

## REAÇÃO ENTRE PENTACARBONILFERRO E TIOCIANATO DE MERCÚRIO EM TETRAHIDROFURANO. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Antonio Eduardo MAURO\*

---

**RESUMO:** A reação entre  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  e  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  foi efetuada em tetrahidrofurano (thf) levando à obtenção de compostos bimetalicos. O primeiro a se formar é o  $[\text{FeHg}(\text{SCN})_4](\text{thf})_2$ , enquanto o segundo apresenta composição variável em thf, tendo sido isoladas, em diferentes reações, as espécies  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgSCN})_2](\text{thf})_2$  e  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgSCN})_2](\text{thf})_{3/2}$ .

**UNITERMOS:** Pentacarbonilferro; tiocianato de mercúrio; tetrahidrofurano; bimetalicos; infravermelho.

---

### INTRODUÇÃO

As reações de complexos de metais de transição com sais de mercúrio estão entre as rotas sintéticas que levam à obtenção de compostos com ligação metal-mercúrio. Particularmente, o emprego de carbonilmetais resulta na formação de espécies polimetálicas de interesse, quer pelo aspecto estrutural como por possíveis aplicações catalíticas decorrentes dos efeitos cooperativos dos diferentes centros metálicos frente a substratos. Vários compostos com ligação Fe-Hg são conhecidos, alguns monoméricos<sup>1,2</sup>, como  $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{HgCl})_2]$  e outros poliméricos<sup>3 a 6</sup>, como  $[\text{HgFe}(\text{CO})_4]$  e  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgX})_2]$  (X = Cl, SCN). Este último, o  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgSCN})_2]$ , foi obtido recentemente por nós em meio aquoso; um estudo complementar foi então desenvolvido para se conhecer o efeito do solvente na reação entre  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  e  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ . Os resultados estão apresentados e discutidos neste trabalho.

---

\* Departamento de Química Geral e Inorgânica – Instituto de Química – UNESP – 14800 – Araraquara – SP.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Síntese dos compostos

Dissolveu-se 0,236g de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  em 15 ml de thf. A solução foi aquecida ligeiramente e, então, introduziu-se 0,1 ml de  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ . Após alguns minutos sob agitação, observou-se a formação de precipitado amarelo (I) que foi filtrado, lavado com thf e éter etílico e seco sob vácuo. O filtrado foi deixado na geladeira ocorrendo nova precipitação de sólido amarelo (II). Este foi isolado de maneira idêntica ao anterior.

O composto que se forma inicialmente é o  $[\text{FeHg}(\text{SCN})_4 (\text{thf})_2]$  (I) e o segundo precipitado trata-se de um carbonilmetal, o  $[\text{Fe}(\text{CO})_4 (\text{HgSCN})_2] (\text{thf})_x$ .

$[\text{FeHg}(\text{SCN})_4 (\text{thf})_2]$  requer: C = 22,7%; H = 2,53%; N = 8,85%;

obtido: C = 21,2%; H = 2,37%; N = 9,26%.

$[\text{Fe}(\text{CO})_4 (\text{HgSCN})_2] (\text{thf})_2$  requer: C = 20,2%; H = 1,93%; Fe = 6,73%;

obtido: C = 19,9%; H = 1,93%; Fe = 6,91%.

$[\text{Fe}(\text{CO})_4 (\text{HgSCN})_2] (\text{thf})_{3/2}$  requer: C = 18,2%; H = 1,51%; Fe = 7,04%;

obtido: C = 18,2%; H = 1,49%; Fe = 7,20%.

As análises de C, H, N foram realizadas no Laboratório de Micro-análises do Instituto de Química da USP. O Fe foi determinado por absorção atômica.

### Espectros de absorção no Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro Specord 75 IR da Carl Zeiss, empregando a técnica de pasta em nujol entre placas de CsI.

## DISCUSSÃO

A reação entre  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  e  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  quando realizada em thf leva à obtenção de dois compostos. O primeiro a se formar, de cor amarela e estável ao ar, não mostra nenhuma banda na região de estiramento CO, o que exclui a possibilidade de se tratar de um carbonilmetal. No seu espectro infravermelho, Tabela 1, são observadas algumas bandas típicas do tetrahidrofurano e do tiocianato coordenados.

Assim, bandas indicativas da coordenação da molécula de thf através do átomo de oxigênio são aquelas correspondentes aos modos de estiramento  $\nu\text{COC}$ , antissimétrico e simétrico que se situam, respectivamente, em 1070 e 908  $\text{cm}^{-1}$  e que por efeito da coordenação do thf deslocam-se para frequências menores. Esses modos vibracionais, no espectro do primeiro produto, são atribuídos às bandas presentes em 1035 e 870  $\text{cm}^{-1}$ . Quanto ao tiocianato, as bandas correspondentes aos seus três modos vibracionais, estiramento  $\nu\text{CN}$ , estiramento  $\nu\text{CS}$  e deformação  $\delta\text{SCN}$ , são atribuídas àquelas presentes em: 2130  $\text{cm}^{-1}$ , 740  $\text{cm}^{-1}$  e ao par em 460 e 440  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

TABELA 1 - Frequências vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) e atribuição tentativa para  $[\text{FeHg}(\text{SCN})_4 (\text{thf})_2]$

2130 (vs)	}	$\nu\text{CN}$	840 (sh)
2080 (sh)			740 (vw)
1300 (vw), 1235 (vw)	}	$\nu_{\text{as}}\text{COC}$	670 (m-s)
1160 (w)			620 (sh)
1035 (s)	}	$\nu_{\text{s}}\text{COC}$	460 (w)
950 (vw), 915 (w)			440 (w)
870 (s)			$\delta\text{SCN}$

vs = muito forte; sh = ombro; vw = muito fraco; w = fraco; s = forte; m = média.

A análise elementar mostra que este primeiro produto da reação entre  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  e  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ , em thf, é o  $[\text{FeHg}(\text{SCN})_4 (\text{thf})_2]$ , composto já descrito na literatura por MAKHIA *et alii*<sup>7</sup> e que foi sintetizado por reação, em thf, entre  $\text{FeCl}_2$  e  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ .

Na literatura científica encontra-se um grande número de compostos da coordenação contendo o íon tiocianato como ligante, o qual suscita bastante interesse pela sua capacidade de se coordenar através de um único átomo, S ou N, ou por ambos, situação em que o referido ligante estabelece uma ponte entre átomos metálicos. A banda forte em 2130  $\text{cm}^{-1}$  é característica do íon tiocianato em ponte, pois quando é terminal, o modo de estiramento  $\nu\text{CN}$  ocorre em frequências mais baixas<sup>8</sup>.

Considerando-se as características ácidas dos metais Fe e Hg, é de se esperar que o thf, no composto  $[\text{FeHg}(\text{SCN})_4 (\text{thf})_2]$  se coordene através do oxigênio, base dura, ao átomo de ferro, ácido duro. O espectro infravermelho, juntamente com os dados de espectro eletrônico e de momento magnético que indicam ferro em ambiente octaédrico<sup>7</sup>, leva a sugerir que o ferro está ligado ao nitrogênio do grupo tiocianato, enquanto o mercúrio se coordena ao enxofre. Desta forma, os dois metais estão unidos a quatro grupos SCN em ponte, com duas moléculas de thf completando a coordenação octaédrica do ferro. Além de  $[\text{FeHg}(\text{SCN})_4 (\text{thf})_2]$ , outros derivados do tipo  $[\text{MHg}(\text{SCN})_4 (\text{thf})_2]$  são conhecidos<sup>7</sup>, onde M = Mn, Co, Ni, Cu e Cd. Também são relatadas espécies de fórmula  $[\text{MHg}(\text{SCN})_4]$ , sendo que a estrutura do  $[\text{CoHg}(\text{SCN})_4]$ , determinada por difração de raios X, mostra cobalto e mercúrio tetraedricamente coordenados por tiocianato em ponte<sup>9</sup>.

Passando ao segundo produto da reação entre  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  e  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ , este sim mostra conter um carbonilmetal, fato comprovado pela presença de bandas correspondentes a modos normais de estiramento  $\nu\text{CO}$ , em 2065, 2020, 1995 e 1970  $\text{cm}^{-1}$  (Tabela 2).

Outras bandas características, presentes no espectro desse produto, são aquelas associadas ao grupo tiocianato e à molécula de thf. Assim, em 2135 e em 2120  $\text{cm}^{-1}$ , e em 460 e 440  $\text{cm}^{-1}$ , são observados os modos normais de estiramento  $\nu\text{CN}$  e de deformação  $\delta\text{SCN}$ , respectivamente. No que se refere ao thf podem-se perceber bandas

