, 307.
- Chalmers, A. A.; Lewis, J.; Wild, S. B.; *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1013.
- Bradford, C. W., Van Bronswyk, W.; Clark, R. J. H., Nyholm, R. S.; *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 2456.

13. Takano, T.; Sasaki, Y.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 431.
14. Raston, C. L.; White, A. H.; Wild, S. B.; *Aust. J. Chem.* **1976**, *29*, 1905.
15. Chun, S.; Meyers, E. A.; Liu, F.; Lim, S.; Shore, S. G.; *J. Organomet. Chem.* **1998**, *563*, 23.
16. Reina, R.; Rossell, O.; Seco, M.; Gomez-Sal, P.; Martin, A.; Montauzon, D.; Mari, A.; *Organometallics* **1998**, *17*, 4127.
17. Morigaki, M. K.; Dias, G. H. M.; *Transition Metal Chem.* **1992**, *17*, 115.
18. Morigaki, M. K.; Machado, L. C.; Larica, C.; Dias, G. H. M.; *Transition Metal Chem.* **1994**, *19*, 599.
19. Morigaki, M. K.; Machado, L. C.; Larica, C.; Dias, G. H. M.; *Transition Metal Chem.* **1999**, *24*, 5.
20. Perrin, D.D.; Armarego, W. L. P.; *Purification of Laboratory Chem*; Pergamon Press; New York, 1988.
21. Bassett, J.; Denney, R. C.; Jeffery, G.H.; Mendham, J.; *Vogel-Análise Inorgânica Quantitativa*, Guanabara Dois, Rio de Janeiro; RJ, 1989.
22. Albers, M.O.; Coville, N. J.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1069.
23. Takano, T.; Sasaki, Y.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 431.
24. Adams, D. M.; Cook, D. J.; Kemmitt, R. D. W.; *J. Chem. Soc.(A)* **1968**, 1067.
25. Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 1986, p. 248.
26. Barraclough, C. G.; Tobe, M. L.; *J. Chem. Soc.* **1961**, 1993.