

Estudo teórico de complexos com ligação ferro-mercúrio.

Wanderson Romão¹ (IC)*, Renzo C. Silva¹ (IC), Milton K. Morigaki¹ (PQ), Carlos V. P. de Melo¹ (PQ), Marcos T. D. Orlando² (PQ), Armando Biondo² (PQ) e Gilson H. M. Dias³ (PQ).

*wandersonromao@gmail.com

¹Departamento de Química, ²Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo, ³Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

Palavras Chave: DFT, SCF, Fe-Hg.

Introdução

As reações entre $[\text{Fe}(t\text{-BuNC})_3(\text{CO})_2]$ e HgX_2 ($\text{X} = \text{Cl}$, Br ou I) produzem adutos com ligação ferro-mercúrio $[\text{Fe}(t\text{-BuNC})_3(\text{CO})_2\text{HgX}_2]$, que dependem da estequiometria reacional¹.

Duas estruturas isoméricas são atribuídas para estes compostos. Embora ambas tenham uma simetria C_s , o HgX_2 pode está na posição *trans* ao ligante *t*-BuNC ou *trans* ao ligante CO (Figura 1).

A otimização da geometria, o espectro infravermelho, e as interações hiperfinas (ΔE_Q) foram calculados com o conjunto de bases LANL2DZ em junção com o método B3LYP no estado gasoso pelo pacote de programas Gaussian 2003 (G03W). Os dados obtidos foram também úteis para a comparação de parâmetros energéticos, e a análise dos comprimentos da ligação Fe-Hg.

Medidas experimentais EXAFS tendo como alvo o átomo de mercúrio, obtidas nos Laboratórios LNLS, determinaram principalmente o comprimento da ligação Fe-Hg.

Resultados e Discussão

Uma melhor correlação foi observada para o isômero com o HgX_2 na posição *trans* ao ligante CO (I na Figura 1). Este resultado foi fundamentado pelas duas bandas de estiramento $\nu(\text{CO})$ no espectro na região do infravermelho, por causa dos modos de deformação axial (A') (Figura 2). Por outro lado, se fosse observado uma única banda, a estrutura seria definida com II.

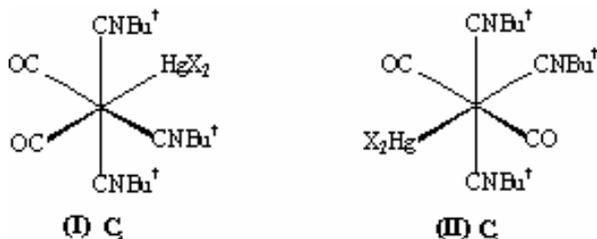


Figura 1. Duas geometrias para $[\text{Fe}(t\text{-BuNC})_3(\text{CO})_2(\text{HgX}_2)]$ na simetria C_s .

A análise dos resultados de EXAFS, Mössbauer e energias SCF, apresentados na Tabela 1, também corroboram para a estrutura I da Figura 1.

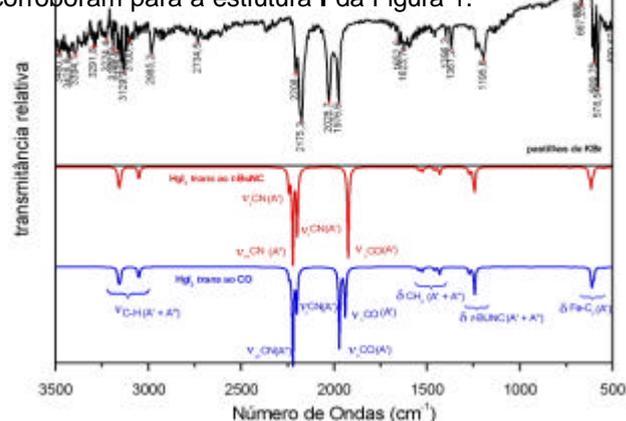


Figura 2. Espectro Infravermelho do complexo $[\text{Fe}(t\text{-BuNC})_3(\text{CO})_2(\text{HgI}_2)]$.

Tabela 1. Dados EXAFS Fe-Hg, desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) e Energia SCF.

$[\text{Fe}(t\text{-BuNC})_3(\text{CO})_2\text{HgX}_2]$	Fe-Hg ^a	ΔE_Q ^b	SCF ^c
X = Br (Experimental)	2,32	0,64	-----
I (Teórico)	2,78	1,02	-734988
II (Teórico)	2,81	1,23	-734986
X = I (Experimental)	2,50	0,64	-----
I (Teórico)	2,81	1,06	-732753
II (Teórico)	2,84	1,24	-732751

^aAngstrom, ^b mms^{-1} e ^c(kcal/mol).

Conclusões

Dados de cálculos teóricos, correlacionados com dados experimentais, indicaram uma geometria octaédrica para $[\text{Fe}(t\text{-BuNC})_3(\text{CO})_2(\text{HgX}_2)]$ com o ligante HgX_2 *trans* ao CO (Figura I).

Agradecimentos

LCEX, LabPetro (UFES), LNLS e FAPESP

¹M. K. Morigadi, L. C. Machado, C. Larica and G. H. M. Dias,
Transition Met. Chem., 24, 5-7 (1999).