

INVESTIGAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DOS CARBONILOS HETEROBIMETÁLICOS *cis*-[Fe(CO)₄(HgX)₂], X = Cl, Br, I

José Roberto Zamian

Departamento de Química - Centro de Ciências Exatas e Naturais - Universidade Federal do Pará - UFPA - Rua Augusto Corrêa, 1 - CP 8600 - 66075-110 - Belém - PA

Antônio Eduardo Mauro e Vânia Martins Nogueira

Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista - UNESP - CP 355 - 14800-900 - Araraquara - SP

Recebido em 1/6/98; aceito em 19/4/99

SPECTROSCOPIC STUDIES OF HETEROBIMETALLIC CARBONYLS *cis*-[Fe(CO)₄(HgX)₂], X=Cl, Br, I. The series of compounds *cis*-[Fe(CO)₄(HgX)₂], X=Cl,Br,I shows an octahedral geometry around the iron atom with the two HgX groups *cis* to each other. In this paper the assignment for the carbonyl stretching modes and the calculation of their force constants were performed on the basis of the Cotton-Kraihanzel model. Taking into account all the data from the IR, ¹⁹⁹Hg NMR and UV-vis spectra it is possible to verify the influence of X on the electronic densities at the metallic centers.

Keywords: iron carbonyls; mercury; spectroscopic studies.

INTRODUÇÃO

As publicações de Hock e Stuhlmann¹ foram as primeiras a relatarem a reatividade de pentacarbonilferro com sais de mercúrio(II). Os produtos obtidos foram, na época, analisados e formulados corretamente, porém suas estruturas permaneceram desconhecidas por muitos anos. Na verdade, as estruturas de muitos outros compostos contendo ligação M-Hg, sintetizados entre 1929 e 1960, também permaneceram indeterminadas e alguns deles foram propostos como sendo carbonil-metalatos ou seja: como sais. Com o desenvolvimento das teorias de ligação e de técnicas como difração de raios-X, infravermelho e Mössbauer, as incertezas começaram a se dissipar, principalmente a partir de 1960. O composto originado da reação de [Fe(CO)₅] com HgCl₂, formulado originalmente como [Fe(CO)₄Hg₂Cl₂], teve sua estrutura sugerida, com base em dados de infravermelho², como sendo [Fe(CO)₄(HgCl)₂], com os dois grupos HgCl dispostos em *cis*; sendo confirmada posteriormente por difração de raios-X de monocristais³, que evidenciou, também, a presença da ligação Hg-Hg.

Como parte de nosso interesse na química de organometálicos contendo a ligação Fe-Hg⁴⁻⁶ investigamos neste trabalho alguns aspectos ainda não explorados da série [Fe(CO)₄(HgX)₂], X = Cl (1), Br (2), I (3). Ainda que os seus espectros no infravermelho sejam conhecidos^{7,8}, encontra-se na literatura somente uma atribuição tentativa dos quatro modos normais de estiramento CO ($\Gamma_{CO} = 2A_1 + B_1 + B_2$) às suas respectivas bandas e, ainda assim, baseada nos argumentos qualitativos de Orgel⁹. Nós empregamos o método de Cotton e Kraihanzel, que utiliza o fatoramento de energia, situação na qual se considera não haver mistura de modos vibracionais de frequências muito diferentes¹⁰⁻¹² para as atribuições dos modos normais de vibração de vCO às suas respectivas bandas de absorção. Desta forma, os vCO em tais compostos podem ser analisados separadamente das demais vibrações fundamentais. Além disso, as variações nas constantes de força de estiramento CO, K₁ e K₂, em função do halogênio X foram correlacionadas com os espectros de RMN de ¹⁹⁹Hg e com os dados obtidos dos espectros na região do ultravioleta-visível.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Materiais e Métodos

Todas as sínteses foram efetuadas em atmosfera de N₂

empregando a técnica de Schlenk. Os solventes foram purificados e secos segundo métodos específicos^{13,14}. O teor de ferro foi determinado por espectrofotometria mediante a técnica de absorção atômica, utilizando um espectrômetro de absorção atômica da *Intralab*, modelo AA1475. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados no espectrofotômetro *Nicolet 730 SX-FT* na região de 4000-400 cm⁻¹, utilizando a técnica de pastilha de KBr e janelas de NaCl de 0,25 mm de espaçamento, esta para a obtenção de espectros em solução. Os espectros de RMN ¹⁹⁹Hg foram obtidos na frequência de 81 MHz em um espectrômetro multinuclear *Bruker* modelo AC-200, tendo como padrão interno o HgCl₂ em acetona deuterada. Os compostos foram dissolvidos em uma mistura acetona/dimetilsulfóxido 2:1, v/v. Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível foram obtidos em um espectrofotômetro *Hewlett-Packard*, tipo *Diode Array*, modelo 8452A. As soluções, de concentrações conhecidas, foram preparadas e as medidas executadas sob atmosfera de nitrogênio, em uma cela de quartzo com reservatório e caminho óptico de 1 cm, especialmente construída para se trabalhar sob atmosfera inerte. Os espectros foram registrados de 900 nm até o ponto de "cut-off" do solvente empregado (acetonitrila e diclorometano). Os cálculos das constantes de força foram baseados nos resultados do desenvolvimento algébrico das equações seculares aproximadas propostas por Cotton e Kraihanzel¹⁰. As equações resultantes deste desenvolvimento foram empregadas na geração de dois pequenos programas de computador, utilizando-se o *QBASIC* versão 4.5, em um microcomputador *IBM-PC 386*.

Síntese dos compostos [Fe(CO)₄(HgX)₂], X = Cl (1); X = Br (2); X = I (3).

Estes compostos foram sintetizados segundo o método de Hock e Stuhlmann¹. Em um frasco Schlenk contendo 4,00.10⁻³ mols do respectivo sal de mercúrio (1,09g de HgCl₂, 1,44g de HgBr₂ e 1,82g de HgI₂) fez-se vácuo e introduziu-se nitrogênio alternadamente várias vezes. Mantendo-se o frasco sob nitrogênio, acrescentou-se 10 cm³ de etanol absoluto, previamente des aerado. À solução formada, acrescentou-se sob agitação, 0,54 cm³ (4,0.10⁻³ mols) de pentacarbonilferro e a mistura foi mantida em agitação por 4 h. O produto formado foi filtra-

do sob atmosfera de nitrogênio, lavado com etanol absoluto, (2 x 2 cm³), éter seco (2 x 2 cm³) e em seguida seco sob vácuo, produzindo 0,84g (66%) de **1**, 0,56g (38%) de **2** e 0,64g (39%) de **3**, respectivamente. C₄Cl₂FeHg₂O₄ requer 8,73% de Fe e 7,51% de C; encontrado 8,26% de Fe e 7,49% de C; IV (KBr) 2087, 2033, 2003cm⁻¹ (νCO), 600 cm⁻¹ δ(FeCO); δ ¹⁹⁹Hg: 608,9. Br₂C₄FeHg₂O₄ requer 7,66 % de Fe e 6,59% de C; encontrado 7,47% de Fe e 6,51% de C; IV (KBr) 2088, 2028, 2018 cm⁻¹ (νCO), 606 cm⁻¹ δ(FeCO); δ ¹⁹⁹Hg: 357,5. C₄I₂FeHg₂O₄ requer 6,79% de Fe e 5,84% de C; encontrado 6,49 % de Fe e 5,65% de C; 2080, 2010, 2021cm⁻¹ (νCO), 602cm⁻¹ δ(FeCO); δ ¹⁹⁹Hg: -79,1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Investigações anteriores mostraram que, na série **1**, **2** e **3**, o poliedro de coordenação do átomo de Fe é octaédrico, com os grupos HgX dispostos em *cis*^{2,3}.

Assim, os cálculos de coordenadas internas para os três compostos em estudo, que apresentam simetria idealizada C_{2v}, indicam quatro modos normais de vibração de νCO: A₁^{ax} + A₁^{eq} + B₁ + B₂, todos ativos no infravermelho, o que deveria originar, a princípio, quatro bandas devido aos νCO. O par de grupos CO em *trans* dá origem aos modos A₁^{ax} e ao assimétrico B₁, enquanto os outros dois grupos CO, em *cis*, são responsáveis pelos modos A₁^{eq} e o assimétrico B₂, como representado na Figura 1.

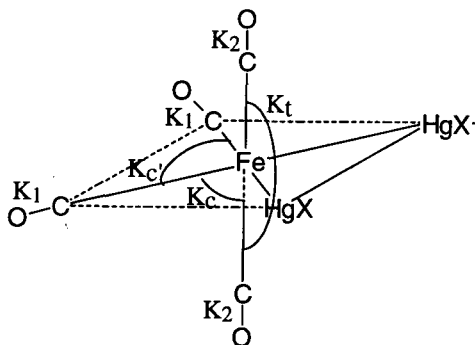


Figura 1. Fórmula estrutural de [Fe(CO)₄(HgX)₂] onde estão representadas as constantes de força da ligação C-O dos grupos CO equatoriais (K₁) e axiais (K₂) e as constantes de força de interação entre os grupos CO equatoriais (K_c), entre os grupos equatoriais e axiais (K_c') e entre os grupos axiais (K_t).

Todos os três compostos, tanto no estado sólido quanto em solução de acetonitrila apresentam três bandas de νCO bem resolvidas e, no espectro em solução de acetonitrila do [Fe(CO)₄(HgCl)₂], há também a presença de um ombro. Este número de bandas devido aos νCO não é surpreendente, pois há vários relatos na literatura^{2,4,8}, de compostos com simetria idealizada C_{2v}, que apresentam um menor número de bandas de νCO que o esperado, não significando necessariamente uma alteração no número de grupos CO ligados ao metal e, por consequência, na simetria do complexo.

A diferença entre o número de bandas esperado e observado poderia, a princípio, tornar as atribuições das bandas a seus respectivos modos normais de vibração impraticável; porém tal situação pode ser resolvida aplicando-se restrições suficientes ao problema, de tal forma que ele se torne formalmente determinado, obtendo-se ainda um número considerável de informações. As primeiras restrições, propostas por Cotton e Kraihanzel¹⁰, que resumem-se a K_t ≅ 2K_c' e K_c' = K_c = K₁ foram muito bem aceitas e amplamente empregadas, tornando muitos problemas deste tipo passíveis de solução.

As três frequências observadas foram usadas para calcular

as constantes de força a partir das equações seculares aproximadas¹⁰ e os resultados obtidos empregados no cálculo da quarta frequência. A forma das equações seculares, juntamente com a proposição de que a constante de força de interação entre os grupos CO seja positiva, K_i > 0, e que a constante de força de estiramento dos grupos CO axiais (K₂) seja maior do que a dos equatoriais (K₁), K₂ > K₁, indicam que o modo A₁^{ax}, proveniente da vibração dos grupos CO em *trans*, tenha a maior frequência. A atribuição dos outros três modos não pode ser definida *a priori*, pois eles dependem do valor de K_i em relação à diferença entre K₁ e K₂^{10,15,16}. Das seis atribuições possíveis, somente aquela em que: K₂ > K₁, K_i > 0, e que resulte em um valor aceitável para a quarta frequência foi considerada correta, sendo esta apresentada para cada composto na Tabela 1.

Para os três complexos, tanto no estado sólido como em solução, a ordem dos modos normais de vibração encontrada foi A₁^{ax} > B₁ > A₁^{eq} > B₂, que é mesma proposta para a série *cis*-[Fe(CO)₄X₂]¹⁷, indicando que o grupo HgX pode ser considerado como um pseudo-halogênio. A densidade eletrônica sobre o ferro na série *cis*-[Fe(CO)₄(HgX)₂] aumenta na ordem 3 > 2 > 1, ou seja, depende somente da eletronegatividade do halogênio, pois não há alterações significativas nos ângulos e distâncias de ligação dos átomos ligados ao ferro na série [Fe(CO)₄(HgX)₂]^{3,18,19}. Este acréscimo de densidade eletrônica provoca uma maior retrodoação de elétrons do ferro para os orbitais LUMO 2π* dos grupos CO, acarretando assim uma diminuição na ordem de ligação CO e, por consequência, também em suas constantes de força. A variação na densidade eletrônica sobre o ferro afeta tanto K₁ como K₂.

Os espectros de RMN de ¹⁹⁹Hg fornecem dados importantes no que se refere às densidades eletrônicas sobre os centros metálicos destes complexos. Os deslocamentos químicos de ¹⁹⁹Hg, Tabela 1, indicam que os mercúrios encontram-se mais protegidos conforme diminui a eletronegatividade do halogênio, o que também foi notado em compostos do tipo [(C₅H_{5-n}R_n)(CO)₃MoHgX]²⁰ e MeHgX²¹, onde X = Cl, Br, I. Esta ordem é conhecida como "dependência normal do halogênio"^{22,23}. Em outras palavras, os deslocamentos químicos de ¹⁹⁹Hg ocorrem em campo mais alto à medida em que o halogênio se torna mais polarizável, o que resulta em um aumento da covalência da ligação Hg-X. Assim, a densidade eletrônica sobre os mercúrios aumenta na ordem 3 > 2 > 1, o que acarreta uma menor transferência de densidade eletrônica do átomo de ferro para os mercúrios quando X = I. A densidade eletrônica sobre o ferro obedece então a seqüência 3 > 2 > 1 e o metal a redistribui para os grupos CO, através da retrodoação, levando portanto a valores menores para os νCO e constantes de força (K₁, K₂), conforme já evidenciaram os dados de infravermelho.

Uma comparação mais específica e detalhada com os dados de RMN ¹⁹⁹Hg existentes na literatura é muito difícil, em função da grande variedade de compostos utilizados como referência, que podem originar sinais com uma variação da ordem de 2000 ppm, além do fato de que o solvente empregado também pode causar deslocamentos de até 340 ppm na posição dos sinais²⁴.

Concordantes com as análises já expostas estão os dados provenientes dos espectros na região do ultravioleta-visível, resumidos na Tabela 2, juntamente com as respectivas atribuições. Estas estão baseadas em três fatores: o valor da absorvidade molar (ε), a dependência do solvente e pelo paralelo traçado com o composto [Mo(CO)₆].

O primeiro está relacionado com a variação na densidade eletrônica sobre o ferro, que causa, provavelmente, influência sobre as bandas de TCM → CO, já que elas podem representar uma redistribuição da densidade eletrônica, localizada essencialmente sobre o ferro, na direção dos grupos CO. Assim, o valor da absorvidade molar (ε) deve aumentar conforme a eletronegatividade de X diminui, como de fato é constatado da Tabela 2. Devido ainda a este aumento na densidade eletrônica, tais

Tabela 1. Atribuições dos modos normais de ν_{CO} (cm^{-1}), constantes de força ($\text{mdina}/\text{\AA}$) calculadas e deslocamento químico, δ (ppm) de ^{199}Hg para compostos tipo *cis*- $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgX})_2]$.

X	A_1^{ax}	A_1^{eq}	B_1	B_2	K_1	K_2	K_i	FC	δ^c
Cl ^a	2087	-	2033	2003	16,40	17,06	0,19	2018	
Cl ^b	2091	(2019) ^d	2073	2005	16,30	17,49	0,07	2013	+608,9
Br ^a	2088	2018	2028	-	16,40	17,02	0,20	2004	
Br ^b	2071	-	2048	2001	16,26	17,11	0,09	2010	+357,5
I ^a	2080	2010	2021	-	16,28	16,89	0,20	1996	
I ^b	2066	-	2045	1995	16,15	17,05	0,08	2003	-79,1

a = KBr; b = acetonitrila; c = acetona/dimetilsulfóxido 2/1, v/v; d = ombro; K_1 = constante de força de estiramento dos CO equatoriais; K_2 = constante de força de estiramento dos CO axiais; FC = frequência calculada

Tabela 2. Posição das bandas de absorção (nm), presentes na região do UV-visível para compostos tipo *cis*- $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgX})_2]$.

Composto	CH_2Cl_2	CH_3CN	Atribuição
$[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2]$	260 (26100) ^a	258 (26000)	TCM $\rightarrow$ CO*
$[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgBr})_2]$	268 (32800)	266 (30600)	TCM $\rightarrow$ CO
	234 (27400)	< 230	TCM $\rightarrow$ CO
$[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgI})_2]$	298 (28500)	290 (27300)	TCM $\rightarrow$ CO
	270 (29000)	260 (28100)	TCM $\rightarrow$ CO
	234 (35500)	< 230	TCM $\rightarrow$ CO
$[\text{Mo}(\text{CO})_6]$	240 (26000)	234 (27400)	TCM $\rightarrow$ CO ^b
	290 (19200)	288 (13700)	TCM $\rightarrow$ CO ^b
	^a 320 (ombro)	^a 320 (ombro)	d $\rightarrow$ d ^b

* transferência de carga do metal para o CO; a = $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$; b = referências 28 e 29

bandas sofrem um deslocamento para o vermelho, como é característico deste tipo de transição^{25,26}. O segundo fator deve-se ao deslocamento hipsocrômico característico que as bandas de TCM $\rightarrow$ CO apresentam quando há um aumento da polaridade do solvente, como já relatado em compostos de Mo, Cr e W²⁷. Por último, pode-se ainda traçar um paralelo entre as bandas observadas para o composto $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ ^{28,29} com aquelas dos compostos $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgX})_2]$, pois ambos apresentam geometria octaédrica e o desdobramento dos orbitais moleculares é determinado pela interação com os grupos CO. A possível atribuição destas bandas como sendo devidas a transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$, originadas pela existência de ligações Fe-Hg e Hg-Hg, parece-nos descartada, pois em compostos similares elas ocorrem em comprimentos de onda superiores a 300 nm^{26,30,31}.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelos auxílios concedidos.

REFERÊNCIAS

- Hock, H.; Stuhlmann, H.; *Ber.* **1928**, 61B, 2097; *Ber.* **1929**, 62B, 431.
- Lewis, J.; Wild, S. B.; *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 69.
- Raston, C. L.; White, A. H.; Wild, S. B.; *Aust. J. Chem.* **1976**, 29, 1905.
- Mauro, A. E.; Pulcinelli, S.; Santos, R. H. A.; Gambardella, M. T. P.; *Polyhedron* **1992**, 11, 799.
- Mauro, A. E.; De Lucca Neto, V. A.; Zamian, J. R.; Santos, R. H. A.; Lechat, J. R.; Gambardella, M. T. P.; Rechemberg, H. R.; *J. Organomet. Chem.* **1994**, 484, 13.
- Casagrande Júnior, O. L.; Tomita, K.; Mauro, A. E.; Vollet, D. R.; *Polyhedron* **1996**, 15, 4179.
- Brier, P. N.; Chalmers, A. A.; Lewis, J.; Wild, S. B.; *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 1889.
- Bradford, C. W.; van Bronswyk, W.; Clark, R. J. H.; Nyholm, R. S.; *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 2456.
- Orgel, L. E.; *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 25.
- Cotton, F. A.; Kraihanzel, C. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4432.
- Abel, E. W.; Butler, I. S.; *Trans. Faraday Soc.* **1967**, 63, 45.
- Abel, E. W.; Dalton, J.; Paul, I.; Smith, J. G.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1203.
- Shriver, D. F.; Drezdon, W. A.; *The Manipulation of air-sensitive compounds*, John Wiley & Sons Inc., 1986.
- Morita, T.; Assumpção, R. M.; *Manual de soluções, reagentes e solventes*, Editora Edgard Blücher Ltda; São Paulo, 1972.
- Kraihanzel, C. S.; Cotton, F. A.; *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 533.
- Hales, L. A. W.; Irving, R. J.; *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 1389.
- Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Robinson, P. W.; Miller, J. R.; *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1043.
- Baird, H. W.; Dahl, L. F.; *J. Organomet. Chem.* **1967**, 7, 503.
- Zamian, J. R.; *Tese de Doutorado*; UNESP; Araraquara; 1996.
- Kubicki, M. M.; Le Gall, J. Y.; Pichon, R.; Salaum, J. Y.; Cano, M.; Campo, J. A.; *J. Organomet. Chem.* **1988**, 348, 349.
- Rehder, D.; *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 110, 161.
- Mason, J.; *Polyhedron*, **1989**, 8, 1657.
- Mason, J.; *Chem. Rev.*, **1987**, 87, 1299.
- Dechter, J. J.; *Progress Inorg. Chem.* **1985**, 33, 393.
- Dieck, H.; Renk, I. W.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, 9, 793.
- Levenson, R. A.; Gray, H. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6042.
- Han, Y. J.; Lees, A. J.; *Inorg. Chim. Acta.* **1988**, 147, 45.
- Gray, H. B.; Beach, N. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2922.
- Beach, N. A.; Gray, H. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5713.
- Braunstein, P.; Rosé, J.; Tiripicchio, A.; Camellini, M. T.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 911.
- Lever, A. B. P.; *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 1984, p. 612-638.