



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SÍNTESE DE COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS DE COBALTO (II) E FERRO (II)

Jamile Rocha Pavan

Aluna de Mestrado

Prof. Dr. Milton Koiti Morigaki

Orientador

VITÓRIA - ES

Junho de 2008

Jamile Rocha Pavan

**SÍNTESE DE COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS DE
COBALTO (II) E FERRO (II) CONTENDO LIGANTE
ISOCIANETO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Química, na área de concentração em Síntese e Caracterização de Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Milton Koiti Morigaki.

VITÓRIA - ES

Junho de 2008

JAMILE ROCHA PAVAN

**SÍNTESE DE COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS DE COBALTO (II)
E FERRO (II) CONTENDO LIGANTE ISOCIANETO**

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química, área de Síntese e Caracterização de Materiais.

Aprovada em 27 de Junho de 2008

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Milton Koiti Morigaki
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Elias Meira da Silva
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Gilson Herbert Magalhães Dias
Universidade Estadual de Campinas

Dedico este trabalho aos meus pais José e Maria, ao meu esposo Gleidson e minha filha Luísa que em breve estará conosco, pois são meus pilares, suporte diante de todas as dificuldades.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder tantas graças mesmo não sendo merecedora.

Ao Professor Dr. Milton Koiti Morigaki pela orientação, por todo esforço despendido, pela paciência, compreensão e amizade durante anos de convívio.

Ao Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo, pelo apoio concedido para a realização deste trabalho.

Ao Departamento de Física da Universidade Federal do Espírito Santo, pelas análises realizadas.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudos concedida.

Ao Professor Dr. Gilson H. Dias (IQ – UNICAMP), pelas análises de CHN e infravermelho concedidas e pelas importantes sugestões para a realização deste trabalho.

Aos amigos do laboratório: Silvana, Maria, Deividy, Thiago, Alex, Pâmela, Fabiana, Juliana, Ivia, Augusto e Emanuel, que ajudaram através de incentivos e palavras amigas a conclusão de mais uma etapa em minha vida.

Aos professores, colegas e funcionários do Departamento, assim como a todos os que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Gleidson, meu esposo, pelas tantas abdições que fez para que eu pudesse alcançar todos os propósitos estabelecidos.

À minha família, pelo apoio e amor incondicional.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE EQUAÇÕES	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. DESENVOLVIMENTO DA QUÍMICA DOS COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS	1
1.2. COMPLEXOS DE ISOCIANETO	4
1.3. LIGANTES COM SISTEMAS π EXTENSOS:.....	6
1.3.1. 2,2'- BIPYRIDINA E 1,10 – FENANTROLINA.....	7
1.3.2. LIGANTES DE 1,2-DITIOLENOS	8
1.4. ÁCIDOS E BASES “DUROS E MOLES”	12
1.5. QUÍMICA COMPUTACIONAL	13
1.6. TÉCNICAS APLICADAS	20
1.6.1. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	20
1.6.2. SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA	21
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	23
2.1. PURIFICAÇÃO DOS SOLVENTES	24
2.2. PREPARAÇÃO DOS PRECURSORES.....	25
2.2.1. FeBr ₂	25
2.2.2. Na ₂ MNT	25
2.2.3. <i>t</i> -BuNC	26
2.2.4. CoCl ₂ .2H ₂ O	26
2.2.5. CoBr ₂ . 6H ₂ O.....	27
2.2.6. CoI ₂ .2H ₂ O	27
2.3. SÍNTESE DOS COMPOSTOS	28
2.3.1. [Co(<i>t</i> -BuNC) _n Cl ₂]	28
2.3.2. [Co(<i>t</i> -BuNC) _n Br ₂]	28
2.3.3. [Co(<i>t</i> -BuNC) _n I ₂].....	29
2.3.4. [Co(MNT)(<i>t</i> -BuNC) ₂]	29

2.3.5. [Fe(MNT)(phen)(<i>t</i> -BuNC) ₂]	29
2.3.6. [Fe(MNT)(bipi)(<i>t</i> -BuNC) ₂].....	30
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
3.1. [Co(<i>t</i> -BuNC) _n X ₂] sendo X= Cl, Br e I	31
3.1.1. CÁLCULOS TEÓRICOS	44
3.2. [Co(MNT)(<i>t</i> -BuNC) ₂]	47
3.2.1. CÁLCULOS TEÓRICOS	51
3.3. [Fe(MNT)(LL)(<i>t</i> -BuNC) ₂] (LL= 1,10-fenantrolina, bipyridina).....	51
3.3.1. CÁLCULOS TEÓRICOS	62
4. CONCLUSÃO	67
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ligantes 2,2'-bipiridina (a) e 1,10-fenantrolina (b)	7
Figura 2. Configurações eletrônicas para o íon d^6 Fe^{2+}	8
Figura 3. Formas representativas do 1,2-ditioleto	10
Figura 4. Diagrama de Decomposição do composto $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_3\text{Cl}_2]$	34
Figura 5. Diagrama de Decomposição do composto $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_5\text{Br}]\text{Br}$	36
Figura 6. Diagrama de Decomposição do composto $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_3\text{Br}_2]$	37
Figura 7. Diagrama de Decomposição do composto $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_4\text{I}_2]$	39
Figura 8. Diagrama de Decomposição do composto $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_4\text{I}_2]$	40
Figura 9. Geometrias isoméricas possíveis para o complexo $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_4\text{I}_2]$	42
Figura 10. Espectro infravermelho do composto $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_4\text{I}_2]$ em Nujol na região de $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$	43
Figura 11. Espectro infravermelho na região do $\nu(\text{CN})$ do complexo $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_4\text{I}_2]$ e dos isômeros teóricos utilizando B3LYP/SDD ao nível DFT.....	45
Figura 12. Estrutura provável (<i>trans</i>) para o composto $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_4\text{I}_2]$	47
Figura 13. Diagrama de Decomposição do composto $[\text{Co}(\text{MNT})(t\text{-BuNC})_2]$	48
Figura 14. Estrutura quadrado planar do complexo $[\text{Co}(\text{MNT})(t\text{-BuNC})_2]$	50
Figura 15. Diagrama de Decomposição do composto $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{phen})(t\text{-BuNC})_2]$...	52
Figura 16. Diagrama de Decomposição do composto $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{bipi})(t\text{-BuNC})_2]$	54
Figura 17. Espectro infravermelho do composto $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{phen})(t\text{-BuNC})_2]$ em Nujol na região de $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$	56
Figura 18. Espectro infravermelho do composto $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{bipi})(t\text{-BuNC})_2]$ em Nujol na região de $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$	57
Figura 19. Espectro Mössbauer dos complexos $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{phen})(t\text{-BuNC})_2]$ e $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{bipi})(t\text{-BuNC})_2]$ a 80K	59
Figura 20. Faixas de deslocamentos isoméricos para complexos de ferro.....	61
Figura 21. Estruturas prováveis para $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{phen})(t\text{-BuNC})_2]$, cis e trans respectivamente.....	62
Figura 22. Espectro infravermelho do $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{phen})(t\text{-BuNC})_2]$ obtido experimentalmente e calculado pelo DFT para isômeros trans e cis na região de estiramento CN	63

Figura 23. Comparação dos Espectros Infravermelhos do complexo <i>cis</i> -[Fe(MNT)(bipi)(<i>t</i> -BuNC) ₂]	64
Figura 24. Estrutura <i>cis</i> -[Fe(MNT)(phen)(<i>t</i> -BuNC) ₂]	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Complexos isocianetos homolépticos.....	5
Tabela 2. Dados referentes ao espectro de absorção, em acetona.....	32
Tabela 3. Análise de cobalto para o composto $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_n\text{Cl}_2]$ com EDTA 0,1016M	33
Tabela 4. Resultado do TG/DTG para $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_3\text{Cl}_2]$	34
Tabela 5. Análise de cobalto para o composto $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_n\text{Br}_2]$ ($n=5.4$) com EDTA 0,1016M	35
Tabela 6. Resultado do TG/DTG para $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_5\text{Br}]\text{Br}$	36
Tabela 7. Comparação dos Resultados de CHN para o composto $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_n\text{Br}_2]$ ($n=5.3$).....	37
Tabela 8. Resultado do TG/DTG para $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_3\text{Br}_2]$	38
Tabela 9. Análise de cobalto para o composto $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_n\text{I}_2]$ com EDTA 0,1016M	38
Tabela 10. Resultado do TG/DTG para $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_4\text{I}_2]$	39
Tabela 11. Absorção do estiramento CN na região do IV (cm^{-1}).....	43
Tabela 12. Dados de energia SCF, HOMO e GAP para os isômeros <i>cis</i> e <i>trans</i> de $[\text{Co}(\text{HNC})_4\text{I}_2]$	46
Tabela 13. Resultado de TG/DTG para $[\text{Co}(\text{MNT})(t\text{-BuNC})_2]$	48
Tabela 14. Condutividade molar (10^{-3}M).	49
Tabela 15. Dados experimentais da medida magnética do composto $[\text{Co}(\text{MNT})(t\text{-BuNC})_2]$	50
Tabela 16. Dados de energia SCF, HOMO e GAP para o complexo $[\text{Co}(\text{MNT})(t\text{-BuNC})_2]$	51
Tabela 17. Resultado de TG/DTG para $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{phen})(t\text{-BuNC})_2]$	53
Tabela 18. Resultado de TG/DTG para $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{bipi})(t\text{-BuNC})_2]$	54
Tabela 19. Resultados de análises dos espectros de infravermelho (cm^{-1})	57
Tabela 20. Condutividade molar em acetona (10^{-3}M).....	58
Tabela 21. Parâmetros de espectro Mössbauer	59
Tabela 22. Resultados de Mössbauer a 80 K.....	65
Tabela 23. Dados de SCF, HOMO e GAP	66

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Síntese do complexo contendo ligante MNT ²⁻	9
Equação 2. Série de transferência de elétron.	10
Equação 3. Reação em acetona à temperatura ambiente.....	31
Equação 4. Decomposição térmica do [Co(<i>t</i> -BuNC) ₃ Cl ₂].....	35
Equação 5. Decomposição térmica do [Co(<i>t</i> -BuNC) ₅ Br]Br	36
Equação 6. Decomposição térmica do [Co(<i>t</i> -BuNC) ₃ Br ₂]	38
Equação 7. Decomposição térmica do [Co(<i>t</i> -BuNC) ₄ I ₂]	40
Equação 8. Decomposição térmica do [Co(MNT)(<i>t</i> -BuNC) ₂]	49
Equação 9. Reação em THF à temperatura ambiente	52
Equação 10. Decomposição térmica do [Fe(MNT)(phen)(<i>t</i> -BuNC) ₂]	53
Equação 11. Decomposição térmica do [Fe(MNT)(bipi)(<i>t</i> -BuNC) ₂].....	55

RESUMO

Neste trabalho será apresentado a preparação de compostos muito coloridos de fórmula geral $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_n\text{X}_2]$, isolados à baixa temperatura na reação de CoX_2 hidratado ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ e I) com $t\text{-BuNC}$ em acetona e sob atmosfera inerte de argônio. Os produtos foram caracterizados por espectroscopia infravermelha, Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), microanálise CHN, análise de cobalto por titulação com EDTA, TG/DTG em atmosfera de oxigênio, e condutividade eletrolítica em acetona. A simetria local D_{4h} (E_u) foi atribuída para o composto com $\text{X} = \text{I}$ ($\nu_{\text{CN}} = 2181,3 \text{ cm}^{-1}$) com base à análise espectroscópica na região do infravermelho. Medida de susceptibilidade magnética indica que o complexo é paramagnético com um elétron desemparelhado. Este composto apresenta uma decomposição térmica (TG/DTG) em duas etapas. O processo de decomposição dos produtos com brometo e cloreto foi similar ao do iodeto, embora ocorram em temperaturas menores, por serem compostos menos estáveis e apresentarem composição química variáveis. As condutividades baixas em solução comprovaram a natureza não eletrolítica desses produtos.

O complexo $[\text{CoMNT}(t\text{-BuNC})_2]$ foi obtido através da reação equimolar entre $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e Na_2MNT , com excesso de $t\text{-BuNC}$ em acetona. O produto foi identificado através de análise elementar (CHN), IV, TG/DTG em atmosfera de oxigênio, condutividade eletrolítica em acetona e medida magnética. Duas estruturas são prováveis: tetraédrica e quadrado-planar. As medidas magnéticas indicaram a formação da estrutura quadrado planar.

Esse trabalho visa também estudar a influência dos diversos ligantes ácidos- π na estabilidade química do ferro. Complexos quelatos de fórmula $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{LL})(t\text{-BuNC})_2]$ ($\text{MNT} = \text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2$; $\text{LL} = \text{phen}$ ou bipi), identificados através de análise elementar (CHN), termogravimetria, espectros infravermelho e Mössbauer foram obtidos a partir da reação equimolar de FeBr_2 , Na_2MNT , LL e excesso de $t\text{-BuNC}$ em THF. Os espectros infravermelhos indicaram na região de estiramento CN três bandas ao redor de 2189, 2130 e 2090 cm^{-1} . A maior frequência é atribuída ao $\nu(\text{CN})$ do quelato MNT e as duas menores são atribuídas ao $\nu(\text{CN})$ do isocianeto. Duas estruturas são prováveis: cis (C_1) e trans (C_{2v}) relativas ao isocianeto, que são indistinguíveis pelo infravermelho por apresentarem a mesma atividade para $\nu(\text{CN})$.

Os parâmetros de Mössbauer indicam um aumento da retrodoação- π no átomo de ferro e um ambiente octaedral distorcido relativo ao FeBr_2 precursor. Os termogramas dos adutos suportam os resultados das análises elementares e indicam uma maior estabilidade térmica para o derivado de bipyridina (decomposição a $138,9^\circ\text{C}$), em relação ao derivado o-fenantrolina ($109,5^\circ\text{C}$). A síntese destes complexos foi de suma importância, porque permitiu correlacionar dados vibracionais e nucleares, além de fornecer importantes informações sobre a natureza da ligação no átomo de ferro.

ABSTRACT

In this work there will be presented the preparation of highly colored compounds of the general formula $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_n\text{X}_2]$, isolated to the low temperature in the reaction of CoX_2 hydrated ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ and I) with $t\text{-BuNC}$ in acetone and under inert atmosphere of argon. The products has been characterized by CHN microanalysis, cobalt analysis by titulation with EDTA, TG/DTG in atmosphere of oxygen, and electrolytic conductivity in acetone. The local symmetry D_{4h} (E_u) has been attributed for the compound with $\text{X} = \text{I}$ ($\nu(\text{CN}) = 2181, 3 \text{ cm}^{-1}$) with based on the spectroscopic analysis in the infrared one. Measure of susceptibility magnetic indicates that the complex is paramagnetic with one unpaired electron. This compound presents a thermal decomposition (TG/DTG) in two stages. The process of decomposition of the products with bromide and chloride was similar to that of an iodide, though this taken place in less temperatures, since they were composed less stable. Finally, the low conductivity in solution proved the nature not eletrolitic of these products.

The complex $[\text{CoMNT}(t\text{-BuNC})_2]$ has been obtained from the equimolar reaction of $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Na_2MNT , and excess of $t\text{-BuNC}$ in acetone. The product was identified through elementary analysis (CHN), IR, TG/DTG in atmosphere of oxygen, electrolytic conductivity in acetone and magnetic measure. Two structures are probable: tetrahedral and square planar. The magnetic measure indicated the formation of the square planar structure.

This work aims also several π -acids ligands to study the influence of in the chemical stability from the iron. Complexes chelates of formula $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{LL})(t\text{-BuNC})_2]$ ($\text{MNT} = \text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2$; $\text{LL} = \text{phen}$ or bipi), identified through elementary analysis (CHN), thermogravimetric analysis, infrared spectra and Mössbauer was obtained from the equimolar reaction of FeBr_2 , Na_2MNT , LL and excess of $t\text{-BuNC}$ in THF. The infrared spectra in the region of the $\nu(\text{CN})$ presented three absorption around 2189, 2130 and 2090 cm^{-1} . The higher frequency is attributed to $\nu(\text{CN})$ of the chelate MNT and two lower band are attributed to $\nu(\text{CN})$ of the isocyanide. Two structures are probable: cis (C_1) and trans (C_{2v}) relative to an isocyanide, which they are indistinguishable for the infrared one because of presenting the same activity for $\nu(\text{CN})$. The Mössbauer parameters indicate an

increase of the π -back donation in the atom from iron and an environment octahedral distorted relatively to the FeBr_2 precursor. The thermogram of the adducts support the results of the elementary analyses and indicate a more thermal stability for the derivate of bipyridine (decomposition to 138.9°C), regarding the derivate o-phenantroline (109.5°C). The synthesis of these complexes was of abridgement importance, because it allowed to correlate data vibration and nuclear property, besides supplying important information on the nature of the iron atom bond.

1. INTRODUÇÃO

O presente capítulo tem como objetivo apresentar uma síntese do conhecimento relacionado ao estudo da química organometálica, dando ênfase aos complexos de cobalto (II) e ferro (II) com ligantes quelatos (bipiridina, o-fenantrolina, MNT²⁻) e *t*-butilisocianeto.

Muito da química organometálica básica dos metais do bloco p foi entendida no início do século XX, mas a dos blocos *d* e *f* foram desenvolvidas muito mais recentemente.¹ Compostos moleculares de metais de transição, ao contrário do que se pensa possuem estruturas bem definidas, como octaédrica, quadrado planar, bipirâmide trigonal, etc, dependendo do estado eletrônico do metal. No entanto muitos compostos organometálicos são sensíveis ao ar e à umidade, como por exemplo, os alquil lítios e reagentes de Grignard que são vigorosamente hidrolisados em solução e os organoalumínios que podem ser inflamáveis se expostos ao ar. Estes fatos fizeram com que muitos pesquisadores hesitassem em utilizar nos laboratórios compostos organometálicos aparentemente instáveis.² Entretanto, desde meados de 1950 o campo mais atrasado cresceu muito, de forma que novos tipos de reações, de estruturas incomuns, e de aplicações práticas na síntese orgânica e na catálise industrial fossem descobertas.¹

1.1. DESENVOLVIMENTO DA QUÍMICA DOS COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS.

Os compostos chamados de coordenação, complexos metálicos, ou simplesmente complexos são compostos que contêm um átomo ou íon central, que é um metal, rodeado por um grupo de íons ou moléculas. Os compostos de coordenação desempenham um papel essencial na indústria química e até mesmo na vida, se pensarmos que a clorofila, que é vital para a fotossíntese, é um complexo de magnésio, e que a hemoglobina, que leva oxigênio às células, é um complexo de ferro (II).

O descobrimento do complexo $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, por Tassaert em 1798, foi o começo da química dos compostos de coordenação à medida que suas propriedades despertaram grande interesse na investigação deste e outros sistemas.

Os primeiros trabalhos realizados foram feitos utilizando-se amônia e logo se descobriu que íons como CN^- , NO_2^- , NCS^- e Cl^- também formavam complexos.³

Complexos organometálicos de ferro desempenharam um papel central na química dos organometálicos desde que $\text{Fe}(\text{CO})_5$ foi descoberto em 1891. No entanto, em 1951, houve um aumento do interesse pela química organometálica, a partir da obtenção de um complexo de ferro com um derivado de hidrocarboneto, chamado di- π -ciclopentadienilferro. Este composto é atualmente conhecido como ferroceno $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$. Aplicações de organocomplexos de ferro na síntese orgânica têm sido relatadas desde 1960, particularmente com o uso de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ e $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, promovendo a isomerização de olefinas, desidrohalogenação, carbonilação, e outros².

Os metais de transição possuem grande tendência de formar compostos de coordenação com grupos capazes de doar um par de elétrons, chamados de ligantes. Esta elevada tendência de formar complexo está ligada ao fato de que os elementos de transição formam íons pequenos de carga elevada, com orbitais vazios de baixa energia capazes de receber os pares isolados de elétrons doados por outros grupos ou ligantes⁴.

Os ligantes ácidos π caracterizam-se por estabilizarem metais em baixo estado de oxidação. Esta propriedade está associada aos orbitais livres, além de pares eletrônicos isolados. Esses orbitais livres podem aceitar elétrons dos orbitais metálicos completos e formar um tipo de ligação π que suplementa a ligação σ , que aparece na utilização do par isolado, esse fenômeno é comumente denominado retrodoação ("back bonding"). Por isso, é possível a deslocalização de elevadas densidades eletrônicas do átomo metálico – necessariamente em estados inferiores de oxidação – sobre o ligante. A capacidade de os ligantes aceitarem densidades eletrônicas nos orbitais π vazios é a acidez π .⁵

O íon cianeto é importante, pois forma complexos estáveis, particularmente com os metais de transição dos grupos do Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn. Estes complexos são estáveis, pois os metais podem usar seus orbitais d preenchidos para formar ligações $d\pi\text{-}p\pi$ ("back bonding"), além da ligação coordenada σ . O íon CN^- atua como um receptor de elétrons π dos átomos metálicos. Isso é comprovado pela capacidade de formar compostos, como $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.⁴

Os complexos de ferro vêm sendo estudados desde 1909, quando os estudiosos Pope e Peachy falharam na tentativa de preparar um complexo organometálico de ferro, devido às complicações ocorridas, com a sua fácil decomposição. No entanto após cerca de 50 anos, mostrou-se que estes compostos podiam ser isolados desde que estivessem presentes outros ligantes, como os do tipo receptor π . Atualmente admite-se que a principal razão da estabilidade desses compostos é o bloqueio dos sítios de coordenação indispensáveis à reação de decomposição. Isto ocorre para o caso do complexo $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_4]$ que se decompõe a -50°C e a adição de ligantes receptores π , bipyridina por exemplo, leva a um aumento significativo da estabilidade, pela saturação coordenativa que provoca ao formar o complexo $[\text{Ti}(\text{bipi})(\text{CH}_3)_4]$, ressaltando então a necessidade de haver sítios de coordenação disponíveis no metal para que possam ocorrer as reações de decomposição.⁵

Complexos organometálicos do grupo do ferro que possuem monóxido de carbono, ciclopentadienila e fosfinas terciárias atuando como ligantes têm sido amplamente investigados. Pelo fato de os materiais de partida utilizados para se preparar complexos organometálicos destes grupos serem de baixo custo e mais acessíveis, muitos alquenos, alquinos, alquilas e alcóxi complexos têm sido reportados. Em particular, complexos de valências relativamente baixas, como $\text{Fe}(\text{CO})_5$, FeCl_2 e $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ são importantes como materiais de partida para organocomplexos de ferro e de rutênio.²

O íon Co^{2+} forma vários complexos. Os complexos de Co (II) podem ser tetraédricos ou octaédricos. Como a diferença de estabilidade entre as duas formas é pequena, elas podem coexistir em equilíbrio. O íon Co^{2+} forma mais complexos tetraédricos que qualquer outro íon de metal de transição. Isso está associado à pequena perda de energia de estabilização do campo cristalino de $0,27 \Delta_o$, por um íon d^7 , num campo ligante fraco. É menos comum a formação de complexos de Co (II) quadrado planares com ligantes bidentados, como dimetilglioxima, e com ligantes tetradentados como as porfirinas. Medidas de momento magnético podem ser usadas para distinguir complexos tetraédricos dos quadrado planares. Os complexos tetraédricos possuem três elétrons desemparelhados, enquanto que os complexos quadrado-planares têm somente um.

O $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ bem como a maioria dos complexos octaédricos de Co (II) é de spin alto. Os complexos tetraédricos apresentam cores mais intensas que os complexos octaédricos. Isso ocorre porque o tetraedro não tem um centro de simetria e atende facilmente à regra de seleção de Laporte (que exige $\Delta l = 1$). Em contraste, os complexos octaédricos dependem de vibrações assimétricas dos ligantes para eliminar o centro de simetria. Os momentos magnéticos, tanto dos complexos octaédricos como dos tetraédricos, são maiores que os previstos pela equação do momento magnético, ou seja, $\mu = 3,87 \text{ MB}$, no caso dos complexos octaédricos, isso se deve à existência de uma contribuição orbital, já que no arranjo $(t_{2g})^5(e_g)^2$ é possível transformar um orbital t_{2g} no outro. Em complexos tetraédricos a configuração eletrônica é $(e_g)^4(t_{2g})^3$ e a transformação de orbitais t_{2g} não é possível, sendo a contribuição orbital igual a zero. Contudo, nesse caso, ocorre o acoplamento de spin-órbita. Isso explica o valor de μ maior que o esperado.⁴

1.2. COMPLEXOS DE ISOCIANETO

A descoberta do primeiro complexo de carbonila, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ por Mond em 1890 e a síntese de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, no ano seguinte abriu um vasto campo de pesquisa dos complexos organometálicos. No entanto, o estudo comparativo da química das carbonilas e dos isocianetos metálicos tornou-se possível somente a partir da preparação de $[\text{Ni}(\text{CNAr})_4]$, tetraquis(aril-isocianeto) níquel (0), em 1950, simultaneamente pelas duplas Hieber/Bokly e Klages/Moenkemeyer. Desde então, vários complexos homolépticos (Tabela 1) ou mistos com ligantes tais como carbonilas, fosfinas, etc, foram preparados e estudados.⁶

Tabela 1. Complexos isocianetos homolépticos.

Grupo VB	Grupo VIB	Grupo VIIB	Grupo VIIIB	Grupo IB
$[V(CNR)_6]^+$	$[Cr(CNR)_6]$	$[Mn(CNR)_6]^+$	$[Fe(CNR)_5]$	$[Cu(CNR)_4]^+$
	$[Cr(CNR)_6]^+$		$[Fe_2(CNR)_9]$	
	$[Cr(CNR)_6]^{2+}$			
	$[Cr(CNR)_7]^{2+}$			
	$[Mo(CNR)_6]$		$[Ru(CNR)_5]$	$[Ag(CNR)_2]^+$
	$[Mo(CNR)_7]^{2+}$		$[Ru_2(CNR)_9]$	
			$[Ru_2(CNR)_{10}]^{2+}$	
				$[Au(CNR)_2]^+$
	$[W(CNR)_6]$	$[Re(CNR)_6]^+$	$[Os(CNR)_5]$	$[Pt_3(CNR)_6]$
	$[W(CNR)_7]^+$		$[Os_2(CNR)_{10}]^{2+}$	$[Pt_7(CNR)_{12}]$
			$[Ir(CNR)_4]^+$	$[Pt(CNR)_4]^{2+}$

Analisando a Tabela 1 conclui-se que a maioria dos elementos da primeira série de transição. Do vanádio até o grupo I B forma complexos homoléticos com os isocianetos. Cabe aqui observar que o $[\text{Cr}(\text{CNR})_7]^{2+}$ é o único exemplo de complexo de isocianeto heptacoordenado encontrado na primeira série de transição.

Um isocianeto, RNC : é muito parecido, eletronicamente, com as carbonilas $:\text{CO}$: e existem muitos complexos de isocianetos estequiometricamente análogos às carbonilas metálicas. Os isocianetos podem ocupar posição terminal ou ponte. Exemplos são os compostos cristalinos estáveis ao ar, $\text{Cr}(\text{CNPh})_6$, vermelho; $[\text{Mn}(\text{CNCH}_3)_6]\text{I}$, branco; $\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{CN}_7\text{H}_7)_2$, alaranjado.

Os isocianetos, em geral, são doadores mais fortes que o CO e conhecem-se diversos complexos ($[\text{Ag}(\text{CNR})_4]^+$, $[\text{Fe}(\text{CNR})_6]^{2+}$ e $[\text{Mn}(\text{CNR})_6]^{2+}$) em que a ligação π tem importância relativamente pequena; não se conhecem derivados análogos do CO. No entanto, os isocianetos podem receber pela retrodoação, com mais intensidade, densidade de elétrons π dos átomos metálicos em estados de oxidação baixos. Isso é indicado, qualitativamente, pela capacidade de formar compostos, como $\text{Cr}(\text{CNR})_6$ e $\text{Ni}(\text{CNR})_4$, análogos às carbonilas; mais quantitativamente, a indicação aparece na frequência de estiramento do $\text{C} \equiv \text{N}$, que é nitidamente rebaixada quando o ligante atua como um π -ácido, tal como no caso do CO.⁵

1.3. LIGANTES COM SISTEMAS π EXTENSOS:

Em alguns complexos, um ligante ocupa mais de uma posição de coordenação. Assim mais de um átomo do ligante está coordenado ao metal central. Forma-se dessa maneira uma estrutura cíclica. Complexos possuindo tais estruturas cíclicas são denominados quelatos. Os quelatos são mais estáveis que complexos com ligantes monodentados.⁴ É evidente que a entalpia e a entropia favorecem a formação do complexo quelato, mas que a contribuição da entropia é mais importante. Os dados referentes a um grande número dessas reações, com diversos íons metálicos e vários ligantes, mostram que a contribuição entálpica à formação do quelato é, às vezes, favorável, outras vezes, desfavorável; porém é sempre pequena. A conclusão geral é a de que o *efeito de quelação é em essência um efeito entrópico*, pois a dissociação deste tipo de complexo implica na ruptura de duas ligações em vez de uma, provocando um aumento muito maior da desordem; por isso, ΔS° é mais positivo (mais favorável). Os quelatos são ainda mais estáveis

quando eles contêm um sistema de ligações duplas e simples alternadas. Essa situação é mais bem representada como sendo uma na qual a densidade eletrônica se deslocaliza e se distribui por todo o anel.

1.3.1. 2,2'- BIPIRIDINA E 1,10 – FENANTROLINA

Os ligantes 2,2'-bipiridina (bipi) e 1,10-fenantrolina (phen), Figura 1, formam complexos com uma grande variedade de átomos metálicos, em ampla faixa de estados de oxidação. Com os íons metálicos nos estados de oxidação “normais”, a interação dos orbitais $d\pi$ do metal com os orbitais π^* do ligante é importante, mas não excepcional. Os ligantes podem estabilizar os átomos metálicos em estados de oxidação formais baixos. Nesses complexos, acredita-se que há uma extensa ocupação dos orbitais π^* do ligante.⁵

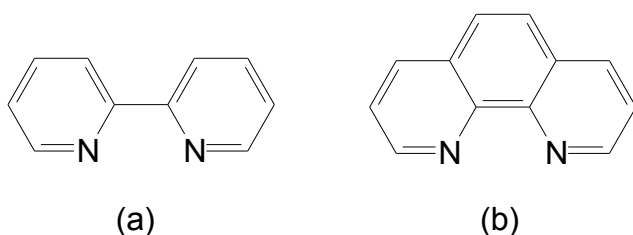


Figura 1. Ligantes 2,2'-bipiridina (a) e 1,10-fenantrolina (b)

Muitos complexos estáveis de Fe^{2+} são formados com ligantes bidentados, como 2, 2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina.

O complexo vermelho brilhante $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ é usado na determinação colorimétrica de ferro, e também, como indicador (“ferroína”) em titulações redox: é mais fácil oxidar $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ a $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ que $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (de cor vermelha) a $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ (de cor azul). Assim a cor vermelha persiste até que haja um excesso de agente oxidante. A maior estabilidade do complexo de ferro (II) com fenantrolina se deve às ligações entre os orbitais $d\pi$ do metal e os orbitais π^* antiligantes de baixa energia do ligante. Uma estabilização semelhante ocorre também no complexo com bipiridina.

A configuração eletrônica do íon Fe^{2+} é d^6 , tal que complexos octaédricos com ligantes de campo fraco são de spin alto e possuem quatro elétrons desemparelhados (Figura 2a). Ligantes de campo forte, como CN^- e 1,10-fenantrolina provocam o emparelhamento dos elétrons, tornando esses

complexos mais estáveis pois têm uma maior energia de estabilização de campo cristalino (Figura 2b). O emparelhamento dos elétrons também torna os complexos diamagnéticos.⁴

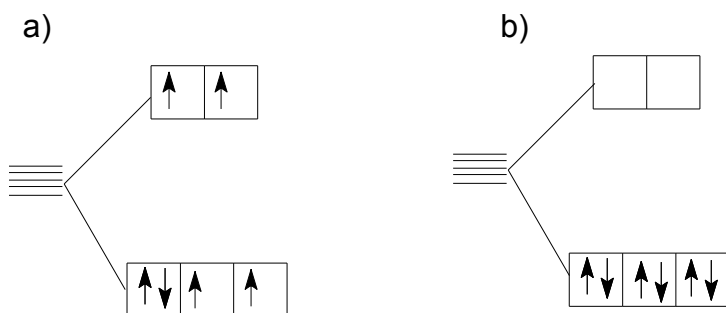


Figura 2. Configurações eletrônicas para o íon $d^6 Fe^{2+}$

1.3.2. LIGANTES DE 1,2-DITIOLENOS

A partir de 1957 um enorme interesse na química de complexos metálicos de transição contendo enxofre. Esse interesse se manifestou na área geral de síntese complexa moderna, na formação de moléculas organometálicas diferentes, e no campo da química inorgânica biológica. Houve várias revisões importantes e úteis dos aspectos diferentes de química de complexos metálicos contendo enxofre, Livingstone, Harris, Jorgensen, e Gray são particularmente merecedores de menção.

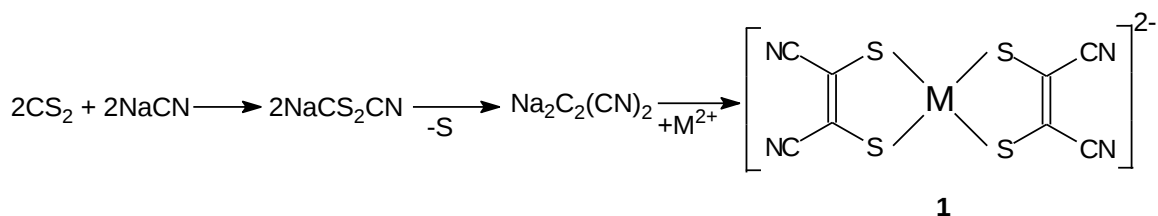
Havia interesse considerável nos usos analíticos dos ditiolatos em meados de 1930. Porém, a atenção que a química de complexos metálicos insaturados de 1,2-ditioleno recebeu aumentou a partir década de 50.

Em meados de 1930, R. E. D. Clarke e colaboradores estudaram as reações de tolueno-3,4-ditioleno e 1-clorobenzeno-3,4-ditioleno com haletos metálicos que incluía zinco, cádmio, mercúrio, e estanho. Eles descobriram que estes ditiolenos formam complexos prontamente e, com estanho, espécie do tipo $[Sn(\text{ditioleno})_2]$ foi isolado. Foi concluído inicialmente que estes ditiolenos eram particularmente efetivos no seqüestro de estanho. Trabalhos nos aspectos analíticos de tolueno-3,4-ditioleno foram continuados durante os anos de 1940 e início de 1950, mas não o bastante, até que em 1957, foi iniciado um trabalho sério na caracterização de complexos metálicos insaturados 1,2-ditioleno.

Então, Bähr e Schleitzer em Munique notaram que um ligante que eles tinham preparado, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2$, formava prontamente complexos com paládio; eles formularam estes como $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2$ e $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2)_2]$, e eles avançaram observando que o último foi aparentemente oxidado através de iodo, embora eles não pudessem identificar o produto da reação.⁷

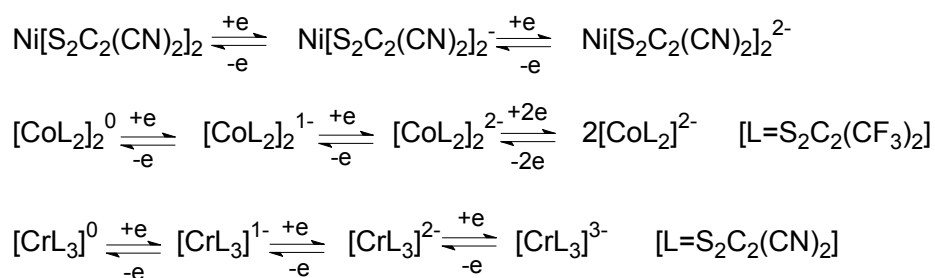
Logo após o aparecimento do primeiro trabalho em ditiolenobenzilníquel, vários sais complexos derivados de maleonitrileditiolato (MNT) foram descritos. O ligante MNT foi descoberto em 1957 (Equação 1).

Embora os primeiros complexos de tipo 1 foram preparados em 1957, foi pequena a atenção recebida até 1962.⁸



Equação 1. Síntese do complexo contendo ligante MNT²⁻

A característica mais interessante dos complexos de 1,2-ditíoleno é a sua capacidade – que não é superada e raramente igualada por outros complexos – de sofrer reações redox. Exemplos:



As estruturas eletrônicas dos complexos de 1,2-ditíoleno provocam bastante controvérsia. O sistema anular pode ser representado sob duas formas extremas (Figura 3), o número de oxidação formal do metal difere nos dois casos. Em termos da teoria dos orbitais moleculares, o problema é o grau em que os elétrons dos orbitais d do metal estão deslocalizados sobre o ligante. Sem dúvida, há grande deslocalização, o que explica a existência dos complexos com uma ampla faixa de populações eletrônicas.⁵

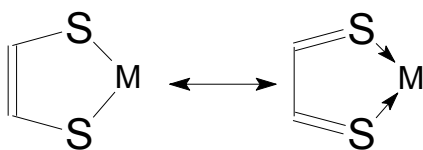
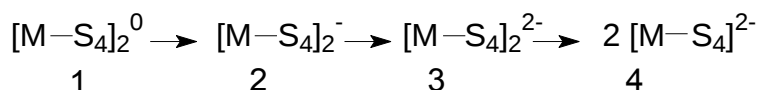


Figura 3. Formas representativas do 1,2-ditioleto

Os ligantes prontamente disponíveis como ditiolatos dianiônicos são $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2$ e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2$ ou seu sal de potássio. Tratamento de sais de metais divalentes de zinco, cobre, o grupo de níquel, cobalto, ródio, e manganês com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2$ em soluções aquosas ou alcoólicas resultam na formação de espécies dianiônicas, $[\text{MS}_4\text{C}_4(\text{CN})_4]^{2-}$.

O produto da reação entre sais de Fe(II) ou Fe(III) e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2$ é dependente do tipo de cátion usado como precipitante. Se sais de tetraalquilamônio forem usados, o produto será o diânion dimérico, $[\text{FeS}_4\text{C}_4(\text{CN})_4]_2^{2-}$.

Um estudo dos complexos $[\text{MS}_4\text{C}_4\text{R}_4]_n^z$ com $\text{M}=\text{Co}$ ou Fe e $\text{R}=\text{CF}_3$ revelou que na solução de diclorometano que existe uma série de transferência de elétron ligando os compostos 1-4 na Equação 2.



Equação 2. Série de transferência de elétron.

Quando $\text{R} = \text{CN}$ somente as três espécies reduzidas 2-4 foram detectadas. Com $[\text{CoS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4]_2$ e $[\text{FeS}_4\text{C}_4(\text{CN})_4]_2^{2-}$, a dimerização ocorre através das ligações metal-enxofre o que dá a coordenação quadrado-piramidal sobre cada metal. A estrutura, descrita na Equação 2, é proposta por permanecer durante toda a transferência de elétron na série 1-3. Entretanto o membro mais reduzido 4 com $\text{M}=\text{Co}$ e $\text{R}=\text{CN}$ foi demonstrado ter uma estrutura monomérica, geometria planar. O estudo atual está relacionado com a interação de diversos doadores de dois elétrons com dímeros 1-3. Embora a adição desses doadores aos dímeros seja praticável, os estudos precedentes indicam que seria mais provável a clivagem dos dímeros para dar complexos penta ou hexacoordenados.⁹

Numerosos artigos têm sido publicados a respeito da caracterização e das estruturas eletrônicas de complexos metal quadrado-planar contendo ligantes

enxofre-doador. Os complexos de quatro ligantes receberam atenção considerável. Estes ligantes, na forma dianiônica, são maleonitriledithiolato de (MNT^{2-}), tolueno-3,4-dithiolato (TDT^{2-}), *cis* $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{S}_2]^{2-}$, e *cis* $[(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{S}_2]^{2-}$.

Os complexos dianiônicos de Ni, Pd e Pt com ligantes TDT e MNT são diamagnéticos ($S=0$), os estados normais da rotação estão associados com estes íons metálicos em um ambiente quadrado-planar. Similarmente, $[\text{Cu}(\text{TDT})_2]^{2-}$ e $[\text{Cu}(\text{MNT})_2]^{2-}$ possuem spin dubletos e podem assim ser considerados como clássicos complexos de Cu(II). Medidas de espectro eletrônico de todos os complexos dianiônicos de MNT sob diferentes condições do potencial acoplado com o estudo ESR (espectro de ressonância spin-elétron) do $[\text{Cu}(\text{MNT})_2]^{2-}$ em diferentes solventes, estabeleceram firmemente que não há nenhuma coordenação apreciável do ligante do tipo em posições axiais.

O estado magnético do $[\text{Co}(\text{MNT})_2]^{2-}$ foram assunto de diversas controvérsias. A maioria das medidas da susceptibilidade do sólido e da solução em uma variedade larga de amostras analisadas puras parece suportar a controvérsia de que este complexo tem um efetivo spin dubleto. Entretanto, o momento magnético do $[\text{Co}(\text{MNT})_2]^{2-}$ é definitivamente influenciado pela natureza do cátion em amostras sólidas, com determinados complexos que possuem momentos substancialmente mais elevados do que os 1.95μ esperados para $S = \frac{1}{2}$ e $g=2,255$. Assim, dados do espectro e magnético devem ser considerados neste sistema antes que o estado magnético exato possa ser finalmente estabelecido.¹⁰

Os sítios ativos de numerosos elétrons transferases e oxidoreductases contêm o ferro em uma esfera de coordenação dominada pelo enxofre. Para elucidar o processo enzimático no nível molecular, complexos com ligantes metal-enxofre podem servir tanto de compostos funcionais como modelos estruturais. As propriedades características que se associam estreitamente com centros de metal-enxofre, por exemplo, estrutura incomum, comportamento redox, e a estabilização do estado de oxidação do metal, bem como os sítios de coordenação vagos e a deficiência de elétrons, são tão importantes como a compreensão de reações elementares, por exemplo, transferência de elétrons, adição de substrato/lançamento de produto, ou protonação/desprotonação.

Neste contexto foram investigados complexos de ferro com 1,2- benzenedithiolato ($2-$) ($"\text{S}_2^{2-}"$). O Fe (II) planar, complexo mononuclear $[\text{Fe}("S_2")_2]^{2-}$ prontamente coordena ao CO para dar $[\text{Fe}("S_2")_2(\text{CO})_2]^{2-}$, a oxidação

deste diânion causa a perda de CO e formação do complexo dinuclear de Fe (III), $[\text{Fe}(\text{S}_2)_2]_2^{2-}$. O complexo $[\mu\text{-N}_2\text{H}_4 \{\text{Fe}(\text{S}_2)_2\}_2]^{2-}$ é o único exemplo de sistema Fe / S_2 com um estado de oxidação mais alto do que +2. Para ter informação das interações de enxofre em centros de alta valência do ferro foram investigados o sistema Fe / $\text{S}_2^{2-}/\text{PMe}_3$ e sintetizado complexos de Fe (IV) e Fe (III) com unidades planar Fe (S_2) e fosfina coligando. Todas as espécie inclusive a pentacoordenada $[\text{Fe}(\text{S}_2)_2(\text{PMe}_3)]$ são mononuclear e contrasta com considerações teóricas que revela que complexos ditiolenos com o metal d com configurações de elétrons baixa devem tender a dimerizar.¹¹

1.4. ÁCIDOS E BASES “DUROS E MOLES”

Os íons metálicos podem ser divididos em dois grupos, de acordo com as preferências, pelos diversos ligantes. Consideremos os ligantes formados pelos elementos dos grupos V, VI e VII. No grupo V tomamos uma série homóloga com R_3N , R_3P , R_3As , R_3Sb e no grupo VII os próprios ânions, F^- , Cl^- , Br^- e I^- . Com os metais do tipo (a) os complexos são mais estáveis com os ligantes mais leves, e menos estáveis à medida que a sequência de cada grupo progride. Com os elementos do tipo (b) a tendência é a oposta. No quadro abaixo está o resumo dos fatos:

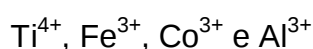
Complexos de metais do tipo (a)	Ligantes	Complexos de metais do tipo (b)
Mais Forte	R_3N R_2O F^-	Mais Fraco
↑	R_3P R_2S Cl^-	↓
↑	R_3As R_2Se Br^-	↓
Mais Fraco	R_3Sb R_2Te I^-	Mais Forte

Os íons metálicos do tipo (a) incluem, principalmente:

Íons alcalinos

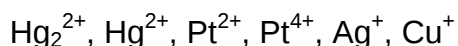
Íons alcalino-terrosos

Íons leves, com carga elevada, por exemplo:



Os íons metálicos do tipo (b) incluem:

Íons pesados de metais de transição, como:



Íons metálicos de valência baixa, como os metais com valência formal nula nas carbonilas metálicas.

Essa ordenação empírica é muito útil para classificar e, até certo ponto, prever as estabilidades relativas de complexos. Pearson observou que seria possível generalizá-la e incluir uma faixa mais ampla de interações ácido-base. Notou que os íons metálicos do tipo (a) (ácidos) eram pequenos, compactos e pouco polarizáveis e preferiam os ligantes (bases) também pequenos e pouco polarizáveis; a esses ácidos e bases denominou “duros”. Inversamente, os íons metálicos do tipo (b), e os ligantes que preferem, tendiam a ser maiores e mais polarizáveis; esses ácidos e bases eram “moles”. Essa relação empírica pode ser expressa, de forma qualitativa, pela afirmação *os ácidos duros preferem as bases duras e os moles, as moles*. Apesar de a distinção entre “duro e mole” estar, em princípio, baseada na polarizabilidade, outros fatores influenciam, sem dúvida, o problema.⁵

1.5. QUÍMICA COMPUTACIONAL

O advento da era digital tornou possível efetuar cálculos complexos através de recursos computacionais. Tais cálculos estão baseados na aplicação de modelos moleculares para a obtenção de soluções matemáticas, as quais fornecem dados ou parâmetros físico-químicos que possibilitam uma interpretação química dos processos. Desta forma, pode-se prever várias características de processos sintéticos e dos compostos envolvidos, muitas vezes com alto grau de complexidade.

O avanço das interfaces usuário-máquina permite que sejam utilizados programas computacionais, a fim de se produzir estruturas gráficas das moléculas de interesse, sendo que os modelos teóricos computacionais podem ser aplicados sobre tais estruturas. A química computacional simula as reações ou propriedades químicas baseando-se nas leis fundamentais da física. Isto nos leva a estudar os fenômenos químicos através de cálculos computacionais mais rápidos do que se examinam as reações químicas e seus compostos experimentalmente. Alguns modelos podem ser usados não somente para estudar moléculas estáveis, mas

também tempo de vida, intermediários instáveis e estados de transição. Desta forma pode-se obter informações a respeito de moléculas e reações que seriam impossíveis de se verificar através de observações experimentais. Assim, a química computacional se torna uma excelente ferramenta para o entendimento dos fatores que regem a química experimental.

Embora seus modelos não sejam perfeitos eles podem ser utilizados com uma precisão acima de 90%. Outra vantagem é que existem propriedades de uma molécula que podem ser mais facilmente compreendidas na química computacional do que experimentalmente, como as introspecções na ligação molecular.

As ferramentas computacionais utilizadas com este intuito são conhecidas como métodos de estrutura molecular. Cada método tem seu enfoque matemático, sendo que cabe ao usuário ponderar acerca do método mais adequado ao sistema em questão.¹²

A química computacional e a química organometálica são, quase por definição, diligências interdisciplinares. O último existe na interface entre a química inorgânica e orgânica, fornecendo químicos outrora inorgânicos uma possibilidade de tentar a criação de novos compostos organometálicos pela manipulação do metal e os seus arredores. A química orgânica também desempenha um papel principal na química organometálica pela sua atenção às funcionalidades orgânicas.

Os químicos computacionais agora costumeiramente atacam problemas em orgânica, inorgânica, analítica, materiais, e química biológica, etc.

Em muitos aspectos, o progresso na química organometálica computacional deixou para trás tradicionalmente outras áreas, porque ela combina os desafios inerentes tanto da modelagem orgânica como de inorgânica. Um composto organometálico, como o nome diz, é composto de duas regiões - o "núcleo" metálico e um "revestimento orgânico". O revestimento orgânico muitas vezes é caracterizado pelo seu grande tamanho, grande quanto a número de átomos, orbitais, e/ou possibilidades conformacionais. Ele toma muito poucos substituintes *t*-butil antes de que um cálculo em um composto organometálico fique oneroso. Para o núcleo metálico, isto é, o metal (ou metais) e a sua esfera de coordenação interior circundante, os desafios inerentes da química organometálica computacional são diferentes. Os metais, em particular aqueles dos blocos *d* e *f*, tipicamente dão origem a três desafios principais na sua modelagem química: o grande número de orbitais, o

problema de correlação de elétrons e os efeitos relativísticos dos metais mais pesados.

A combinação de métodos de campo de força com esquemas dinâmicos permitem a determinação de propriedades termodinâmicas e solvatação. Os campos de força são costumeiramente aplicados a grandes sistemas, compostos de vários átomos. Em comparação com métodos computacionais baseados em cálculos mecânicos (QM) de quantidade, os métodos de campo de força são limitados no alcance, desde que só os sistemas com a ligação idêntica (isto é, conformeros ou diastereômeros) podem ser diretamente comparados. Contudo, dentro desta limitação, os campos de força são várias ordens da magnitude mais rápido do que qualquer método QM. Além do mais, quando os parâmetros de alta qualidade são disponíveis, a exatidão de campos de força é competitiva com métodos de QM padrão, como MP2 e B3LYP, e melhor do que esquemas semi empíricos.

A situação é diferente para complexos organometálicos. Os instrumentos e os métodos desenvolvidos para sistemas orgânicos são disponíveis, mas a aplicação é impedida por uma falta de parâmetros. Os sistemas metálicos são estruturalmente mais diversos do que compostos orgânicos.

Apesar das dificuldades evidentes, vários campos de força existem, o que permite que cálculos sejam executados para quase qualquer tipo do complexo. Para complexos organometálicos, é ainda possível usar parâmetros existentes para a parte orgânica do sistema e desenvolver novos parâmetros só da esfera de coordenação.

Um campo de força é essencialmente uma relação entre a geometria de uma molécula e a força em cada átomo. A força é uma quantidade vetorial, o derivado da energia com respeito a coordenadas. Para simplificar as expressões, os campos de força são geralmente apresentados na forma de energia como uma função de coordenadas. O zero verdadeiro da energia é um desconhecido, diferente para cada campo de força e molécula.

Assim, a energia total calculada para qualquer molécula não pode ser interpretada de um modo fisicamente significativo, e nenhuma significação especial deve ser atada a uma energia calculada do zero (ou uma energia negativa). Contudo, quando duas energias são calculadas com exatamente as mesmas funções (isto é, quando as conectividades de duas estruturas são idênticas), as

constantes desconhecidas podem ser consideradas idênticas, e as energias podem ser comparadas diretamente.

A década passada testemunhou o estabelecimento de métodos químicos de quantidade como um instrumento padrão de cálculos quantitativos de metal de transição (MT) compõe, depois que os estudos teóricos numerosos tinham comprovado que os valores calculados são muito exatos. Os dados calculados podem ser usados para interpretar a observação experimental e projetar novos experimentos e, assim, são muito úteis para a química experimental. A geometria teoricamente predita, frequências vibracionais, energias de dissociação, e outras propriedades quimicamente importantes ficou bastante confiável e às vezes até daria para desafiar dados experimentais. Isto é especialmente importante para energias de compostos de metais de transição, que tendem a ser difíceis de determinar por métodos experimentais.

A situação no fim dos anos 90 era bem diferente dos anos 80, quando só um pequeno número de pesquisadores da comunidade de química teórica atacava "o desafio de metais de transição e a química de coordenação".

O progresso enorme em métodos químicos de quantidade de compostos de metais de transição é devido principalmente a potenciais principais eficazes quase-relativísticos (ECPs) e em particular à densidade corrigida por declive (não-local) teoria funcional (NL-DFT), que são instrumentos teóricos padrão na química computacional.¹³

Existem vários tipos de cálculos computacionais, como o *ab initio*, o Semi-empírico e a Mecânica Molecular.

Como a química computacional conseguiu uma posição onde os métodos disponíveis e os programas também são usados por cientistas que não são especialistas no campo, é razoável dar um resumo da exatidão que pode ser realizada com níveis comumente usados da teoria. Isto foi feito por Cundari em revistas prévias, que resumem os estudos teóricos do MT compõem com ECPs em conjunto com métodos *ab initio* clássicos no HF, MP2, e CCSD (T) os níveis da teoria.

Há acordo geral na comunidade teórica que os métodos DFT estão na maior parte de casos superiores a métodos clássicos "*ab initio*" no HF e níveis de MP2 do cálculo do MT, porque a exatidão dos resultados de DFT é semelhante ou mesmo melhor do que os dados MP2, enquanto os preços computacionais são menores. Por

essa razão a maior parte de grupos de química computacionais estão usando agora métodos DFT para compostos de MT. Deve ser observado, contudo, que os métodos DFT são inferiores aos métodos *ab initio*, de alto nível como CCSD (T) para cálculos de energia muito exatos.

O método *ab initio* consiste na resolução de cálculos realizados diretamente dos princípios teóricos da física, sem a adição de parâmetros experimentais, como na Mecânica Molecular. O primeiro método desenvolvido de cálculo de estrutura molecular foi o método de Hartree-Fock (HF).

O método Hartree-Fock é tipicamente usado para resolver a equação de Schrödinger para um sistema com vários elétrons (átomo ou molécula), onde o núcleo é considerado fixo pelo Hamiltoniano eletrônico molecular. Esta aproximação que fixa o núcleo, devido à alta mobilidade dos elétrons, é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer.

Uma aproximação utilizada é o fato da função de onda ser descrita como uma função matemática que somente é sabida para um sistema de um elétron. Assim, a função de onda é formada pelas combinações lineares dos orbitais atômicos ou pelas combinações lineares das funções de base.

Uma outra aproximação é a repulsão Coulômbica dos elétrons, este método utiliza a repulsão média dos elétrons e não a repulsão explícita de cada um deles. Esta aproximação se torna uma vantagem, pois a equação de Schrödinger é quebrada de uma equação de muitos elétrons para muitas equações de apenas um elétron.

Para sistemas multieletrônicos, a resolução da equação de Schrödinger torna-se matematicamente impossível.

O método Semi-empírico também utiliza funções de onda nos cálculos matemáticos. Ele usufrui de dados experimentais, que é uma diferença em relação ao método *ab initio*.

Alguns dados durante os cálculos são aproximados ou completamente omitidos, pois ele substitui alguns parâmetros por informações experimentais, como algumas integrais que são simplesmente excluídas. Isto se torna uma desvantagem em relação ao método *ab initio*, pois os resultados podem ser errados ou poucas propriedades podem ser confiáveis, a vantagem é a rapidez dos cálculos.

Por exemplo, para uma molécula que contém uma molécula similar nos parâmetros utilizados, os resultados podem ser muito bons, mas se isso não for verdade os resultados podem ser muito pobres ou até errados.

Alguns métodos semi-empíricos são muito utilizados como o AM1 e o PM3, para modelagem de compostos orgânicos.

A Mecânica Molecular possui uma vantagem em relação aos métodos já vistos. Ela pode ser usada para modelagem de moléculas muito maiores e complexas como as proteínas e os segmentos do DNA, e não se baseia em uma função ou um conjunto de função de onda, mas em uma equação algébrica mais simples que consistem em uma função de energia potencial.

Um conceito preliminar básico e é possível a transferência de parâmetro de um átomo para outro, deste que eles possuem características semelhantes. Como por exemplo, um átomo de carbono de um anel aromático terá parâmetros diferentes do que um átomo de carbono sp^2 .

Assim, vários aspectos da molécula são descritos, como as interações eletrostáticas, as interações de Van der Waals, os ângulos de ligações e as torções das ligações.

O método da mecânica molecular é bem estabelecido na química orgânica. Para muitos tipos de moléculas, as estruturas podem ser geradas rapidamente e as energias conformacionais podem ser calculadas com um alto grau de exatidão.

Um dos postulados fundamentais da mecânica molecular é que a energia de uma molécula pode ser separada em termos que resultam de metades pequenas, transferíveis. Para todos os comprimentos e ângulos, é assumido que lá existe um estado com uma energia próxima do zero. Todos os desvios deste valor "ideal" darão origem a um aumento de energia e geralmente é impossível para todas as interações realizar o seu estado não estirado na mesma geometria, e assim "os valores ideais" nunca serão diretamente observados, mas em moléculas orgânicas, os desvios do estado não estirado são normalmente pequenos.

A desvantagem da mecânica molecular é que nem sempre a parametrização de átomos é possível, pois possuem características eletrônicas, como estados excitados diferentes.

A base para a teoria DFT foi desenvolvida por Hohenberg e Kohn, onde a energia eletrônica do estado fundamental é completamente determinada pela densidade eletrônica ρ . Em outras palavras, existe um correspondente entre a

densidade eletrônica de um sistema e sua energia. Porém, não foi possível mostrar na época a forma deste funcional. O fundamento para o uso de métodos DFT em química computacional foi realizado através da introdução de orbitais por Kohn e Sham.

No método DFT, inicialmente, o sistema atômico era considerado como tendo densidade eletrônica uniforme, ou seja, os orbitais eram constituídos de nuvens eletrônicas contínuas. Esta densidade eletrônica constante era um fator limitante no que diz respeito à eficiência do método, de forma que foram desenvolvidos métodos de aproximação de densidade local, posteriormente substituídos por métodos de gradientes corrigidos ou métodos generalizados de gradientes, os quais davam uma descrição mais fiel dos sistemas eletrônicos.

Existem várias formas de funcionais de gradientes corrigidos e a versão mais utilizada atualmente foi desenvolvida por Lee, Yang e Parr (LYP). Este funcional quando submetido ao tratamento matemático conhecido como correção de gradiente de Becke com três parâmetros passa a ser chamado B3LYP.

Matematicamente, o método DFT pode ser considerado mais vantajoso quando comparado a outros como HF, baseado na mecânica ondulatória. Neste último, as funções de onda tornam-se mais complexas na medida em que o número de elétrons do sistema aumenta, por outro lado, no método DFT o número de variáveis se mantém constante independente do número de elétrons.

Uma outra vantagem a ser considerada é o fato de que o método do diferencial de densidade leva em consideração as relações eletrônicas, enquanto que o método HF as desconsidera.

O conjunto de bases é a descrição matemática dos orbitais de um sistema químico. O custo computacional e a exatidão dos dados obtidos são funções diretas do tipo e tamanho da base a ser utilizada.

Através dos cálculos das vibrações moleculares realizados pela química computacional é possível prever qual grupo pontual de um complexo em estudo é mais estável. Também pode-se prever as propriedades espectroscópicas auxiliando na análise dos espectros experimentais, como os espectros: infravermelho, Raman, RMN e outros.

1.6. TÉCNICAS APLICADAS

1.6.1. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A ressonância fluorescente de raios-gama sem recuo, comumente conhecida como efeito Mössbauer, tem sido uma ferramenta importante na caracterização de compostos organometálicos de ferro. Os dois parâmetros, deslocamento isomérico (δ) e o desdobramento quadrupolar (ΔE_Q), que são obtidos diretamente no espectro Mössbauer são os mais utilizados.

O deslocamento isomérico é função linear da densidade de elétrons s ao redor do núcleo e é causado pela interação dos elétrons s com o núcleo, onde a carga do último é distribuída de diferentes maneiras no estado excitado e no estado fundamental. O deslocamento isomérico decresce com o aumento da densidade eletrônica do orbital s ao redor do núcleo, assim o aumento da densidade eletrônica no orbital s causa um deslocamento da linha de ressonância para valores negativos de velocidade. Para o isótopo de ^{57}Fe , a magnitude do deslocamento isomérico é grandemente determinada pela ocupação dos orbitais $3d$ e $4s$ e de alguma influência externa sobre eles. O aumento da densidade dos elétrons s (diminuição de d) pode ser resultante de um aumento da retrodoação- π do metal para o ligante.

O desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) da linha de ressonância é produzido pela interação do gradiente do campo elétrico ao redor do núcleo com o momento quadrupolar elétrico nos núcleos de ^{57}Fe excitados. O gradiente de campo ao redor do núcleo depende da configuração eletrônica do núcleo e de seu ambiente. O desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) produzido pelo gradiente do campo elétrico no núcleo é consequência da assimetria do ambiente eletrônico. Portanto, em princípio, o valor de ΔE_Q é útil para elucidar a geometria do complexo de ferro concomitante com o valor de d analisa a densidade eletrônica.

O campo elétrico de um núcleo pode ser expresso em termos de V_{ZZ} e $\eta = (V_{XX} - V_{YY})/V_{ZZ}$ onde V_{XX} é o gradiente na direção indicada e η é o parâmetro de assimetria. O desdobramento quadrupolar depende deles como se segue:

$$\Delta E_Q = 1/2e^2Q_q(1 + \eta^2/3)^{1/2}$$

Onde e é a carga eletrônica e Q é o momento quadrupolar no estado $3/2$. As transições ($1/2 \rightarrow 3/2$) obedecem à regra de seleção $M_Z = 0, +1, -1$ produzindo um

dubleto simétrico com separação $2 \Delta E_Q$. Quando $\eta = 0$ (simetria axial, $V_{xx} = V_{yy}$), $\Delta E_Q = 1/2 e^2 Q_q$, ou seja, a constante de acoplamento quadrupolar é a metade da separação dos picos. Não é possível a medição de η ou $e^2 Q_q$ diretamente de um espectro Mössbauer utilizando-se da amostra em pó. Mas as medidas angulares das intensidades das linhas num monocristal ou sob um campo magnético externo podem, entretanto estabelecer esses parâmetros.

O deslocamento isomérico depende diretamente de fatores que contribuem para o desdobramento quadrupolar.

1.6.2. SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA

Quando uma substância é colocada num campo magnético de intensidade H , a intensidade do campo magnético na substância poderá ser maior ou menor que H .

Se o campo na substância for maior que H , a substância é paramagnética. É mais fácil para as linhas de forças magnéticas percorrerem um material paramagnético que o vácuo. Assim, os materiais paramagnéticos atraem linhas de força e, se tiver liberdade para mover-se, um material paramagnético se moverá de uma região de campo mais fraco para uma região de campo mais forte. O paramagnetismo surge como uma consequência de spins de elétrons desemparelhados do átomo.

Se o campo na substância for menor do que H , a substância será diamagnética. Substâncias diamagnéticas tendem a repelir linhas de força. É mais difícil para as linhas de forças magnéticas atravessarem um material diamagnético que o vácuo, e estes materiais tendem a mover-se de uma região de campo magnético mais forte para uma região de campo mais fraco. Em compostos diamagnéticos todos os spins eletrônicos estão emparelhados. O efeito paramagnético é muito mais pronunciado que o efeito diamagnético.

Há dois métodos comuns para medir a susceptibilidade magnética: os métodos de Faraday e de Gouy. O método de Faraday é útil para medidas em um cristal único muito pequeno, mas ocorrem dificuldades de ordem prática, porque as forças envolvidas são muito pequenas. O método de Gouy é o usado na maioria das vezes. Nesse método a amostra pode estar presente na forma um longo bastão do material, na forma de solução, ou de um tubo de vidro empacotado com o material

pulverizado. Uma extremidade da amostra é colocada no campo magnético uniforme e a outra num campo muito fraco ou nulo. As forças envolvidas são muito maiores e podem ser determinadas com o auxílio de uma balança analítica modificada.

Magnetômetros utilizando “Superconducting Quantum Interference Device” (SQUID) como elemento detetor, são atualmente, os sistemas mais sensíveis para medidas de pequenas variações de fluxo magnético (10^{-9} emu). O princípio de operação do SQUID é baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado. Experimentalmente, o efeito Josephson se caracteriza por uma corrente crítica, abaixo da qual uma barreira de potencial, ou junção, é supercondutora. No estado supercondutor o circuito apresenta resistência nula, conseqüentemente, mesmo quando polarizado por uma corrente a tensão verificada nos seus terminais é nula. Para um valor de corrente superior a corrente crítica, a junção transita para o estado normal, e passamos a detectar um nível de tensão não nulo. É demonstrado que no SQUID, sua corrente crítica I_e , é função do fluxo magnético aplicado, apresentando uma periodicidade equivalente ao quantum de fluxo $h/2e$, onde h é a constante de Plank e e é a carga do elétron. A medida da variação da corrente crítica permite determinar a variação do fluxo que atravessa o dispositivo com alta resolução. Desta maneira, estes dispositivos podem ser entendidos como conversores, de extrema sensibilidade, de variação de fluxo magnético em variação de corrente crítica, que são amplificadas e detectadas.

Basicamente, um SQUID consiste em um anel supercondutor interrompido por uma ou duas junções Josephson.¹⁴

O sistema de medidas PPMS “Physical Properties Measurement System” (QuantumDesign) é um sistema integrado de medidas no qual é possível realizar medidas em funções de diversos parâmetros físicos, pela inserção de diferentes sistemas de medidas (insert), em uma câmara em que pode ser controlada a temperatura (2 a 300K sistema de liquefação de He) e o campo magnético aplicado (-7 a 7 T imã permanente).

As medidas em função da temperatura e do campo aplicado foram feitas com o auxílio do insert ACMS “AC Measurement System” que possibilita medidas de susceptibilidade AC e Magnetização DC. Este insert possibilita medidas de susceptibilidade com sensibilidade de até 10^{-8} emu (10^{-11} Am²) enquanto o as de

magnetização podem ser obtidas com sensibilidade entre 10^{-5} a 5 emu (10^{-8} a 10^{-3} Am²).

As medidas neste sistema são feitas por extração, ou seja, a amostra é rapidamente retirada de um campo (100 cm/s) produzindo uma variação no fluxo magnético na região que pela lei de Faraday é proporcional à força eletromotriz induzida nas bobinas.

O insert ACMS consiste em um (i) Servo Motor (mecanismo que faz a amostra vibrar), (ii) haste vibrante (recipiente que contém a amostra), (iii) sistema de bobinas AC (bobinas que geram o campo de excitação AC), (iv) sistema de bobinas coletoras (bobinas onde o sinal da amostra é coletado quando ela é removida de sua posição criando uma excitação no sistema), (v) conjunto de bobina de calibração e compensação (isolar o sistema de campos externos). As bobinas AC podem produzir campos entre 10 a 17 Oe entre frequências de 10 a 10^4 Hz.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Os complexos obtidos foram caracterizados conforme cada caso via análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio utilizando um microanalisador Perkin Elmer 2400 (IQ/UNICAMP). Os espectros VIS-UV foram obtidos utilizando o espectrofotômetro Cary (DQUI-UFES). As medidas de espectroscopia, na região do infravermelho ($4000 - 400$ cm⁻¹), foram realizadas no espectrofotômetro Bomem MB-40 FT-IR (IQ/UNICAMP) e no espectrofotômetro MIDAC FT-IR (DQUI/UFES). A decomposição térmica foi realizada em um aparelho da Shimadzu TGA – 50H, sob fluxo de O₂ (20 cm³/min) com razão de aquecimento de 2°C/min. As condutividades eletrolíticas molares em solução de acetona foram medidas com o condutivímetro HANNA Instruments HI 8033. 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 corrigidos a 80 K e cotados em relação ao ferro α a temperatura ambiente (DFIS/UFES). A susceptibilidade magnética foi medida utilizando o SQUID a 273,15 K com campo de 6000 Oe, também foi medida utilizando o PPMS modelo 6000 para um campo variando de 10 a 17 Oe e sensibilidade de 10^{-8} emu. Os cálculos teóricos foram realizados utilizando os pacotes computacionais ORCA¹⁵ e Gaussian 2003¹⁶ (cedido pelo prof. Dr. Gilson

H. M. Dias-Unicamp) e um PC Pentium 4, 3 GHz, 1 GB de RAM operando em sistema operacional Windows.

As reações foram conduzidas em frascos Schlenk sob atmosfera de argônio em solventes secos e destilados previamente nesta atmosfera.

2.1. PURIFICAÇÃO DOS SOLVENTES¹⁷

Para a purificação da acetona p. a. foi adicionado sulfato de magnésio anidro (agente dessecante). Após um dia essa acetona foi refluxada e posteriormente a acetona foi destilada para um balão sob argônio 5.0.

O THF p. a. foi seco com cloreto de cálcio anidro, refluxado na presença de sódio metálico e benzofenona e destilado sob argônio.

O éter de petróleo p. a. foi seco com sódio metálico e destilado sob argônio.

Ao clorofórmio p. a. foi adicionado peneira molécula e destilou para um balão que também tinha peneira. Essa destilação foi repetida e o clorofórmio final foi reservado em um frasco limpo com peneira molecular, a fim de que ao ser utilizado só seria necessária uma destilação sob argônio.

O diclorometano p.a. foi tratado com peneira molecular e deixado por algumas horas antes da destilação.

O metanol foi destilado sob argônio utilizando peneira molecular e pedrinhas de ebulição.

Para a purificação do éter etílico p. a. foram utilizados 2 litros do solvente novo e 150mL de ácido sulfúrico concentrado. O ácido sulfúrico foi adicionado gota a gota, sob agitação, na razão de 1 gota a cada 4 segundos para evitar possíveis explosões, para isso foi utilizado um funil de pressão equalizada. Após completa adição foram observadas duas fases, a fase contendo ácido sulfúrico foi desprezada. A fase restante foi destilada sob argônio para um balão vazio. Após destilar adicionou-se ao balão cloreto de cálcio anidro e deixou por 24h em repouso. Filtrou e novamente o solvente foi destilado para um balão vazio. Ao completar a destilação o éter etílico foi refluxado na presença de sódio metálico e benzofenona e destilado sob argônio.

2.2. PREPARAÇÃO DOS PRECURSORES

Para se realizar a síntese dos complexos organometálicos em questão foi necessário que alguns precursores a serem utilizados, brometo de ferro (II) anidro¹⁸, maleonitrileditiolato de sódio¹⁹, *t*-butilisocianeto²⁰ e iodeto, cloreto e brometo de cobalto (II)²¹ fossem preparados de acordo com os procedimentos descritos na literatura, com pequenas modificações.

2.2.1. FeBr₂

Em um balão tritubular de 250 mL, equipado com condensador de refluxo, termômetro, agitador magnético e fluxo de argônio constante, foi adicionado ferro metálico (1,2578g; 0,0225 mol), 15 mL de metanol (destilado e seco sob peneira molecular) e 7,5 mL de HBr a 44-49%). A mistura reacional foi mantida sob temperatura de refluxo (65°C) durante o tempo necessário para o total consumo do ferro (cerca de duas horas). Após o resfriamento à temperatura ambiente, a solução foi filtrada e transferida para um frasco Schlenk e o solvente evaporado, sob vácuo até total secura. Em seguida, o sistema foi aquecido utilizando banho de óleo (150-160°C), sob vácuo, com agitação manual, até a obtenção de um sólido amarelo castanho. O rendimento da reação foi de 4,50 g (93%).

2.2.2. Na₂MNT

Em um balão volumétrico de 500 mL foram adicionados NaCN (8,1788g; 0,167 mol) e 50 mL de dimetilformamida sob agitação e banho de gelo. Utilizando um funil de pressão equalizada foram adicionados lentamente 10 mL de CS₂. O banho de gelo foi cessado e a solução foi deixada por 1 h sob agitação. A solução foi filtrada sob pressão de argônio e lavada com aproximadamente 200 mL de clorofórmio. O precipitado retido foi desprezado e o filtrado deixado sob refluxo (90°C) por 24 h. Após 1 dia de refluxo, a solução foi filtrada à quente e lavada com clorofórmio à quente. O Na₂MNT (Na₂S₂C₂(CN)₂), presente no filtro, foi secado sob vácuo. Foi necessário purificar o Na₂MNT preparado, para isso o Na₂MNT foi dissolvido aos poucos em metanol quente e filtrado sob pressão. Ao filtrado foram adicionados 100 mL de clorofórmio e levado ao congelador. Filtrou-se e o sólido

retido no filtro foi lavado com clorofórmio e seco sob vácuo, obtendo 4,36 g do produto.

2.2.3. *t*-BuNC

Em um balão tritubular equipado com agitador mecânico, condensador de refluxo e funil com pressão equalizada foram adicionados 137 mL de água sem CO₂ e NaOH (137 g; 3,42 moles), sob agitação mecânica e manteve-se a temperatura em torno de 45°C. Após a solução atingir 45°C, a agitação foi cessada e adicionou-se ao funil uma mistura de *t*-butilamina (95 mL; 0,881 mol), clorofórmio (36,5 mL; 0,448 mol), diclorometano (140 mL) e cloreto de benziltriethylamônio (1 g). A adição dessa mistura à solução alcalina foi realizada gota a gota sob agitação controlada de modo que a temperatura não ultrapassasse 45°C (manteve-se um refluxo brando). Após a adição total (2 h 30 min), a agitação foi continuada por 2 horas, para que a reação se processasse completamente. A solução apresentou coloração amarela. Adicionou-se aproximadamente 500g de gelo picado de modo a promover a total dissolução de NaCl produzido. A mistura foi passada para um funil de separação e foi observada nitidamente a presença de duas fases. A fase aquosa foi retirada e extraída com 50 mL de diclorometano. A solução orgânica residual foi sucessivamente lavada com 50 mL de água destilada e 50 mL de NaCl 5%. Foi adicionada MgSO₄ anidro e reservou por uma noite. Após a remoção do agente dessecante por filtração, fez-se micro destilação fracionada sob argônio. A fração destilada à temperatura de (86 – 90°C) foi recolhida produzindo 8,03g (20%).

2.2.4. CoCl₂.2H₂O

O cloreto de cobalto (II) rotulado pelo fabricante como sendo dihidratado (CoCl₂. 2H₂O), foi titulado, para verificarmos o grau de hidratação.

O volume de EDTA gasto foi inferior ao esperado, o que indicou a presença de 4 mols de H₂O ao invés do rotulado.

Foi necessário desidratar o composto até obtermos CoCl₂. 2H₂O. Para isso o cloreto de cobalto (II) foi triturado com o auxílio de um bastão de vidro e deixado em um banho de óleo (50-80°C) e vácuo por 6 horas. Após este período, o banho de óleo foi retirado e deixou-o apenas sob vácuo. O método titulométrico foi realizado

novamente sem modificações no procedimento. O volume de EDTA gasto indicou através de cálculos a presença de 2,8 mols de H_2O . Como o grau de hidratação se aproximava do almejado, não foi mais realizada a titulação, contudo o cloreto de cobalto (II) foi deixado em banho de óleo (60°C) e vácuo por mais de 24 horas.

A coloração inicialmente rósea do cloreto de cobalto (II) passou à lilás com a desidratação. O Schlenk contendo $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi armazenado em dessecador para posterior uso.

2.2.5. $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

O brometo de cobalto (II) não apresentava o grau de hidratação rotulado, fez-se necessário a análise titulométrica. O método titulométrico adotado foi o mesmo que na análise titulométrica de CoCl_2 . Assim, o volume gasto de EDTA indicou a presença de 6 mols de H_2O . O Schlenk contendo $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi armazenado no dessecador para posterior uso.

2.2.6. $\text{CoI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O iodeto cobaltoso não apresentava o grau de hidratação rotulado, fez-se necessário a análise titulométrica. Esse método foi realizado para certificarmos do grau de hidratação, visto que este composto é higroscópico, assim, sem o conhecimento do grau de hidratação poderia haver erros no cálculo do rendimento do produto sintetizado através deste precursor.

Primeiramente o Schlenk contendo CoI_2 foi levado à linha de vácuo para desidratação. Pesaram-se 0,25 mmol de CoI_2 (considerando-o anidro) e adicionou-o a um balão volumétrico de 25 mL juntamente com 2 gotas de ácido sulfúrico concentrado. A solução 0,01 M foi homogeneizada. Uma alíquota de 5mL foi retirada e transferida para um erlenmeyer, a este foi adicionado 1 mL de NH_4Cl 1 M e 3 gotas de murexida, a solução adquiriu coloração alaranjada. O erlenmeyer foi levado a uma microbureta e iniciou-se a titulação com EDTA 0,0100M. Próximo ao volume de viragem adicionou-se 1mL de amônia concentrada. O volume gasto de EDTA indicou que o iodeto cobaltoso estava diidratado. O Schlenk contendo $\text{CoI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi armazenado no dessecador para posterior uso.

2.3. SÍNTESE DOS COMPOSTOS

2.3.1. $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_n\text{Cl}_2]$

Em um frasco de Schlenk sob atmosfera de argônio foi dissolvido $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,3793 g; 2,29 mmoles) em acetona (40,00 mL) sob agitação, a solução adquiriu coloração azul royal. Após a solubilização foi adicionado sob agitação constante $t\text{-BuNC}$ (1,09 mL; 9,75 mmoles), a solução imediatamente passou a verde escuro, a mistura foi agitada por 30 min. O Schlenk foi levado à geladeira para formação de precipitado. A partir daí, processos de evaporações sucessivas com o retorno à geladeira foram realizados até observar um precipitado verde. O precipitado foi lavado com éter etílico (8,00 mL) sob agitação, decantado e isolado. O sólido em contato com o ar atmosférico apresentava modificações físicas. Análise Elementar (encontrada: C= 21,66; H= 4,51; N= 6,76%. $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{CoCl}_2$ esperada: C= 51,95; H= 7,85; N= 12,12%). Análise Titulométrica (%Co prática =15,15; %Co esperada para 4 $t\text{-BuNC}$ = 12,75).

2.3.2. $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_n\text{Br}_2]$

Em um frasco de Schlenk sob atmosfera de argônio foi dissolvido $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,5348 g; 1,64 mmol) em acetona (40,00 mL) sob agitação, a solução adquiriu coloração azul. Sob constante agitação foi adicionado $t\text{-BuNC}$ (0,78 mL; 6,95 mmol), a solução imediatamente passou a marrom escuro, a mistura foi agitada por 30 min. O Schlenk foi levado à geladeira para formação de precipitado. A partir daí, processos de evaporações sucessivas com o retorno à geladeira foram realizados até observar um precipitado verde. O precipitado foi lavado com éter etílico (8,00 mL) sob agitação, decantado e isolado. O sólido em contato com o ar atmosférico apresentava-se mais estável que o sólido obtido com $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Análise Elementar (encontrada: C=46,25; H= 6,98; N= 11,28%. $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{CoBr}_2$ esperada: C=43,57; H=6,58; N= 10,16%). Análise Titulométrica (%Co prática = 9,14; %Co esperada para 4 $t\text{-BuNC}$ = 10,70).

2.3.3. [Co(*t*-BuNC)_n]₂

Essa reação foi realizada conforme literatura²² com modificações. Em um frasco de Schlenk sob atmosfera de argônio foi dissolvido CoI₂. 2H₂O (0,7039 g; 2,02 mmoles) em acetona (40 mL) sob agitação. Após a solubilização foi adicionado *t*-BuNC (0,96 mL; 8,58 mmoles), a solução imediatamente mudou de cor, de verde para vermelho escuro, a mistura foi agitada por 30 min. A solução foi concentrada à vácuo em 4/5 e adicionado éter etílico (20 mL), obteve-se um precipitado marrom que após ser lavado 3 vezes com 3 mL de éter etílico e seco à vácuo, forneceu 0,8959 g de rendimento (69%), p.f. 161,4°C. Análise Elementar (encontrada: C= 35,65; H= 5,47; N= 8,47%. C₂₀H₃₆N₄CoI₂ esperada: C= 37,23; H= 5,62; N= 8,68%). Análise Titulométrica (%Co prática = 9, 10; %Co esperada para 4 *t*-BuNC = 9, 14).

2.3.4. [Co(MNT)(*t*-BuNC)₂]

Em um frasco de Schlenk sob atmosfera de argônio foi dissolvido CoCl₂.2H₂O (0,1899 g; 1,145 mmoles) em acetona (60 mL) sob agitação, a solução adquiriu coloração azul royal. Logo após a solubilização de CoCl₂.2H₂O foi adicionado *t*-BuNC (0,89 mL; 8,01 mmoles), a solução imediatamente passou a verde bem escuro. Foi adicionado Na₂MNT(0,2132 g; 1,145 mmoles) e a solução ficou ainda mais escura. O sistema ficou em agitação por 24 h à temperatura ambiente. A solução antes verde mudou para marrom. O frasco foi levado ao congelador e deixado por 48 h. O sistema foi filtrado gelado e com uso de florissil. O filtrado foi seco sob vácuo e lavado com 1 porção de 5 mL de benzeno e 5 mL de éter etílico. O líquido sobrenadante foi desprezado. O sólido verde escuro foi seco sob vácuo produzindo 0,3232 g (77%), p.f. acima de 200 °C. Análise Elementar (encontrada: C= 45,49; H= 5,14; N= 15,47%. C₁₄H₁₈S₂CoN₄ esperada: C= 46,02; H= 4,97; N= 15,33%).

2.3.5. [Fe(MNT)(phen)(*t*-BuNC)₂]

Em um frasco de Schlenk sob atmosfera de argônio foram adicionados FeBr₂ (0,4637 g; 2,15 mmoles) e THF (40 mL) sob agitação. Após a dissolução total foram adicionados Na₂MNT(0, 4002 g; 2,15 mmoles), C₁₂H₈N₂ (0, 3874 g; 2,15 mmoles) e

t-BuNC em excesso (0,53 mL; 4,736 mmoles) e as paredes do Schlenk foram lavadas com THF (5 mL). A reação foi mantida por 1 h e 50 min. A solução foi passada através de uma coluna contendo Florisil, utilizando THF como eluente. O filtrado foi recolhido em um Schlenk e evaporado cerca de $\frac{3}{4}$ de seu volume. Adicionou-se éter etílico (10 mL) e o sólido formado lavado com 3 porções de éter etílico (5 mL). O líquido sobrenadante foi desprezado. O sólido marrom foi seco sob vácuo produzindo 0,2454 g (21%), p.f. 188 °C. Análise Elementar (encontrada: C= 56,49; H= 5,28; N= 15,50%. $C_{26}H_{26}S_2FeN_6$ esperada: C= 57,55; H= 4,83; N= 15,50%).

2.3.6. $[Fe(MNT)(bipi)(t-BuNC)_2]$

Em um frasco de Schlenk sob atmosfera de argônio foram adicionados $FeBr_2$ (0,3709 g; 1,72 mmoles) e THF (30 mL) sob agitação. Após a dissolução total foram adicionados Na_2MNT (0,3202 g; 1,72 mmoles), $C_{10}H_8N_2$ (0,2358 g; 1,51 mmoles) e *t*-BuNC (0,3849 g; 3,44 mmoles) e as paredes do Schlenk foram lavadas com THF (5 mL). A reação foi mantida por 3 h. A solução foi passada através de uma coluna contendo Florisil e papel de filtro, utilizando THF como eluente. O filtrado foi recolhido em um Schlenk e evaporado cerca de $\frac{3}{4}$ de seu volume. Adicionou-se éter etílico (20 mL) e o sólido formado lavado com 2 porções de éter etílico (5 mL). O líquido sobrenadante foi recolhido em outro Schlenk e levado ao freezer, o sólido foi seco sob argônio e vácuo para dar um sólido preto com aspecto de graxa, que foi dissolvido com THF, evaporado e adicionou éter etílico resultando em um sólido marrom após seco sob vácuo e argônio. Após dias no freezer, foi observada a presença de pequenos cristais no Schlenk. A solução foi desprezada. O sólido foi lavado com 3 porções de éter etílico (5 mL) e seco sob argônio e vácuo produzindo um sólido vinho 0,2682g (34%), p.f. acima de 200°C. Análise Elementar (encontrada: C= 53,86; H= 4,15; N= 15,92%. $C_{24}H_{26}S_2FeN_6$ esperada: C= 55,60; H= 5,05; N= 16,21%).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo discutiremos sobre a preparação e caracterização dos compostos sintetizados. Os compostos de cobalto (II) serão discutidos em um mesmo tópico para efeito comparativo, o mesmo será feito para os compostos de ferro (II)

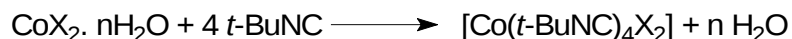
3.1. $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_n\text{X}_2]$ sendo $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br} \text{ e } \text{I}$

Com o intuito de avaliar o efeito do halogênio na formação de cada complexo, foram realizadas reações similares. A proporção a princípio adotada foi de 1 CoX_2 hidratado para 4 $t\text{-BuNC}$ (com ligeiro excesso), assim caso o comportamento desses halogênios (Cl , Br , I) fosse igual, os produtos obtidos seriam: $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_4\text{Br}_2]$ e $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_4\text{I}_2]$.

Com o conceito prévio de acidez e basicidade de Pearson, qualquer resultado diferente da proporção adotada já seria esperado.

Ao adicionar acetona aos três compostos de cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), observou-se solubilização e o surgimento de uma coloração azul. Isso ocorre, pois a acetona anidra age removendo a água presente em cada composto. Os produtos formados a partir de cada reagente contendo cobalto apresentaram-se diferentes em colorações e estabilidade ao ar atmosférico.

Os complexos de cobalto (II) foram preparados, admitindo a inserção de 4 $t\text{-BuNC}$ na esfera de coordenação do metal, conforme a equação abaixo:



Equação 3. Reação em acetona à temperatura ambiente.

Os produtos obtidos apresentaram-se intensamente coloridos. As bandas de absorção responsáveis pela cor dos íons dos metais de transição nos complexos são transições $d-d$. São sempre fracas, pois são proibidas, e a pequena intensidade que apresentam é proveniente de desvios em relação ao caráter puro $d-d$. Na Tabela 2 estão os valores encontrados ao ser realizado o espectro de absorção de cada composto obtido.

Tabela 2. Dados referentes ao espectro de absorção, em acetona.

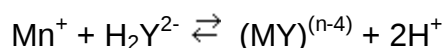
composto	λ (nm)	absortividade molar
[Co(<i>t</i> -BuNC) _n Cl ₂]	679	487,9
	581	369,9
	326	347,5
[Co(<i>t</i> -BuNC) _n Br ₂]	702	262,8
	618	224,4
	414	747,7
	334	3054,7
[Co(<i>t</i> -BuNC) _n I ₂]	489	4460
	372	7125
	328	19800

Para o complexo contendo iodo, a medida também foi feita em THF, campo mais fraco que acetona, observou-se que o comprimento de onda foi deslocado para a direita (valores maiores) podendo ter havido a descoordenação do ligante isocianeto dando lugar ao THF. A absortividade molar encontrada foi muito grande, o que sugere ter havido transferência de carga encobrindo a transição *d-d*.

A abertura dos produtos obtidos e em seguida sua análise titulométrica foram realizadas para certificarmos do número de ligantes *t*-butilisocianetos presentes.

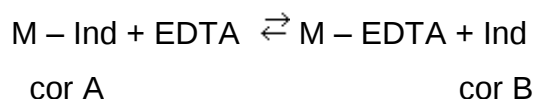
O ácido etilenodiaminatetracético (EDTA), abreviadamente, H₄Y, apresenta-se como um pó cristalino branco. O comportamento do composto é de um ácido tetrabásico, com dois grupos carbonilas fortemente ácidos e dois outros fracamente ácidos. H₄Y forma sais mono, di, tri e tetrabásico, com crescente solubilidade em água.

O EDTA é potencialmente um ligante hexadentado, capaz de coordenar-se com um íon metálico através dos dois átomos de nitrogênio e mais quatro grupos carboxilas. O sal utilizado na análise de cobalto foi o sal dissódico representado por Na₂H₂Y e forma em solução aquosa, o íon complexador H₂Y²⁻ que reage com metais na razão 1:1. Um mol do íon complexador H₂Y²⁻ reage com um mol do íon metálico.

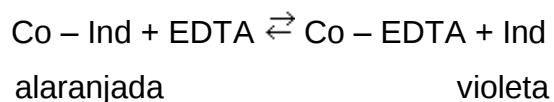


É evidente, pela equação, que a dissociação do complexo será governada pelo pH da solução. Quanto mais estável for o complexo, mais baixo será o pH em que a titulação do íon metálico em questão (cobalto) pelo EDTA poderá ser realizada. Para o Co^{2+} a faixa de pH mínimo em que o complexo metal – EDTA existe é de 4 – 6, ou seja, são estáveis em soluções alcalinas ou ligeiramente ácidas.

A solução de Co^{2+} foi preparada em meio ácido para evitar hidrólise. Para a análise titulométrica foi utilizado como indicador murexida. A murexida é um indicador metalocrômico, é um composto orgânico corado capaz de reagir com Co^{2+} e formar quelato com coloração diferente daquela que possuía o próprio corante livre. O ponto final na titulação de um íon metálico com EDTA em presença de um indicador metalocrômico envolve uma reação do tipo:



A titulação com EDTA acarreta a progressiva complexação dos íons metálicos livres e, por fim, o íon metálico é deslocado do complexo $\text{M} - \text{Ind}$ e convertido em $\text{M} - \text{EDTA}$ com a libertação do indicador (Ind). O ponto final é acusado pela mudança da coloração do complexo $\text{M} - \text{Ind}$ para o indicador livre. Assim:



A análise de cobalto no produto da reação de $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com *t*-BuNC (Tabela 3), indicou a presença de três isocianetos na esfera de coordenação do cobalto, ao contrário da reação proposta.

Tabela 3. Análise de cobalto para o composto $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_n\text{Cl}_2]$ com EDTA 0,1016M

$[\text{Co}(t\text{-BuNC})_n\text{Cl}_2]$	%Co prática	%Co (4 <i>t</i> -BuNC)	Desvio (%)	%Co (3 <i>t</i> -BuNC)	Desvio (%)
	15,15	12,75	+18,82	15,56	- 2,63

O produto da reação de $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com *t*-BuNC, sólido de cor verde, foi analisado via decomposição térmica, para confirmação do produto suposto pela análise de cobalto $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_3\text{Cl}_2]$. A Figura 4 mostra como se deu essa decomposição.

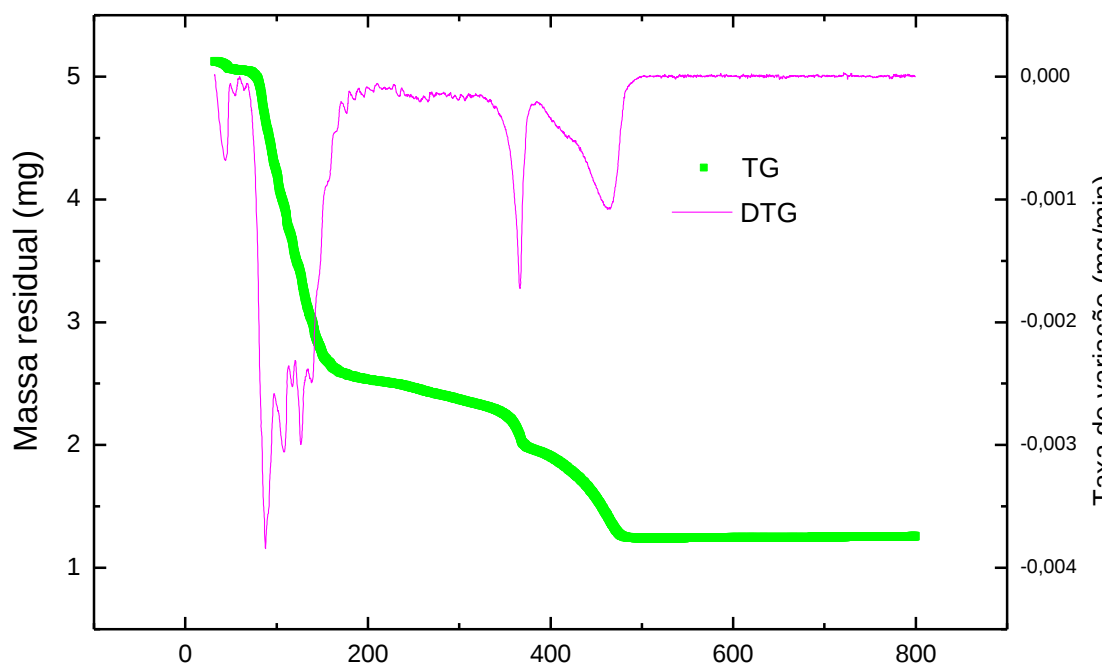


Figura 4. Diagrama de Decomposição do composto $[\text{Co}(\text{t-BuNC})_3\text{Cl}_2]$

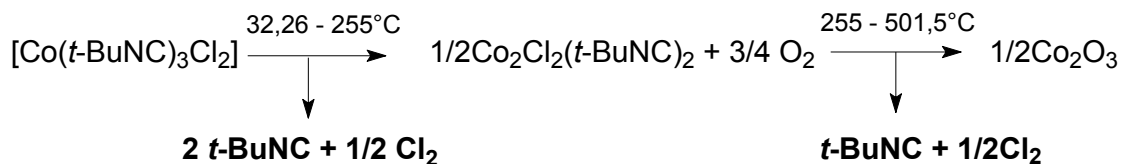
A decomposição termogravimétrica indica uma perda simultânea dos dois isocianetos na mesma temperatura ($32,26^\circ\text{C}$), o terceiro isocianeto é eliminado à $255,0^\circ\text{C}$ segundo a Tabela 4 e a Equação 4.

Tabela 4. Resultado do TG/DTG para $[\text{Co}(\text{t-BuNC})_3\text{Cl}_2]$.

Temperatura ($^\circ\text{C}$) Inicial-final	Massa Perdida (calc.) (mg)	Desvio (%)	Espécie Química
32,26 – 255,0	(2,72) 2,67	-1,84	2 <i>t</i> -BuNC + $\frac{1}{2}$ Cl_2
255,0 – 501,5	(1,23) 1,28	+4,06	1 <i>t</i> -BuNC + $\frac{1}{2}$ Cl_2 – $\frac{3}{4}$ O_2
501,5	(1,12) 1,23	+9,82	$\frac{1}{2}$ Co_2O_3^*

*Resíduo

A decomposição térmica sugere as seguintes etapas, descrita na equação abaixo:



Equação 4. Decomposição térmica do $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_3\text{Cl}_2]$

A análise de cobalto no produto da reação de $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com $t\text{-BuNC}$ (Tabela 5), indicou a presença de cinco isocianetos na esfera de coordenação do cobalto.

Tabela 5. Análise de cobalto para o composto $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_n\text{Br}_2]$ com EDTA 0,1016M (n=5.4)

$[\text{Co}(t\text{-BuNC})_n\text{Br}_2]$	%Co prática	%Co (4 $t\text{-BuNC}$)	Desvio (%)	%Co (5 $t\text{-BuNC}$)	Desvio (%)
	9,14	10,70	-14,57	9,29	-1,61

O produto da reação de $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com $t\text{-BuNC}$, sólido de cor verde, foi analisado via decomposição térmica, para confirmação do produto suposto pela análise de cobalto $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_5\text{Br}]\text{Br}$. A Figura 5 mostra como se deu essa decomposição.

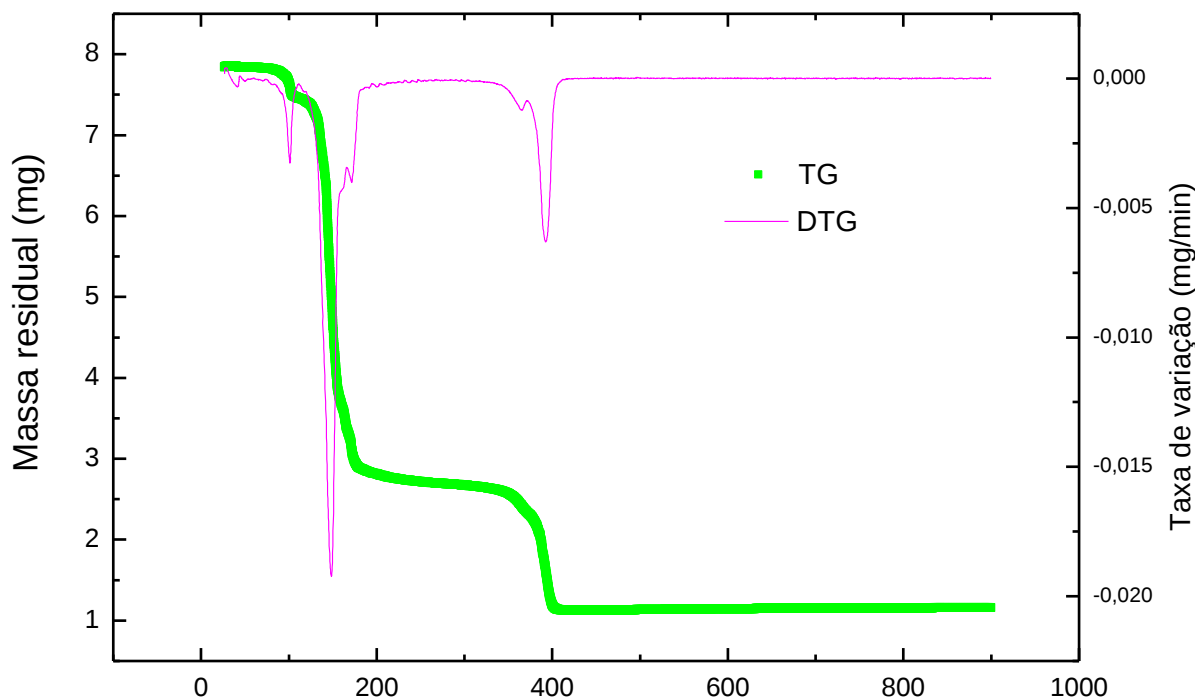


Figura 5. Diagrama de Decomposição do composto $[\text{Co}(\text{t-BuNC})_5\text{Br}]\text{Br}$

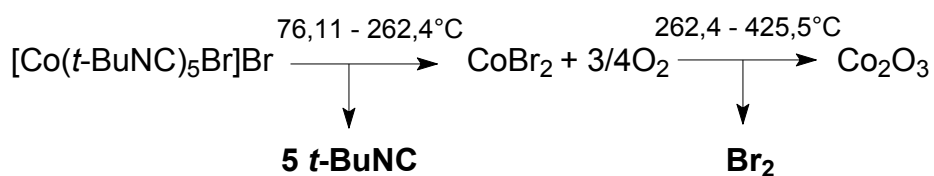
A análise termogravimétrica indica uma perda simultânea dos cinco isocianetos na mesma temperatura (76,11 °C), segundo a Tabela 6 e a Equação 5.

Tabela 6. Resultado do TG/DTG para $[\text{Co}(\text{t-BuNC})_5\text{Br}]\text{Br}$

Temperatura (°C) Inicial-final	Massa Perdida (calc.) (mg)	Desvio (%)	Espécie Química
76,11 – 262,4	(5,13) 5,12	- 0,12	5 <i>t</i> -BuNC
262,4 – 425,5	(1,67) 1,58	- 6,20	$\text{Br}_2 - 3/4\text{O}_2$
425,5	(1,02) 1,13	+ 9,21	$*\frac{1}{2} \text{Co}_2\text{O}_3$

*Resíduo

A decomposição térmica sugere as seguintes etapas, descrita na equação abaixo:



Equação 5. Decomposição térmica do $[\text{Co}(\text{t-BuNC})_5\text{Br}]\text{Br}$

Para analisar a estabilidade do produto obtido foi feita outra análise de CHN (Tabela 7) e TG, foi observado que o ligante isocianeto não se mantinha em sua totalidade na esfera de coordenação do cobalto.

Tabela 7. Comparação dos Resultados de CHN para o composto $[\text{Co}(\text{t-BuNC})_n\text{Br}_2]$ ($n=5.3$)

	1 ^a análise	desvio (5 <i>t</i> -BuNC)	2 ^a análise	desvio (3 <i>t</i> -BuNC)
%C	46,25	-2,36	36,17	-6,13
%H	6,98	-2,37	5,67	-2,58
%N	11,28	+2,08	9,36	+4,12

Pode-se notar pela Tabela 7 que os isocianetos estão sendo perdidos à medida que o tempo avança. A Figura 6 mostra a segunda análise termogravimétrica para o mesmo composto, confirmando assim a perda do ligante isocianeto.

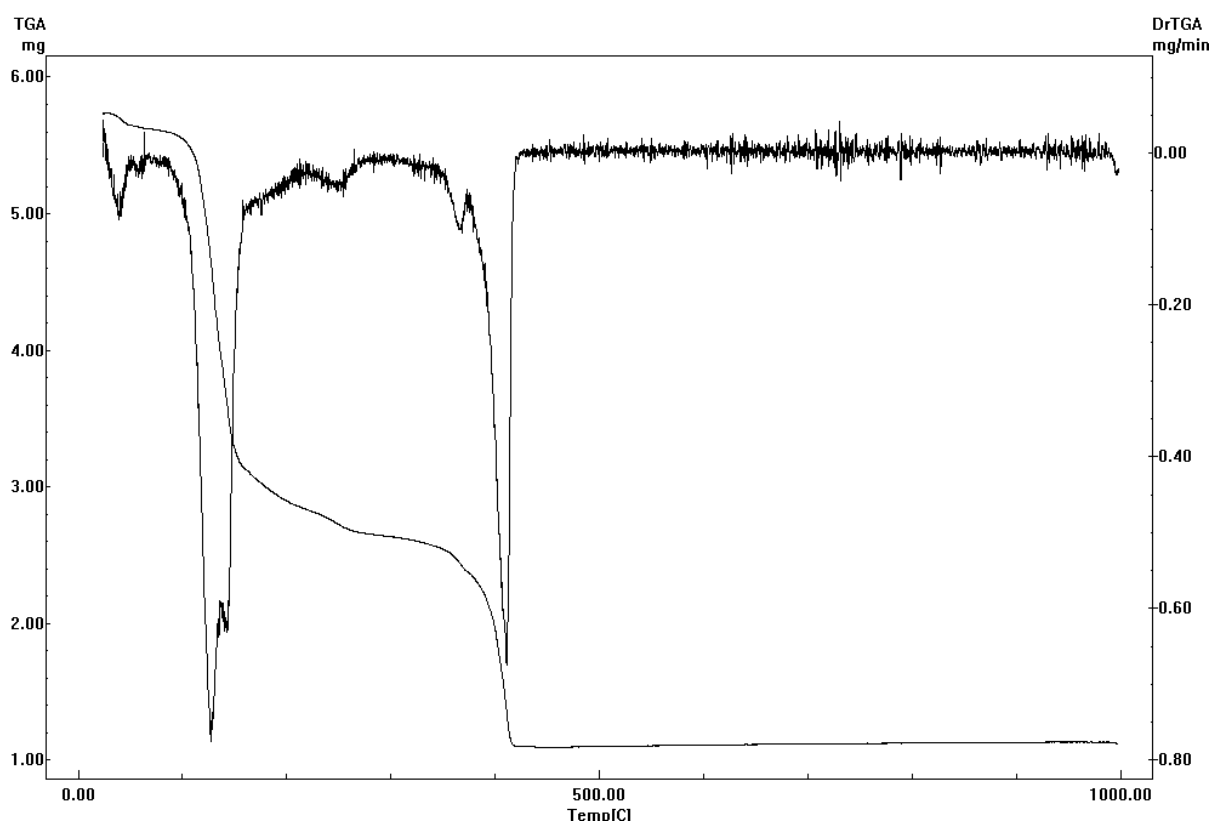
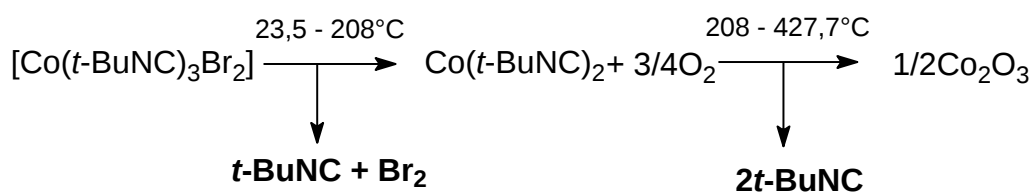


Figura 6. Diagrama de Decomposição do composto $[\text{Co}(\text{t-BuNC})_3\text{Br}_2]$

Tabela 8. Resultado do TG/DTG para $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_3\text{Br}_2]$

Temperatura (°C) Inicial-final	Massa Perdida (calc.) (mg)	Desvio (%)	Espécie Química
23,5 – 208,0	(2,97) 2,87	- 3,37	$t\text{-BuNC} + \text{Br}_2$
208,0 – 427,7	(1,74) 1,78	+ 2,30	$2t\text{-BuNC} - \frac{3}{4} \text{O}_2$
427,7	(1,02) 1,08	+ 5,88	$\frac{1}{2} \text{Co}_2\text{O}_3$

*Resíduo

Equação 6. Decomposição térmica do $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_3\text{Br}_2]$

A análise de cobalto no produto da reação de $\text{CoI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com $t\text{-BuNC}$ (Tabela 9), indicou a presença de quatro isocianetos na esfera de coordenação do cobalto.

Tabela 9. Análise de cobalto para o composto $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_n\text{I}_2]$ com EDTA 0,1016M

	%Co prática	%Co (4 $t\text{-BuNC}$)	Desvio (%)
$[\text{Co}(t\text{-BuNC})_n\text{I}_2]$	9,10	9,14	-0,44

O sólido obtido da reação entre $\text{CoI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $t\text{-BuNC}$, de cor marrom, foi analisado via decomposição térmica. A análise termogravimétrica (Figura 7) mostra dois intervalos de perdas de massa.

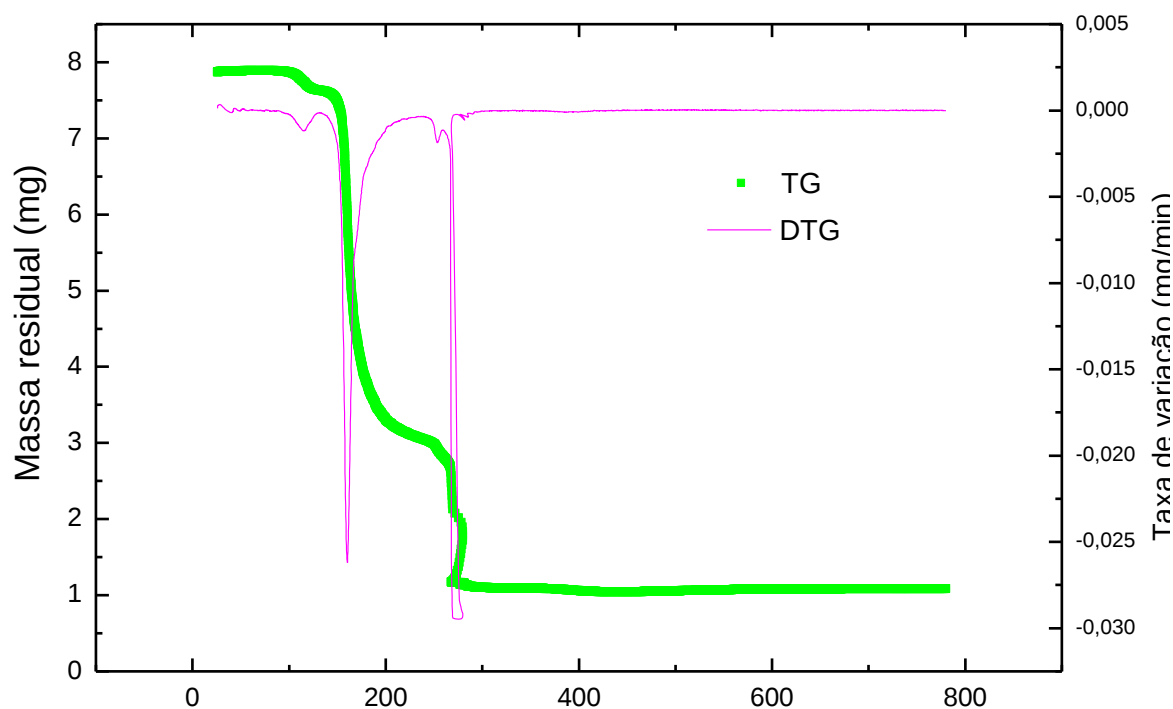


Figura 7. Diagrama de Decomposição do composto $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_4\text{I}_2]$

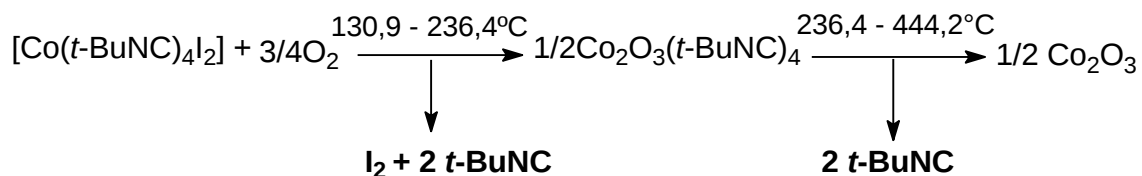
A partir da Figura 7 é possível definir os seguintes passos para a decomposição térmica de $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_4\text{I}_2]$:

Tabela 10. Resultado do TG/DTG para $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_4\text{I}_2]$.

Temperatura (°C)	Massa Perdida	Desvio	Espécie Química
Inicial-final	(calc.) (mg)	(%)	
130,9 – 236,4	(4,84) 4,82	- 0,41	2 <i>t</i> -BuNC + I ₂ – 3/4 O ₂
236,4 – 444,2	(2,03) 2,02	- 0,49	2 <i>t</i> -BuNC
444,2	(1,01) 1,04	+ 2,97	*1/2 Co ₂ O ₃

*Resíduo

A decomposição térmica sugere as seguintes etapas, descrita nas equação abaixo:



Equação 7. Decomposição térmica do $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_4\text{I}_2]$

Para a certificação do produto obtido e sua estabilidade, a análise termogravimétrica foi realizada em outro momento (Figura 8) e obteve-se o mesmo resultado, confirmando assim a presença de 4 *t*-BuNC.

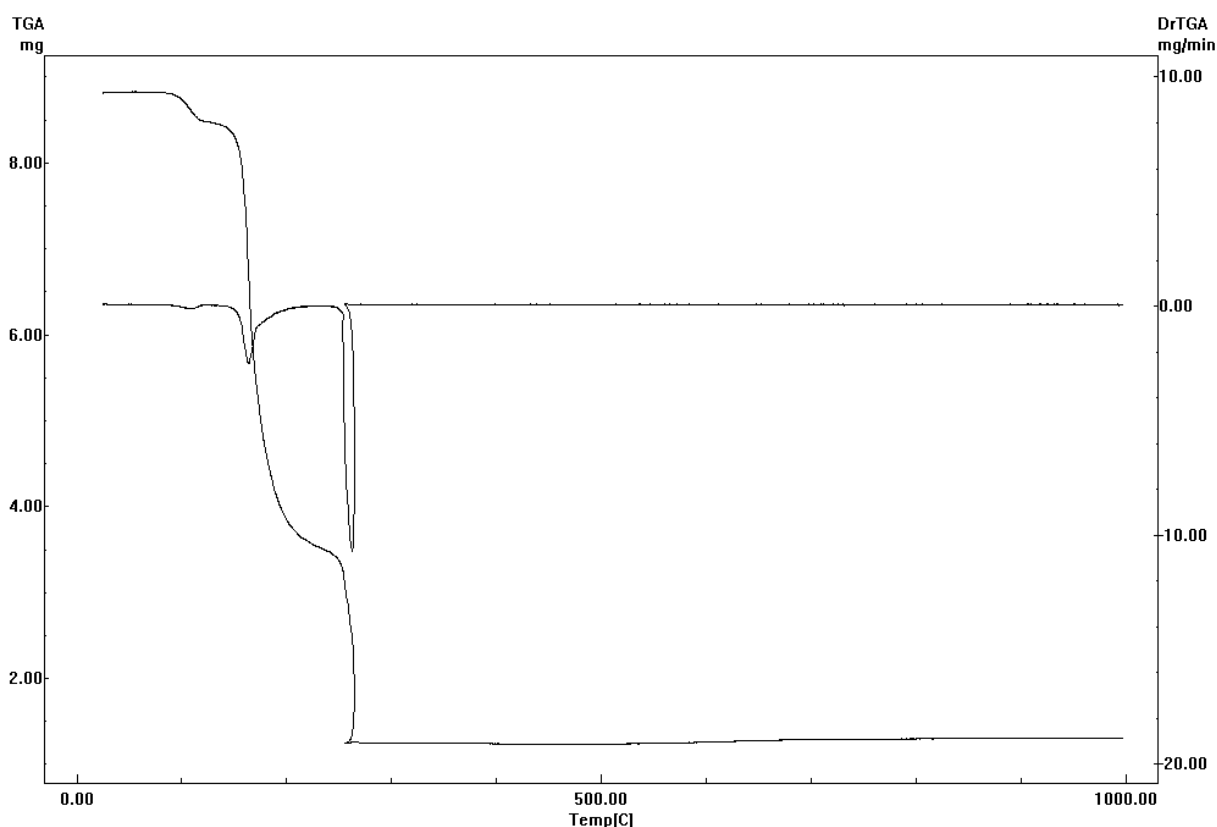


Figura 8. Diagrama de Decomposição do composto $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_4\text{I}_2]$

Segundo a definição de Pearson "os ácidos duros preferem as bases duras e os moles, as moles". Analisando a temperatura para o início da decomposição de cada complexo, temos que para o complexo preparado a partir de $\text{CoI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a temperatura do início de decomposição foi $130,9^\circ\text{C}$, para o complexo preparado a

partir de $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a temperatura foi $76,11^\circ\text{C}$, para o complexo preparado a partir de $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a temperatura do início de decomposição foi de $32,26^\circ\text{C}$. Isso é explicado através de Pearson, visto que o cobalto(II), ácido médio, se torna ácido mole em presença de isocianeto(base mole), assim pela relação descrita na introdução, o complexo contendo I^- se torna mais estável, e o complexo contendo Cl^- , o menos estável.

Muitos dos compostos dos elementos de transição são paramagnéticos, pois contém níveis eletrônicos parcialmente preenchidos. Medindo-se o momento magnético, será possível calcular o número de elétrons desemparelhados. A magnetoquímica dos elementos de transição mostra se os elétrons *d* estão ou não emparelhados. Isso é de grande importância na distinção entre complexos octaédricos de *spin alto* e de *spin baixo*.

O iodeto cobaltoso com isonitrila aromática dá o complexo $[\text{Co}(\text{CNR})_4\text{I}_2]$, complexo que existe em duas formas: uma diamagnética metaestável (forma α) de cor verde azular, e outra estável paramagnética (forma β) de cor amarela a marrom escura. A conservação da forma diamagnética metaestável varia segundo a natureza da isonitrila.²³

O complexo $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_4\text{I}_2]$ foi analisado quanto suas propriedades magnéticas, medidas no Squid a $273,15\text{K}$, utilizando campo de 6000 Oe a uma massa de $0,015\text{g}$ do produto resultou em uma magnetização de $M = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ emu} \cdot \text{cm}^{-3}$. A suscetibilidade magnética foi calculada da seguinte forma: $\chi_M = M \times PM / H \times m$.

$$\chi_M = 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (cgs)}$$

$$\text{Como } 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 4\pi \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Para obtermos um valor mais preciso é preciso fazermos algumas correções diamagnéticas (constantes de Pascal).⁴

$$\chi_M = 1,15 \cdot 10^{-3} 4\pi \cdot 10^{-6} + 3,889 \cdot 10^{-9}$$

$$\chi_M = 1,83 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (mks)}$$

Utilizando o valor acima chegaremos ao momento magnético verdadeiro em magnétons:

$$\mu / \mu_B = 797,5 (1,83 \cdot 10^{-8} \times 273)^{1/2}$$

$$\mu / \mu_B = 1,78 \text{ magnétons.}$$

Considerando a fórmula para o momento magnético de spin

$$\mu = [n(n+2)]^{1/2} \times \mu_B, \text{ considerando } n=1$$

$$\mu / \mu_B = 1,73 \text{ magnétons}$$

Portanto, o Co^{2+} no $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_4\text{I}_2]$ possui um elétron desemparelhado, ou seja, é paramagnético. Esse resultado é coerente, visto que o isocianeto é campo forte (spin baixo) e o iodo tem característica fraca de campo fraco (spin alto), o que nos faz considerar apenas a contribuição do isocianeto à configuração eletrônica para o cobalto nesse complexo, semelhante ao íon d^7 num campo octaédrico forte.

O paramagnetismo desse complexo foi confirmado através da condutividade medida em acetona, numa solução 10^{-3}M resultando em $36,5\mu\text{S}$, pois de acordo com a literatura²², a forma diamagnética está na forma de um dímero e a paramagnética na forma de monômero, o que explica a baixa condutividade encontrada.

Medidas feitas em EPR também confirmaram a propriedade paramagnética resultando em $g=2,003$.

Duas geometrias isoméricas são possíveis para o complexo $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_4\text{I}_2]$, com estrutura eletrônica paramagnética d^7 : a *cis* (C_{2v}), e a *trans* (D_{4h}) local.

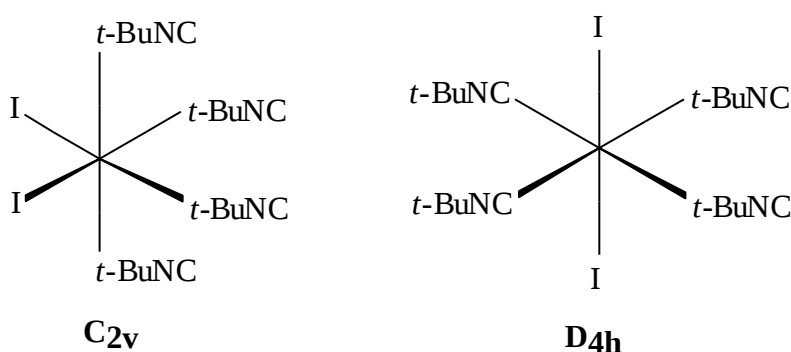


Figura 9. Geometrias isoméricas possíveis para o complexo $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_4\text{I}_2]$

Se observarmos o espectro infravermelho da amostra dispersa em Nujol (Figura 10), notamos a presença de apenas uma banda característica de estiramento CN na região de 2181 cm^{-1} , isso significa uma melhor correlação com o isômero *trans* devido à presença da forte banda $\nu(\text{CN})$ (1E_u), como prevista nos

cálculos teóricos do isômero *trans*. Por outro lado, para o isômero *cis*, o espectro deveria apresentar quatro bandas $\nu(\text{CN})$ ($3A' + 1A''$).

Os cálculos de vibração na região infravermelha permitem resultados aceitáveis da previsão da estrutura correta, conduzindo também à compreensão de muitas propriedades moleculares inerentes.²⁴

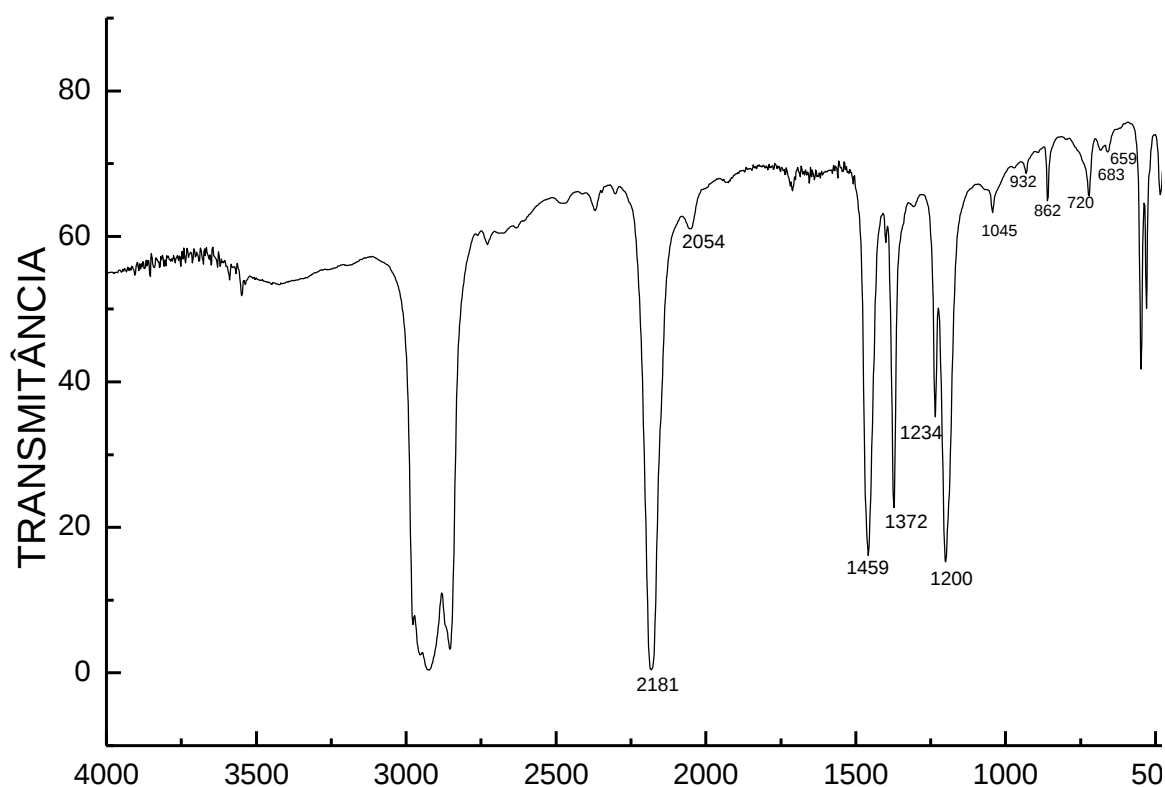


Figura 10. Espectro infravermelho do composto $[\text{Co}(t\text{-BuNC})_4\text{I}_2]$ em Nujol na região de $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$

Tabela 11. Absorção do estiramento CN na região do IV (cm^{-1})

Composto	$\nu(\text{CN})$ (cm^{-1})	Referência
$[\text{Co}(t\text{-BuNC})_4\text{I}_2]$	2181	-
<i>t</i> -BuNC	2134	25

Além do estiramento CN normal, foi observada uma absorção adicional de intensidade muito fraca ao redor de 2050 cm^{-1} . Esta mesma absorção foi observada nos espectros do ligante *t*-butilisocianeto livre²⁶ e nos complexos do tipo $[\text{M}(\text{CNR})_6](\text{PF}_6)_n$ ($\text{M} = \text{Re}$, $\text{R} = \text{Me}$, But , $n = 1$; $\text{M} = \text{Ru}$ e Os , $n = 2$). A origem desta

banda não é clara e os autores⁶ associaram ao efeito de combinação ou à não exata linearidade do grupo MCNC.

Na Tabela 11 podemos observar que a frequência de estiramento CN para o complexo $[\text{Co}(\text{t-BuNC})_4\text{I}_2]$ é maior do que a frequência de estiramento CN para o *t*-butil-isocianeto livre. Essa comparação fornece informações sobre a densidade eletrônica do átomo metálico. Quanto menor a densidade eletrônica no núcleo metálico, menor será a retrodoação para o isocianeto. Isto é, a ordem de ligação CN é aumentada deslocando as frequências do estiramento CN para valores mais altos.

3.1.1. CÁLCULOS TEÓRICOS

Visando complementar o estudo da síntese do complexo organometálico $[\text{Co}(\text{t-BuNC})_4\text{I}_2]$, com estrutura eletrônica paramagnética d^7 , foram obtidos resultados teóricos a partir de cálculos de DFT (Teoria do Funcional de Densidade) utilizando o método B3LYP nas bases SDD e LANL2DZ e HF (Hartree Fock) nas mesmas bases. Para todos os cálculos foi utilizado o pacote de programa Gaussian 2003.¹⁶

Os resultados foram calculados utilizando hidrogênio como substituto do radical *t*-Bu do ligante isocianeto nas geometrias, para minimizar o tempo de cálculo computacional.

Para o complexo obtido, $[\text{Co}(\text{t-BuNC})_4\text{I}_2]$, pôde-se notar que havia possibilidade de duas geometrias isoméricas: *cis* (C_{2v}), e a *trans* (D_{4h}). Pela análise do espectro infravermelho e comparação com o número de bandas que apareceriam para as estruturas *cis* e *trans*, através da teoria do grupo, o isômero obtido provavelmente seria o *trans*.

Os cálculos teóricos têm assim por finalidade dar suporte aos resultados e conclusões obtidas na parte experimental desse trabalho, confirmando a presença de um único produto sintetizado.

A Figura 11 apresenta o espectro infravermelho do produto experimental e dos isômeros teóricos nas geometrias *cis* e *trans* para efeito de comparação dos espectros.

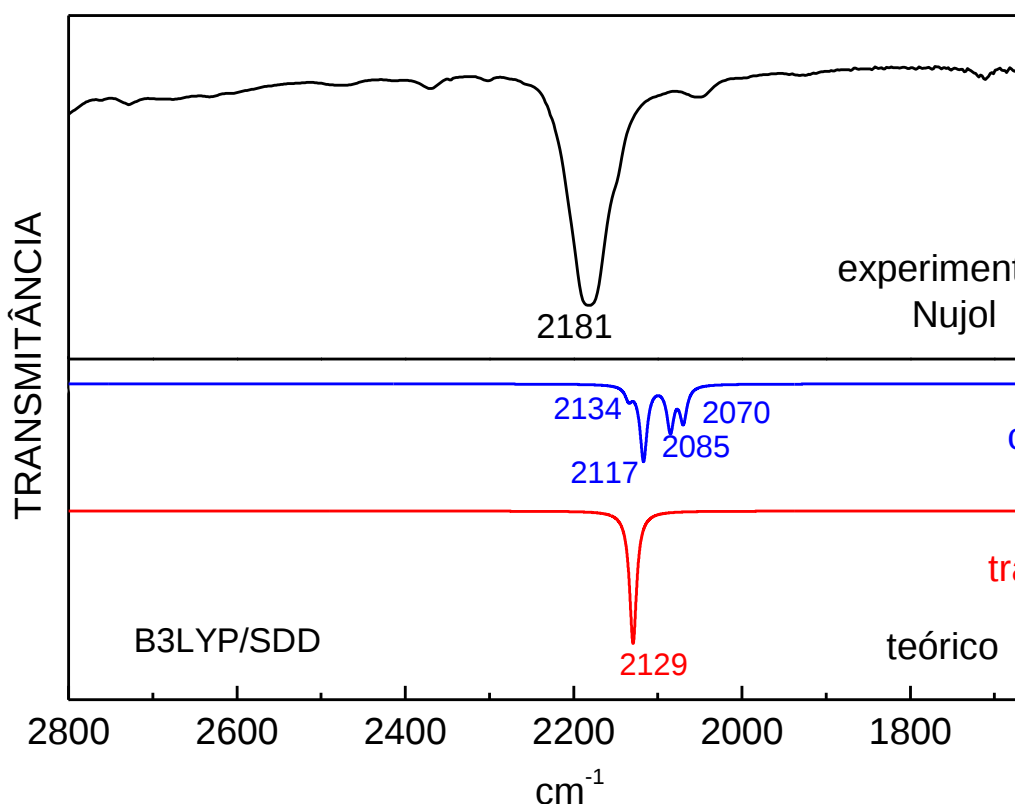


Figura 11. Espectro infravermelho na região do $\nu(\text{CN})$ do complexo $[\text{Co}(\text{t-BuNC})_4\text{I}_2]$ e dos isômeros teóricos utilizando B3LYP/SDD ao nível DFT.

As bandas $\nu(\text{CN})$ são as mais fortes no espectro infravermelho e são comumente utilizadas para determinar a simetria molecular^{22,27}. Pela figura acima, pode-se observar que há uma diferença drástica no número de bandas ativas do $\nu(\text{CN})$ para a simetria D_{4h} ($1 E_u$) e simetria C_{2v} ($2A_1 + 1B_1 + 1B_2$). Portanto, o que determina a simetria molecular é o número de bandas (e suas intensidades relativas) e não a proximidade das frequências que determinam.

O espectro infravermelho na região $\nu(\text{CN})$ do produto sintetizado apresenta somente uma banda muito intensa na região característica, o que mostra a melhor correlação com o isômero *trans* devido à presença dessa forte banda $\nu(\text{CN})$ ($1E_u$), como prevista nos cálculos teóricos do isômero *trans*. Por outro lado, para o isômero *cis*, o espectro teórico resultante apresentou quatro bandas $\nu(\text{CN})$.

Qualquer mistura isomérica provocaria um número maior de bandas no espectro experimental. Trabalhos anteriores^{23,28,29} fazem referência direta e apresenta estrutura do complexo de cobalto(II) similar a esse trabalho como sendo o isômero *trans* (D_{4h}). Nestes artigos não se menciona qualquer possibilidade do isômero *cis*.

Para evidenciar a presença mais provável do isômero *trans* no produto sintetizado, foram analisados os resultados de energia (SCF) e GAP (SOMO-LUMO) dos isômeros teóricos, para diferentes bases (Tabela 12).

Tabela 12. Dados^a de energia SCF, HOMO e GAP para os isômeros *cis* e *trans* de [Co(HNC)₄I₂].

isômero/método/base	SCF ^b (kcal/mol)	SOMO (eV)	GAP (eV)
cis/HF/ LANL2DZ	-337538	-7,43	9,39
trans/HF/LANL2DZ	-337543	-8,00	10,29
cis/HF/SDD	-338049	-7,48	8,00
trans/HF/SDD	-338060	-7,76	8,33
cis/DFT/LANL2DZ	-339850	-4,92	2,56
trans/DFT/LANL2DZ	-339861	-4,87	3,29
cis/DFT/SDD	-340384	-4,98	2,61
trans/DFT/SDD	-340395	-5,03	3,46

^a para o método DFT, os dados obtidos foram para B3LYP

^b unidade de acordo com ref.13

Os valores da energia e GAP (Tabela 12) são maiores em módulo para a estrutura *trans*. Os isômeros podem possuir diferenças na ordem de 1-3 kcal/mol. Comparando os valores da tabela acima, nota-se que essa diferença é superior à faixa que varia de 1-3 kcal/mol¹³. A Tabela 12 mostra que a diferença pode chegar a 11 kcal/mol em favor do *trans*, sendo mais do que suficiente para formação única deste isômero. A unidade foi transformada de a.u. para kcal/mol a fim de que fosse nítida a percepção dessa variação de energia.

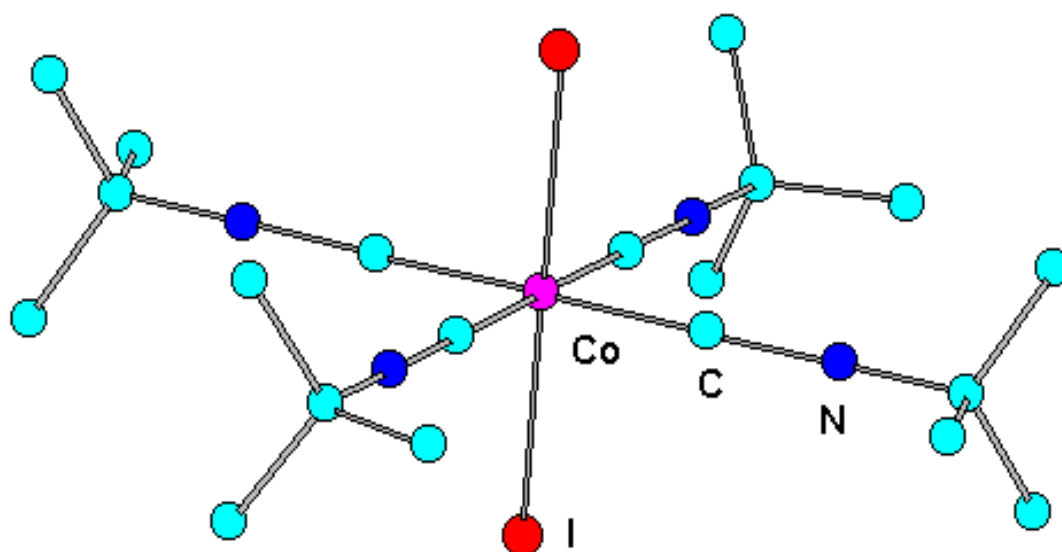


Figura 12. Estrutura provável (*trans*) para o composto $[\text{Co}(\text{t-BuNC})_4]\text{I}_2$

3.2. $[\text{Co}(\text{MNT})(\text{t-BuNC})_2]$

Os complexos Quadrado-planares do tipo $\text{M}(\text{MNT})_2$, onde M é um metal de transição (Pt, Pd, Au, Ni ou Cu) têm sido usados extensivamente no laboratório como contra íons conduzindo sólidos moleculares. Quando $\text{M} = \text{Fe}$ ou Co , as unidades de $\text{M}(\text{MNT})_2^-$ são conhecidas por existirem como dímeros quadrado-piramidais distorcidos. Para $\text{M} = \text{Co}$ arranjos triméricos e poliméricos foram descobertos recentemente além do $\text{Co}(\text{MNT})_2^-$ isolado e dimérico, unidades previamente conhecidas.

O espectro infravermelho, em emulsão de nujol, apresenta duas bandas características de $\nu(\text{CN})$ em 2176 cm^{-1} e 2164 cm^{-1} referentes ao ligante MNT e *t*-BuNC, respectivamente. Para as estruturas tetraédrica ($2A_1 + 1B_1 + B_2$) e quadrado planar ($2A_1 + 2B_2$), ambos C_{2v} , são esperadas quatro bandas $\nu(\text{CN})$ ativas no espectro, impossibilitando a distinção entre estas estruturas pela simples contagem dos estiramentos CN.

A análise termogravimétrica foi realizada obtendo assim o seguinte termograma (Figura 13).

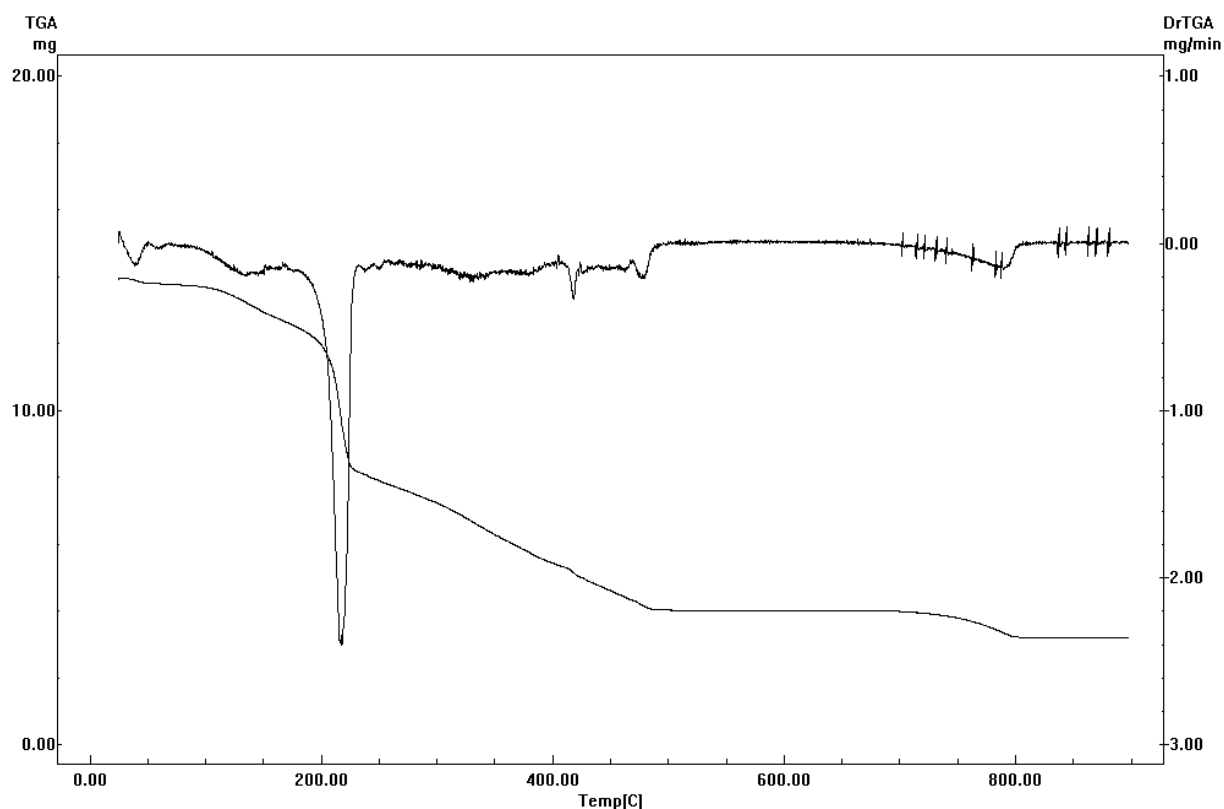


Figura 13. Diagrama de Decomposição do composto $[\text{Co}(\text{MNT})(t\text{-BuNC})_2]$

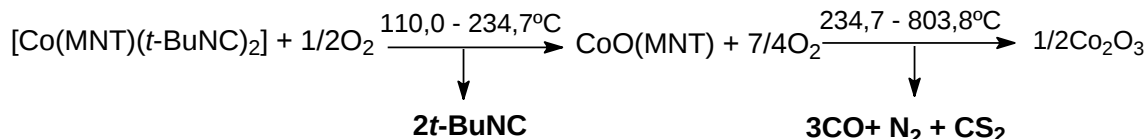
A tabela a seguir apresenta os dados de decomposição relativos ao complexo $[\text{Co}(\text{MNT})(t\text{-BuNC})_2]$.

Tabela 13. Resultado de TG/DTG para $[\text{Co}(\text{MNT})(t\text{-BuNC})_2]$

Temperatura (°C) Inicial-final	Massa Perdida (calc.) (mg)	Desvio (%)	Espécie Química
110,0 – 234,7	(5,60) 5,50	- 1,79	2 $t\text{-BuNC}$ – $\frac{1}{2} \text{O}_2$
234,7– 803,8	(4,92) 4,92	0	$3\text{CO} + \text{N}_2 + \text{CS}_2 - 7/4\text{O}_2$
803,8	(3,09) 3,19	+ 3,24	$\frac{1}{2} \text{Co}_2\text{O}_3$

* Resíduo

A decomposição térmica sugere as seguintes etapas, descritas nas equações abaixo:



Equação 8. Decomposição térmica do $[\text{Co}(\text{MNT})(t\text{-BuNC})_2]$

As condutividades molares medidas em acetona (Tabela 14) indicam valores típicos de compostos não-eletrolíticos, definindo o caráter neutro do composto, comprovando a presença de cobalto (II).

Tabela 14. Condutividade molar (10^{-3}M).

Composto	$\Lambda^*(\text{acetona})$	$\Lambda^*(\text{nitrometano})$
$[\text{Co}(\text{MNT})(t\text{-BuNC})_2]$	28,8	14,0

* os dados estão em $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

O produto $[\text{Co}(\text{MNT})(t\text{-BuNC})_2]$ pode ser paramagnético com três elétrons desemparelhados (tetraédrico) ou paramagnético com um elétron desemparelhado (quadrado planar). Neste caso foi necessário a medida de susceptibilidade magnética para auxiliar na indicação da estrutura molecular do complexo.

O complexo $[\text{Co}(\text{MNT})(t\text{-BuNC})_2]$ foi analisado quanto suas propriedades magnéticas, a medida foi realizada utilizando o PPMS modelo 6000 para um campo variando de 10 a 17Oe, a temperatura ambiente. Essa medida foi realizada duas vezes com massas diferentes. Abaixo estão expressos os cálculos realizados para determinação do momento magnético para uma das massas.

Massa= 0,0164 g, magnetização $X = 7,92 \cdot 10^{-8}$ emu.

$$\chi_M = 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (cgs)}$$

$$\text{Como } 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 4\pi \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Para obtermos um valor mais preciso é preciso fazermos algumas correções diamagnéticas (constantes de Pascal).

$$\chi_M = 1,76 \cdot 10^{-3} \cdot 4\pi \cdot 10^{-6} + 3,889 \cdot 10^{-9}$$

$$\chi_M = 2,60 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (mks)}$$

Utilizando o valor acima chegaremos ao momento magnético verdadeiro em magnétons:

$$\mu / \mu_B = 797,5 (2,60 \cdot 10^{-8} \times 273)^{1/2}$$

$$\mu / \mu_B = 2,12 \text{ magnétons.}$$

Considerando a fórmula para o momento magnético de spin

$$\mu = [n(n+2)]^{1/2} \times \mu_B,$$

considerando $n=1$ (quadrado planar)

$$\mu / \mu_B = 1,73 \text{ magnétons}$$

considerando $n=3$ (tetraédrico)

$$\mu / \mu_B = 6,71 \text{ magnétons}$$

Tabela 15. Dados experimentais da medida magnética do composto $[\text{Co}(\text{MNT})(t\text{-BuNC})_2]$

massa (g)	X (emu)	χ_M (mks)	μ / μ_B (magnétons)	n°de elétrons
0,0164	$7,92 \cdot 10^{-8}$	$2,60 \cdot 10^{-8}$	2,12	1,22
0,0223	$6,37 \cdot 10^{-8}$	$1,70 \cdot 10^{-8}$	1,72	0,99

Comparando os valores de μ / μ_B da Tabela 15 com os valores teóricos para 1 e 3 elétrons desemparelhados, pode-se observar que o composto obtido é quadrado planar (Figura 14).

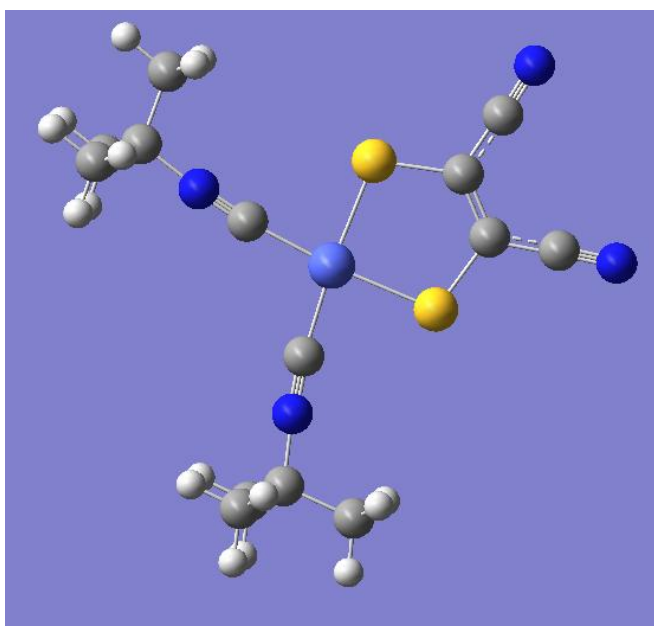


Figura 14. Estrutura quadrado planar do complexo $[\text{Co}(\text{MNT})(t\text{-BuNC})_2]$

3.2.1. CÁLCULOS TEÓRICOS

Para confirmar a obtenção do complexo de estrutura quadrado planar foram realizados cálculos teóricos para as duas geometrias possíveis. Os resultados de energias *SCF* e *GAP* (HOMO-LUMO) obtidos para o método B3LYP na base LANL2DZ são maiores em módulo para a estrutura C2V (quadrado planar), o que condiz com os resultados práticos.

Tabela 16. Dados de energia SCF, HOMO e GAP para o complexo [Co(MNT)(*t*-BuNC)₂]

isômero/método/base	SCF (kcal/mol)	HOMO (eV)	GAP(eV)
B3LYP/LANL2DZ (QUADRADO PLANAR C2V)	-582626	-5,50	3,07
B3LYP/LANL2DZ (TETRAÉDRICO CS)	-582622	-6,04	1,99

3.3. [Fe(MNT)(LL)(*t*-BuNC)₂] (LL= 1,10-fenantrolina, bipyridina)

Os compostos de enxofre-ferro são um centro ativo de muitas proteínas com a função redox-ativo em processos bioquímicos. Por essa razão, vários modelos de enxofre-ferro têm sido estudados, devido à propriedade de doador do par isolado no átomo de enxofre dos ditiolatos e a propriedade aceitadora do carbono com orbitais π^* vazios de α -diimina quelatos.³⁰

Outra classe composta mais fechada e interessante é a d^8 quadrado planar M (N-N) (S-S), porque é reduzido e oxidado em múltiplos estados de redox acessíveis.³¹

Todos os compostos análogos têm geralmente o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) dominado pelos orbitais do ditiolato, e o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO) é principalmente de orbitais π^* de α -diimina com uma mistura dos orbitais do metal de energia baixa. Por causa disso, eles podem absorver normalmente a luz nas regiões visíveis e ultravioletas, expondo a energia baixa comum π - π^* como transferência de carga.³² Por isso, durante as últimas três décadas esses dispositivos moleculares foram atraentes fotocatalisadores cromóforos para conversão de energia solar e armazenamento.

Neste trabalho, a reação de brometo ferroso com maleonitrileditiolato de sódio (Na_2MNT), 1,10-fenantrolina (ou bipyridina) e *t*-butilisocianeto (*t*-BuNC) em THF resultou após filtração, em um sólido cristalino intensamente colorido de fórmula $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{LL})(t\text{-BuNC})_2]$ (LL= 1,10-fenantrolina, bipyridina).



Equação 9. Reação em THF à temperatura ambiente

O sólido microcristalino (preparado segundo a Equação 9) apresentou-se razoavelmente estável ao ar em temperatura ambiente e pouco solúvel em solventes polares como THF e acetona. Contudo, ele se decompôs lentamente nessas soluções. Como a reação procedeu em curto espaço de tempo qualquer isomerização *cis-trans* não poderia ter ocorrido na solução.³³

A análise termogravimétrica (Figura 15) forneceu os passos para a decomposição térmica de $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{phen})(t\text{-BuNC})_2]$, podemos observar dois intervalos de temperatura que ocorrem perdas de massa.

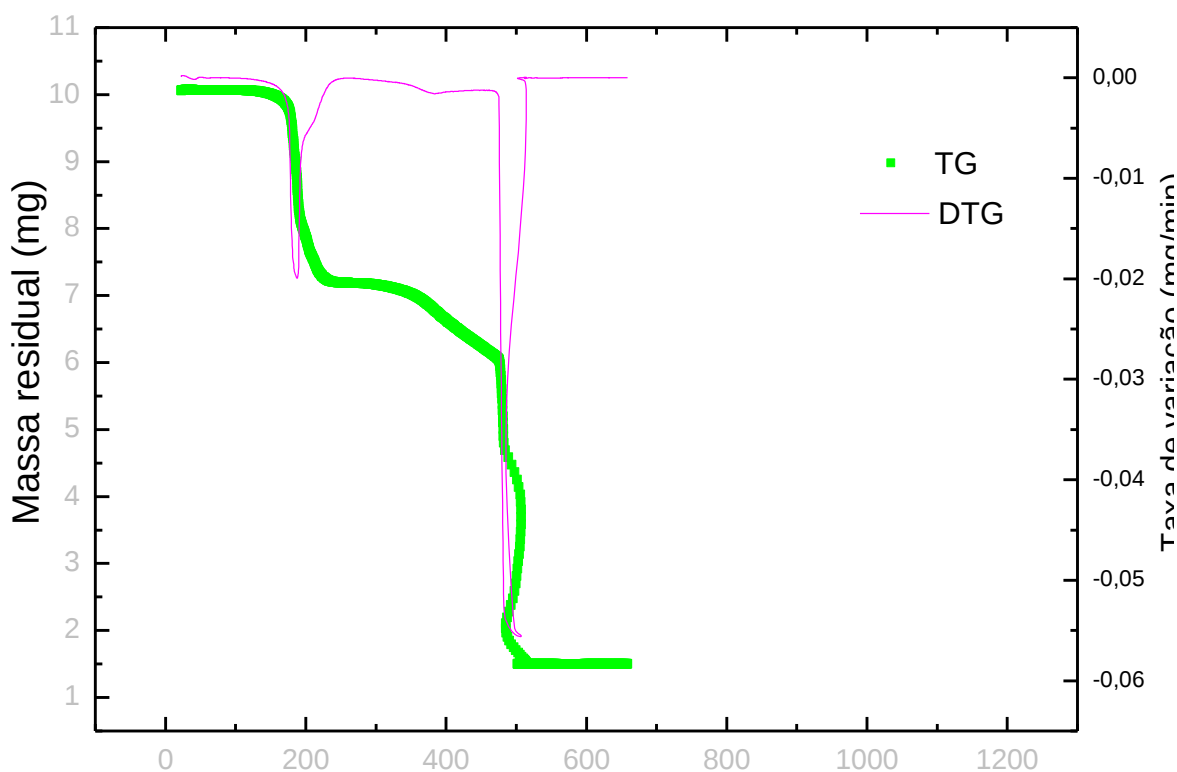


Figura 15. Diagrama de Decomposição do composto $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{phen})(t\text{-BuNC})_2]$

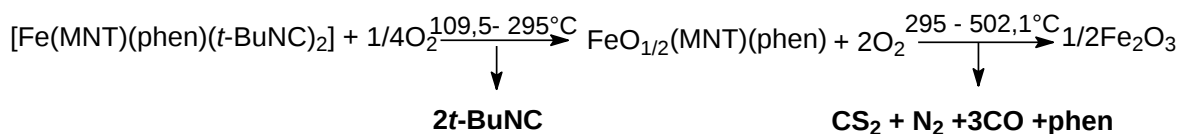
A fragmentação termogravimétrica indica uma perda simultânea dos dois isocianetos na mesma temperatura (109,5 °C), segundo a Tabela 17 e a Equação 10.

Tabela 17. Resultado de TG/DTG para [Fe(MNT)(phen)(*t*-BuNC)₂]

Temperatura (°C) Inicial-final	Massa Perdida (calc.) (mg)	Desvio (%)	Espécie Química
109,5 – 295	(2,94) 2,90	- 1,36	2 <i>t</i> -BuNC - ¼ O ₂
295 – 502,1	(5,65) 5,67	+ 0,35	phen + CS ₂ + 3CO + N ₂ - 2O ₂
502,1	(1,48) 1,50	+ 1,35	*½ Fe ₂ O ₃

* Resíduo

A decomposição térmica sugere as seguintes etapas, descritas nas equações abaixo:



Equação 10. Decomposição térmica do [Fe(MNT)(phen)(*t*-BuNC)₂]

A decomposição térmica do composto [Fe(MNT)(bipi)(*t*-BuNC)₂] pode ser visualizada através da Figura 16, onde percebem-se dois intervalos de temperatura que ocorrem perdas de massa.

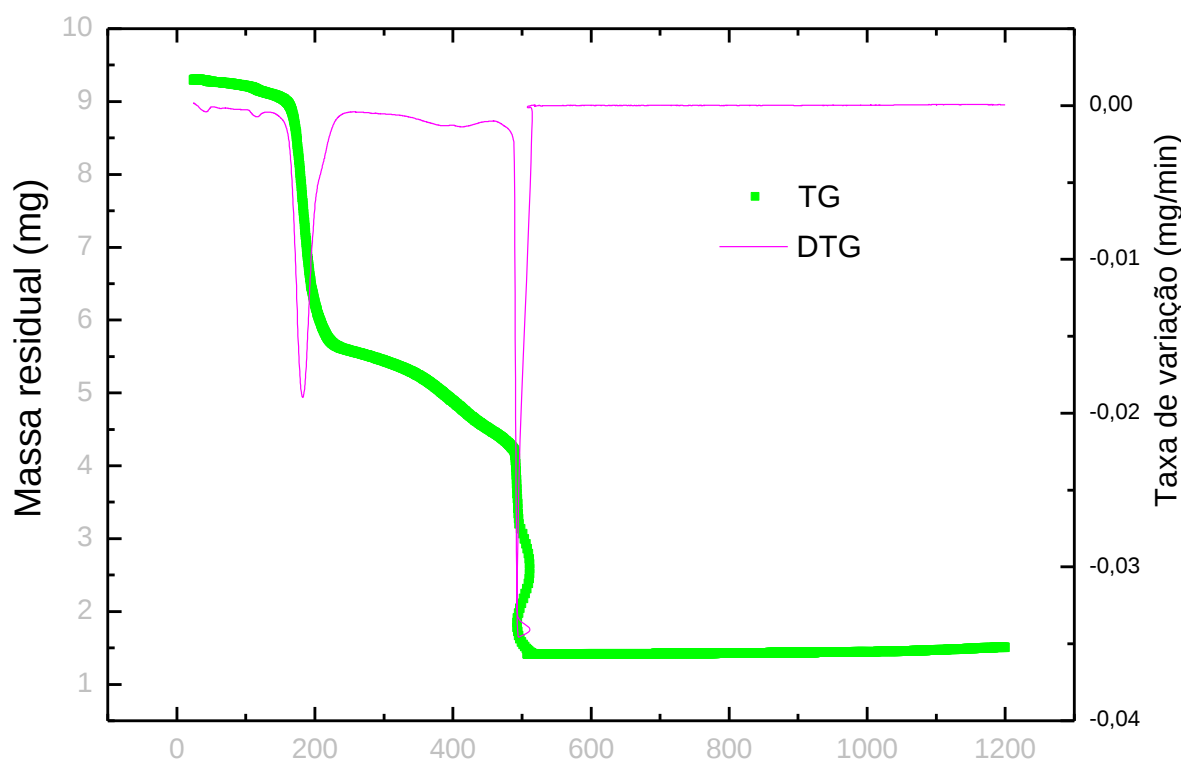


Figura 16. Diagrama de Decomposição do composto $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{bipi})(t\text{-BuNC})_2]$

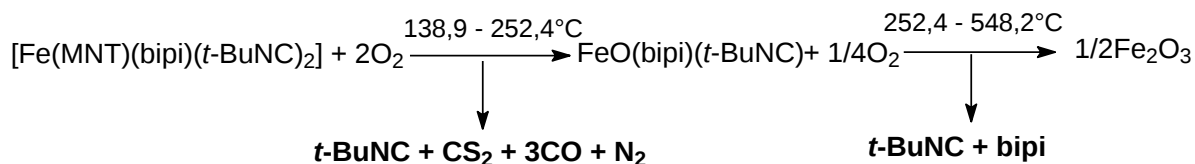
Em comparação à análise termogravimétrica do composto $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{phen})(t\text{-BuNC})_2]$, pode-se notar que para o composto $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{bipi})(t\text{-BuNC})_2]$, a primeira fragmentação ocorre a uma temperatura mais alta (138,9 °C) e com uma pequena diferença onde um isocianeto é lançado e o ligante MNT^{2-} sofre decomposição a CS_2 , CO e N_2 (Tabela 18 e Equação 11).

Tabela 18. Resultado de TG/DTG para $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{bipi})(t\text{-BuNC})_2]$

Temperatura (°C)	Massa Perdida	Desvio	Espécie Química
Inicial-final	(calc.) (mg)	(%)	
138,9 – 252,4	(3,64) 3,52	- 3,30	$t\text{-BuNC} + \text{CS}_2 + 3\text{CO} + \text{N}_2 - 2\text{O}_2$
252,4 – 548,2	(4,06) 4,16	+ 2,46	$t\text{-BuNC}$, $\text{bipi} - \frac{1}{4} \text{O}_2$
548,2	(1,40) 1,41	- 0,71	$\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$

* Resíduo

A decomposição térmica sugere as seguintes etapas, descritas nas equações abaixo:



Equação 11. Decomposição térmica do [Fe(MNT)(bipi)(t-BuNC)₂]

O resíduo da decomposição térmica para os dois compostos foi o mesmo (Fe₂O₃), o oxigênio permitiu a total oxidação do ferro.

Os termogramas dos adutos suportam os resultados das análises elementares e indicam uma maior estabilidade térmica para o derivado de biperidina (decomposição a 138,9°C), em relação ao derivado o-fenantrolina (109,5 °C).

Os espectros infravermelhos dos compostos [Fe(MNT)(phen)(t-BuNC)₂] e [Fe(MNT)(bipi)(t-BuNC)₂] obtidos (Figura 17 e Figura 18) apresentam três bandas características na região do estiramento CN. Para o derivado com o ligante o-fenantrolina [$\nu(\text{CN}) = 2189, 2129,2 \text{ e } 2092,5 \text{ cm}^{-1}$] e [$\nu(\text{CN}) = 2189, 2142,7 \text{ e } 2110 \text{ cm}^{-1}$] para o derivado de biperidina. A presença do quelato MNT²⁻ é evidenciada pela banda de maior frequência de estiramento CN [$\nu(\text{CN}) = 2189 \text{ cm}^{-1}$].

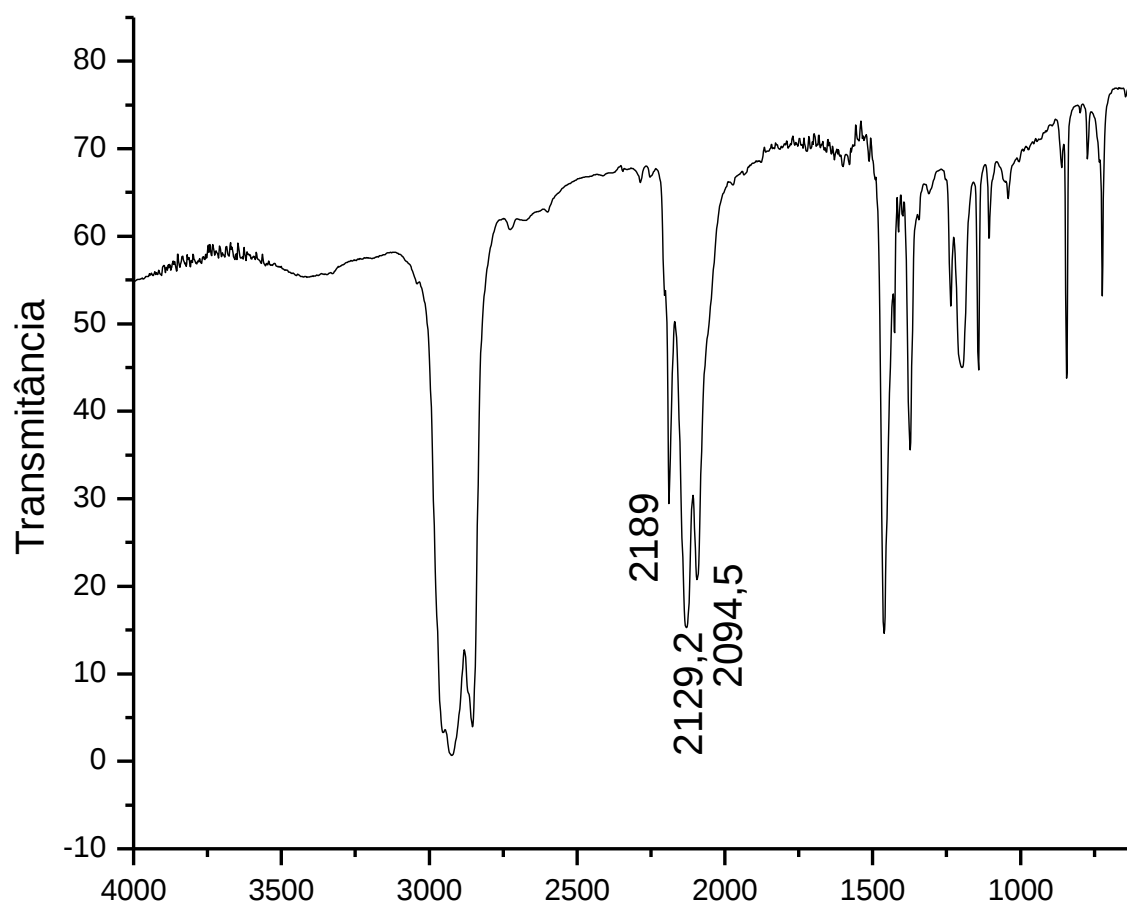


Figura 17. Espectro infravermelho do composto $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{phen})(t\text{-BuNC})_2]$ em nujol na região de $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$

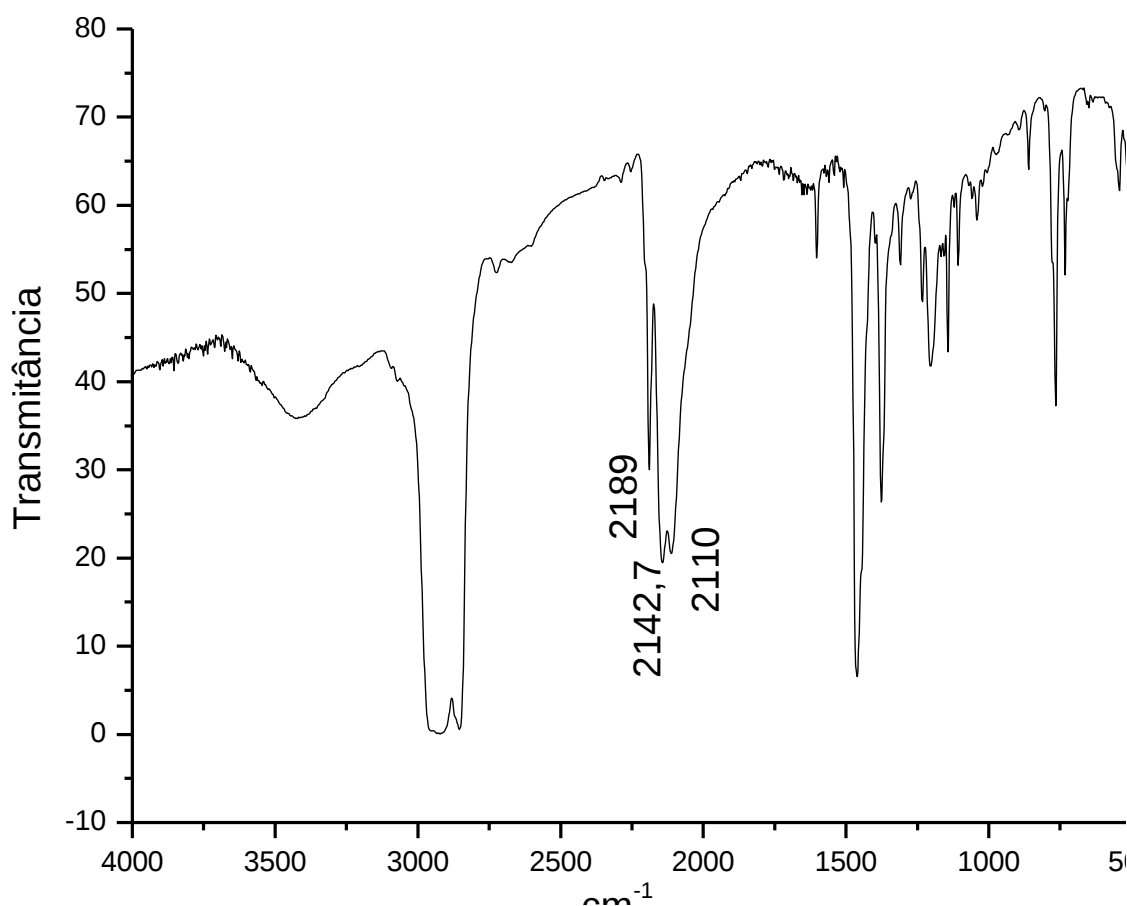


Figura 18. Espectro infravermelho do composto $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{bipi})(t\text{-BuNC})_2]$ em nujol na região de $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$

A Tabela 19 apresenta os dados do infravermelho dos adutos e dos reagentes, para efeito de comparação.

Tabela 19. Resultados de análises dos espectros de infravermelho (cm^{-1})

Compostos	$\nu(\text{CN})$ MNT^{2-}	$\nu(\text{CN})$ $t\text{-BuNC}$	Referência
$[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{phen})(t\text{-BuNC})_2]$	2189,0	2094,5; 2129,2	-
$[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{bipi})(t\text{-BuNC})_2]$	2189,0	2110; 2142,7	-
Na_2MNT	2194,0	-	25
$t\text{-BuNC}$	-	2134,0	25

Os dados dos espectros infravermelhos na Tabela 19 mostram que o derivado com o ligante bipyridina apresenta uma maior frequência de estiramento CN para o

isocianeto [$\nu(\text{CN}) = 2110, 2142,7 \text{ cm}^{-1}$] quando comparada com o derivado de o-fenantrolina [$\nu(\text{CN}) = 2094,5, 2129,2 \text{ cm}^{-1}$].

As condutividades molares medidas em acetona (Tabela 20) indicam valores típicos de compostos não-eletrolíticos, definindo o caráter neutro do composto. Através desse resultado podemos comprovar a presença de ferro (II), no centro metálico.³⁴

Tabela 20. Condutividade molar em acetona (10^{-3}M).

Compostos	$\Lambda(\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$
$[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{phen})(t\text{-BuNC})_2]$	30,7
$[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{bipi})(t\text{-BuNC})_2]$	16,0

Para que se pudesse obter informações precisas com relação à estrutura dos produtos obtidos foi realizada a análise dos espectros Mössbauer (Figura 19). A partir do espectro foi possível obter o deslocamento isomérico (δ) e o desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) dos compostos $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{phen})(t\text{-BuNC})_2]$ e $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{bipi})(t\text{-BuNC})_2]$, que foram comparados com o precursor FeBr_2 anidro.

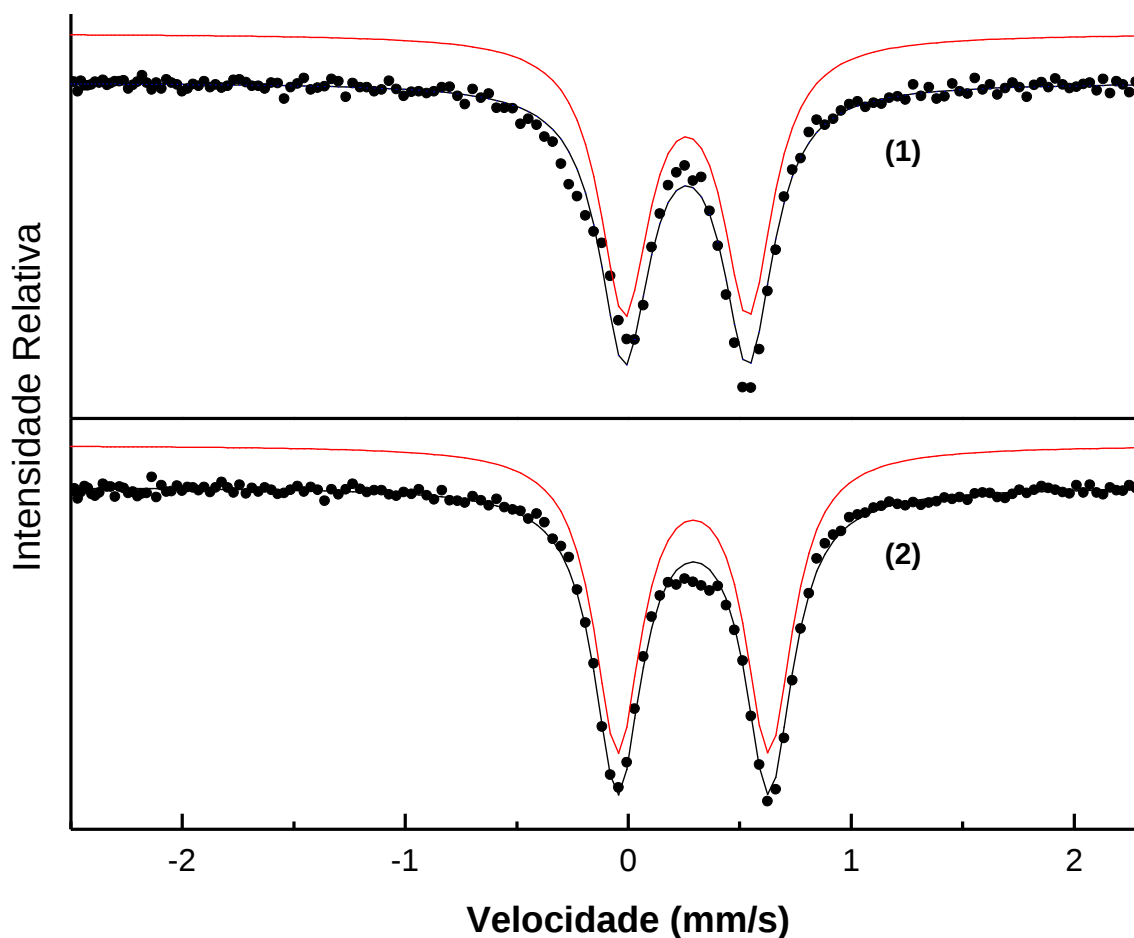


Figura 19. Espectro Mössbauer do $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{phen})(t\text{-BuNC})_2]$ (1) e $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{bipi})(t\text{-BuNC})_2]$ (2) a 80K

O deslocamento isomérico (δ) é um bom indicador tanto do estado de oxidação como da covalência do metal, ao passo que ΔE_Q é sensível às características geométricas, eles são instrumentos úteis para confirmar a geometria e cargas em volta do metal central.³⁵

Tabela 21. Parâmetros^a de espectro Mössbauer.

Compostos	δ	ΔE_Q	Γ
FeBr_2 anidro ³⁶	1,34	0,86	-
$[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{phen})(t\text{-BuNC})_2]$	0,26	0,56	0,271
$[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{bipi})(t\text{-BuNC})_2]$	0,30	0,68	0,257

^aos dados estão em mm/s e foram obtidos a 80 K.

Os espectros Mössbauer dos produtos preparados revelam um decréscimo da densidade $3d$ no átomo de ferro relativo ao precursor FeBr_2 , devido à diminuição do deslocamento isomérico δ (Tabela 21) Esta diminuição é compatível com o aumento da retrodoação- π após a complexação com os ligantes π -ácidos e formação de ferro (II) diamagnético. O menor valor do δ no derivado contendo 1,10-fenantrolina correlaciona-se com a menor frequência $\nu(\text{CN})$ do isocianeto, como resultado de uma maior retrodoação- π neste ligante do que em bipyridina.

As configurações dos orbitais d para o ferro e a Teoria do Campo Cristalino para compostos de coordenação podem ser relacionadas com as mudanças eletrônicas ocorridas para o átomo de ferro e assim comprovar a ocorrência de reação. Pode-se relacionar os estados eletrônicos do ferro,

Figura 20, com a provável geometria para o produto.

Para $S=2$ (o que corresponde à possibilidade de uma estrutura octaédrica), a faixa de deslocamento isomérico varia entre 0,7 e 1,4 mm/s aproximadamente. Dado o valor de δ para o FeBr_2 , spin alto (para Fe^{2+} com ligante campo fraco) sabe-se que sua estrutura é octaédrica distorcida (rutilo)³⁶. Os compostos de Fe(II) em questão possuem ligantes campo forte e assim teriam $S=0$. Ao comparar os valores de δ dos produtos obtidos de Fe(II) com os dados da

Figura 20 pode-se concluir que a estrutura mais provável seria octaédrica distorcida e não perfeita já que seus ligantes são diferentes.

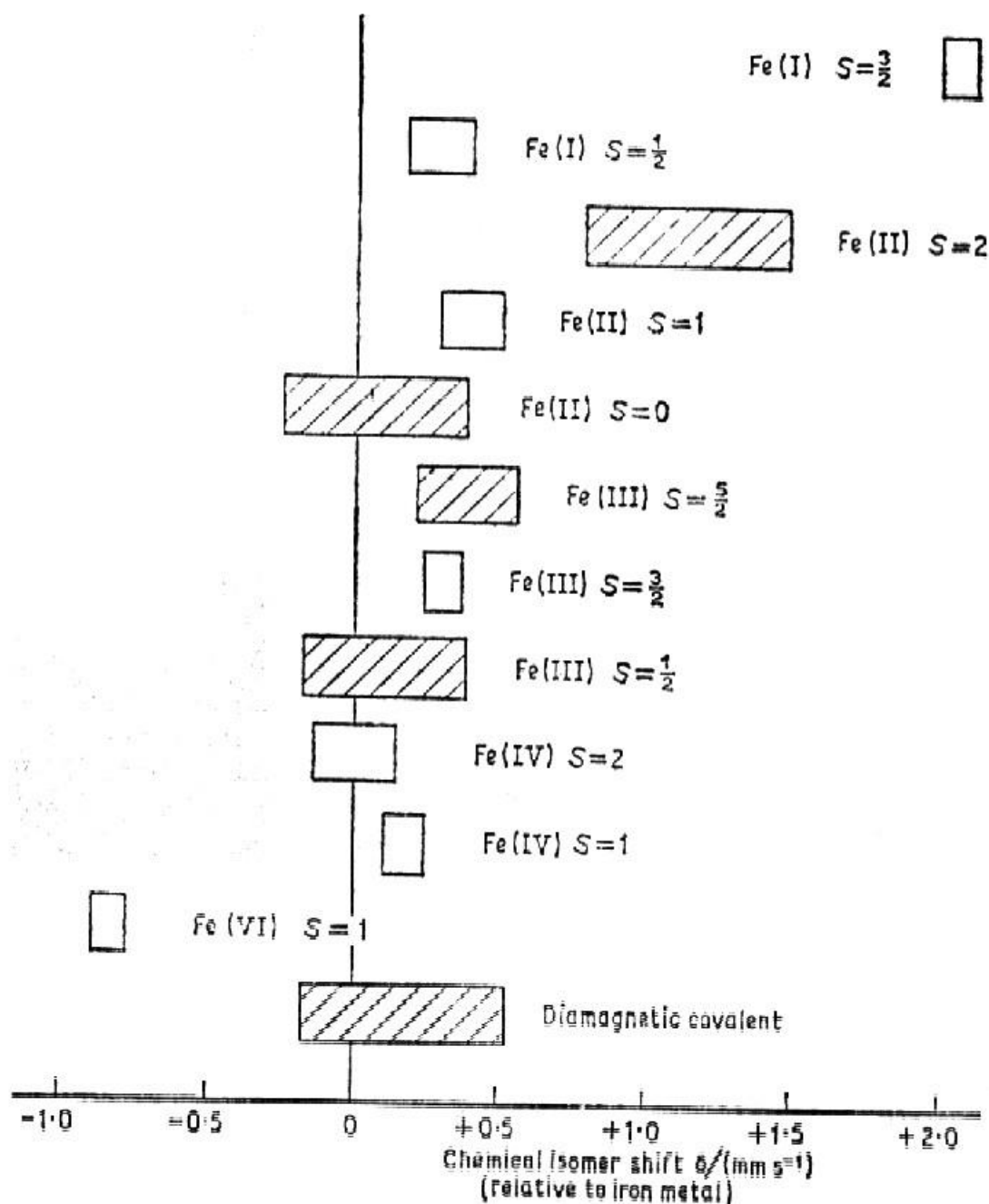


Figura 20. Faixas de deslocamentos isoméricos para complexos de ferro.

Duas estruturas são prováveis (Figura 21): *cis* (C_1) e *trans* (C_{2v}) ($2A_1 + 1B_1 + 1B_2$) relativas aos isocianetos, que são indistinguíveis pelo infravermelho por apresentarem a mesma atividade para $\nu(CN)$.

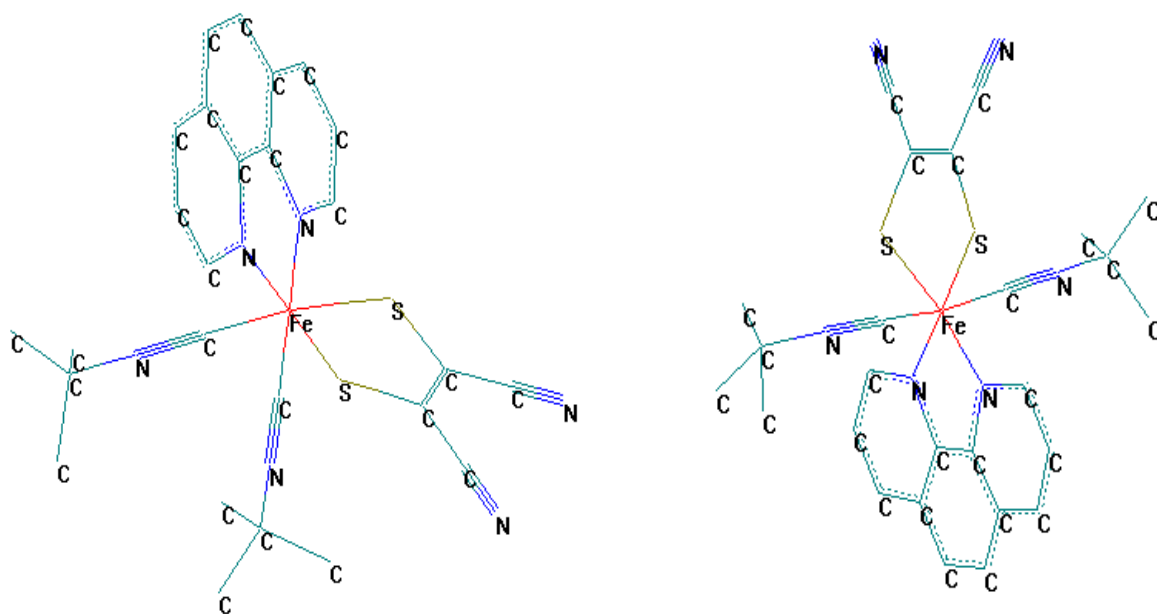


Figura 21. Estruturas prováveis para $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{phen})(t\text{-BuNC})_2]$, cis e trans respectivamente, os hidrogênios foram omitidos.

O ΔE_Q tem um valor baixo que pode se destinar principalmente à posição cis de dois isocianetos em um ambiente octaedral (o isômero cis)³⁷. Contudo, uma comparação simples entre a magnitude do ΔE_Q observado e calculado ainda não define conclusivamente a geometria entre dois isômeros^{38,39}, embora tanto os valores experimentais e teóricos de δ e ΔE_Q sejam dados na Tabela 21. Em estudo recente de Mössbauer, medições magnéticas, e cálculos teóricos (PBE/DZVP2)⁴⁰, um precursor de sistemas magnéticos foi obtido com uma mistura dos isômeros trans (83 %) e cis (17 %) para Fe^{3+} .

3.3.1. CÁLCULOS TEÓRICOS

Os dados experimentais para os complexos organometálicos $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{LL})(t\text{-BuNC})_2]$ (LL= bipi ou phen) indicaram duas prováveis estruturas: *cis* (C_1) e *trans* (C_{2v}) relativas ao isocianeto, que são indistinguíveis pelo infravermelho. Para complementar o estudo desses compostos obtidos foram realizados cálculos teóricos nos pacotes computacionais G03W e ORCA.

Nos cálculos realizados com o G03W o método híbrido B3LYP foi utilizado e alternativamente as bases 3-21g, 3-21g(d) e LANL2DZ; para o ORCA foram

utilizadas as bases DGAUSS, CP(PPP) e TZVP, de forma a permitir uma maior precisão relativa sobre o átomo de ferro e seus vizinhos imediatos. Os cálculos foram efetuados em moléculas contendo o ligante HNC (modelos menores) e *t*-BuNC para melhor comparação.

Os espectros infravermelhos experimental e teóricos do composto $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{phen})(t\text{-BuNC})_2]$ para os isômeros *cis* e *trans* na região da frequência de estiramento CN são mostrados na Figura 22. Pode-se observar que no espectro *cis* teórico há duas bandas fortes próximas a $2129,2$ e $2094,5\text{cm}^{-1}$, o que correspondem aos dois ligantes isocianetos. Esse resultado já é um bom indicativo para supor que a estrutura *cis* seja a estrutura obtida nesse trabalho.

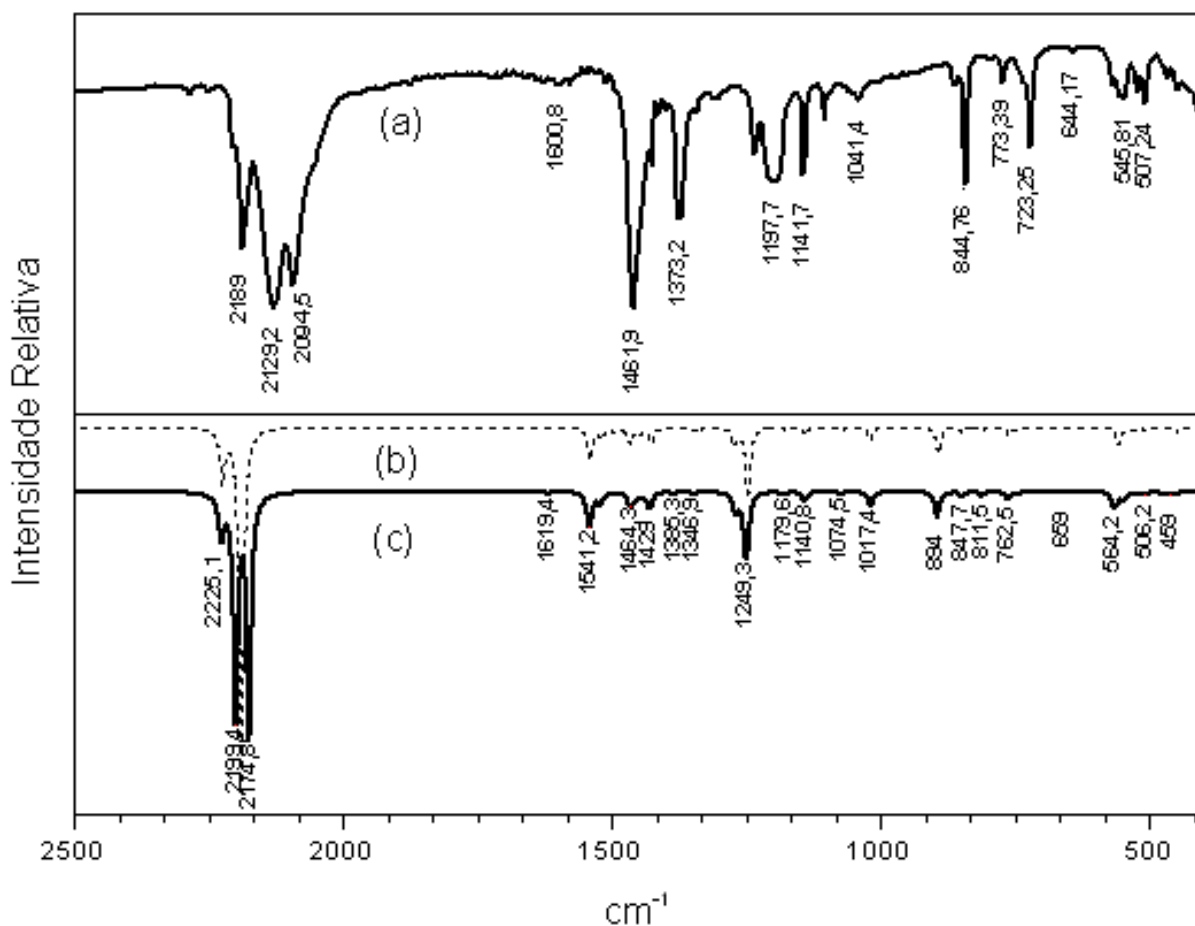


Figura 22. Espectro infravermelho do $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{phen})(t\text{-BuNC})_2]$ (1) obtido experimentalmente (a) e calculado pelo DFT para isômeros *trans* (b) e *cis* (c) na região de estiramento CN.

Na Figura 23 é apresentado o espectro infravermelho do isômero *cis*- $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{bipi})(t\text{-BuNC})_2]$ onde são comparados os resultados obtidos experimentalmente com os calculados teoricamente.

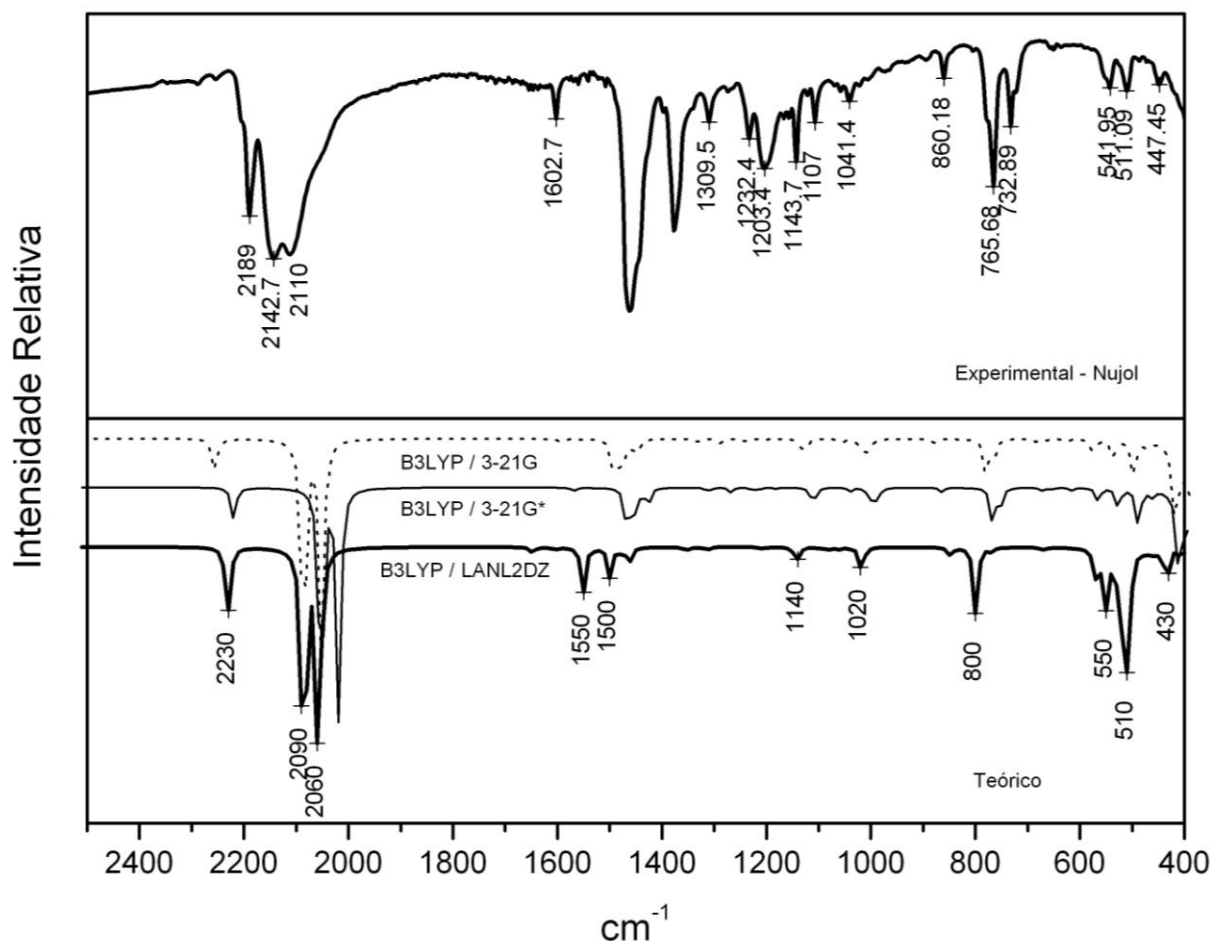


Figura 23. Comparação dos Espectros Infravermelhos do complexo *cis*-[Fe(MNT)(bipi)(*t*-BuNC)₂]

Os espectros indicam uma boa concordância entre os valores experimentais e calculados para todos os métodos estudados. Não há muita diferença entre os métodos, com exceção das bandas de estiramentos CN do ligante MNT²⁻ (banda experimental observada em 2189 cm⁻¹), onde as bases menores apresentam maiores erros relativos. As correções⁴¹ das bandas efetuadas nas bases menores (3-21G e 3-21G*) somente melhoraram a concordância da banda de estiramento CN do ligante MNT²⁻.

Os parâmetros de Mössbauer obtidos no programa ORCA estão listados na Tabela 22. O valor do desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) indica inequivocamente a formação do isômero *cis* para os produtos.

Tabela 22. Resultados^a de Mössbauer a 80 K

	PARÂMETRO	
Ligante phen	δ (mm/s)^b	ΔE_Q(mm/s)
Experimental	0,26	0,56
Teórico – <i>cis</i> - [Fe(MNT)(phen)(t-BuNC) ₂]	0,27	0,57
Teórico – <i>trans</i> - [Fe(MNT)(phen)(t-BuNC) ₂]	0,34	0,92
Teórico – <i>cis</i> - [Fe(MNT)(phen)(HNC) ₂]	0,22	0,55
Teórico – <i>trans</i> - [Fe(MNT)(phen)(HNC) ₂]	0,31	0,90
Ligante bipi	δ (mm/s)^b	ΔE_Q(mm/s)
Experimental	0,30	0,68
Teórico – <i>cis</i> - [Fe(MNT)(bipi)(t-BuNC) ₂]	0,26	0,63
Teórico – <i>trans</i> - [Fe(MNT)(bipi)(t-BuNC) ₂]	0,33	0,93
Teórico – <i>cis</i> - [Fe(MNT)(bipi)(HNC) ₂]	0,21	0,59
Teórico – <i>trans</i> - [Fe(MNT)(bipi)(HNC) ₂]	0,29	0,92

^a Obtidos pelo ORCA, ^b relativos ao ferro α a temperatura ambiente

Os resultados de energias *SCF* e *GAP* (*HOMO-LUMO*) obtidos para o método B3LYP (Tabela 23) nas diversas bases foram necessários para determinar os isômeros mais estáveis. Nas bases menores (3-21g e 3-21g(d)) ocorrem pequenas discordâncias em relação às estabilidades esperadas para o isômero *cis*, porém para a base LANL2DZ a estabilidade do isômero *cis* foi conclusiva.

Tabela 23. Dados de SCF, HOMO e GAP

	B3LYP/LANL2DZ			B3LYP/3-21g			B3LYP/3-21g(d)		
	SCF (Kcal/mol)	HOMO (eV)	Gap (eV)	SCF (Kcal/mol)	HOMO (eV)	Gap (eV)	SCF (Kcal/mol)	HOMO (eV)	Gap (eV)
<i>cis</i> - [Fe(MNT)(bipi)(HNC) ₂]	-682549	-4,67	1,80	-1875773	-4,57	1,88	-1875901	-4,41	1,74
<i>trans</i> - [Fe(MNT)(bipi)(HNC) ₂]	-682546	-4,58	1,70	-1875768	-4,60	1,93	-1875895	-4,44	1,80
<i>cis</i> - [Fe(MNT)(phen)(HNC) ₂]	-730378	-4,64	1,79	-1923344	-4,54	1,85	-	-	
<i>trans</i> - [Fe(MNT)(phen)(HNC) ₂]	-730374	-4,54	1,59	-1923338	-4,57	1,93	-	-	
<i>cis</i> - [Fe(MNT)(bipi)(<i>t</i> -BuNC) ₂]	-879891	-4,38	1,74	-2072084	-4,38	1,90	-	-	
<i>trans</i> - [Fe(MNT)(bipi)(<i>t</i> -BuNC) ₂]	-879889	-4,34	1,57	-2072080	-4,44	2,01	-	-	
<i>cis</i> - [Fe(MNT)(phen)(<i>t</i> -BuNC) ₂]	-927719	-4,35	1,73	-1923344	-4,54	1,85	-	-	
<i>trans</i> - [Fe(MNT)(phen)(<i>t</i> -BuNC) ₂]	-927717	-4,30	1,58	-1923338	-4,57	1,93	-	-	

Os resultados teóricos utilizando os cálculos DFT são compatíveis com os dados experimentais e indicam que o produto obtido para o composto de composição $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{LL})(t\text{-BuNC})_2]$ (LL= bipi ou phen) apresenta-se como o isômero *cis*, conforme figura abaixo.

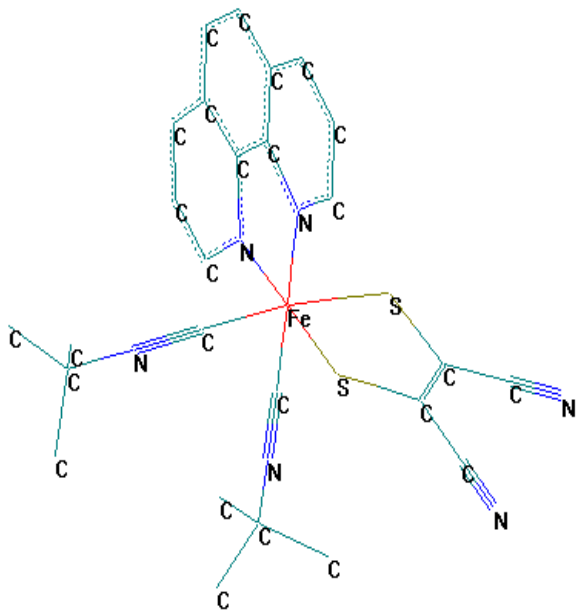


Figura 24. Estrutura *cis*- $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{phen})(t\text{-BuNC})_2]$, os hidrogênios foram omitidos.

4. CONCLUSÃO

Para a primeira síntese envolvendo cobalto, nota-se que o complexo preparado a partir de $\text{CoI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ adquiriu maior estabilidade frente aos outros, visto que o cobalto(II), ácido médio, se torna ácido mole em presença de isocianeto(base mole), o complexo contendo I^- se torna mais estável, e o complexo contendo Cl^- , o menos estável.

O complexo $[\text{Co}(\text{MNT})(t\text{-BuNC})_2]$ obtido permitiu o estudo da influência da geometria nas medidas magnéticas, pois como havia a possibilidade de duas geometrias (tetraédrica e quadrado planar) foi necessário usar como ferramenta principal de estudo, os dados obtidos através de medidas magnéticas, chegando à conclusão da obtenção de uma estrutura quadrado planar.

A preparação dos complexos quelatos $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{o-phen})(t\text{-BuNC})_2]$ e $[\text{Fe}(\text{MNT})(\text{bipi})(t\text{-BuNC})_2]$ a partir da reação equimolar entre FeBr_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2$, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ (o-phen) ou $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ (bipi) e $t\text{-BuNC}$ em ligeiro excesso em meio de THF foi obtida com sucesso ao analisarmos as diferentes caracterizações realizadas. A síntese desses compostos foi importante para o estudo da influência dos diversos ligantes ácidos- π na estabilidade química do ferro e também porque correlacionar dados vibracionais e nucleares, além de fornecer importantes informações sobre a natureza da ligação no átomo de ferro.

Os cálculos teóricos (DFT e HF) ajudaram na elaboração desse trabalho, confirmando resultados experimentais obtidos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ Shriver, D. F., Atkins, P. W., Langford, C. H. *Inorganic Chemistry*. 1. ed. Oxford University Press: Oxford, **1991**, 554-557.

² Komiya, S. (Ed.) *Synthesis of organometallic compounds*. Tokyo: Wiley, **1997**. 1-7, 159-162.

³ Basolo, F., Johnson, R. *Química de los compuestos de coordinacion*. Barcelona: Editorial Reverté, **1980**. 7-9, 23, 124.

⁴ Lee, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*. 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, **1996**, 113,114, 329, 334-337, 388, 401.

⁵ Cotton, F. A., Wilkinson, G. *Química inorgânica*. Rio de Janeiro: LTC, **1978**, 148, 493, 506, 511, 532.

⁶ Morigaki, M. K. Estudo de pentakis *t*-butil isocianeto ferro (0) e derivados. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, **1989**.

⁷ McCleverty, J. A. *Progress in inorganic chemistry*. England, **1968**, 50, 51, 62, 63.

⁸ Schrauze, G. N. *Accounts of chemical research*. Califórnia, v. 2, n. 3, **1969**, 72, 73.

⁹ Balch, A. L. *Inorg. Chem.* vol. 6 n.12, **1967**, 2158.

¹⁰ Williams, R., Billig, E., Waters, J. H., Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 43-50.

-
- ¹¹ Sellmann, D.; Geck, M.; Knoch, F.; Ritter, G.; Dengler, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3819-3828.
- ¹² Altoé, R. Reatividade em Reações de Diels-Alder entre Cicloenonas e Ciclopentadieno: uma abordagem teórica. Monografia, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, **2006**.
- ¹³ Cundari, T. R. *Computational Organometallic Chemistry*; 1. ed. **2001**.
- ¹⁴ Sampaio, L. C. et al. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n.3, set. **2000**, 407, 408.
- ¹⁵ Frank Neese, Max Planck. Institute for Radiation Chemistry D-45470 Muelheim/Ruhr Germany neese@mpi-muelheim.mpg.de.
- ¹⁶ Frisch, M. J. et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- ¹⁷ Perrin, D. D., Armarego, W. L. P. *Purification of laboratory chemicals*. 3 ed. Pergamon Press: New York. **1988**, 4.
- ¹⁸ Wold, A. Ruff, J.K. *Inorganic syntheses*, v. 14, New York: McGraw-Hill. **1973**, 102, 103.
- ¹⁹ Stiefel, E. I.; Bennett, L. E.; Dori, Z. Crawford, T. H.; Simo, C.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* v. 9, n. 2, **1970**, 281.
- ²⁰ Gokel, G. W.; Widera, R. P.; Weber, W. P. Phase Transfer Hofmann Carbylamine Reaction: tert-butyl isocyanide. *Organic Syntheses*, v. 55, **1976**, 96.
- ²¹ Morita, T., Assumpção, R. M. V. *Manual de soluções, reagentes & solventes: padronização preparação purificação*. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA. **1972**, 168.
- ²² Albers, M. O. , Coville, N.J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1069-1079.
- ²³ Malatesta, L. , Sacco, A. *Gazz. Chim. Ital.* **1953**, 83, 499-505.
- ²⁴ Koch, W.; Holthausen, M.C.; *A Chemist's guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- ²⁵ Billig, E.; Williams, R.; Bernal, I.; Waters, J. H.; Gray, H. B.; *Inorg. Chem.* **1964**, 5, 663.
- ²⁶ Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. *Introduction to infrared and raman spectroscopy*; 2 ed.; New York, **1975**.
- ²⁷ Cotton, F. A.; Parish, R. V. *J. Chem.Soc.* **1960**, (APR), 1440-1446.

-
- ²⁸ Malatesta, L.; Sacco, A. *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie* **1953**, 273 (3-5), 247-256.
- ²⁹ Baumann, D.; Keller, H. J.; Nothe, D.; Rupp, H. H.; Uhlmann, G. J. *Chem. Sciences*. **1976**, 31 (7), 912-921.
- ³⁰ Hamilton, W. C.; Bernal, I.; *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 2003.
- ³¹ Makedonas, C.; Mitsopoulou, C. A.; Laholz, F. J.; Balana, A. I.; *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8853.
- ³² Zuleta, J. A.; Bevilacqua, J. M.; Proserpio, D. M.; Harvey, P. D.; Eisenberg, R.; *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2396.
- ³³ Nazeeruddin, K.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Gorelsky, S. I.; Lever, A. B. P.; Grätzel, M.; *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 208, 213.
- ³⁴ Geary, W. J. *Coord. Chem Rev.*, n. 7. **1971**, 81
- ³⁵ Bläs, R.; Guillin, J.; Bominaar, E.L.; Grodzicki, M.; Marathe, V.R.; Trautwein, A.X.; *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 1987, 20, 258; Paulsen, H.; Kröckel, M.; Grodzicki, M.; Bill, E.; Trautwein, A.X.; Leight, G.J.; Solver, J.; *Inorg. Chem.* 1995, 34, 6244; Lougear, A.; Grodzicki, M.; Bertoldi, C.; Trautwein, A.X.; Steiner, K.; Amthauer, G.; *Phys. Chem. Miner.* 1999, 27, 258; Grodzicki, M.; Flint, H.; Winkler, H.; Walker, A.; Trautwein, A.X.; *J. Phys. Chem.* **1997**, A101, 4202.
- ³⁶ Greenwood, N. N., Gibb, T. C., Mössbauer Spectroscopy. London: Chapman and Hall, **1971**, 117.
- ³⁷ Berrett, R. R; Fitzsimmons, B. W.; *J. Chem. Soc.(A)* **1967**, 525.
- ³⁸ Brancroft, G. M.; Libbey, E. T.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2103.
- ³⁹ Calogero, S.; Russo, U.; Conderelli, L. L.; Fraga, I.; *Transition Met. Chem.* **1979**, 4, 156.
- ⁴⁰ Souza, G. P., Konzen, C., Ardisson, J. D., De Abreu, H. A., Duarte, H. A.; Alcântara, A. F. C.; Nunes, W. C.; Macedo, W. A. A.; Knobel, M.; Stumpf, H. O.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, 17, 1534.
- ⁴¹ Scott, A. P., Radom, L., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 16502-16513.