

COMPOSTOS POLINUCLEARES: ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE CARBONIL COM LIGAÇÃO FERRO-MERCÚRIO E DE SEU ADUTO COM TIOURÉIA

Antonio Eduardo MAURO*
Maria Nadir G. MANCINI*

RESUMO: Foi observado que o composto $[(SO_4)Hg_2Fe(CO)_4]$ reage com a tiouréia (tu) formando o derivado $[(tu)(SO_4)Hg_2Fe(CO)_4]$. Esse composto e seu precursor foram investigados por espectroscopia de absorção no infravermelho, visando esclarecer a forma de coordenação do grupo sulfato, da tiouréia e a disposição dos átomos de mercúrio com relação ao ferro.

UNITERMOS: Carbonilos metálicos; ligações ferro-mercúrio; sulfato; tiouréia; infravermelho.

INTRODUÇÃO

A preparação dos primeiros carbonil-metals com ligação Fe - Hg, $[(XHg)_2Fe(CO)_4]$ (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻) e $[HgFe(CO)_4]$, por HOCK & STUHL-MANN^{1,2} deu origem a estudos que visaram não apenas esclarecer a estrutura desses compostos, inclusive concluindo sobre a existência nos mesmos de interações intermetálicas, hipótese não sugerida por aqueles que os sintetizaram, bem como abriu a possibilidade de se investigar outros complexos polimetálicos contendo elementos do grupo IIB, nos seus aspectos sintéticos, estruturais e de reatividade.

A série $[(XHg)_2Fe(CO)_4]$ foi investigada entre outros por LEWIS³, que, fazendo uso da espectroscopia de absorção no infravermelho, concluiu tratar-se de monômeros com geometria octaédrica ao redor do ferro e disposição em cis das unidades HgX.

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

Para o $[\text{HgFe}(\text{CO})_4]$ foi inicialmente proposta por WELLS⁴ uma estrutura polimérica com os átomos de mercúrio em posição trans. TAKANO⁵ sugeriu que esse derivado apresentava uma cadeia infinita em zig-zag, com o átomo de pós-transição em cis. Medidas de espectros Raman e infravermelho⁶ permitiram concluir que o composto é polimérico e centro-simétrico, com simetria octaédrica ao redor do ferro, estando o mercúrio em posição cis. A semelhança dos espectros infravermelho e o isomorfismo entre $[\text{CdFe}(\text{CO})_4]$ e $[\text{HgFe}(\text{CO})_4]$ indicam para este uma estrutura como aquela determinada para o complexo com cádmio⁷: espécie tetramera consistindo de um anel centro-simétrico, quase planar, apresentando alternadamente quatro átomos de Cd e quatro unidades cis- $\text{Fe}(\text{CO})_4$.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntese dos Compostos

$[(\text{SO}_4)\text{Hg}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$: este composto já se encontra descrito na literatura² e foi preparado dissolvendo-se 2,2 g de HgSO_4 em 15 ml de uma solução 5% de H_2SO_4 . Sob agitação contínua adicionou-se 0,5 ml de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. Isto resulta na precipitação imediata de um sólido amarelo que foi filtrado, lavado com várias porções de éter etílico, seco sob vácuo e transferido para tubos de vidro que foram selados.

$[(\text{tu})(\text{SO}_4)\text{Hg}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$: a tiouréia (tu) reage com o composto $[(\text{SO}_4)\text{Hg}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$ na razão molar de 1:1. A preparação do composto foi efetuada mediante a adição, sob agitação, de 6×10^{-4} moles de tiouréia, dissolvidos em 20 ml de acetona, a uma suspensão de 6×10^{-4} moles (0,4 g) de $[(\text{SO}_4)\text{Hg}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$ em 40 ml de acetona. O precipitado que se forma imediatamente foi isolado do sobrenadante, lavado com várias porções de acetona e éter etílico, seco sob vácuo e armazenado em tubos selados.

O composto $[(\text{SO}_4)\text{Hg}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$ bem como o aduto são de coloração amarela, amorfos e relativamente estáveis ao ar, o que permite manipulá-los normalmente.

Análise dos Compostos e Resultados Obtidos

O aduto foi analisado quanto ao teor de hidrogênio, nitrogênio e ferro enquanto que o derivado de partida teve a sua percentagem de ferro determinada. A análise de hidrogênio foi efetuada no laboratório de microanálise do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. O teor de nitrogênio foi determinado pelo método de Kjeldahl⁸ e o de ferro espectrofotometricamente mediante reação deste com o-fenantrolina.

$[(\text{SO}_4)\text{Hg}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$: calc. 8,40% Fe; obs. 8,38% Fe.

$[(\text{tu})(\text{SO}_4)\text{Hg}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$: calc. 0,54% H; 3,78% N; 7,15% Fe; obs. 0,57% H; 3,55% N; 7,53% Fe.

Espectros de Absorção no Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro Perkin-Elmer 567 na região de $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$, usando a técnica de emulsão em nujol entre placas de iodeto de cério.

DISCUSSÃO

Prosseguindo no estudo de compostos com ligação metal-metal foi sintetizado o composto $[(\text{SO}_4)\text{Hg}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$. Na tentativa de elucidar sua estrutura, o espectro de absorção no infravermelho foi analisado detalhadamente na região de estiramento CO e SO.

Para efeito comparativo foi sintetizado e registrado o espectro no infravermelho do complexo $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$ originalmente preparado por HOCK & STUHLMANN⁹ através da reação entre $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ e HgCl_2 em etanol e cuja simetria, com base nos estudos dos espectros na região de estiramento CO^{10} e difração de raios-X¹⁰, foi definida como sendo C_{2v} , com as duas unidades HgCl em posição cis com relação ao átomo de ferro. Para o composto em questão $[(\text{SO}_4)\text{Hg}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$, pode-se admitir duas prováveis estruturas onde o átomo de ferro encontra-se em um arranjo aproximadamente octaédrico, com os átomos de mercúrio em posição cis ou trans.

Para a estrutura cuja simetria é C_{2v} (cis) são previstos 4 modos de estiramento CO não degenerados, ativos tanto no Raman quanto no infravermelho, de acordo com a representação:

$$\Gamma_{\text{CO}} = 2A_1 (\text{R}, \text{iv}) + B_1 (\text{R}, \text{iv}) + B_2 (\text{R}, \text{iv})$$

A estrutura trans, de simetria D_{4h} , requer um modo de estiramento CO ativo no infravermelho e dois no Raman, como mostra a representação:

$$\Gamma_{\text{CO}} = A_{1g} (\text{R}) + B_{1g} (\text{R}) + E_{u1} (\text{iv})$$

Face à grande discrepância entre o número de bandas obtidas experimentalmente (Tabela 1) e o previsto pela teoria dos grupos, pode-se desprezar a estrutura com simetria

D_{4h} . Em maior concordância com o quadro experimental está a estrutura cis cuja simetria é C_{2v} .

TABELA 1 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) e atribuição tentativa para $[(SO_4)Hg_2Fe(CO)_4]$ e $[(ClHg)_2Fe(CO)_4]$

Infravermelho		$(ClHg)_2Fe(CO)_4$
$(SO_4)Hg_2Fe(CO)_4$		
2110 (vs)		2099 (sh)
2100 (w) (1218 + 887)		2086 (vs)
2070 (sh)	$\nu(CO)$	2047 (sh)
2060 (sh)		2038 (s)
2045 (vs)		2009 (vs)
2025 (vs)		1977 (sh)
1252 (s)		
1218 (m)	ν_3	
1113 (s, br)		
1096 (sh)		
1005 (m) (515 + 497)	$\nu(SO_4)$	
915 (sh)		
887 (s, br)	ν_1	
636 (sh)		618 (sh)
624 (s)		600 (vs)
600 (vs)		
515 (w)		510 (w)
497 (m)		434 (w)
430 (m)		420 (vw)

w = fraca; s = forte; sh = ombro; vs = muito forte; br = larga; m = média.

Outro fato que vem confirmar esta simetria é a semelhança de seu espectro no infravermelho, na região de estiramento CO, com a do composto $[(ClHg)_2Fe(CO)_4]$, o

que sugere que eles devem ser isoestruturais. Os valores mais baixos para as frequências de estiramento CO no $[(ClHg)_2Fe(CO)_4]$ provavelmente estão relacionados à menor eletronegatividade do grupo HgCl.

Além da região de estiramento CO ($\sim 2000 - 2100\text{ cm}^{-1}$), os espectros foram analisados na região de estiramento SO ($\sim 750 - 1250\text{ cm}^{-1}$) na tentativa de estabelecer a simetria do íon sulfato neste composto. O estudo de complexos contendo grupo sulfato coordenado é de grande interesse devido à versatilidade sua como ligante. Por exemplo, complexos de Co(III), Cu(II) e Pd(II) contendo grupos sulfatos monodentados e bidentados têm sido descritos^{11,14}.

O íon sulfato livre tem simetria alta pertencendo ao grupo de ponto T_d . Das quatro vibrações fundamentais, somente ν_3 ($\sim 1104\text{ cm}^{-1}$) e ν_4 ($\sim 613\text{ cm}^{-1}$) são ativas no infravermelho. Sua coordenação geralmente causa o aparecimento de novas bandas por desdobramento dos modos degenerados devido ao abaixamento da simetria, deslocamento nos valores das frequências e alterações nas intensidades das bandas.

A coordenação do íon sulfato através de um dos átomos de oxigênio reduz a simetria do íon livre de T_d para C_{3v} , e devido às mudanças nas regras de seleção há um aumento na intensidade da absorção do modo ν_1 ($\sim 970\text{ cm}^{-1}$), correspondente ao estiramento SO totalmente simétrico, e o desdobramento do modo ν_3 ($\sim 1300 - 1150\text{ cm}^{-1}$), correspondente ao estiramento SO triplamente degenerado, em duas bandas A_1 e E , ativas tanto no Raman quanto no infravermelho. Por outro lado, se o íon coordena-se ao metal através de dois átomos de oxigênio, a simetria é novamente abaixada, desta vez para C_{2v} , de forma que ν_1 e ν_2 apresentam intensidade média e os modos ν_3 e ν_4 desdobram-se em três bandas respectivamente.

Na tentativa de determinar a simetria do grupo SO_4 , nos detivemos na análise das frequências de estiramento SO dos modos ν_1 ($\sim 870 - 950\text{ cm}^{-1}$) e ν_3 ($\sim 995 - 1250\text{ cm}^{-1}$) pois ocorrem em regiões isoladas das demais. As frequências de deformação O-S-O dos modos ν_2 ($\sim 420 - 460\text{ cm}^{-1}$) e ν_4 ($\sim 570 - 650\text{ cm}^{-1}$) incidem em regiões próximas às frequências de estiramento FeC e de deformação de ângulo Fe-C-O, respectivamente, dificultando suas atribuições.

O espectro no infravermelho do composto apresenta 5 bandas na região de estiramento SO, sendo as bandas em 1252, 1218 cm^{-1} e a banda larga e intensa em 1113 cm^{-1} com um ombro em 1096 cm^{-1} atribuídas ao modo de estiramento ν_3 . Por outro lado, uma banda larga em 887 cm^{-1} com um ombro em 915 cm^{-1} foi atribuída ao modo ν_1 . Finalmente, a banda em 1005 cm^{-1} foi interpretada como provável banda de combinação de modos em 515 e 497 cm^{-1} (Tabela 1).

Com base no número de bandas e comparações com compostos reportados na literatura conclui-se que, no composto em questão, o grupo SO_4 provavelmente encontra-se coordenado aos átomos de mercúrio sendo sua simetria C_{2v} . A provável estrutura do composto com base nas análises das frequências de estiramento CO e SO acha-se esquematizada a seguir.

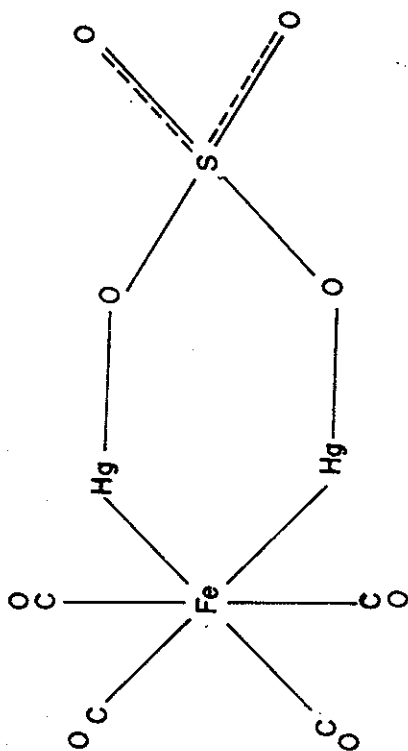


FIG. 1. - Estrutura provável do composto $[(\text{SO}_4)\text{Hg}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$.

Objetivando-se ampliar o estudo de compostos com ligação Fe-Hg foi investigada a reatividade do $[(\text{SO}_4)\text{Hg}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$ frente à tiouréia. Foi obtido o $[(\text{tu})(\text{SO}_4)(\text{Hg}_2\text{Fe}(\text{CO})_4)]$, que será discutido estruturalmente com base nos dados espectroscópicos (iv) e no comportamento similar ao de compostos reportados na literatura. Para tal, o espectro no infravermelho foi analisado na região de estiramento CO ($\sim 2000 - 1900 \text{ cm}^{-1}$). Face à complexidade do espectro desse aduto, a atribuição tentativa das frequências vibracionais (Tabela 2) foi feita por comparações com os espectros do ligante e do composto de partida.

No caso particular desse derivado pode-se, a princípio, considerar a possibilidade do ataque da tiouréia sobre o átomo de carbono do grupo carbonil, visto que os átomos de carbono nos carbonil-metais são átomos eletro-deficientes. As reações de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ com piperidina e n-butilamina, investigadas em detalhes por EDGELL *et alii*¹⁵ foram interpretadas admitindo-se tal tipo de ataque. No entanto, o pequeno decréscimo observado nas frequências de estiramento CO fundamentais desse derivado em relação ao composto de partida, $[(\text{SO}_4)\text{Hg}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$, exclui essa possibilidade.

Alternativamente, pode-se considerar um ataque nucleofílico da tiouréia sobre o átomo de ferro ou de mercúrio. Entretanto, a coordenação desse ligante ao átomo de ferro leva a um sistema no qual a camada de valência do átomo de ferro é expandida além da configuração do gás inerte mais próximo (Kr), contrariando a regra de Sidgwick e Bayley frequentemente usada na previsão de estequiometria, estrutura e reatividade de carbonil-metais. A adição ao átomo de mercúrio, no entanto, forma complexos nos quais o mercúrio apresenta uma configuração eletrônica normal.

TABELA 2 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) e atribuição tentativa para $[(\text{tu})(\text{SO}_4)\text{Hg}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$

Infravermelho	
2113 (m)	v(CO)
2103 (w) (1098 + 1003)	
2062 (sh) (1635 + 430)	
2048 (vs)	
2025 (s) (1098 + 918)	
1975 (m)	
1946 (m)	
1915 (m) (1003 + 918)	
1635 (s)	$\delta(\text{NH}_2) + \nu_{\text{as}}(\text{NCN})$
1252 (m)	v(SO)
1218 (m)	
1112 (sh)	
1098 (s)	
1003 (m)	
918 (w)	$\rho(\text{NH}_2) + \nu_{\text{as}}(\text{NCN})$
890 (w)	
623 (sh)	$\delta(\text{FeCO})$
600 (vs)	$\nu(\text{C}=\text{S})$
518 (vw)	$\nu(\text{FeC})$
500 (w)	$\nu(\text{CS}) + \delta(\text{NCN})$
430 (w)	$\nu(\text{HgO})$

Em virtude do pequeno decréscimo na frequência média de estiramento CO entre o aduto e o composto $[(\text{SO}_4)\text{Hg}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$, o ataque nucleofílico do ligante sobre os átomos de mercúrio nos parece mais provável mantendo-se, portanto, o número de coordenação 6 para o ferro, uma vez que qualquer adição ou substituição na esfera de coordenação do ferro causaria alterações radicais nos espectros infravermelho.

Com base no conceito ácido-base "duro e mole", a coordenação da tiouréia via enxofre aos átomos de mercúrio nos parece mais provável, visto que Hg^{2+} apresenta caráter mole e portanto interação com bases moles, a exemplo do S.

Similarmente, LEWIS *et alii*⁹ investigaram a reatividade do composto $[(\text{ClHg})_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$ frente a aminas primárias, secundárias e heterocíclicas e obtiveram adutos mono e di-substituídos dos tipos $[(\text{L})(\text{HgCl})_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$ e $[(\text{L})_2(\text{ClHg})_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$ dependendo da amina empregada. Face à grande semelhança entre os espectros no infravermelho destes adutos e do composto de partida foi sugerida a incorporação das aminas na esfera de coordenação do mercúrio, conclusão esta confirmada posteriormente por difração de raios-X¹⁶ do cristal de $[(\text{py})_2(\text{ClHg})_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (py = piridina).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, FINEP e CNPq pelos auxílios recebidos.

MAURO, A. E. & MANCINI, M. N. G. - Polinuclear compounds: spectroscopic study of carbonyl compound with iron-mercury bond and of its thiourea adduct. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 13: 63-70, 1988.

ABSTRACT: It was observed that the compound $[(\text{SO}_4)_2\text{Hg}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$ reacts with thiourea giving the derivative $[(\text{tu})(\text{SO}_4)_2\text{Hg}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (tu=thiourea). Both were investigated by infrared spectroscopy in order to clarify the way of coordination of the sulphate group, of the thiourea and the disposition of the mercury atoms around the iron.

KEY-WORDS: Metal carbonyls; iron-mercury bonds; sulphate; thiourea; infrared.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. STUHLMANN, H. & HOÇK, H. - *Ber.*, 61B, 2097 (1928).
2. STUHLMANN, H. & HOÇK, H. - *Ber.*, 62B, 431 (1929).
3. LEWIS, J. & WILD, S. B. - *J. Chem. Soc. A*, 69 (1966).
4. WELLS, A. F. - *Structural Inorganic Chemistry*, 3ª ed., Oxford University Press, Oxford, 1962.
5. TAKANO, T. & SASAKI, Y. - *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 431 (1971).
6. MAURO, A. E.; SALA, O. & HASE, Y. - *J. Molec. Struct.*, 48, 199 (1978).
7. ERNST, R. D.; MARKS, T. J. & IBERS, J. A. - *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 2090 (1977).
8. CLARK, E. P. - *Semimicro Quantitative Organic Analysis*, Academic Press, New York, 1943.
9. CHALMERS, A. A.; LEWIS, J. & WILD, S. B. - *J. Chem. Soc. A*, 1013 (1968).
10. RASTON, C. L.; WHITE, A. H. & WILD, S. B. - *Aust. J. Chem.*, 29, 1905 (1976).
11. NAKAMOTO, K.; FUJITA, J.; TAKANA, S. & KOBAYASKI, M. - *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 4904 (1957).
12. BARRACLOUGH, C. G. & TOBE, L. M. - *J. Chem. Soc.*, 1993 (1961).
13. MacWHINE, W. R. - *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 21 (1964).
14. ESKENAZI, R.; RASKOVAN, J. & LEVITUS, R. - *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 521 (1966).
15. EDGEELL, W. F.; YANG, M. T.; BULBIN, B. I.; BAYER, R. & KOZUMI, N. - *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 3080 (1965).
16. BAKER, R. W. & PAULING, P. - *J. Chem. Soc. A*, 573 (1970).

Recebido em 10/06/88