UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

ESPECTROS VIBRACIONAIS DO ÍON PENTACIANOCOBALTATO E DE ALGUNS DERIVADOS

PAULO SERGIO SANTOS
Dissertação de Mestrado

Orientador:
Prof. Dr. OSWALDO SALA

SÃO PAULO
1974

Aos meus avós,

com eterna gratidão.

À Sílvia e Verônica.

Agradecemos:

Ao Prof. Dr. Oswaldo Sala, que teve sempre em mente a formação científica dos seus orientandos, pela sua orientação segura e honesta.

Ao Prof. Dr. Kiyoyasu Kawai pelas diversas sugestões e críticas no decorrer deste trabalho, pelas análises químicas feitas na Universidade de Toyama e, sobretudo, pelo seu interesse no desenvolvimento deste estudo.

Ao Prof. Dr. Yoshio Kawano e aos colegas do Laboratório de Espectroscopia Molecular, Celso Ulysses Davanzo, Marcia Laudelina A. Temperini, Francisco Moral, Yoshiyuki Hase e Wanda de Oliveira pelas contribuições prestadas através de discussões e sugestões.

Aos srs. Antonio G. Ayrosa e Sussumo Sato pelos excelentes serviços técnicos, que possibilitaram a execução prática deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Sadao Isotani pela gentileza da obtenção dos espectros de epr de alguns compostos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelas bolsas concedidas no início deste trabalho.

SUMÁRIO

Foram estudados através de espectroscopia vibracional, Raman e infravermelho, uma série de derivados do íon pentacianocobaltato(II), de fórmula geral $[Co(CN)_5\text{-}L\text{-}Co(CN)_5]^{n-}$, onde L é $H_2C{=}CH_2$, $H_3COOC\text{-}C{=}C\text{-}COOCH_3$, $C_2H_5COO\text{-}C{=}C\text{-}COOC_2H_5$, SO_2, O_2^{--}, O_2^- ou NO_2. Além desses complexos, o íon dímero $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$ também foi objeto de estudo. No caso dos íons $[Co(CN)_5\text{-}L\text{-}Co(CN)_5]^{n-}$ os espectros vibracionais na região de estiramento CN são interpretados com base numa simetria C_{4v} dos grupos $Co(CN)_5$ isolados. A natureza das ligações C≡N e das ligações do ligante L para esses compostos é discutida com base nos resultados obtidos.

ABSTRACT

The vibrational spectra (Raman and infrared) of a series of compounds of general formula $[Co(CN)_5\text{-}L\text{-}Co(CN)_5]^{n-}$, derived from the pentacianocobaltate(II) ion, where L is $H_2C{=}CH_2$, $H_3CCOO\text{-}C{=}C\text{-}COOCH_3$, $C_2H_5COO\text{-}C{=}C\text{-}COOC_2H_5$, NO_2, SO_2, O_2^{--} or O_2^-, were studied. The dimer ion $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$ has also been subject of study. In the case of the $[Co(CN)_5\text{-}L\text{-}Co(CN)_5]^{n-}$ ions the vibrational spectra in the region of CN stretching vibrations were interpreted based on the C_{4v} symmetry of the isolated $Co(CN)_5$ groups. Characteristic frequencies of the ligand L and skeletal vibrations of $Co(CN)_5$ group are tentatively assigned. The nature of C≡N bonding and the structure of ligand L for these compounds are discussed on the basis of the obtained spectral results.

I N D I C E

Introdução ---------- 1

Considerações sobre a química do sistema Co(II) - CN^- 8

Considerações sobre espectros vibracionais de ciano-complexos ---------- 22

Parte experimental

Preparação dos compostos estudados ---------- 36

Obtenção dos espectros RAMAN e infravermelho ------- 48

Resultados e discussão ---------- 54

Bibliografia ---------- 97

1 - INTRODUÇÃO

A espécie $[Co(CN)_5]^{3-}$ é uma das poucas espécies pentacoordenadas de Co(II) contendo cinco ligantes monodentados iguais. Além disso, apresenta um grande interesse como um sistema catalizador homogêneo em hidrogenações, motivo pelo qual tem sido objeto de um grande número de estudos, quer do ponto de vista cinético, quer do ponto de vista estrutural.

A grande maioria dos estudos foi realizada com a espécie em solução aquosa, devido à dificuldade de se isolar a espécie como sal sólido, o que só recentemente foi conseguido.

Desde os primeiros estudos houve uma certa controversia quanto à identidade da espécie existente em solução aquosa. Alguns autores admitiam a espécie como $[Co(CN)_5]^{3-}$, enquanto outros postulavam a formulação $[Co(CN)_6]^{4-}$. Hume e Kolthoff (1) foram os primeiros a definir a identidade da espécie em solução aquosa como $[Co(CN)_5]^{3-}$, com base em estudos polarográficos. Surge então outro ponto de divergência, no que diz respeito à geometria da espécie. Alguns autores sugeriam a configuração de bipirâmide trigonal, enquanto outros achavam mais provável a configuração de pirâmide tetragonal.

A partir dos espectros de absorção no visível e de ressonância paramagnética eletrônica, foi proposta para a espécie uma geometria de pirâmide tetragonal, com simetria C_{4v}, estando o eletron isolado situado num orbital de simetria d_{z^2}, o que fornece um estado fundamental $^2A_1$ (2-6).

Com a finalidade de se esclarecer a geometria da espécie em solução, Griffith et al. (7) obtiveram os espectros RAMAN e infravermelho na região de estiramento C-N. Com base no número de frequências ativas, polarização das linhas RAMAN e coincidência de frequências RAMAN e infravermelho ativas, êsses autores atribuiram para a espécie em solução uma simetria C_{4v}, ou seja, confirmaram a geometria de pirâmide tetragonal.

Entretanto, permanece ainda outra dúvida quanto à identidade da espécie em solução aquosa, com alguns autores

propondo a presença de uma molécula de água na sexta posição de coordenação, enquanto que para outros a espécie deveria ser realmente pentacoordenada.

Assim, Pratt e Williams (5), estudando os espectros de absorção no visível, interpretaram a banda presente em 970 nm como evidência de que o íon presente em solução seja realmente $[Co(CN)_5OH_2]^{3-}$ e não $[Co(CN)_5]^{3-}$, pois, segundo esses autores, tal banda deveria estar ausente se o íon fosse de fato pentacoordenado.

Afim de se esclarecer esse aspecto foram realizados diversos estudos de ressonância paramagnética eletrônica. Num desses estudos (8) mostrou-se que se o íon fosse produzido por bombardeamento, por elétrons, de $K_6Co(CN)_6$ rigorosamente anidro, a banda em 970 nm ainda continuava presente, e portanto essa banda não devia ser atribuída à presença da molécula de água na esfera de coordenação.

Por outro lado, estudos recentes, onde se conseguiu isolar a espécie como sal sólido em condições rigorosamente anidras, mostraram que a banda em 970 nm está ausente (9). Esses compostos sólidos isolados, contendo a espécie $Co(CN)_5^{3-}$, são amarelo claros, como ocorre com a maioria dos complexos pentacoordenados de Co^{2+}, e não verde oliva como as soluções aquosas contendo $[Co(CN)_5]^{3-}$. Essas evidências foram usadas pelos autores para concluir que em solução aquosa a espécie predominantemente deve ser $[Co(CN)_5OH_2]^{3-}$.

Devemos lembrar entretanto, que a comparação de dados espectroscópicos obtidos em solução com os obtidos no estado sólido não é rigorosamente válida. Basta lembrar o que ocorre com a espécie análoga de Ni^{2+}, $[Ni(CN)_5]^{3-}$, onde se mostrou que a geometria da espécie depende não só do estado físico da amostra como também de efeitos de empacotamento cristalino, formação de pontes de hidrogênio no cristal, etc. (10). Ou seja, se não sabemos se a geometria da espécie é a mesma em solução e no sólido, não há muito sentido em querer explicar as diferenças espectroscópicas em solução e no sólido como devidas à presença de uma molécula de água

coordenada na espécie em solução.

O íon $[Co(CN)_5]^{3-}$ apresenta uma grande reatividade química, como será visto em detalhe no capítulo seguinte. Isto dificulta bastante o seu isolamento na forma de sal sólido, como também obriga os estudos em solução serem feitos em atmosfera inerte, com o solvente deaerado. Outra dificuldade proveniente da grande reatividade dessa espécie é que a mesma reage com o próprio solvente, e isso implica numa limitação do tempo em que as soluções aquosas podem ser submetidas a estudos espectroscópicos. Por outro lado, a sua solubilidade extremamente baixa em solventes orgânicos impede o seu estudo em solventes não aquosos. Na verdade, durante a adição de solvente orgânico à soluções aquosas de $[Co(CN)_5]^{3-}$ ocorre a precipitação do íon dímero na forma de sal, como será visto posteriormente.

Nos poucos casos em que se conseguiu isolar a espécie na forma de sais sólidos (9,11), as condições não permitiram a obtenção de cristais adequados para estudos de difração de raios-X; assim sendo, não existe até o presente nenhum estudo de raios-X em compostos contendo o íon $[Co(CN)_5]^{3-}$.

Devido à sua grande reatividade, o íon pentacianocobaltato (II) dá origem a um grande número de espécies derivadas, muitas das quais já devidamente caracterizadas quimicamente. Dentre as espécies derivadas do íon pentacianocobaltato (II), a que foi melhor estudada até o presente, é sem dúvida o íon dímero $[Co(CN)_{10}]^{6-}$, isolado na forma dos sais $K_6[Co_2(CN)_{10}].6H_2O$ e $Ba_3[Co_2(CN)_{10}].13H_2O$. A espécie foi caracterizada originalmente por Adamson (12) na forma do sal potássico, e o autor propos a estrutura dímera, com ligação cobalto-cobalto, baseado no fato da espécie ser diamagnética, enquanto que a espécie monômera existente em solução é paramagnética. O sal potássico foi estudado também através de espectroscopia vibracional por Griffith et al. (13), que propuseram para a espécie uma simetria D_{4d}, embora seus resultados não sejam absolutamente definitivos, pois são basea

dos numa comparação dos espectros de $K_6[Co_2(CN)_{10}].6H_2O$ e de $Mn_2(CO)_{10}$. Este composto também apresenta o problema de ser altamente instável, decompondo-se em presença de O_2 ou de umidade. Quando colocado em água deaerada fornece a espécie monômera, e por estas razões é muito difícil obter cristais suficientemente bem formados para estudos de raios-X.

Recentemente obteve-se (14,15) o sal de bário que além de ser bastante estável permite a obtenção de cristais bem formados, adequados para estudos de difração de raios-X. Assim sendo, o composto foi submetido a estudos de raios-X bastante completos (14,15), que revelaram a simetria D_{4d} para a espécie $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$.

Uma categoria de derivados do íon pentacianocobaltato (II) que têm apresentado grande interesse estrutural é constituida pelos íons do tipo $[(NC)_5Co-L-Co(CN)_5]^{n-}$. O derivado em que L é HC = CH foi preparado e estudado originalmente por Griffith e Wilkinson (16) na forma do sal $K_6[Co_2(CN)_{10}.$ $.C_2H_2].4H_2O$. Esses autores caracterizaram o composto através de espectroscopia no infravermelho e de ressonância magnética nuclear de prótons, propondo para o complexo uma forma trans; chamam ainda a atenção, no caso do espectro infravermelho, para a presença de uma banda em aproximadamente 1.620 cm^{-1} que persiste mesmo quando foi feita a substituição de H_2O por D_2O. Segundo ainda esses autores, esta banda deve ser atribuida à frequência de estiramento C=C, apesar da mesma não ser esperada no espectro infravermelho pela regra de seleção.

Kimball, Martella e Kaska (17) prepararam diversos derivados, com L = $H_3C-OOC-C=C-COOCH_3$, $H_5C_2-OOC-C=C-COOC_2H_5$ e NC-C=C-CN, sem entretanto submete-los a qualquer estudo estrutural.

Cambi e Paglia (18) prepararam originalmente o derivado com L = SO_2 e o estudaram principalmente do ponto de vista de sua reatividade química, chegando à conclusão de que o ligante SO_2, na verdade, está na forma do íon sulfoxilato, SO_2^{--}. Mais tarde, Vlček e Basolo (19) voltaram a estudar o mesmo composto preparado agora por um outro método, chegando

a algumas conclusões estruturais através das frequências de estiramento C-N e S-O, no espectro infravermelho.

O derivado com L = O_2^{--} foi preparado originalmente por Haim e Wilmarth (20), sendo que o método de síntese foi a seguir modificado por Baynston et al. (21). Griffith (22) obteve o espectro infravermelho deste derivado na forma do seu sal de potássio, com o objetivo de caracterizar a frequência de estiramento O-O, dentro de uma série de peroxo complexos.

O derivado com L = O_2^- foi obtido originalmente por Davies et al. (23), que apenas o caracterizaram, sem submetê-lo a qualquer estudo estrutural.

Lim e Anson (24) obtiveram os derivados com L = Hg e L = Cd, propondo a partir de evidências cinéticas e dos espectros de absorção no visível, a existência de ligações Co-Hg-Co e Co-Cd-Co nesses derivados.

Paglia (25) obteve um derivado com L = NO_2, que também não foi objeto de qualquer tipo de estudo estrutural.

O derivado com L = N_2O_2 foi obtido inicialmente por Nast e Rohmer (26) e foi estudado espectroscopicamente por diversos autores (27 - 32). Os dados espectroscópicos obtidos por esses autores são completamente discordantes entre si. Recentemente, Okamura et al. (32) conseguiram resolver dois isômeros estruturais desse derivado, como também obtiveram os espectros vibracionais dos isômeros.

Os compostos aos quais nos referimos nesta introdução são os que tem despertado maior interesse do ponto de vista estrutural, mas de maneira alguma esgotam o grande número de derivados conhecidos do íon pentacianocobaltato(II).

Neste trabalho pretendemos fazer um estudo espectroscópico sistemático dos compostos citados anteriormente. Para isso obtivemos os espectros vibracionais (Raman e infravermelho) completos, sendo que em alguns casos já existia na literatura algumas bandas do espectro infravermelho reportadas, enquanto que em outros não existia dados espectroscópicos publicados. Os espectros RAMAN são originais para quase

todos os compostos, e a sua obtenção apresenta a dificuldade de quase todas as amostras absorverem fortemente na região do azul e do verde.

Os espectros foram obtidos com os compostos no estado sólido e, quando possível, também em solução aquosa. No caso dos espectros RAMAN foi necessário o uso de técnicas especiais para se poder usar excitação no azul ou verde, onde as amostras absorvem fortemente.

Procuramos fazer uma atribuição tentativa das frequências aos modos de simetria das moléculas estudadas.

Os espectros são interpretados baseando-se principalmente no número de frequências de estiramento C-N obtidas nos espectros RAMAN e infravermelho. Para a interpretação dos nossos dados espectroscópicos é importante que se faça uma atribuição das frequências de estiramento C-N às espécies de simetria. Por outro lado, achamos que é razoável considerar os 2 grupos $Co(CN)_5$ como unidades isoladas dentro das espécies $\left[(CN)_5Co\text{-}L\text{-}Co(CN)_5\right]^{n-}$, ou seja, do ponto de vista de espectroscopia vibracional, supomos que não haja interação entre os dois grupos. Em outras palavras, procuramos interpretar os espectros com base numa simetria C_{4v} dos grupos $Co(CN)_5$ e não na simetria total da espécie $\left[(CN)_5\text{-}Co\text{-}L\text{-}Co(CN)\right]^{n-}$.

Tentamos ainda fazer uma correlação das espécies de simetria das frequências de estiramento C-N na simetria C_{4v}, com as espécies de simetria para a simetria D_{4d} assumida para os íons $Co(CN)_5\text{-}L\text{-}Co(CN)_5^{\ n-}$.

Através dessa correlação torna-se mais simples a atribuição das frequências.

Foi feita também uma tentativa de se explicar as variações nos valores das frequências de estiramento C-N nos vários compostos estudados, bem como uma comparação entre os valores de $\nu(CN)$ dos compostos estudados e aqueles apresentados por $\left[Co(CN)_5\right]^{3-}$ e $\left[Co(CN)_6\right]^{3-}$. Essas explicações se baseiam principalmente em efeitos de carga, retrodoação, eletronegatividade dos ligantes L, etc.

Seria também muito importante compararmos as frequên

cias de estiramento Co-C nos vários compostos estudados, porém, é muito difícil atribuir com segurança tais frequências, mesmo no caso dos hexacianetos, cujos espectros são bem mais simples que dos compostos estudados neste trabalho. Essa dificuldade provem dos valores próximos das frequências de estiramento Co-C e de deformação de ângulo Co-C-N.

A rigor deveríamos comparar as constantes de força f(CN) e não as frequências ν(CN). Ocorre, entretanto, que as diferenças entre as frequências de estiramento CN são muito pequenas e qualquer mudança no valor de constantes de interação pode alterar a atribuição. Por outro lado, como as frequências de estiramento C-N estão relativamente isoladas das demais frequências, podemos esperar que não haja acoplamento mecânico. Por essa razão e pelo fato de dispormos de uma série grande de compostos com estruturas semelhantes, acreditamos ser razoável uma atribuição tentativa das frequências ν(CN), bem como a comparação entre elas nos vários compostos para se obter informações estruturais.

2 - CONSIDERAÇÕES SOBRE A QUÍMICA DO SISTEMA Co(II) - CN^-

O sistema Co(II)-CN^- constitui um problema em Química de Coordenação que já despertava interêsse há muitas décadas atrás, e, ainda agora muitos aspectos importantes do ponto de vista de reatividade bem como da identidade das espécies existentes no sistema, não estão completamente esclarecidos.

O comportamento não usual deste sistema em meio aquoso foi mencionado primeiramente por Descamps (33), em 1868, que notou o desenvolvimento de hidrogênio quando soluções aquosas de um sal de cobalto(II) e de cianeto alcalino (em excesso) eram misturadas.

Muitos anos mais tarde, em 1942, Iguchi (34) observou que essas soluções podiam também absorver hidrogênio e transferi-lo para outras substâncias. Esse aspecto do sistema Co(II)-CN^- em solução aquosa, atuando como catalizador em hidrogenações, serviu de motivação para a maioria dos estudos recentes.

Devido ao grande número de estudos realizados com esse sistema, apareceu recentemente na literatura uma revisão bastante completa que trata principalmente dos aspectos de cinética, reatividade e catálise (35).

Para se compreender o grande interesse que esse sistema tem despertado como catalizador em hidrogenações, passaremos a analisar alguns aspectos de sua reatividade. No que segue, consideraremos a espécie predominante em soluções aquosas deaeradas contendo Co(II) e excesso de CN^-, como sendo $Co(CN)_5^{3-}$, embora como já foi visto na Introdução, existam ainda divergências a respeito.

2.1 - O íon $[Co(CN)_5]^{3-}$ em solução aquosa como catalizador em hidrogenações.

Reações catalíticas homogêneas são de interêsse de "per si", como também pelo fato de poderem ser estudadas estequiométricamente em escala molecular.

A sequência de processos elementares que constituem a reação global de um processo homogêneo é mais facilmente determinada que no caso de um processo heterogêneo comparável, pois, no último caso temos uma grande variedade de "sites" de reação presentes na superfície do catalizador sólido, sendo praticamente impossível separar-se as etapas individuais envolvidas. Nesse sentido, a ativação homogênea de hidrogênio molecular pelo íon $[Co(CN)_5]^{3-}$ em solução aquosa apresenta um interesse especial, conforme pode-se notar na revisão publicada por Kwiatek (35). Entretanto, existe dois pontos que tornam esse sistema catalizador pouco versátil. Primeiramente, o íon pentacianocobaltato(II) só é solúvel em água, e, além disso a sua atividade catalítica decresce com o tempo, devido à sua reação com a água.

O uso de solventes orgânicos, tais como etanol, metanol ou acetona, tem sido investigado, pois uma modificação como esta, que permitisse o uso de solventes orgânicos, faria com que o íon $[Co(CN)_5]^{3-}$ se tornasse um catalizador ideal para a hidrogenação homogênea de olefinas ativadas. Nesse sentido, Pregaglia et al. (36) prepararam o sal de lítio do íon pentacianocobaltato(II), que apresentou alta solubilidade em etanol ou metanol, e, desta maneira foi possível a esses autores fazerem estudos de ativação de hidrogênio molecular e hidrogenação de olefinas em meio completamente homogêneo.

2.2 - Reação com H_2O

As soluções aquosas contendo a espécie $[Co(CN)_5]^{3-}$ são preparadas pela adição de uma solução aquosa de um cianeto alcalino à uma solução aquosa de um sal de cobalto(II). As soluções aquosas devem ser previamente deaeradas com um gás inerte (N_2, He), e a solução verde-oliva resultante deve ser mantida em atmosfera inerte. Essas soluções aquosas, quando recentemente preparadas apresentam um momento magnético de 1,72 magneton de Bohr, correspondendo a um elétron desemparelhado por átomo de cobalto (12). O paramagnetismo decresce com o tempo devido à enorme reatividade do complexo, que é rapidamente oxidado, mesmo por H_2O (36). A redução da susceptibilidade paramagnética de soluções contendo o íon pentacianocobaltato(II) é acompanhada por uma diminuição na capacidade de absorção de hidrogênio. Este processo de "envelhecimento" ocorre lentamente em soluções diluídas, mas é bastante rápido em soluções de concentração 0,1M ou maior, e pode ser acompanhada da evolução de H_2, que é acelerada pela presença de íons Cs^+ (37, 38). Mostrou-se que esses efeitos provém da ruptura homolítica da molécula de água pelo íon $[Co(CN)_5]^{3-}$:

$$2[Co(CN)_5]^{3-} + 2H_2O \rightleftarrows [Co(CN)_5H]^{3-} + [Co(CN)_5OH_2]^{2-} + OH^-$$

sendo que a espécie $[Co(CN)_5OH_2]^{2-}$ é usualmente formulada como sua base conjugada $[Co(CH)_5OH]^{3-}$.

Uma discussão bastante completa sobre as espécies existentes em soluções contendo Co(II) e excesso de CN^-, e sobre os equilíbrios entre essas espécies foi apresentada por Chadwick e Sharpe (39). Em temperaturas elevadas e na presença de excesso de CN^- a espécie $[Co(CN)_6]^{3-}$ pode ser formada com bom rendimento, a partir do íon $[Co(CN)_5]^{3-}$. Como o íon CN^- substitui rapidamente a molécula de água na espécie $[Co(CN)_5OH_2]^{2-}$ em temperaturas elevadas, e como o hidreto complexo se decompõe libertando H_2, considera-se que a reação envolva a ruptura da molécula de água como etapa intermediária:

$$2\left[Co(CN)_5\right]^{3-} + 2CN^- + 2H_2O \rightarrow 2\left[Co(CN)_6\right]^{3-} + H_2 + 2OH^-$$

2.3 - Reação com H_2:

Soluções contendo o íon pentacianocobaltato(II) absorvem da ordem de 1/2 mol de H_2 por mol de complexo.

Esta alta reatividade com respeito ao hidrogênio é a base do funcionamento do complexo como catalizador em hidrogenações. Embora não se conheça o mecanismo detalhado da reação, o mecanismo global consiste na ruptura homolítica reversível do H_2 para formar o hidreto complexo:

$$2\left[Co(CN)_5\right]^{3-} + H_2 \rightleftarrows 2\left[Co(CN)_5H\right]^{3-}$$

Tentativas de isolar o hidreto complexo por precipitação com álcool resultam no despreendimento de H_2 e formação do íon dímero $\left[Co_2(CN)_{10}\right]^{6-}$, que precipita na forma de sal (37, 40). O hidreto complexo tem sido formalmente considerado como contendo cobalto no estado de oxidação +3, pois a energia de dissociação da ligação H-Co e as propriedades magnéticas e espectroscópicas do íon $\left[Co(CN)_5H\right]^{3-}$ parecem indicar ser este o estado de oxidação mais provável (41).

Por outro lado, medidas polarográficas indicam que o estado de oxidação do cobalto permanece +2, ficando o hidrogênio presente numa forma atômica estabilizada (41, 43).

Recentemente estudou-se a reação de hidrogenação do íon pentacianocobaltato(II), em solução aquosa através de espectroscopia RAMAN (44).

Notou-se, também recentemente, que o hidrogênio toma parte na alquilação de cobaloximas(II), cuja reatividade

muito se assemelha à da vitamina B_{12} e à do íon $Co(CN)_5^{3-}$ (45).

2.4 - Reação com Oxigênio

Soluções contendo o íon pentacianocobaltato(II) reagem com excesso de O_2 para formar um peroxo complexo binuclear, que pode ser isolado e purificado por recristalização (20, 21).

$$2\left[Co(CN)_5\right]^{3-} + O_2 \rightarrow \left[(NC)_5Co\text{-}O\text{-}O\text{-}Co(CN)_5\right]^{6-}$$

O oxigênio também pode ser reduzido cataliticamente por hidrogênio, na presença de $\left[Co(CN)_5\right]^{3-}$

$$2\left[Co(CN)_5\right]^{3-} + H_2 \rightarrow 2\left[Co(CN)_5H\right]^{3-}$$

$$\left[Co(CN)_5H\right]^{3-} + O_2 \rightarrow \left[Co(CN)_5O_2H\right]^{3-}$$

$$\left[Co(CN)_5H\right]^{3-} + \left[Co(CN)_5O_2H\right]^{3-} + 2H^+ \rightarrow 2\left[Co(CN)_5OH_2\right]^{2-}$$

Enxôfre elementar também sofre redução quantitativamente nessas condições.

2.5 - Reação com halogênios

As soluções contendo o íon $\left[Co(CN)_5\right]^{3-}$ são oxidadas por I_2, Br_2 e Cl_2, produzindo-se os correspondentes halopentacianocobaltatos(III) (46):

$$2\left[Co(CN)_5\right]^{3-} + X_2 \rightarrow 2\left[Co(CN)_5X\right]^{3-}$$

2.6 - Reação com compostos orgânicos R-X

O íon pentacianocobaltato(II) reage com haletos orgânicos formando misturas de organo e halopentacianocobaltatos(III). A reação se dá em duas etapas (47, 48):

$$\left[Co(CN)_5\right]^{3-} + RX \rightarrow \left[Co(CN)_5X\right]^{3-} + R$$

$$\left[Co(CN)_5\right]^{3-} + R \rightarrow \left[Co(CN)_5R\right]^{3-}$$

Os mesmos haletos orgânicos que reagem com o íon pentacianocobaltato(II) são também reduzidos por soluções alcalinas do hidreto complexo numa atmosfera de H_2.

2.7 - Hidrogenação Catalítica de Olefinas Ativadas

A hidrogenação catalítica de uma grande variedade de olefinas ativadas, incluindo dienos conjugados, estirenos, aldeídos α-β insaturados, cetonas, ácidos carboxílicos e seus derivados, foi estudada usando-se a espécie $[Co(CN)_5]^{3-}$ como catalizador. Olefinas não conjugadas não são reduzidas nem isomerizadas.

Para se ter uma idéia dos produtos formados, damos alguns exemplos na tabela 2.1, que inclui as várias classes de compostos que podem sofrer redução por esse sistema de hidrogenação catalítica.

Tabela 2.1 - Hidrogenação de Olefinas Ativadas catalisada pelo íon $[Co(CN)_5]^{3-}$ (35).

Olefina	Produto
$CH_2 = CHCH = CH_2$	C_4H_8
$CH_2 = C(CH_3)CH = CH_2$	C_5H_{10}
ciclopentadieno-1,3	ciclopenteno
ciclohexadieno-1,3	ciclohexeno
$C_6H_5CH = CH_2$	$C_6H_5C_2H_5$
$C_6H_5C(OCH_3) = CH_2$	$C_6H_5CH(OCH_3)CH_3$
$(C_6H_5)_2C = CH_2$	$(C_6H_5)_2CHCH_3$
α-vinilpiridina	α-etilpiridina
$CH_2 = C(CH_3)CHO$	$(CH_3)_2CHCHO$
p-benzoquinona	p-hidroquinona
Antraquinona	hidrantraquinona
$CH_2 = CHCOO^-$	$CH_3CH_2COO^-$
CIS $^-OOCCH = CHCOO^-$	$^-OOCCH_2CH_2COO^-$

2.8 - Estrutura e Ligação nas espécies $[Co(CN)_5]^{3-}$ e $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$

Como já foi mencionado anteriormente, a espécie $[Co(CN)_5]^{3-}$ foi motivo de muita controvérsia quanto à sua geometria e mesmo quanto à possibilidade de uma molécula de água coordenada existir na sexta posição.

Embora a geometria de pirâmide tetragonal seja atualmente aceita como definitiva com base nos dados espectroscópicos, é importante lembrar que para espécies pentacoordenadas a previsão da geometria adotada por uma particular espécie constitui um problema bastante complexo.

Atualmente existe muitas revisões na literatura que tratam exclusivamente da geometria de espécies pentacoordenadas. Entre essas, as mais recentes são as devidas a Ibers (49), Mutterties e Schunn (50), Blake et al. (51), Sacconi (52), Chadwick et al. (53), Orioli (54) e Hoskins e Whillams (55). O grande número de revisões recentes mostra o interesse que esse tipo de complexos apresenta, principalmente do ponto de vista da geometria da pentacoordenação.

A simetria mais alta que um complexo pentacoordenado pode ter é D_{3h}, que corresponde a uma geometria de bipirâmide trigonal. A seguir temos a geometria de pirâmide tetragonal, com simetria C_{4v}. As outras possíveis geometrias, pentagonal plana e pentagonal piramidal, não precisam ser consideradas pois são muito desfavoráveis em termos estéricos (56).

Em geral, as geometrias idealizadas de bipirâmide trigonal e de pirâmide tetragonal raramente ocorrem na prática, pois quase sempre temos distorções que nos levam a uma simetria mais baixa.

Muetterties e Schunn (50) chamam a atenção para a não rigidez estereoquímica dessas formas, sendo possível a conversão estereoquímica entre elas através de uma barreira de potencial. Consideram ainda esses autores que a diferença de energia entre as duas formas idealizadas deve ser muito pequena para a maioria das configurações eletrônicas do íon cen

tral, embora a geometria bipiramidal seja a mais comum para as espécies no estado fundamental.

Tem havido muitas tentativas para prever ou decidir entre as geometrias de bipirâmide trigonal ou pirâmide tetragonal nas espécies pentacoordenadas. Uma primeira tentativa previa que a coordenação piramidal quadrada seria favorecida por hibridação dsp^3, enquanto que a de bipirâmide trigonal seria favorecida por hibridação sp^3d (57).

O problema da estabilidade relativa das duas formas foi tratado por Zemann (58), considerando 5 ligantes idênticos equidistantes do íon metálico central. Considerando o efeito de repulsão entre as cargas, o citado autor demonstrou que a configuração bipiramidal é a mais estável.

Gillespie e Nyholm (59, 61), estenderam a teoria de repulsão do par eletrônico da camada de valência para incluir complexos de metais de transição, considerando a interação entre pares eletrônicos ligantes e os elétrons d não ligantes do metal. Segundo esses autores, complexos pentacoordenados com configuração d^0, d^5 ou d^{10} deveriam ter geometria de bipirâmide trigonal, pois uma camada d esfericamente simétrica não tem efeito no arranjo dos pares eletrônicos da camada de valência.

Cálculos de campo ligante (62), em que se trata os ligantes como cargas negativas pontuais, mostram que em todos os casos, de d^1 até d^9, a energia dos elétrons d é menor para a configuração de pirâmide quadrada. Entretanto, como já foi mencionado, as interações entre os pares eletrônicos ligantes favorecem a configuração bipiramidal, de tal modo que quando as interações entre os pares eletrônicos ligantes forem mais importantes que suas interações com os elétrons d não ligantes (como em geral ocorre em complexos com alto grau de covalência) a configuração bipiramidal será favorecida. Se, por outro lado, a interação predominante for entre os pares eletrônicos ligantes e os elétrons d não ligantes (como em geral ocorre em complexos predominantemente iônicos) então uma configuração de pirâmide quadrada deve ser esperada.

Recentemente, Furlani (63) tentou racionalizar os espectros eletrônicos de espécies pentacoordenadas, através da teoria do campo ligante. Nesse tratamento o autor discute detalhadamente o efeito da ligação π na geometria da espécie pentacoordenada. A ligação π tende a estabilizar a geometria de pirâmide quadrada regular, com um ângulo apical-basal de 90°, porque nesse caso todos os ligantes podem tomar parte na ligação π com máxima eficiência.

Resumindo, podemos dizer que forças de natureza eletrostática ou covalente tendem a favorecer a geometria bipiramidal, enquanto que a ligação π, a energia de estabilização pelo campo cristalino favorecem a geometria de pirâmide quadrada regular.

Baseando-se nesses princípios gerais mencionados anteriormente poderíamos inicialmente prever para o íon $[Co(CN)_5]^{3-}$ uma geometria bipiramidal, pois se trata de um complexo essencialmente covalente. Entretanto, devemos lembrar que a participação da ligação π metal-ligante deve ser considerada, pois os dados de espectroscopia vibracional sugerem a existência de retrodoação do metal para o ligante. Desse modo é possível racionalizar a geometria de pirâmide quadrada sugerida pelos dados experimentais para o íon $[Co(CN)_5]^{3-}$ em solução, através dos princípios gerais que governam a geometria da pentacoordenação.

Infelizmente até o presente não se dispõe de trabalhos de raios-X em compostos contendo o íon pentacianocobaltato(II), onde então poder-se-ia conhecer a geometria da espécie de um modo mais direto. Por outro lado, o íon dímero $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$, na forma do seu sal de bário, $Ba_3\ Co_2(CN)_{10}\ .13H_2O$ foi submetido a estudos bem completos de raios-X, por dois grupos trabalhando independentemente (14, 15). Esses estudos mostraram que o íon dímero apresenta uma simetria D_{4d}, com pequenos desvios angulares da geometria idealizada, sendo que os grupos $Co(CN)_5$ individualmente apresentam uma simetria muito próxima de C_{4v}. Mostramos a seguir um esquema do íon $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$ em perspectiva, feito

a partir dos dados de raios-X.

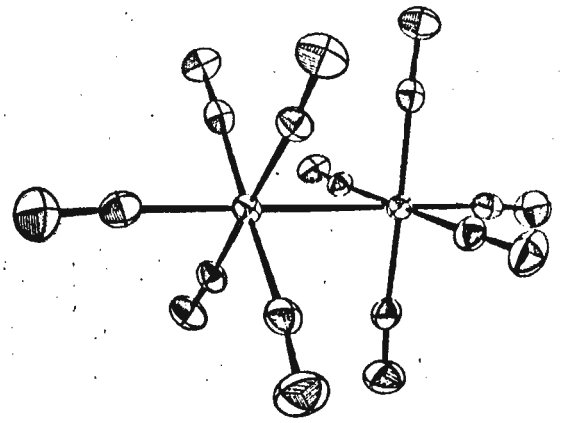


Figura 2.1 - Desenho em perspectiva do ânion $\left[Co_2(CN)_{10}\right]^{6-}$

O íon $\left[Co_2(CN)_{10}\right]^{6-}$ consiste de dois grupos $Co(CN)_5$ ligados através de uma ligação metal-metal, cuja distância é 2,794 Å. A simetria imposta cristalograficamente ao ânion é C_2, e a simetria molecular como se pode perceber pela figura é D_{4d}, com distorções muito pequenas.

Um dos dados mais importantes obtido pelos estudos de raios-X é que as distâncias interatômicas Co-C axial e Co-C equatorial são significativamente diferentes (1,946 Å e 1,885 Å). Essas diferenças de distâncias de ligação podem ser explicadas em termos de diferenças de ligação dos cianetos equatoriais e axiais no íon $\left[Co_2(CN)_{10}\right]^{6-}$. Um estudo recente de Alexander e Gray (64) sobre os espectros eletrônicos de uma série de espécies $\left[Co(CN)_5X\right]^{3-}$, mostrou que para X = SCN^- NCS^- N_3^- e $NCSe^-$, não existe participação π na liga

ção Co-X. Portanto, na interpretação das distâncias de ligação do íon $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$, as diferenças entre os ligantes axiais e equatoriais devem ser explicadas principalmente em termos de ligação σ .

Podemos encarar o ânion $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$ de uma maneira bastante simplista, como um complexo do tipo $[Co(CN)_5X]^{3-}$, de Co(III), no qual X = $[Co(CN)_5]^{3-}$, ou seja, o sexto ligante para as 2 unidades equivalentes $Co(CN)_5$ seria o par eletrônico da ligação Co-Co, que deve ter caráter quase exclusivamente σ. A influência trans da ligação Co-Co pode ser comparada com a de outras ligações metal-metal, em complexos isoeletrônicos como $Mn_2(CO)_{10}$, $[Cr_2CO_{10}]^{2-}$ e $[Co_2(CNCH_3)_{10}]^{4+}$, onde a ordem da ligação metal-metal é considerada como sendo um.Na tabela 2.2 são dadas as distâncias Me-Me e Me-C numa série de complexos isoeletrônicos ou relacionados com $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$.

Tabela 2.2 - Comparação das dist. de ligação Me-Me e Me-C (15)

Complexo	dist.ligação Me-Me (Å)	Me-Cax (Å)	Me-C(eq) (Å)
$Mn_2(CO)_{10}$	2,923(3)	1,792(14)	1,83(1)
$Tc_2(CO)_{10}$	3,036(6)	1,899(11)	2,00(1)
$Re_2(CO)_{10}$	3,02(1)	-	-
$[Cr_2(CO)_{10}]^{2-}$	2,97(1)	1,84(6)	1,87(4)
$Mo_2(CO)_{10}^{2-}$	3,123(7)	1,90(5)	1,90(6)
$[Co_2(CNCH_3)_{10}]^{4+}$	2,736(10)	1,92(4)	1,87(2)
$Ba_3[Co_2(CN)_{10}]13H_2O$	2,794(2)	1,946(6)	1,885(5)

Embora as distâncias de ligação metal-metal sejam sensíveis tanto a efeitos estéricos como eletrônicos dos ligantes, acredita-se que a diferença de 0,06 Å observada para as distâncias Co-Co nas espécies $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$ e $[Co_2(CNCH_3)_{10}]^{4+}$, possa ser racionalizada principalmente com base nas diferenças de ligação entre CN^- e $CNCH_3$. O principal

fator responsável pela maior distância Co-Co no íon $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$ seria a maior carga negativa imposta aos átomos de cobalto nesta espécie, tal que a distância de equilíbrio metal-metal deve ocorrer num valor maior.

Os mesmos argumentos foram usados para explicar as diferênças nas distâncias de ligação metal-metal entre $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$ e $Co_2(CO)_8$, como também entre $[Cr_2(CO)_{10}]^{2-}$ e $Mn_2(CO)_{10}$.

Um outro fator muito importante na interpretação das distâncias metal-metal, tanto em $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$ como em $[Co_2(CNCH_3)_{10}]^{4+}$ é a repulsão ligante-ligante entre as duas "metades" do dímero. As propriedades doadoras σ maiores e aceptoras π menores do íon CN^- devem provocar uma densidade eletrônica maior nos átomos de Co da espécie $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$, comparada com aquela existente na espécie $[Co_2(CNCH_3)_{10}]^{4+}$. Acredita-se que esta diferença na distribuição eletrônica dos dois dímeros seja refletida numa maior distância Co-Co no ciano-complexo, principalmente devido a uma maior repul-- são coulombiana entre os ligantes equatoriais das duas "metades" do dímero.

Estas observações estão de acôrdo com os resultados de Kaska et al. (65), que concluíram a partir dos espectros ópticos e de epr das espécies $[Co(CN)_5]^{3-}$ e $[Co(CNCH_3)_5]^{2+}$, que existe uma grande delocalização do elétron desemparelhado sobre os orbitais dos ligantes no caso do íon $[Co(CNCH_3)_5]^{+2}$, o que acarreta uma menor densidade de carga no átomo de Co dessa espécie. Os mesmos argumentos podem ser usados para explicar as propriedades químicas marcadamente diferentes entre as duas espécies.

Uma outra característica estrutural importante do íon $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$ foi revelada também pelos estudos de raios-X (14, 15): a ligação (Co-C) axial é 0,075 Å mais longa que a ligação (Co-C) equatorial. Por outro lado, no composto $Mn_2(CO)_{10}$ observamos a tendência contrária, sendo (Mn-C) axial 1,792 Å e (Mn-C) equatorial 1,835 Å (66). Essa ligação M-CO axial mais curta e, presumivelmente mais forte foi racio

nalizada em termos de uma variação da ligação π, pois a "metade" $-Mn(CO)_5$ sendo um aceptor π muito mais pobre do que o ligante CO irá aumentar a habilidade aceptora π do ligante CO que está na posição trans a ele, numa extensão maior do que os CO que estão nas posições cis (67, 68).

Portanto, o fato de ter observado uma distância maior para M-CN axial em relação a M-CN equatorial no íon $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$ sugere que a ligação π não é mais o fator predominante, pois se fosse o caso, deveríamos esperar no íon $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$ as mesmas características apresentadas pelos carbonilos no que diz respeito às distâncias Me-C axial e equatorial.

Aceitando-se a hipótese de que uma maior habilidade doadora σ de um ligante conduz à uma menor distância metal-ligante, podemos concluir que a interação σ da ligação Co-CN axial é menor do que nas ligações Co-CN equatoriais. Para esta conclusão ser válida devemos levar em conta os dados de raios-X, que mostram que efeitos estéricos não são os mais importantes para se explicar as diferenças nas distâncias das ligações Co-CN axiais e equatoriais.

Entretanto, a ligação Co-CN axial significativamente mais longa que a equatorial não pode ser racionalizada somente em termos de ligação σ , pois uma doação σ menor do par eletrônico do CN axial para o Co deveria produzir uma ligação C-N axial mais fraca e portanto mais longa que a equatorial. Esta última conclusão provem do fato do par eletrônico coordenado ao metal ser parcialmente antiligante com relação aos átomos de C e N (69). Entretanto, não só os dados de intensidade do espectro infravermelho, mas também as distâncias C-N obtidas por difração de raios-X sugerem que as ligações CN axiais sejam mais fortes que as equatoriais.

Essas últimas observações sugerem por sua vez, um mecanismo sinérgico de ligação, envolvendo maior retrodoação π do cobalto para os CN equatoriais do que para os axiais, de tal modo que a maior ocupação de orbitais π* nos CN equatoriais sobrepuja a variação oposta da ligação σ , tendo-se

como resultado uma ligação CN equatorial mais fraca, e portanto, mais longa (C-N equat. = 1,165 Å e C-N axial = 1,125 Å).

Resumindo, podemos dizer que no íon $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$ o fato das distâncias Co-CN equatoriais serem menores que as axiais pode ser racionalizada principalmente em termos de um caráter fortemente anisotrópico da ligação σ, o que pode ser explicado, pois o grau de interação do orbital dz^2 dos átomos de Co com os 5 orbitais σ dos CN^- é menor do que o grau de interação do orbital $d_{x^2-y^2}$ com os 4 CN^- equatoriais.

3 - CONSIDERAÇÕES SOBRE ESPECTROS VIBRACIONAIS DE CIANO-COMPLEXOS.

Para se entender as diferenças nos espectros vibracionais dos vários ciano-complexos estudados neste trabalho é importante analisar a natureza da ligação C≡N, bem como os diversos fatores que podem afetá-la quando a mesma faz parte de um complexo metálico.

O íon CN^- forma ligações fortemente covalente com a maioria dos metais, dando origem em geral a complexos de spin baixo.

Os espectros vibracionais são de valor para se estudar o efeito da complexação nas constantes de força de estiramento C-N, como também para se obter informações sobre a natureza da ligação metal-carbono.

Antes de se discutir a estrutura do grupo CN como ligante nos ciano-complexos, é interessante considerar o íon CN^- livre. O íon CN^- é isoeletrônico com N_2, CO e NO^+. No caso do N_2 a configuração eletrônica do estado fundamental pode ser descrita qualitativamente segundo a teoria de orbitais moleculares como:

$$(1s\sigma^b)^2 \quad (1s\sigma^*)^2 \quad (2s\sigma^b)^2 \quad (2p\sigma^b)^2 \quad (2p\pi^b)^4$$

onde o índice b indica um orbital ligante e o asterisco indica um orbital antiligante. Como orbitais antiligantes essencialmente cancelam os orbitais ligantes, a molécula N_2 tem essencialmente 3 ligações; costuma-se dizer que a molécula

N_2 tem uma ligação tripla forte.

Entretanto, para espécies heteronucleares a situação é certamente mais complexa. O estado fundamental do íon CN^- pode ser descrito como:

$$(1\sigma^b)^2\ (1s\sigma^*)^2\ (2\sigma_N)^2\ (2\sigma^b)^2\ (2\pi^b)^4\ (2\sigma_C)^2$$

O orbital $2\sigma_N$ é um orbital híbrido 2s-2p do nitrogênio e os seus dois elétrons formam um par isolado não ligante localizado no nitrogênio. Os orbitais $2\sigma^b$ e $2\pi^b$ formam uma ligação σ e duas ligações π, conduzindo à uma ligação tripla.

Entretanto, esta ligação é mais fraca que a ligação N≡N, pois tanto a ligação σ como a ligação π no íon CN^- são assimétricas ou polarizadas no sentido do átomo de nitrogênio, que é mais eletronegativo.

O orbital $2\sigma_C$ é um orbital híbrido 2s-2p localizado principalmente no átomo de carbono. Este orbital tem energia relativamente alta e portanto seus elétrons são facilmente doados na formação da ligação σ. As estruturas do íon CN^- livre (a) e complexado (b) são representadas esquematicamente a seguir:

(a) (b)

A estrutura (a) representa o íon CN^- livre, no qual as ligações σ e π são enfraquecidas pela polarização no sentido do nitrogênio. Quando o grupo CN estiver ligado a outro átomo, através do par eletrônico isolado do orbital $2\sigma c$, a carga negativa do grupo CN^- decresce, formando a ligação C≡N mais simétrica e portanto mais forte. Podemos constatar isso através dos valores das constantes de força de estiramento C≡N: no íon CN^- o valor da constante de força é 16,9 mdyn $Å^{-1}$, enquanto que para a molécula de HCN a constante de força de estiramento da ligação CN é 18,8 mdyn $Å^{-1}$. Cálculos de

Purcell (70) indicam que o aumento provem principalmente de um maior carácter s na ligação σ_{CN}.

A ligação CN pode ser descrita também de um ponto de vista de ligação de valência, onde temos as formas de ressonância:

$$:\bar{C}\equiv N: \qquad :C=\bar{\underset{\cdot\cdot}{N}}:$$

(a) (b)

As estruturas (a) e (b) constituem as duas estruturas de ressonância predominantes que contribuem para a estrutura do íon CN^-. Quando uma ligação σ X-C é formada, usando o par eletrônico isolado do carbono, remove-se parcialmente a carga negativa e a estrutura (a) é favorecida, conduzindo à uma ligação CN mais curta e portanto mais forte. No caso da molécula de HCN não existe possibilidade de formação de ligações adicionais. Por outro lado, no caso das ligações metal-cianeto, existe a possibilidade de formação de ligação π metal-ligante, que também deve ser considerada. Afim de analisarmos a natureza da ligação CN nos ciano complexos metálicos, que é um dos objetivos deste trabalho, examinaremos a seguir os dados obtidos através de espectroscopia vibracional para alguns desses complexos.

3.1 - Diciano Complexos Lineares NC-M-CN

Dentro dessa categoria de cianocomplexos temos as espécies $[Ag(CN)_2]^-$, $[Au(CN)_2]^-$ e $Hg(CN)_2$. Essas tres espécies foram estudadas detalhadamente por Jones (71, 74) através de espectroscopia RAMAN e infravermelho. O citado autor calculou, com base num campo de força de valência, as constantes de força para essas espécies. A tabela 3.1 mostra as freqüências vibracionais obtidas e as constantes de força calculadas. Para efeito de comparação incluímos também os dados correspondentes para a molécula de HCN.

Tabela 3.1 - Frequências vibracionais e constantes de força de diciano complexos lineares.

$\nu(cm^{-1})$	$[Au(CN)_2]^-$ (75)	$[Hg(CN)_2]$ (75)	$[Ag(CN)_2]$ (75)	HCN (gás)
ν_1	2.164	2.197	2.141	2.097
ν_2	448	412	360	
ν_3	2.145	2.197	2.135	
ν_4	436	442	390	
ν_5	304	276	250	
ν_6	368	341	310	
ν_7	100	-	107	
$\nu_1(^{15}N)$	2.133	2.166		
$\nu_3(^{15}N)$	2.115	2.166		
$\nu_1(^{13}C)$	2.115	2.148		
$\nu_3(^{13}C)$	2.099	2.149		
$F(mdynÅ^{-1})$				
F_{CN}	17,64	18,07		18,77
F_{MC}	2,78	2,59		
$F_{CN,CN}$	0,03	0,0		
$F_{MC,MC'}$	0,416	0,12		
$F_{CN,MC}$	0,3	0,05		
$F_{CN,MC'}$	0,0	0,0		

Os dados apresentados mostram algumas diferenças significativas entre $[Au(CN_2)]^-$ e $Hg(CN)_2$. A constante de força principal de estiramento, f_{CN}, é um pouco menor para o composto de ouro, o que pode ser explicado em termos de diferenças nas ligações metal-carbono e C≡N nos dois complexos. O grupo CN forma normalmente ligações σ metal-carbono bastante fortes, o que conduz à configuração de ligação de valência mostrada a seguir (a):

N≡C-Hg-C≡N N≡C-Au-C≡N

(a) (b)

No composto de mercúrio todos os átomos têm uma

carga formal nula, enquanto que no composto de ouro existe uma carga negativa no metal. O átomo de ouro não sendo muito eletronegativo tem a tendência de se manter neutro, doando elétrons d_{π} para orbitais π antiligante dos grupos CN, como é mostrado esquematicamente em (b). Este mecanismo é comumente chamado de retrodoação ("back-bonding" ou "back-donnation"). A transferência de elétrons para orbitais anti-ligantes do grupo CN enfraquece a ligação C-N, explicando assim o fato de $[Au(CN)_2]^-$ ter uma ligação C-N mais fraca que $Hg(CN)_2$.

Outro parâmetro importante que pode ser utilizado para se comparar a natureza da ligação -C≡N nos dois ciano complexos é representado pelas coordenadas de interação por deslocamento, conforme mostra a Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Coordenadas de interação por deslocamento para $[Au(CN)_2]^-$ e $Hg(CN)_2$.

	$[Au(CN)_2]^-$	$Hg(CN)_2$
$(CN)_{C'N'}$	0	0
$(MC)_{MC'}$	-0,15	-0,05
$(CN)_{MC}$	-0,02	0
$(CN)_{MC'}$	0	0
$(MC)_{CN}$	-0,11	-0,02
$(MC)_{C'N'}$	0,02	0

O uso das coordenadas de interação por deslocamento foi introduzido por Jones (76) e o seu significado pode ser ilustrado pela afirmação que $(MC)_{MC'} = -0,15$ significa que um pequeno estiramento da ligação MC conduz à uma contração de 15% na distância da outra ligação MC, para o sistema atingir energia mínima. Como vemos na tabela 3.2, as coordenadas de interação por deslocamento $(MC)_{MC'}$ e $(MC)_{CN}$ são significativamente maiores para o cianocomplexo de ouro. Assim, estirando uma ligação CN de uma pequena quantidade produzir-se-ia uma contração de 11% na ligação vizinha

Au-C, enquanto que para a ligação Hg-C a contração seria de apenas 2% para atingir a energia mínima.

Se estirarmos uma ligação CN do $[Au(CN)_2]^-$, abaixamos a energia dos orbitais π antiligantes do grupo CN e portanto os tornamos mais adequados para a ligação π com o metal. Isto faz com que a ligação Au-C se torne mais forte e portanto mais curta, o que está de acordo com o valor negativo da coordenada de interação por deslocamento $(MC)_{CN}$.

O fato de $(MC)_{CN}$ ser muito menor para $Hg(CN)_2$ do que para $[Au(CN)_2]^-$ está de acordo com a idéia de que a ligação π Hg-C é muito menor, como já se discutiu anteriormente. É de esperar, também, uma interação $(MC)_{MC}$, maior para $Au(CN)_2^-$, pois durante o estiramento de uma ligação MC há o enfraquecimento de sua ligação π, tendendo a aumentar a ligação π na outra ligação M-C.

A discussão acima ilustra como as constantes de força e coordenadas de interação dos ciano-complexos podem ser correlacionadas com suas estruturas. Entretanto, devemos encarar o uso desses parâmetros com certa reserva; a interpretação dada para explicar as diferenças entre $Hg(CN)_2$ e $[Au(CN)_2]^-$ não é única, sendo necessárias maiores evidências experimentais para suportá-la ou desprezá-la. Este é um problema geral na interpretação desses parâmetros vibracionais; quando se tem pequenas diferenças nas constantes de força de uma dada ligação para vários compostos de uma série, é muito difícil interpretar essas diferenças de uma maneira única. Podemos dizer, sendo mais realistas, que efeitos como o de alteração nas ligações π, retrodoação, etc. são úteis na racionalização dos dados experimentais, devendo porém ser interpretados dentro de suas limitações.

3.2 - Hexaciano Complexos

Os hexaciano complexos formam um grupo bastante interessante de compostos, pois podemos observar variações de diversos parâmetros em função do átomo metálico central através de espectroscopia vibracional.

Os espectros vibracionais desses complexos ainda são relativamente incompletos, embora a maioria das frequências fundamentais já tenha sido atribuída no caso das espécies $[Co(CN)_6]^{3-}$, $[Rh(CN)_6]^{3-}$ e $[Ir(CN)_6]^{3-}$. A partir das frequências vibracionais, Jones (77) calculou as constantes de força sem correção para anarmonicidade.

Os resultados são apresentados na tabela 3.3, onde o índice ' representa um átomo em trans e " representa um átomo em cis.

Tabela 3.3 - Constantes de força de $K_3[Co(CN)_6]$, $K_3[Ir(CN)_6]$ e $K_3[Rh(CN)_6]$ (77).

f (mdyn $Å^{-1}$)	$K_3[Co(CN)_6]$	$K_3[Rh(CN)_6]$	$K_3[Ir(CN)_6]$
f_{CN}	17,0	17,1	16,9
f_{NC}	2,0	2,3	2,6
$f_{CN,MC}$	0,2	0,2	0,2
$f_{CN,MC'}$	0	0	0
$f_{MC,NC'}$	0,45	0,75	0,69
$f_{MC,MC''}$	0,04	0,03	0,05
$f_{CN,CN'}$	0	0	0
$f_{CN,CN''}$	0	0	0

As constantes de força de estiramento CN para estes 3 hexacianetos são praticamente iguais, sendo um pouco menores que no caso do $[Au(CN)_2]^-$. Isto sugere que a ligação ¶ Me-CN é aproximadamente a mesma nestes hexaciano complexos e no íon $[Au(CN)_2]^-$.

Por outro lado, a constante de estiramento Me-C aumenta conforme descemos ao longo da tabela periódica, como vemos na tabela 3.3: $f_{Co-C} < f_{Rh-C} < f_{Ir-C}$. Isto implica numa ligação σ_{Me-C} mais forte, ou numa ligação $¶_{Me-C}$ mais forte, ou em ambas, para os metais mais pesados.

Esta ordem concorda com o aumento usual do parâmetro Δ do campo ligante, quando passamos da 1a. série de transição para a 2a. e desta parta a 3a. série (78, 79).

Alguns hexacianetos foram estudados por Nakagawa e Shimanouchi (80), que calcularam constantes de força baseadas num campo de força do tipo Urey-Bradley, modificado pela inclusão de interações de valência do tipo MC,MC e MC,CN.

Ainda existe na literatura uma controvérsia quanto à atribuição das frequências correspondentes ao estiramento M-C e deformação de ângulo MCN para a espécie f_{1u}, no caso dos hexacianetos. Enquanto alguns autores, como Nakagawa e Shimanouchi (80), usando uma função potencial de Urey-Bradley atribuem a frequência maior para o estiramento M-C, outros autores, como Jones (75), invertem a atribuição, pois assim a constante de força de interação $f_{MC,MC'}$ passa de um valor negativo relativamente alto, para um valor positivo e pequeno, o que, segundo Jones (75), é mais razoável.

Entretanto, quando se usa um campo de valência modificado, para o cálculo das constantes de força em hexacianetos, é possível atribuir a frequência maior para o estiramento M-C e a menor para a deformação M-C-N sem o inconveniente de obter valores não razoáveis para as constantes de força de interação (81). Neste último caso a atribuição baseou-se também no cálculo de distribuição de energia potencial. A tabela 3.4 mostra as frequências vibracionais e constantes de força para uma série de hexacianetos (81).

A partir desses dados apresentados na tabela é possível notar-se uma série de regularidades interessantes. Temos uma regularidade no valor de f(M-C), que consiste num aumento de f(M-C) com o número de elétrons d do metal, considerando-se sempre íons metálicos com mesma carga:

	$K_3[Cr(CN)_6]$	$K_3[Mn(CN)_6]$	$K_3[Fe(CN)_6]$	$K_3[Co(CN)_6]$
f(M-C) ($mdynÅ^{-1}$)	1,52	1,76	2,09	2,49
número de elétrons d	3	4	5	6

Esta regularidade pode ser racionalizada em termos de um aumento de retrodoação de elétrons dπ do metal para o grupo CN, que deve ser maior para os metais que têm mais elé-

Tabela 3.4 - Frequências vibracionais e constantes de força de alguns hexacianetos.

Atribuição		$Fe(CN)_6^{4-}$ obs.	$Fe(CN)_6^{4-}$ calc.	$Co(CN)_6^{3-}$ obs.	$Co(CN)_6^{3-}$ calc.	$Fe(CN)_6^{3-}$ obs.	$Fe(CN)_6^{3-}$ calc.	$Mn(CN)_6^{4-}$ obs.	$Mn(CN)_6^{4-}$ calc.	$Mn(CN)_6^{3-}$ obs.	$Mn(CN)_6^{3-}$ calc.	$Cr(CN)_6^{3-}$ obs.	$Cr(CN)_6^{3-}$ calc.
a_{1g}	ν(C-N) ν_1	2092	2092	2153	2152	2131	2130	2079	2079	2126	2127	2132	2132
	ν(M-C) ν_2	415	415	409	409	389	389	360	360	366	365	340	340
e_g	ν(C-N) ν_3	2057	2057	2137	2138	2131	2130	2055	2056	2126	2127	2132	2132
	ν(M-C) ν_4	415	417	409	409	389	390	360	360	366	365	340	340
f_{1g}	(M-C-N) ν_5		346		369						358	354	346
f_{1u}	ν(C-N) ν_6	2043	2044	2130	2131	2118	2118	2060	2060	2120	2120	2132	2133
	ν(M-C) ν_7	585	583	565	565	514	517	526	525	481	481	459	461
	(M-C-N) ν_8	417	419	416	416	390	384	386	387	360	360	339	332
	(C-M-C) ν_9		123		119		112		115		106		108
f_{2g}	(M-C-N) ν_{10}	504	503	480	480		420			426	423	380	382
	(C-M-C) ν_{11}		124	112	113	107	107			105	105	105	101
f_{2u}	(M-C-N) ν_{12}		431		428						391		362
	(C-M-C) ν_{13}		93		90						80		82
f_R(C-N)		15,33		16,63		16,55		15,62		16,64		16,86	
f_r(M-C)		2,57		2,49		2,09		1,93		1,76		1,52	
f_{RR}		0,09		0,04		0		0,06		0		0	
f_{RR^-}		0,13		0,04		0		-0,02		-0,05		-0,09	
f_{rr^-}		0,21		0,20		0,34		0,13		0,36		0,31	
$f_\P$(M-C-N)		0,19		0,19		0,17		0,17		0,16		0,13	
$f_{\P\P}$		-0,02		-0,01		-0,01		-		0		0,01	
f_α(C-M-C)		0,15		0,14		0,12		0,13		0,11		0,12	

trons d disponíveis.

Por outro lado, para metais com o mesmo número de elétrons d mas com cargas diferentes, devemos esperar uma maior "retrodoação" e portanto uma constante de força f(M-C) maior para aqueles que têm carga menor:

	$K_4[Fe^{+2}(CN)_6]$	$K_3[Co^{+3}(CN)_6]$
carga	+2	+3
nº de elétrons d	6	6
f(M-C)	2,57	2,49

Entretanto, como também podemos ver pelos dados da tabela 3.4, os valores de f(C-N) já não são sensíveis à "retrodoação", ou seja, seu valor não depende muito do número de elétrons d do metal; enquanto que a variação de f(M-C) ao longo da série de hexacianetos atinge um máximo de aproximadamente 40%, a variação máxima para f(C-N) atinge somente 9%. Isto também pode ser racionalizado, se pensarmos que o aumento do número de elétrons d não só acarreta uma aumento da "retrodoação", que tende a diminuir f(CN), mas também causa um aumento da força de ligação σ M-C. Por sua vez, um aumento da força de ligação σ M-C conduz a um aumento de f(CN), como consequência, principalmente, de uma menor repulsão intereletrônica entre os átomos de carbono e nitrogênio (82).

Resumindo, podemos dizer que um aumento do número de elétrons d do metal causa dois efeitos opostos em f(C-N), e o fato de f(C-N) ou ν(CN) serem praticamente insensíveis ao número de elétrons d nos sugere uma compensação desses dois efeitos opostos.

Acreditamos que essas correlações tenham um significado real e não sejam meras especulações dos dados experimentais, pois as mesmas conclusões foram obtidas também através da interpretação das medidas de intensidade das bandas de estiramento C-N no espectro infravermelho de hexacianetos (83). A frequência de estiramento CN, ativa no infravermelho da origem a uma banda cuja intensidade varia bastante nos diversos hexacianetos. Uma representação esquemática

deste modo de simetria é mostrada a seguir:

$$N_1 - C_1 - M - C_2 - N_2$$

$$\leftarrow \quad \rightarrow \qquad \rightarrow \quad \leftarrow$$

(modo antisimétrico de estiramento)

Como podemos ver pelo esquema, quando uma ligação CN se contrai, a outra se expande. Os outros 4 grupos C_iN_i e correspondentes C_i-M podem ser desprezados, pois eles não se alteram, em primeira aproximação, para esta componente da frequência triplamente degenerada ν_6, de espécie de simetria f_{1u}.

Por outro lado, o coeficiente de absorção integrada da banda correspondente a ν_6 é dada, como função da variação do momento de dipolo durante a vibração, pela equação:

$$K_6 = \alpha\left(\frac{\partial\mu}{\partial Q_i}\right)^2$$

onde α é uma constante de proporcionalidade e $\left(\frac{\partial\mu}{\partial Q_i}\right)$ é a variação do momento dipolar que acompanha a oscilação característica da coordenada normal Q_i. Na tabela 3.5 apresentamos os resultados obtidos por Jones (83), que estudou uma série de hexacianetos em solução aquosa através de espectroscopia no infravermelho.

Tabela 3.5 - Frequências vibracionais e Coeficientes de Absorção Integrada para alguns hexacianetos em solução aquosa.

Complexo	$d\varepsilon$	ν_6 (cm^{-1})	ν_7 (cm^{-1})	ν_8 (cm^{-1})	$K_6 x10^{-3}$ ($M.l.cm^{-2}$)
$K_3[Cr(CN)_6]$	3	2.128	458	339	2,1
$K_3[Mn(CN)_6]$	4	2.112	483	361	8,2
$K_3[Fe(CN)_6]$	5	2.118	506	389	12,3
$K_3[Co(CN)_6]$	6	2.129	564	416	18,3
$K_4[Fe(CN)_6]$	6	2.044	583	416	92,0

Como pode ser visto na tabela 3.5, a intensidade da banda ν_6 cresce com o aumento do número de elétrons d do metal. Este fato, por sua vez, sugere que esses elétrons estejam envolvidos nas variações das ligações químicas que acompanham os deslocamentos vibracionais. Como os orbitais $d\varepsilon$ do metal são orbitais de simetria π, podemos pensar na formação de ligação π metal-ligante através da "retrodoação" de elétrons $d\varepsilon$ do metal para o orbital π^* do grupo CN.

As 6 ligações σ cianeto-metal impõem ao metal uma carga negativa elevada, e o metal para diminuir esta carga efetua uma doação parcial de seus elétrons $d\varepsilon$ aos orbitais π antiligantes dos CN^-. Quando há o estiramento da ligação C_1N_1, seus orbitais π antiligantes se tornam mais disponíveis para aceitar os elétrons $d\varepsilon$ do metal. Ao mesmo tempo, a ligação C_2N_2 ao se contrair, faz com que seus orbitais π antiligantes se tornem menos disponíveis aos elétrons $d\varepsilon$ do metal, e, desse modo há uma diminuição da ligação π MC_2. Portanto, durante o período da vibração ν_6 existiria um fluxo de elétrons $d\varepsilon$ no sentido contrário ao do encurtamento da ligação C_iN_i. Este movimento de elétrons nos dois sentidos durante a vibração conduz à uma variação do momento de dipolo do grupo CN, oscilando com a mesma frequência da vibração ν_6. Portanto, pode-se fazer a hipótese de que a intensidade de ν_6 sirva como medida da grandeza da ligação π metal-cianeto. Quando temos metais com mais elétrons $d\varepsilon$ para doar, a ligação π metal carbono se torna mais forte, a ligação M-C se torna mais forte e a intensidade de ν_6 se torna maior.

Podemos então, examinando as tabelas 3.4 e 3.5, verificar que o aumento do número de elétrons d causa um aumento de intensidade de ν_6 e, paralelamente, um aumento dos valores de f(M-C). O valor da intensidade de ν_6, muito maior para o complexo de Fe(II) do que para o complexo isoeletrônico de Co(III) pode ser explicado como resultado de uma maior carga negativa imposta ao átomo de ferro.

A variação relativamente pequena nos valores de ν_6,

como já vimos, provém do fato que f(CN) não é muito afetada pelo número de elétrons d do metal. A explicação para este comportamento, também já discutida anteriormente, é análoga à explicação dada para justificar os valores semelhantes, do parâmetro do campo cristalino Δ, para $[Fe(CN)_6]^{3-}$ e $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (79).

Chantry e Plane (84) nos seus trabalhos onde tentam obter informações a respeito da natureza da ligação metal-ligante através das intensidades das linhas RAMAN, analisam uma série de cianocomplexos. As intensidades das linhas RAMAN dependem da variação da polarizabilidade molecular durante as vibrações, e na tabela 3.6 são mostrados vários cianocomplexos para os quais estas propriedades foram determinadas.

Tabela 3.6 - Derivadas da polarizabilidade da ligação C-N para alguns cianocomplexos (84).

Espécies	frequência (cm^{-1})	Int.Relativa ν(CN)	Derivada da polarização de ligação $\bar{\alpha}'_{CN}$ ($Å^2$)
CN^-	2.079	1,00	1,71
$[Zn(CN)_4]^{2-}$	2.143	1,55	2,12
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	2.145	1,60	2,16
$[Hg(CN)_4]^{2-}$	2.148	1,60	2,16
$[Co(CN)_6]^{3-}$	2.152	1,68	2,21
CH_3CN	2.248	1,85	2,61
$[Cu(CN)_4]^{2-}$	2.094	2,78	2,84
$[Ag(CN)_4]^{3-}$	2.097	3,15	3,03
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	2.094	3,48	3,18

Os complexos apresentados na tabela 3.6 podem ser divididos em 2 categorias: uma categoria na qual as $\bar{\alpha}'_{CN}$ estão situadas entre o valor de $\bar{\alpha}'_{CN}$ do íon CN^- livre e o $\bar{\alpha}'_{CN}$ do CH_3CN, e uma outra categoria para a qual os valores de $\bar{\alpha}'_{CN}$ são anormalmente altos. Os valores de $\bar{\alpha}'_{CN}$ para a primeira categoria de complexos é consistente com a ligação ¶

parcial M-C, mas os valores anormalmente altos de $\bar{\alpha}'_{CN}$ nos complexos de Cu(II), Ag(I) e Fe(II) ainda não foram explicados satisfatoriamente, e representam de certo modo, uma falha na teoria da polarizabilidade de ligação localizada.

Por outro lado, os valores de $\bar{\alpha}'_{MC}$ devem ser muito pequenos, pois as intensidades relativas de $\nu_2(A_1)$, correspondente ao estiramento M-C, são 0,013 e 0,015 para $[Co(CN)_6]^{3-}$ e $[Hg(CN)_4]^{2-}$, respectivamente. Essas intensidades extremamente pequenas para as linhas RAMAN correspondentes a ν(M-C) foram atribuidas à grande quantidade de caráter seno orbital σ localizado no C, e que é usado na formação da ligação M-C. Assim sendo, a ligação M-C deve ser muito pouco polarizável, o que explica as intensidades muito pequenas das linhas RAMAN devidas a ν(M-C).

Existe ainda muita falta de dados para uma análise vibracional completa de grande parte dos hexacianetos, e dos cianocomplexos em geral. Neste sentido, seriam de muita importância estudos de espécies enriquecidas com ^{13}C e ^{15}N, pois possibilitariam uma atribuição mais segura, bem como a determinação de constantes de fôrça de interação MC, CN. Na maioria dos casos, as frequências de deformação ainda são bastante incertas, embora se tenha encontrado que a constante de força para deformação MCN seja da ordem de 0,5 mdynÅ rad^{-2} e para deformação CMC seja por volta de 0,3 mdyn Å rad^{-2} (77).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 - Preparação dos Compostos Estudados

Devido à grande instabilidade química da grande maioria dos compostos estudados, as preparações foram realizadas sempre em atmosfera de nitrogênio, isento de oxigênio.

Os reagentes utilizados nas preparações foram do tipo "pró-análise", com pureza mínima de 99%. Quando isto não era possível, o reagente era devidamente purificado para uso posterior.

Após a preparação os compostos eram transferidos para ampolas de vidro que eram a seguir seladas com fogo após evacuação prévia.

1 - $K_6[Co_2(CN)_{10}C_2H_2].4H_2O$

A sua preparação foi descrita originalmente por Griffith e Wilkinson (16).

É preparado pela reação entre acetileno e uma solução aquosa de $K_3[Co(CN)_5]$. Inicialmente prepara-se a solução aquosa de $K_3[Co(CN)_5]$ através da mistura de uma solução aquosa 0.01M de $CoCl_2.6H_2O$ com uma solução 0.05M de KCN, sendo as soluções previamente deaeradas pela passagem de N_2. Interrompe-se então a passagem de N_2 e inicia-se a passagem de um fluxo de acetileno previamente purificado, através da solução verde oliva contendo o íon $[Co(CN)_5]^{3-}$. Poucos minutos após ter se iniciado a passagem de acetileno, a cor da solução muda de verde para amarelo pálido. Neste ponto devemos observar que, embora Griffith e Wilkinson (16) afirmem ser suficiente apenas alguns minutos de passagem de acetileno para se completar a reação, não pudemos obter o produto em forma pura nessas condições. Após várias tentativas de preparação, onde sempre obtínhamos o produto contaminado com um sólido violeta, independentemente do número de recristalizações feitas, resolvemos alterar ligeiramente o método propos

to pelos citados autores. Esta alteração consistiu em se manter o fluxo de C_2H_2 por pelo menos 30 minutos com resfriamento eficiente, após o que se adicionava etanol previamente deaerado com N_2. A adição de etanol provocava a precipitação de um óleo amarelo escuro que cristalizava lentamente. Este precipitado foi filtrado e redissolvido em água, sendo a solução resultante filtrada. A adição lenta de etanol ao filtrado provoca então a precipitação lenta do composto na forma de um pó microcristalino, amarelo claro. Nestas condições não notamos a presença do sólido violeta como contaminante do produto. Acreditamos que a passagem de acetileno por um tempo insuficiente faz com que se tenha uma mistura de $[Co(CN)_5]^{3-}$ e $[Co_2(CN)_{10}C_2H_2]^{6-}$ em solução, e quando da adição de etanol precipita uma mistura de $K_6[Co_2(CN)_{10}C_2H_2]$ e $K_6[Co_2(CN)_{10}]$, que é um sólido violeta. Nestas condições, como os dois compostos são altamente solúveis em água e praticamente insolúveis em álcool, as recristalizações são inúteis.

O composto após ser isolado e recristalizado é lavado com etanol e éter anidros, sendo a seguir seco num dessecador a vácuo, com P_2O_5, à temperatura ambiente. O composto anidro é obtido a partir do hidratado, quando este é aquecido à aproximadamente 60°C, em alto vácuo, por 48 horas.

Análises: As análises de K, Co, C, H e N foram realizadas no Depto. de Química da Universidade de Toyama, sendo os resultados concordantes com os valores calculados dentro de 3%, exceto para H, onde se teve um desvio de 5%, provavelmente devido ao caráter altamente higroscópico da substância.

Propriedades: O composto se apresenta na forma de um pó amarelo claro microcristalino, extremamente higroscópico e muito solúvel em H_2O. É insolúvel em todos solventes orgânicos usuais.

Em atmosfera seca é bastante estável, sendo decom--

posto lentamente pela umidade do ar. Suas soluções aquosas não são estáveis, embora a adição de um excesso de CN^- nes- - sas soluções tenha um efeito de estabilização.

2-$K_6[Co_2(CN)_{10}C_2(COOCH_3)_2].2H_2O$

Sua preparação foi descrita originalmente por Kim- - ball, Martella e Kaska (17).

Tal como ocorre na preparação de todos os compostos desta série, neste caso também se parte de uma solução aquosa de $K_3[Co(CN)_5]$, cuja preparação requer os cuidados já anteriormente citados. A essa solução adicionava-se um excesso do éster $H_3COOC-C\equiv C-COOCH_3$ dissolvido em metanol, sempre em atmosfera inerte e a 0^oC. A solução torna-se amarelo alaranjado e continua-se a passagem de N_2 por pelo menos mais 10 minutos. A adição de etanol deaerado provoca a precipitação de um óleo vermelho que cristaliza lentamente. O sólido é então redissolvido em água, a solução aquosa filtrada e ao filtrado adiciona-se lentamente metanol até a precipitação de cristais amarelo brilhantes. O sólido é então seco num dessecador a vácuo, com P_2O_5, por 2 dias.

O éster usado foi obtido da Aldrich Co. e suas especificações acusavam uma pureza de 99%, através de análise cromatográfica. Entretanto, com o tempo, seu aspecto muda de um líquido absolutamente incolor, para o de um líquido amarelado.

O produto antes de ser usado na síntese foi então purificado por destilação à pressão reduzida.

O produto anidro é obtido a partir do hidratado por aquecimento à aproximadamente 60^oC em alto vácuo, por 48 horas.

Análises: As análises de K, Co, C, H e N foram realizadas no Deptq. de Química da Universidade de Toyama, sendo os resulta

dos concordantes com os valores calculados dentro de 2%, exceto para H onde se teve um desvio da ordem de 5%, devido provavelmente ao carácter altamente higroscópico da amostra.

Propriedades: O composto se apresenta na forma de um pó amarelo claro microcristalino, extremamente higroscópico e muito solúvel em H_2O. É bastante estável em atmosfera seca, sendo decomposto lentamente pela umidade do ar. Suas soluções aquosas são bem mais estáveis que as do composto anterior.

3-$K_6[Co_2(CN)_{10}C_2(COOC_2H_5)_2].2H_2O$

Foi preparado de modo inteiramente análogo ao composto anterior, substituindo-se o éster metílico pelo etílico. É isolado na forma de um pó microcristalino amarelo claro.

Propriedades: O composto apresenta propriedades inteiramente análogas ao do composto descrito anteriormente.

Análises: As análises de K, Co, C, H e N foram realizadas no Depto. de Química da Universidade de Toyama, sendo os resultados concordantes com os valores calculados dentro de 2%, exceto para H, que apresentou um desvio dd 4%.

4-$K_6[Co_2(CN)_{10}].6H_2O$

Este composto foi descrito originalmente por Adamson (12). Parte-se de uma solução aquosa de $K_3[Co(CN)_5]$, obtida pela mistura de soluções aquosas deaeradas de KCN e $CoCl_2$ ($N_{CN^-}/N_{Co^{2+}} \simeq 5$), e pela adição de excesso de etanol deaerado, em atmosfera de N_2, precipita um sólido púrpura. O composto é isolado por filtração em atmosfera inerte, lavado com etanol anidro, transferido para o dessecador numa "glove-bag" cheia com N_2 e seco em vácuo. Obtem-se um pó violeta microcristalino, bastante sensível ao ar e à umidade, sendo por isto conservado em ampola de vidro evacuada.

Análises: Analisamos K e Co, que mostraram concordância dentro de ~ 2% com os valores teóricos.

5-$Ba_3[Co_2(CN)_{10}].13H_2O$

Este composto foi preparado inicialmente por dois grupos trabalhando independentemente (14, 15). Embora haja algumas diferenças nos métodos de preparação indicado por esses dois grupos, em linhas gerais os procedimentos são semelhantes. Usamos o método descrito por Brown et al. (15), onde se mistura soluções aquosas de NaCN e $CoCl_2$ devidamente deaeradas e à baixa temperatura, obtendo-se uma solução aproximadamente 0.16M de $Na_3[Co(CN)_5]$. A esta solução adiciona-se uma solução aquosa de $BaCl_2$, previamente deaerada, e a seguir, etanol 95%, deaerado. O recipiente contendo esta mistura é mantida fechado, em atmosfera de N_2 e resfriado lentamente. Nessas condições obtem-se cristais grandes, bem formados e de forma acicular. A seguir, os cristais vermelho púrpura são filtrados por sucção em atmosfera de N_2. O produto seco é extremamente estável ao ar, ao contrário do sal de potássio.

Análises: Os resultados analíticos para Ba e Co são concordantes dentro de 1% com os valores teóricos para $Ba_3[Co_2(CN)_{10}]13H_2O$.

O número de moléculas de água do composto foi determinado pela perda de peso a 60°C, em alto vácuo.

6-$K_6[Co_2(CN)_{10}O_2].H_2O$ (peroxo derivado)

Sua preparação foi originalmente descrita por Haim e Wilmarth (20), sendo a seguir o método modificado por Baynston et al. (21).

O método que utilizamos foi o descrito por Haim e Wilmarth, onde se adiciona uma solução aquosa de KCN, gôta a gôta, à uma solução aquosa de $CoCl_2$, sendo ambas as solu-

ções previamente deaeradas com N_2. Após a adição da solução de KCN, adiciona-se grande excesso de acetona, precipitando então o $K_6[Co_2(CN)_{10}]$. Introduz-se então O_2 rapidamente quanto possível, mantendo-se a mistura em vigorosa agitação. Após alguns minutos o $K_6[Co_2(CN)_{10}]$ transforma-se no peroxo derivado, um pó marron que é rapidamente filtrado em atmosfera seca e a seguir lavado com acetona.

Após desidratação no vácuo por 2 horas a 20°C obtem se o produto anidro.

Análises: Analisamos K e Co, obtendo-se uma concordância dentro de 2% com os valores calculados. O conteúdo de peróxido foi determinado pelo método descrito por Hurdis e Romenyn (85), que é um método semimicro onde se usa Ce^{4+} como titulante e ferroína como indicador. Os resultados foram concordantes dentro de 1,5%.

7-$Ba_3[Co(CN)_{10}O_2].H_2O$ (peroxo derivado)

É preparado de maneira análoga ao sal de potássio, substituindo-se a solução de KCN, por uma solução de $Ba(CN)_2$, conforme indicado em (20). Obtem-se um pó microcristalino alaranjado, bastante solúvel em água, sendo porém as soluções aquosas pouco estáveis.

Análises: Analisamos Ba, Co e O como $(O_2)^{2-}$, sendo os resultados concordantes dentro de 3%.

8-$K_5[Co_2(CN)_{10}O_2].H_2O$ (superoxo derivado)

Este composto foi obtido a partir de $[Co_2(NH_3)_{10}O_2]Cl_5$ cuja síntese é descrita por Davies et al. (86). A preparação do $K_5[Co_2(CN)_{10}O_2].H_2O$ foi realizada segundo as indicações desses autores. O produto é obtido como um sólido vermelho escuro, bastante higroscópico, que deve ser conservado em dessecador.

Análises: Analisamos K, Co e O(como O_2^-), e os resultados apresentaram concordância dentro de 2% com os valores calculados.

9-$K_6[Co_2(CN)_{10}SO_2].5H_2O$

Sua preparação foi descrita originalmente por Cambi e Paglia (18). Mais recentemente Vlček e Basolo (19) descreveram outro método para preparação do composto. Obtivemos o produto através de ambos os métodos, sendo que o método de Cambi e Paglia nos forneceu a substância menos contaminada com impurezas. Neste método parte-se de uma solução aquosa contendo KAc e K_2SO_3, a qual, depois de deaerada com N_2 é saturada com HCN gasoso, sempre com corrente de N_2 e a 0^oC; introduz-se então, gota a gota, uma solução aquosa de $Co(Ac)_2$ deaerada, com agitação contínua. A quantidade de HCN introduzida deve corresponder pelo menos ao dobro da quantidade teórica.

Na primeira fase da reação precipitam sais amarelo-claro, que com o excesso de HCN introduzido vão se dissolvendo, e no fim da reação estão praticamente ausentes. A solução alaranjada obtida é filtrada, adicionando-se então ao filtrado metanol 20% a frio. Obtem-se então um precipitado fino, alaranjado, que é separado e lavado com mistura metanol-água. A seguir, o sólido é redissolvido em água e novamente precipitado com metanol. O composto obtido nessas condições é $K_5H[Co_2(CN)_{10}SO_2]$, que, dissolvido em solução aquosa a 3% de KOH, fornece o $K_6[Co_2(CN)_{10}SO_2].5H_2O$, quando se adiciona metanol em excesso. O composto se apresenta na forma de um sólido amarelo-alaranjado, cristalino e extremamente higroscópico. Por secagem ao vácuo, com P_2O_5, o composto se torna vermelho alaranjado, e por exposição ao ar, volta novamente à cor amarelo-alaranjada.

Análises: Os resultados de análise para K e Co foram concordantes dentro de 3%. No caso do enxôfre, o melhor resultado obtido mostrou uma concordância dentro de 4%. Sucessivas recristalizações do produto não conduziram a resultados analíticos melhores.

10-$K_5[Co_2(CN)_{10}NO_2].2H_2O$

Este composto foi preparado originalmente por Paglia (25). Parte-se de uma solução aquosa contendo $Co(Ac)_2$ e KNO_2 na razão molar $1NO_2^-$: $2Co^{2+}$ e KAc na razão molar $3/4Ac^-$: $1Co^{2+}$. Esta solução é a seguir saturada com HCN a 0^oC, depois de se eliminar todo o ar com N_2. A cor violeta inicial da solução se torna cada vez mais escura com a passagem de HCN, que é interrompida após cerca de 3 horas. Pela adição de etanol, a frio, separa-se um óleo vermelho escuro, que posteriormente precipita como um sólido rosa escuro. Este sólido, após sucessivas recristalizações com álcool, adquire uma cor rosa bem clara.

O complexo é extremamente higroscópico, muito solúvel em água e diamagnético.

Análises: Analisamos K e Co, sendo os resultados concordantes com os valores calculados dentro de 3%.

11-$K_6[Co_2(CN)_{10}Hg].H_2O$

Este composto foi preparado originalmente por Lim e Anson (24). Dos compostos estudados, este, sem dúvida, foi o que apresentou maiores problemas de preparação, devido à sua grande instabilidade.

Parte-se de 60 ml de uma solução 1M de KOH contendo 0,11 moles de KCN. Esta solução é deaerada com H_2, e adiciona-se então 20 ml de uma solução 1M de $CoCl_2$ previamente

deaerada, sempre com passagem de H_2. Depois de aproximadamente 1 hora de passagem de H_2, adiciona-se 2,5 g de $Hg(CN)_2$ sólido, e a solução que antes apresentava a cor amarelo-claro, torna-se agora amarelo-alaranjada. A adição de 70 ml de etanol deaerado precipita um óleo vermelho, que é transferido através de uma seringa (operação realizada numa "glove-bag" com atmosfera de N_2) para um becker contendo 10 ml de etanol absoluto deaerado. Precipita então um sólido amarelo, que é filtrado e lavado várias vêzes com etanol e éter secos. A seguir o composto é seco num dessecador a vácuo e armazenado numa ampola de vidro evacuada. Devido à sua fotosensibilidade deve ser guardado ao abrigo da luz. A grande sensibilidade do composto à umidade, ar e mesmo à luz, não permite a sua recristalização, bem como dificulta bastante a sua manipulação.

Análises: Os resultados analíticos para K e Co apresentaram desvios da ordem de 5% em relação aos valores teóricos. Tentamos recristalizar a amostra, o que inevitavelmente conduzia a resultados analíticos piores.

Devido à impossibilidade de obter este composto com um grau de pureza razoável, não incluiremos neste trabalho a discussão dos espectros obtidos.

12-$K_6[Co_2(CN)_{10}Cd].H_2O$

Este composto também foi obtido originalmente por Lim e Anson (24). A sua preparação é praticamente idêntica à do composto de mercúrio, apenas substituindo-se $Hg(CN)_2$ por $Cd(NO_3)_2$. Apresenta as mesmas características de instabilidade do composto discutido anteriormente, e pelas mesmas razões não incluiremos neste trabalho a discussão dos espectros obtidos.

13-$K_3[Co(CN)_5NO_2]$

Este composto foi preparado de acordo com as indicações de Fujita e Shimura (87), que foram os primeiros a descrever sua preparação e isolamento. Parte-se de uma solução aquosa de $[(NH_3)_5Co\text{-}NO_2]Cl_2$ e adiciona-se lentamente KCN, com agitação constante. Há então a substituiçãode NH_3 por CN^-, o que é facilitado pela passagem contínua de um fluxo de N_2 pela solução para arrastar o NH_3 produzido.

Tentamos também obter o isômero $K_3[(CN)_5Co\text{-}ONO]$, partindo de uma solução de $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$. O produto obtido nessas condições provou ser idêntico ao nitro derivado, através dos espectros infravermelho. Isto se deve à isomerização extremamente rápida da forma nitrito para a forma nitro, conforme haviam proposto NAKAMURA e Halpern (88), baseados em estudos cinéticos. Os compostos de partida (amino-complexos) foram preparados segundo as indicações de Brauer (89).

Análises: Analisamos K e Co, que mostraram resultados concordantes dentro de 1%.

14-$Li_3[Co(CN)_5].(CH_3COCH_3)_2.(C_2H_5OH)_2$

Sua preparação foi primeiramente descrita por Pregaglia et al. (11).

Inicialmente prepara-se LiCN em condições rigorosamente anidras, através da reação de uma suspensão de etóxido de lítio com HCN anidro, a 0^oC. Obtem-se assim uma solução etanólica anidra de LiCN. A seguir, 10 mmoles da solução 2M de LiCN são adicionados com agitação, numa atmosfera de N_2, a 2 mmoles de $CoCl_2$ anidro dissolvido no mínimo volume de etanol anidro, obtendo-se uma solução verde oliva. Adiciona-se a essa solução um igual volume de uma mistura acetona-éter anidros (2:1) previamente deaerada, obtem-se um precipi

tado branco.

O sólido é filtrado em atmosfera seca de N_2, lavado com mistura acetona-éter anidros, e seco numa corrente de N_2 seco. O produto é então transferido para uma ampola evacuada, que é a seguir selada com fogo.

O sólido branco muda instantaneamente para vermelho violeta por exposição à umidade, devido à formação de $Li_6[Co_2(CN)_{10}]$.

O nosso maior interesse neste composto era o de confirmar se realmente o mesmo continha a espécie $[Co(CN)_5]^{3-}$, pois como já foi visto as soluções aquosas contendo esta espécie são verde-oliva, enquanto este composto é branco.

Por outro lado, as dificuldades preparativas fizeram com que se obtivesse uma quantidade muito pequena do produto; resolvemos então obter inicialmente o espectro de ressonância paramagnética eletrônica da amostra. Os espectros de epr, tanto à temperatura ambiente, como à temperatura de nitrogênio líquido, mostram concordância completa com os obtidos por Alexander e Gray (2) para $[Co(CN)_5]^{3-}$ em solução de etileno-glicol-água e em solução congelada a 77°K. Na tentativa de obtenção do espectro infravermelho invariavelmente havia decomposição da amostra, e devido às dificuldades preparativas já citadas, nos limitaremos neste trabalho à caracterização do composto através dos espectros de epr obtidos.

Análises: Os resultados para Li e Co foram concordantes dentro de aproximadamente 4%. Dada a grande instabilidade do composto não há possibilidade de sua purificação por recristalização.

15-$K_6[Co_2(CN)_{10}N_2O_2].4H_2O$

Este composto apresenta dificuldades preparativas

bastante grandes, sendo bastante trabalhoso obte-lo com um grau de pureza razoável.

Nast (26), Griffith et al. (27) e Jerowska-Trzebiatowska et al. (29) propuseram diferentes métodos para sua preparação.

O método que usamos foi o descrito por Nast (26). Neste método parte-se do complexo $[Co(NH_3)_5NO]Cl_2$, que é dissolvido numa solução de KCN a frio. Há então um forte despreendimento de NH_3 que é retirado da solução através da passagem de um fluxo de N_2 através da mesma. Após a eliminação completa do NH_3, adiciona-se metanol, gota a gota, com agitação, até a precipitação de um pó amarelo-alaranjado. Este sólido é filtrado, e por recristalização obtem-se o produto purificado.

Uma das dificuldades na preparação deste composto é que o produto de partida, $[Co(NH_3)_5NO]Cl_2$, dificilmente é obtido em alto grau de pureza, e portanto, a obtenção do ciano-complexo puro se torna ainda mais difícil. Além disso, surge outra dificuldade adicional, pois o íon $[Co(NH_3)_5NO]^{2+}$, dependendo do ânion com o qual esteja associado, fornece duas séries de sais, assim chamados "sais pretos" e "sais vermelhos". É o caso do $[Co(NH_3)_5NO]Cl_2$, que pertence à série dos "sais pretos" e do $[Co(NH_3)_5NO](NO_3)_2.1/2H_2O$, que pertence à série dos "sais vermelhos". Esses compostos foram objeto de muitos estudos estruturais e por muito tempo foram considerados como exemplo de isomeria estrutural, principalmente por suas propriedades químicas marcadamente diferentes.

Recentemente, Hall e Taggart (90) determinaram a estrutura cristalina do isomero preto $[Co(NH_3)_5NO]Cl_2$, mostrando que a mesma é monomera. Por outro lado, Mercer et al. (91), mostraram através dos espectros infravermelho que o isomero vermelho $[Co(NH_3)_5NO](NO_3)_2.1/2H_2O$ na verdade é dímero, ou seja, $[Co_2(NH_3)_{10}N_2O_2](NO_3)_4$, onde existe o grupo ON-NO como ponte.

No seu método de preparação, Griffith et al. (27) chamam a atenção que é indiferente partir-se do "isomero preto" (cloreto) ou "isomero vermelho" (nitrato) para obter-se o ciano complexo. Entretanto, Toyuki (30) chamou a atenção para o fato que os produtos obtidos quando se parte do cloreto ou do nitrato são bem diferentes, conforme mostram os espectros infravermelho.

O método que utilizamos para a preparação do produto de partida, $[Co(NH_3)_5NO]Cl_2$, depois de se testar vários métodos, foi o descrito por Asmussen et al. (92), com o qual conseguimos obter um produto menos contaminado com impurezas.

Análises: Analisamos K e Co e os resultados foram concordantes dentro de ~ 3% com os valores calculados para $K_6[Co_2(CN)_{10}N_2O_2].4H_2O$.

Deixamos de apresentar os resultados dos espectros obtidos para esse composto, por terem sido publicados durante o andamento deste trabalho, por OKAMURA et al. (32).

4.2 - Obtenção dos Espectros RAMAN e infravermelho

4.2.1 - Espectros RAMAN

Os espectros RAMAN foram obtidos usando-se um espectrometro Jarrell-Ash modêlo 25-300. Este instrumento possui um sistema monocromador duplo na montagem de Czerni-Turner.

A radiação excitante utilizada dependeu das características de cada amostra, tendo sido utilizadas as radiações em 4.880 Å ou em 5.145 Å de um laser de íons de argônio, ou ainda, a radiação em 6.471 Å de um laser de íons de criptônio. As potências em cada uma dessas linhas foi por volta de 180, 120 e 50 mw, respectivamente.

a - Amostras Sólidas

Dependendo das características da amostra os espectros foram obtidos com a amostra na forma de pastilha, pó microcristalino contido em um tubo capilar, ou, nos casos mais críticos, com a amostra contida numa cela giratória. Esta cela giratória foi descrita originalmente por Kiefer e Bernstein (93-94), que a introduziram para a obtenção de espectros RAMAN de ressonância em líquidos e sólidos. Algumas amostras estudadas apresentavam forte absorção na região do azul e do verde, e nessas circunstâncias passamos a usar como radiação excitante, a linha em 6.471 Å do laser de criptônio.

Entretanto, o uso dessa radiação excitante apresenta sérias desvantagens: a potência disponível é bem menor que nas linhas em 4.880 Å e 5.145 Å; a eficiência de espalhamento também é bem menor, pois depende de λ^4; a sensibilidade da fotomultiplicadora diminui acentuadamente na região do vermelho.

No nosso caso, esta característica da resposta da fotomultiplicadora era ainda mais crítica, pois, como estávamos interessados principalmente na região do estiramento C-N, que ocorre por volta de 2.000 ~ 2.200 cm^{-1}, eramos obrigados a usar larguras de fenda suficientemente grandes para compensar esta perda de sensibilidade para comprimentos de onda muito longos da radiação espalhada. Nessas condições, muitas vezes não é possível resolver as diversas linhas RAMAN na região de 2.000 ~ 2.200 cm^{-1}, além de se ter uma relação sinal/ruido bastante baixa.

Todas essas dificuldades nos levaram a tentar o uso das radiações excitantes em 5.145 Å ou 4.880 Å, mesmo para amostras que absorviam fortemente nesses comprimentos de onda. Para evitar a decomposição da amostra, passamos a usar a célula giratória descrita por Kiefer e Bernstein (93-94), com algumas modificações. Nesta cela a amostra é colocada numa reentrância anular de um disco metálico, após o que é fortemen-

te compactada, e então a cela é acoplada a um motor síncrono de aproximadamente 2.000 rpm. Dessa maneira a incidência do feixe do laser não se dá num único ponto da superfície da amostra, como acontece quando se usa a técnica de pastilha, pois a região da amostra onde há incidência do feixe de laser varia continuamente com a rotação da cela, fazendo com que o tempo em que um certo ponto da amostra é iluminado seja muito pequeno.

Nos casos em que a amostra era sensível ao ar foi necessário usar um outro tipo de célula giratória que dispunha de um sistema para sua evacuação.

Usando esta técnica foi possível obtermos espectros RAMAN de qualidade razoável, usando-se excitação em 5.145 Å ou mesmo em 4.880 Å, para amostras que absorviam fortemente nesses comprimentos de onda.

A região espectral estudada também depende de cada amostra. Nos casos em que foi possível usar-se pastilhas ou capilares, obtivemos espectros RAMAN de ~ 40 a ~ 2.200 cm^{-1}, e nos casos em que se usou cela giratória os espectros RAMAN foram obtidos de ~ 100 a ~ 2.200 cm^{-1}, devido ao problema de reflexão direta do feixe incidente pela janela da cela giratória.

b - Espectros em baixa temperatura

Os espectros RAMAN em baixa temperatura só puderam ser obtidos quando não era necessário o uso da cela giratória.

A cela de baixa temperatura usada é uma modificação da descrita por Bryant (95). A temperatura da amostra quando se usa nitrogênio líquido como refrigerante é por volta de -170°C.

Quando se usou a cela de baixa temperatura obteve-se invariavelmente espectros de qualidade inferior no que diz respeito à relação sinal/ruido, além de não se poder ir

abaixo de ~ 100 cm^{-1} devido às reflexões nas paredes da cela. Por outro lado as linhas RAMAN se tornam mais finas e bem definidas, possibilitando inclusive resolver-se linhas praticamente sobrepostas, à temperatura ambiente.

c - Amostras em Solução Aquosa

Nos casos em que a amostra não se decompunha em solução aquosa obtivemos os espectros RAMAN com dados de polarização.

Para a obtenção dos espectros, a solução é introduzida num pequeno tubo de vidro terminado por uma esfera, onde há incidência do feixe de laser. No caso das soluções aquosas de $[Co(CN)_5]^{3-}$, que são verde-oliva, usamos a excitação em 5.145 Å, mas mesmo assim há decomposição da amostra durante a varredura do espectro. Procuramos minimizar a decomposição usando um sistema com bomba peristáltica anaeróbica, onde a amostra é continuamente renovada. Nessas condições conseguimos manter a amostra mais tempo sem decomposição, mas não é possível se fazer varreduras muito demoradas, como requer a baixa relação sinal/ruido existente nas condições usadas.

Na verdade, as soluções aquosas de $[Co(CN)_5]^{3-}$ não são estáveis, mesmo na ausência de radiação, devido à reação do íon com o solvente. Notamos ainda que a incidência da radiação laser na solução acelera essa decomposição.

Outro fator que acelera a decomposição é a concentração da espécie em solução, pois em soluções mais concentradas a decomposição é muito rápida.

Os espectros RAMAN que obtivemos usando a bomba de circulação concordam com os obtidos por Griffith e Lane (7).

Entretanto, como as soluções aquosas devem ser bastante diluidas (> 0,1M) e o tempo de varredura não pode ser muito longo, a qualidade dos espectros, mesmo na estreita

faixa de 2.000 a 2.200 cm^{-1}, deixa a desejar. Nesse sentido, para a melhoria do espectro, o ideal seria usarmos a técnica de "varredura rápida" descrita por Bridoux e Delhaye (96).

4.2.2 - Espectros Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro infravermelho Perkin-Elmer modêlo 180, na região de 4.000 a 180 cm^{-1}.

Usamos preferencialmente a técnica de emulsão em Nujol da amostra finamente dividida. No caso de substâncias sensíveis ao ar, a emulsão foi preparada em "glove-bag" com atmosfera de N_2 seco, sendo a seguir transferida para janelas de CsI que eram vedadas com "parafilm".

Muitas vezes não foi possível obter-se emulsões suficientemente homogêneas, devido às características da amostra. Isso geralmente provoca deformações nas bandas de absorção, por efeito Christiansen. Nesses casos, usamos a técnica de pastilha com KBr.

Para os espectros em baixa temperatura, usou-se uma cela de baixa temperatura com janelas de CsI, e nitrogênio líquido como refrigerante.

Nos casos em que a amostra não apresentava decomposição em solução, obtivemos os espectros infravermelho das soluções na região de 4.000 a 900 cm^{-1} aproximadamente, usando-se uma cela para líquidos com janelas de Irtran-II.

4.2.3 - Outras Medidas realizadas

No caso dos complexos $K_6[Co_2(CN)_{10}C_2H_2]$ e $K_6[Co_2(CN)_{10}C_2(COOCH_3)_2]$ foram obtidos também os espectros de ressonância magnética nuclear de prótons, em solução de D_2O, apenas com o objetivo de caracterização das substâncias.

No caso do composto $Li_3[Co(CN)_5].(CH_3COCH_3)_2(C_2H_5OH)_2$ obteve-se o espectro de ressonância paramagnética de elétron

(epr), com a finalidade de comparação com os espectros publicados para soluções sólidas ("glass" de água-etilenoglicol) contendo o íon $[Co(CN)_5]^{3-}$. Os espectros de epr foram obtidos à temperatura ambiente e à temperatura de nitrogênio líquido, e se mostraram concordantes, através do número de linhas e dos valores de g, com os publicados anteriormente (2) para soluções sólidas contendo o íon $[Co(CN)_5]^{3-}$. Neste caso, a obtenção do espectro de epr foi importante pois mostrou que a espécie existente no composto é paramagnética, e pelos valores de g obtidos pudemos concluir que esta espécie é realmente $[Co(CN)_5]^{3-}$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na interpretação dos espectros vibracionais dos compostos estudados daremos especial atenção às frequências de estiramento C≡N, pois o nosso principal objetivo é obter informações a respeito das ligações C≡N e Co-C nesses complexos.

As frequências υ(CN) ocorrem isoladamente das demais e, portanto, podem ser atribuidas seguramente. Por outro lado, as frequências do esqueleto $Co(CN)_5$ não podem ser atribuídas inequivocamente, pois seus valores são muito próximos, e assim sendo, indicaremos apenas a região aproximada onde são esperadas.

Para se interpretar os resultados espectroscópicos na região de υ(CN), para os íons $[Co(CN)_5\text{-}L\text{-}Co(CN)_5]^{n-}$, ou $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$, consideraremos a interação entre os dois grupos $Co(CN)_5$ nessas espécies como sendo muito pequena. Em outras palavras, mostraremos através dos espectros vibracionais na região de υ(CN), que os dois grupos $Co(CN)_5$ são independentes do ponto de vista vibracional.

Deste modo, atribuímos as frequências υ(CN) às espécies de simetria do grupo de ponto C_4v, pois esta é a simetria considerada para cada grupo $Co(CN)_5$ isolado.

O número de frequência de estiramento C≡N e sua atividade no RAMAN e infravermelho, considerando-se uma simetria local C_4v para os grupos $Co(CN)_5$, podem ser obtidos através de sua representação irredutível:

$$\Gamma_{CN} = 2A_1(R,iv) + B_1(R) + E(R,iv)$$

As frequências características do ligante L serão atribuidas comparando-se seus valores com aqueles apresentados em compostos estruturalmente análogos a L. Os deslocamentos apresentados nessas frequências serão interpretados em termos de mudanças na natureza das ligações do ligante L, quando o mesmo faz parte do cianocomplexo.

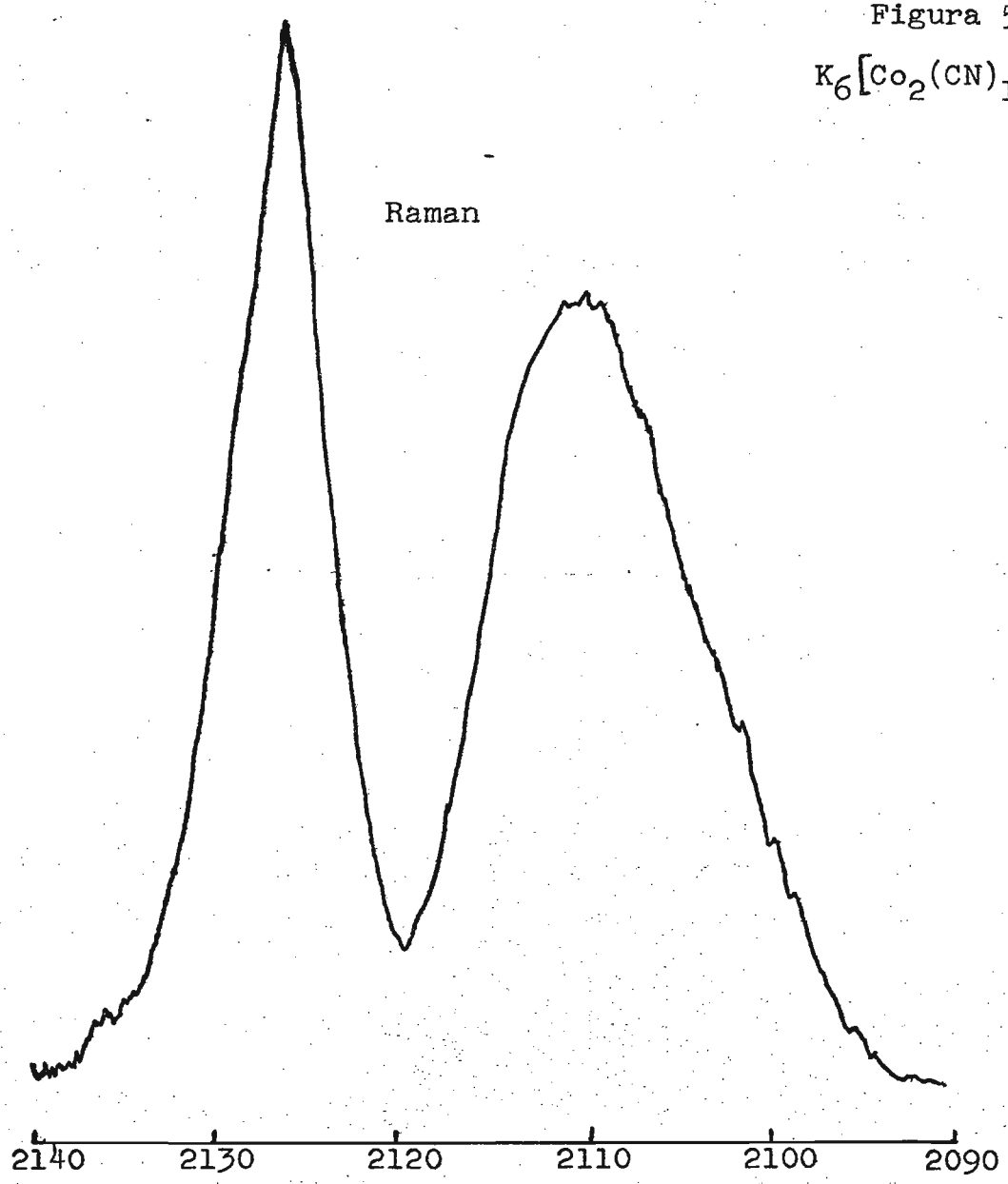
As frequências na região de estiramento C≡N serão comparadas com as existentes nos íons $[Co(CN)_5]^{3-}$ e $[Co(CN)_6]^{3-}$,

e as diferenças entre os valores de υ(CN) serão explicadas em termos de alterações na natureza das ligações Co-C e C≡N.

Nas figuras 5.1 a 5.11 estão reproduzidos os espectros RAMAN e infravermelho, na região de estiramento C-N, dos compostos discutidos.

Figura 5.1

$K_6[Co_2(CN)_{10}C_2H_2].4H_2O$



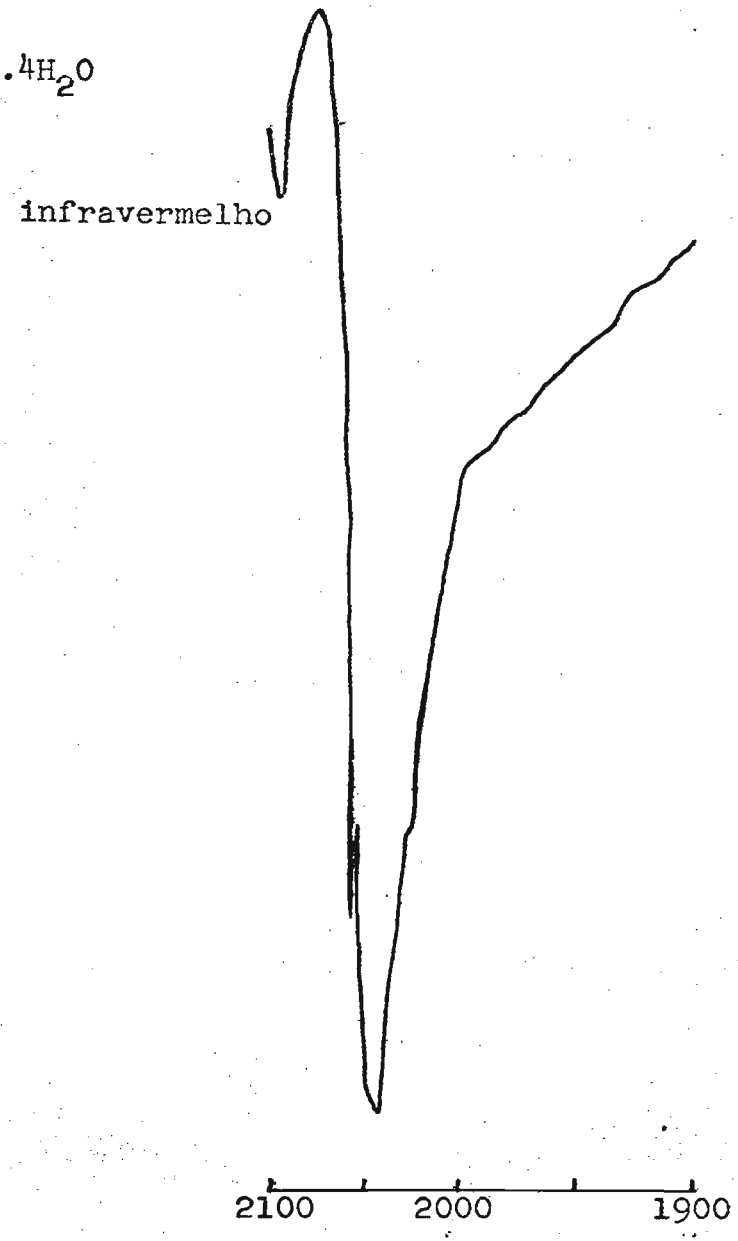
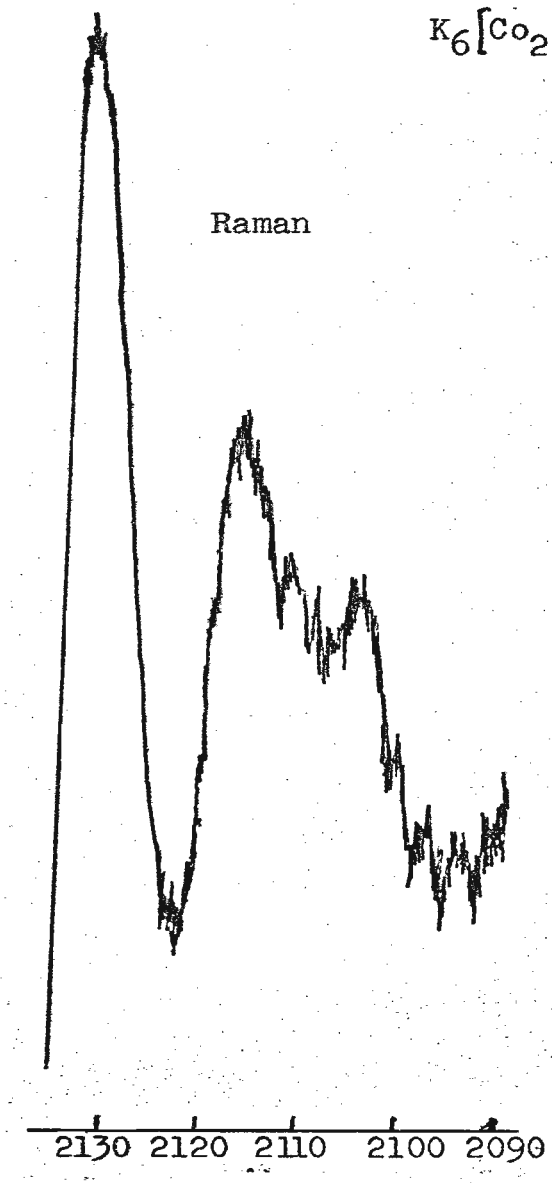


Figura 5.2

$K_6[Co_2(CN)_{10}C_2(COOCH_3)_2].2H_2O$



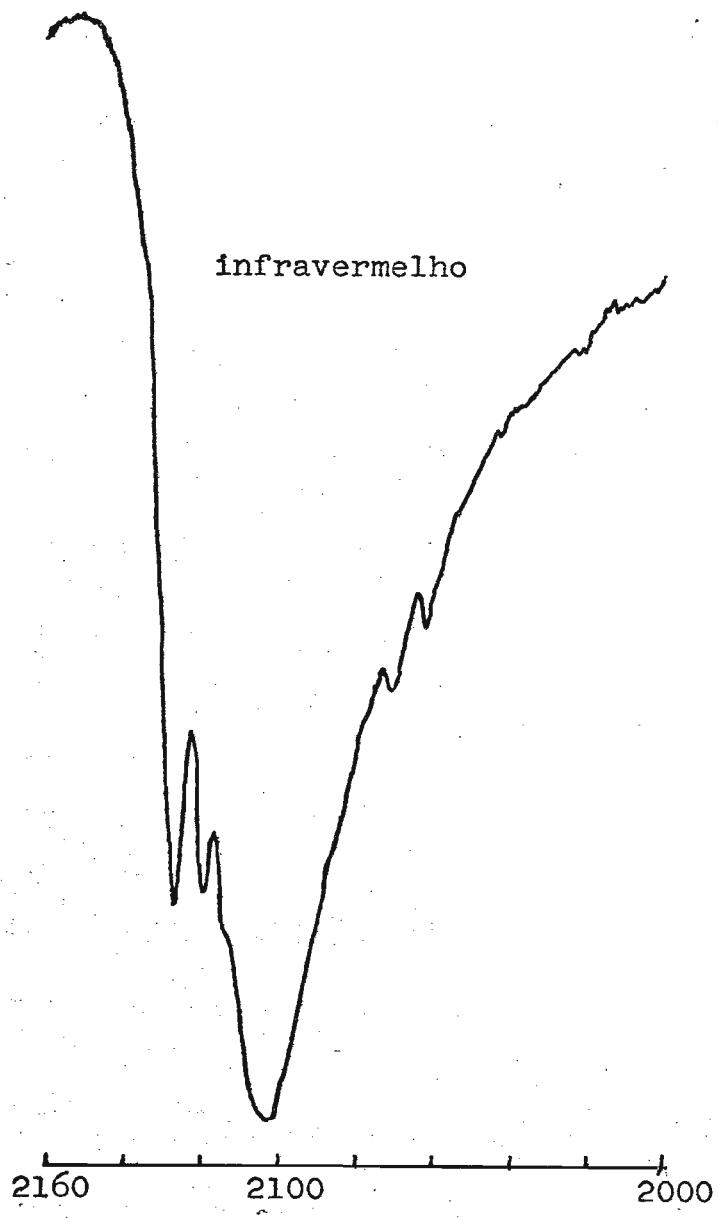
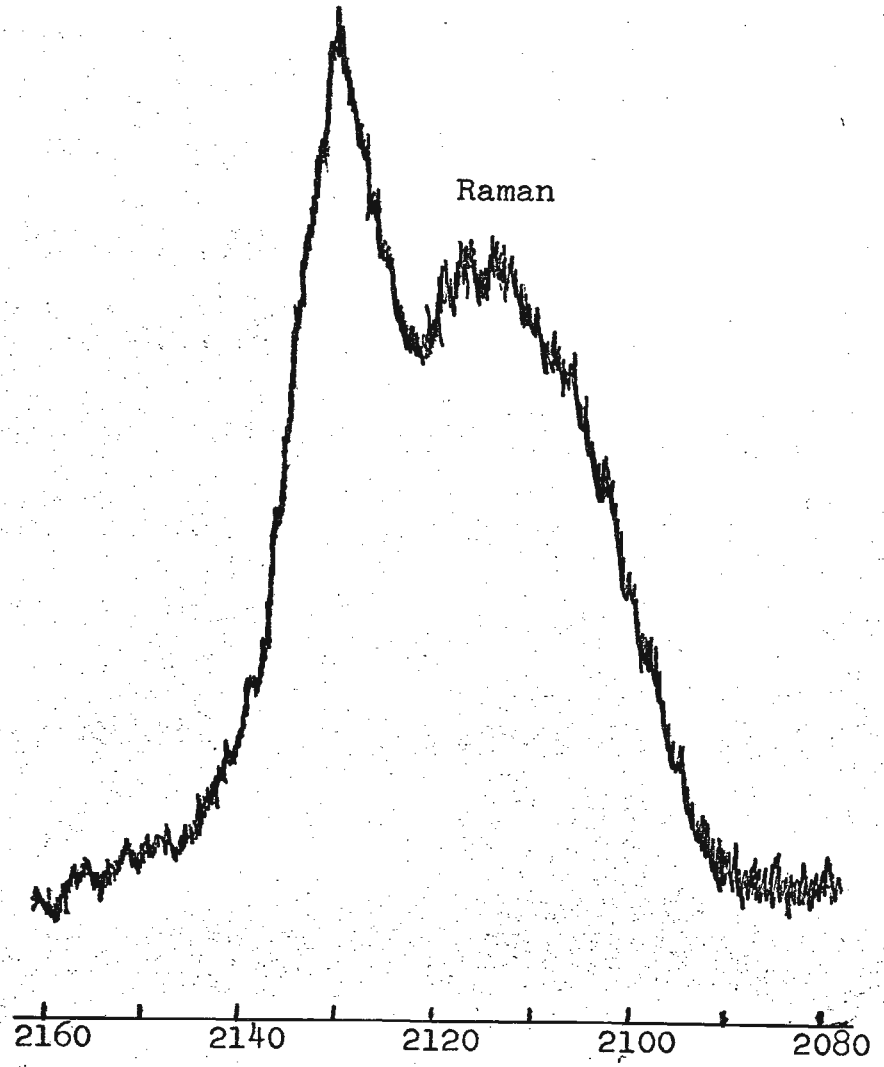


Figura 5.3

$K_6[Co_2(CN)_{10}C_2(COOC_2H_5)_2].2H_2O$



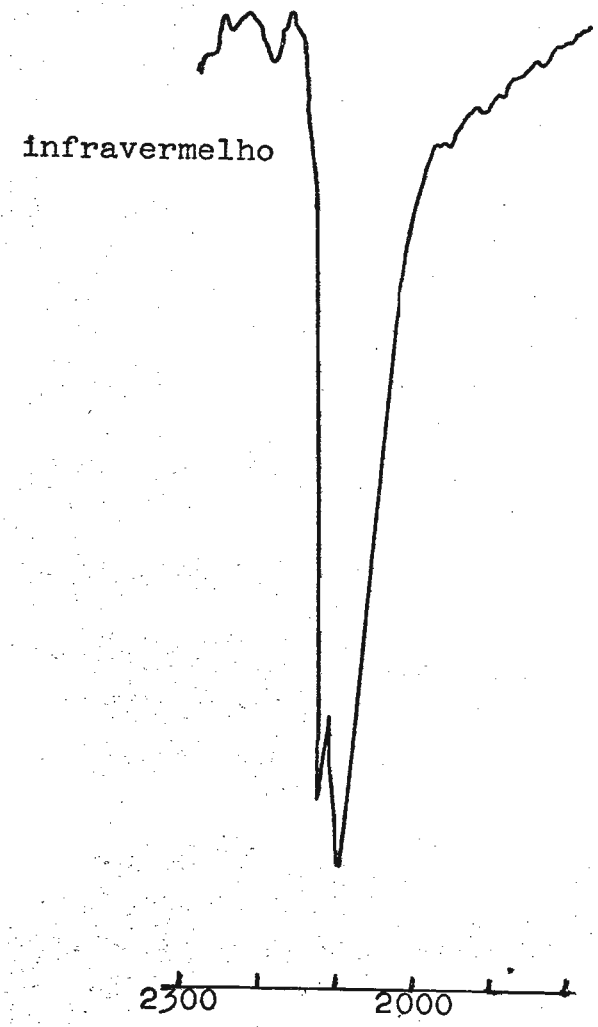
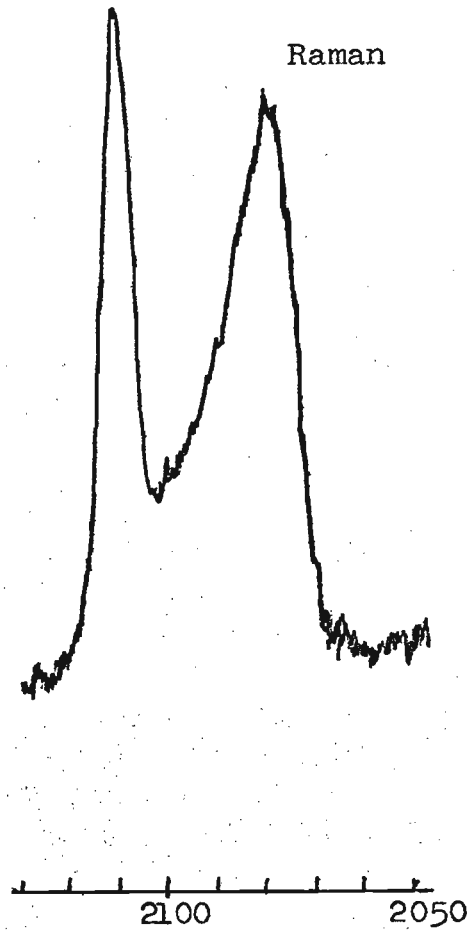


Figura 5.4

$K_6[Co_2(CN)_{10}].6H_2O$



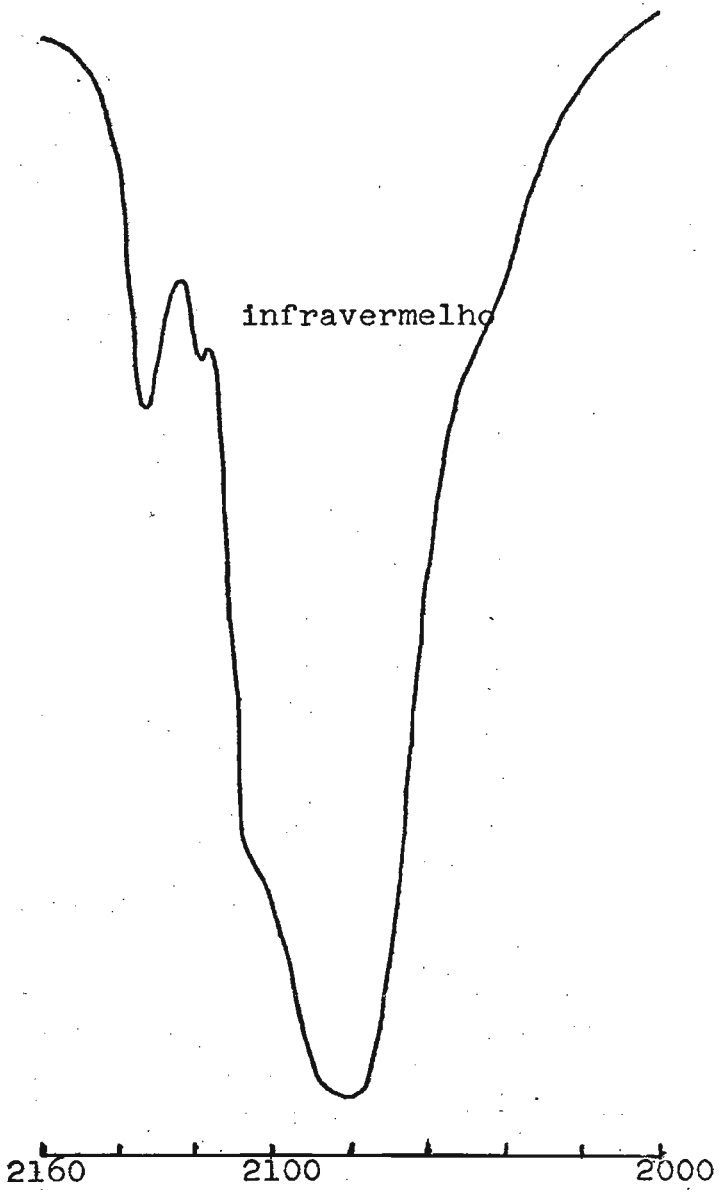
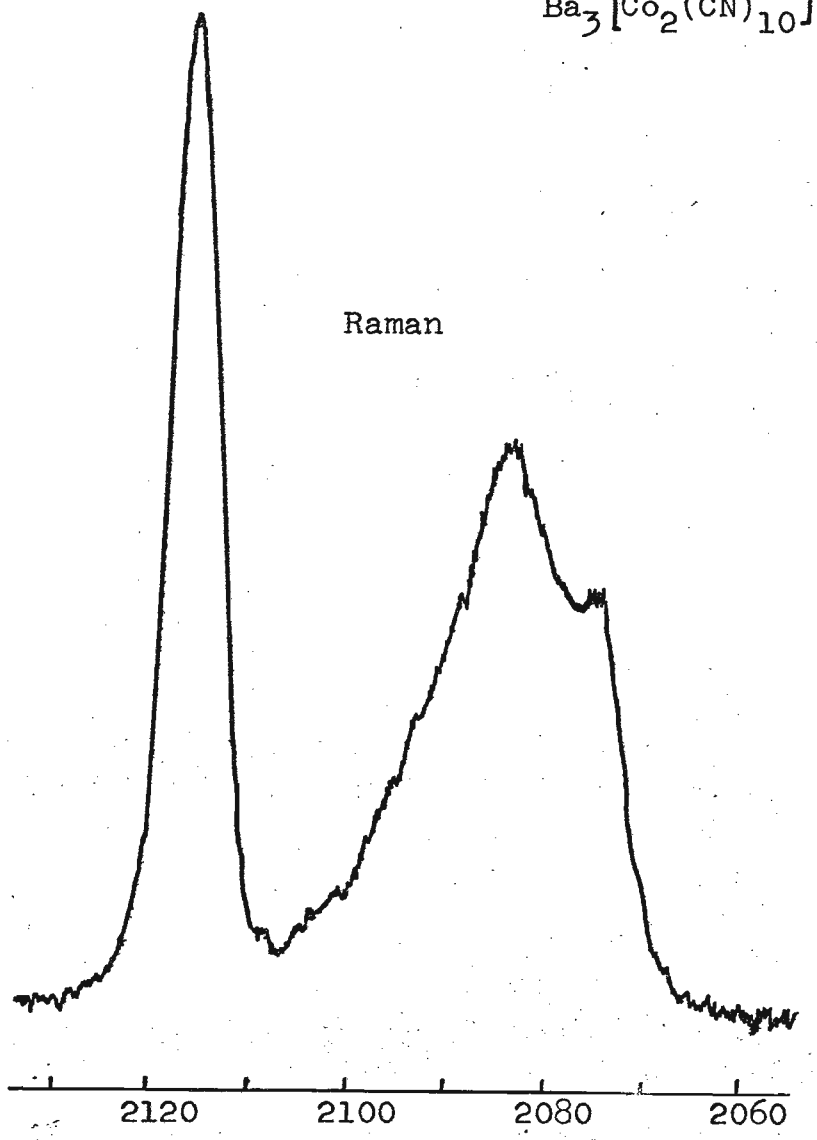


Figura 5.5

$Ba_3[Co_2(CN)_{10}].13H_2O$



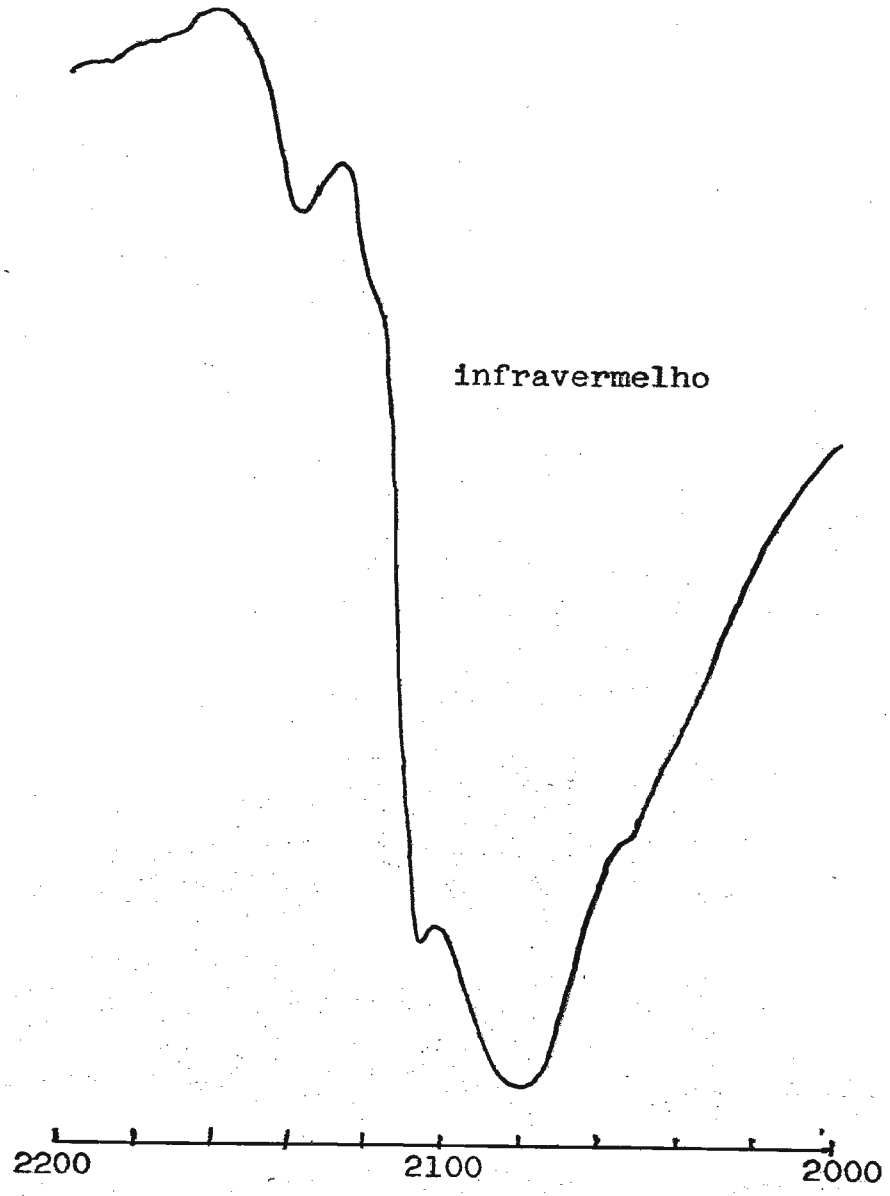
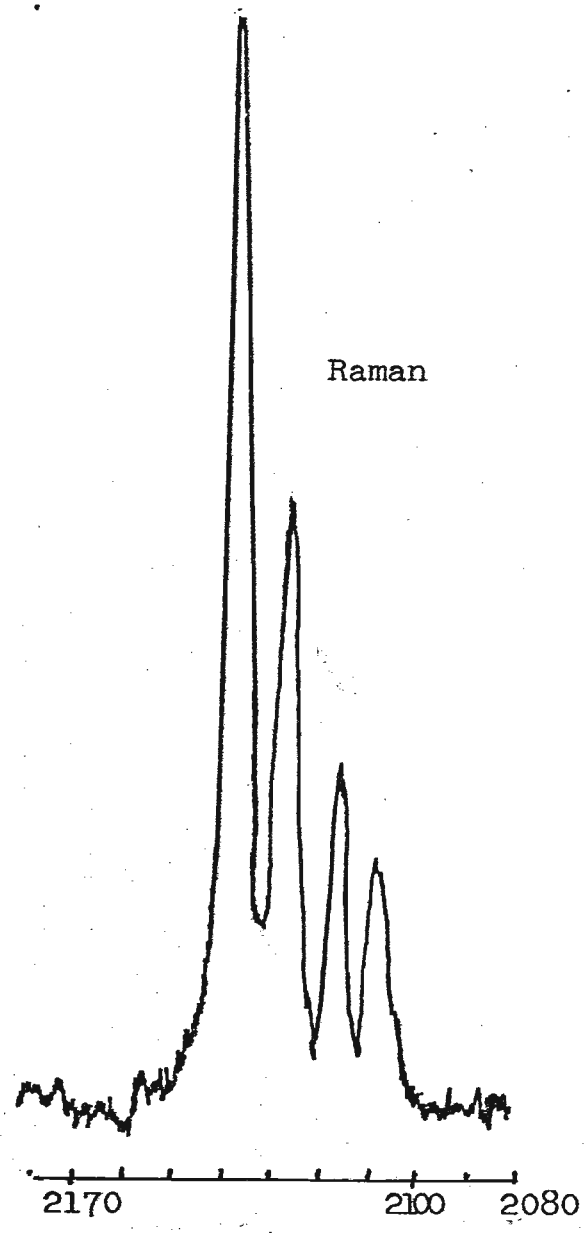


Figura 5.6

$K_6[Co_2(CN)_{10}O_2].H_2O$



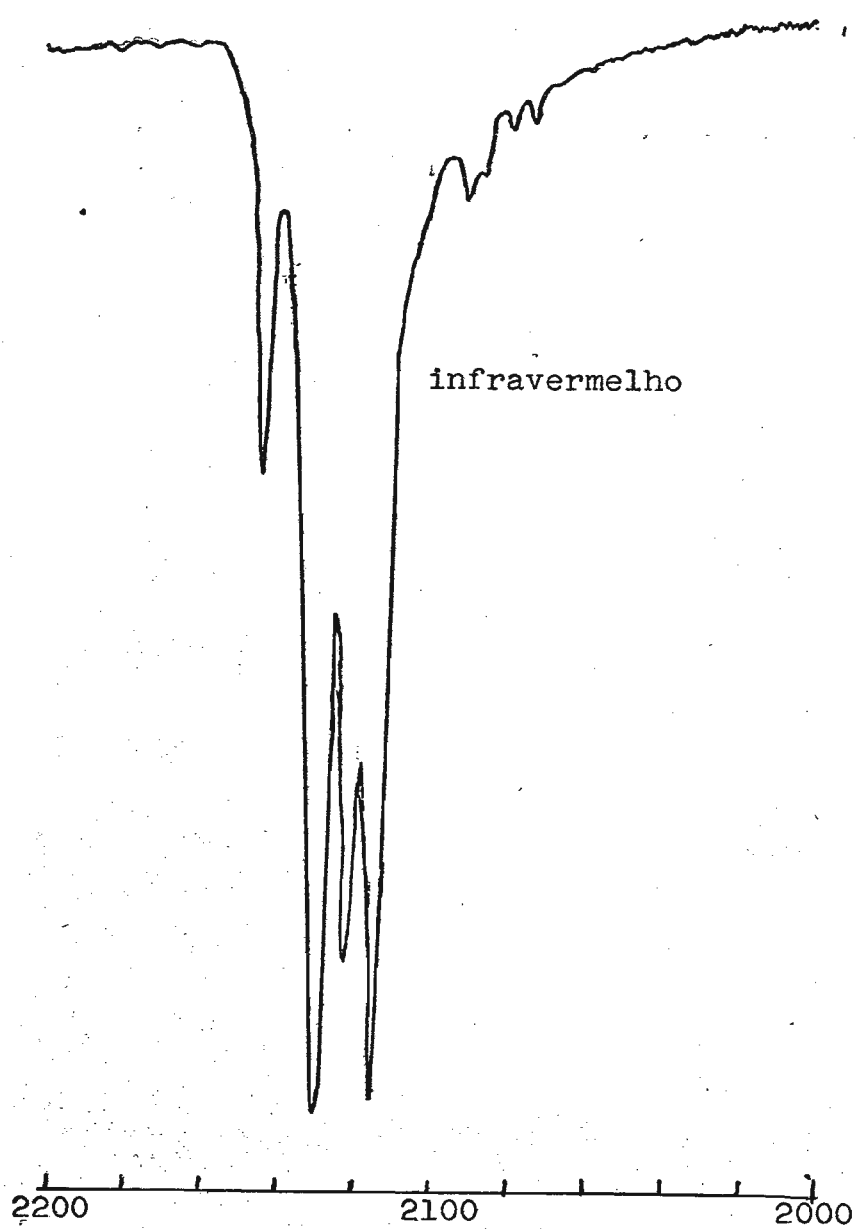
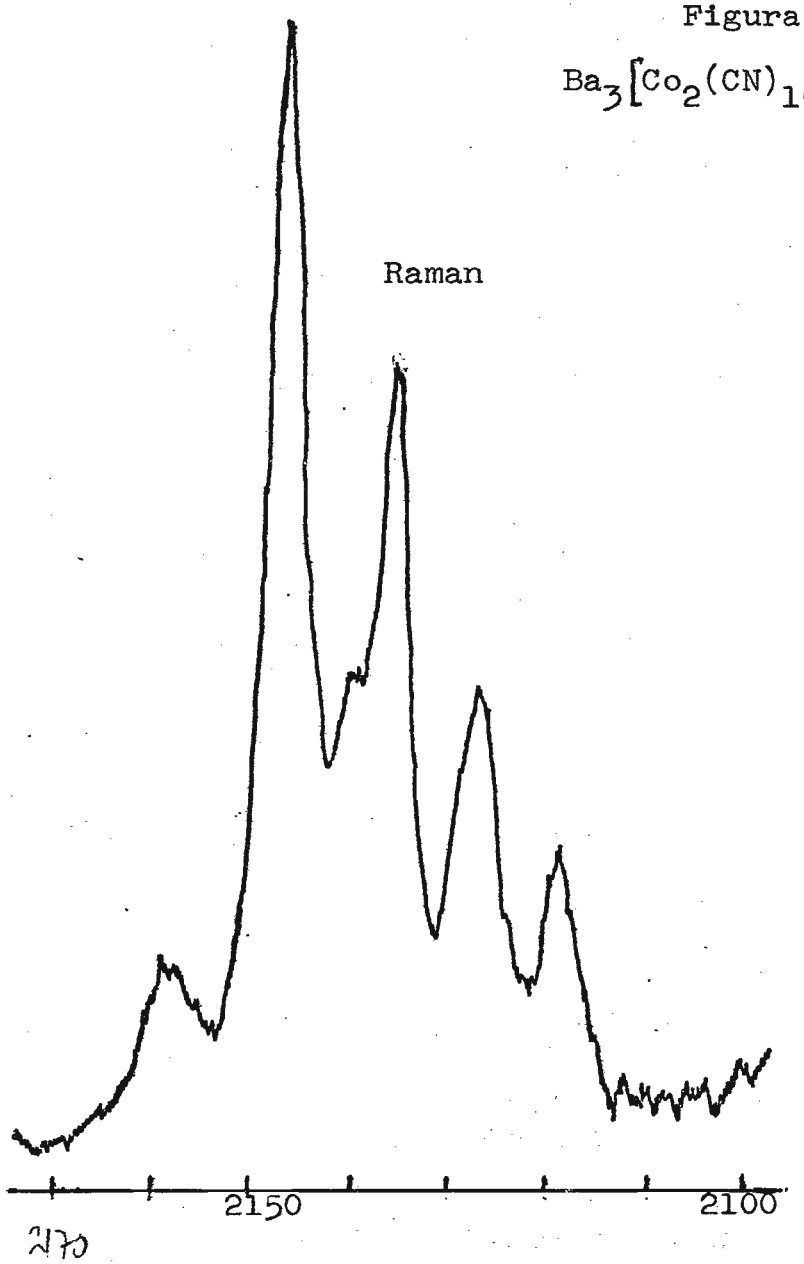


Figura 5.7

$Ba_3[Co_2(CN)_{10}O_2].H_2O$



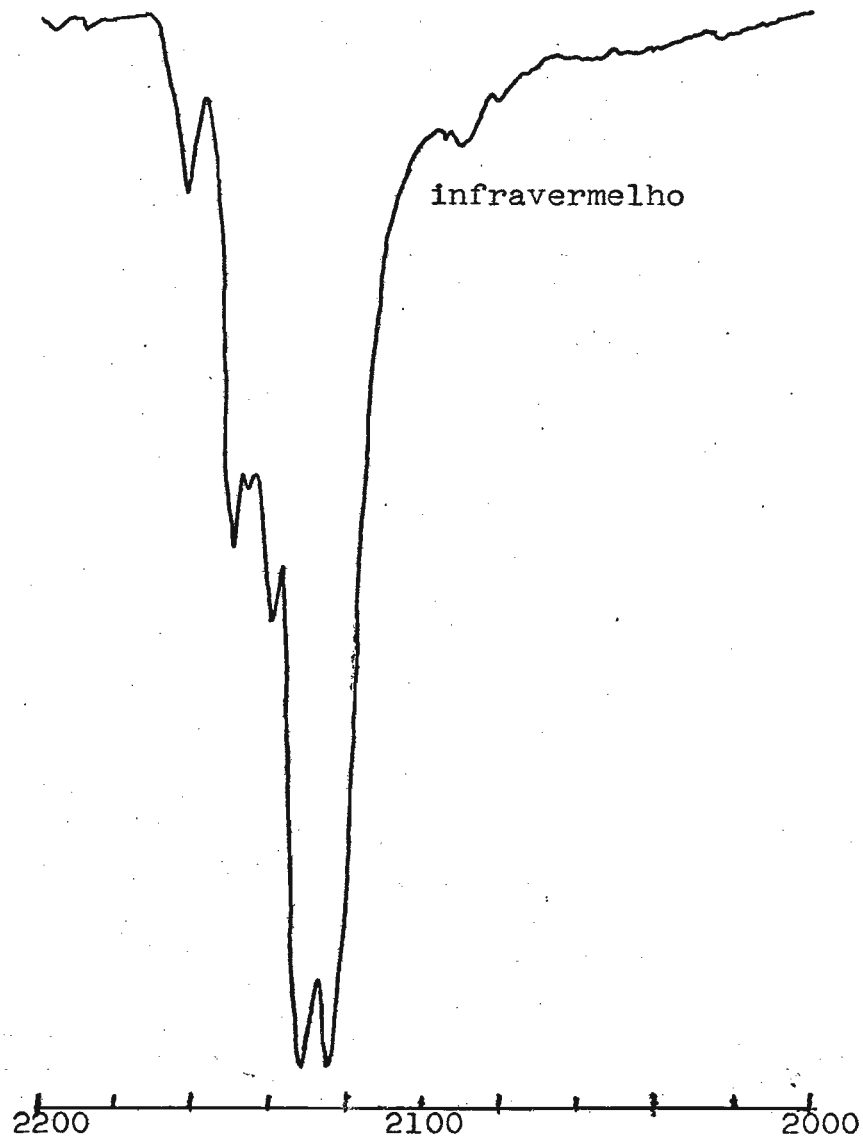
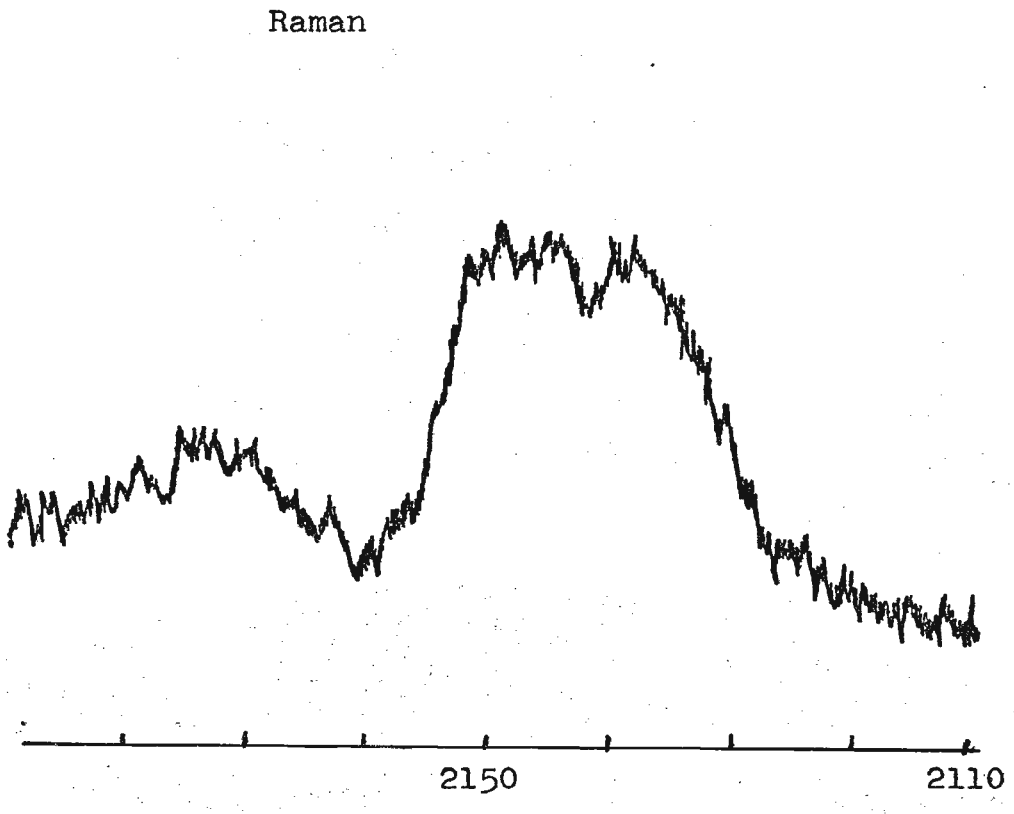


Figura 5.8

$K_5[Co_2(CN)_{10}O_2].H_2O$



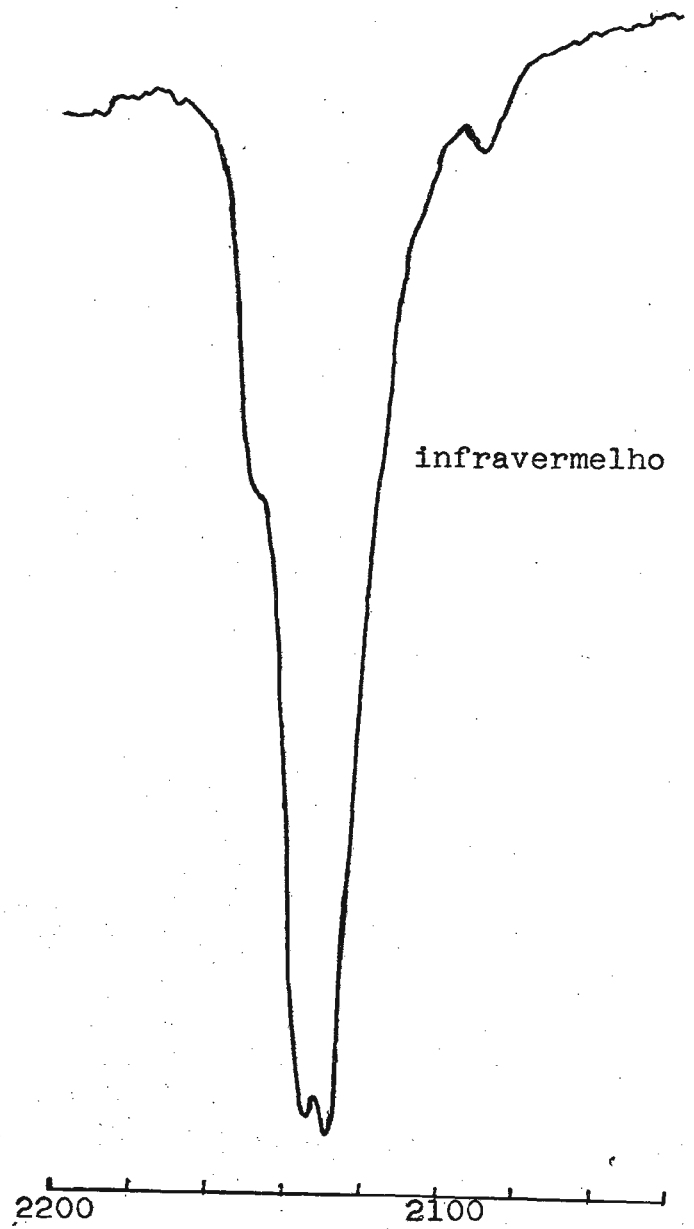
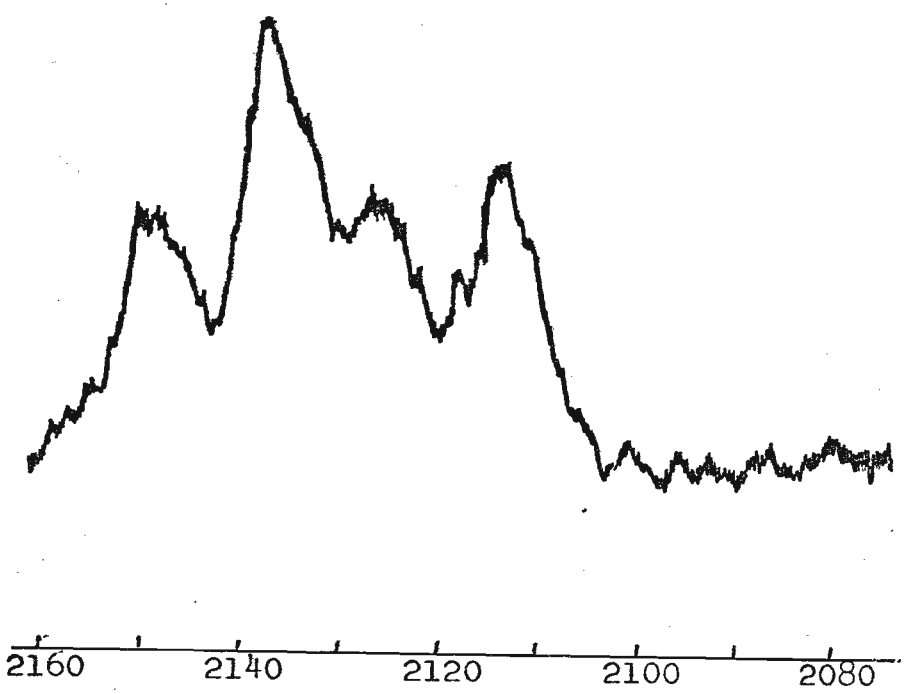


Figura 5.9

$K_6[Co_2(CN)_{10}SO_2].5H_2O$



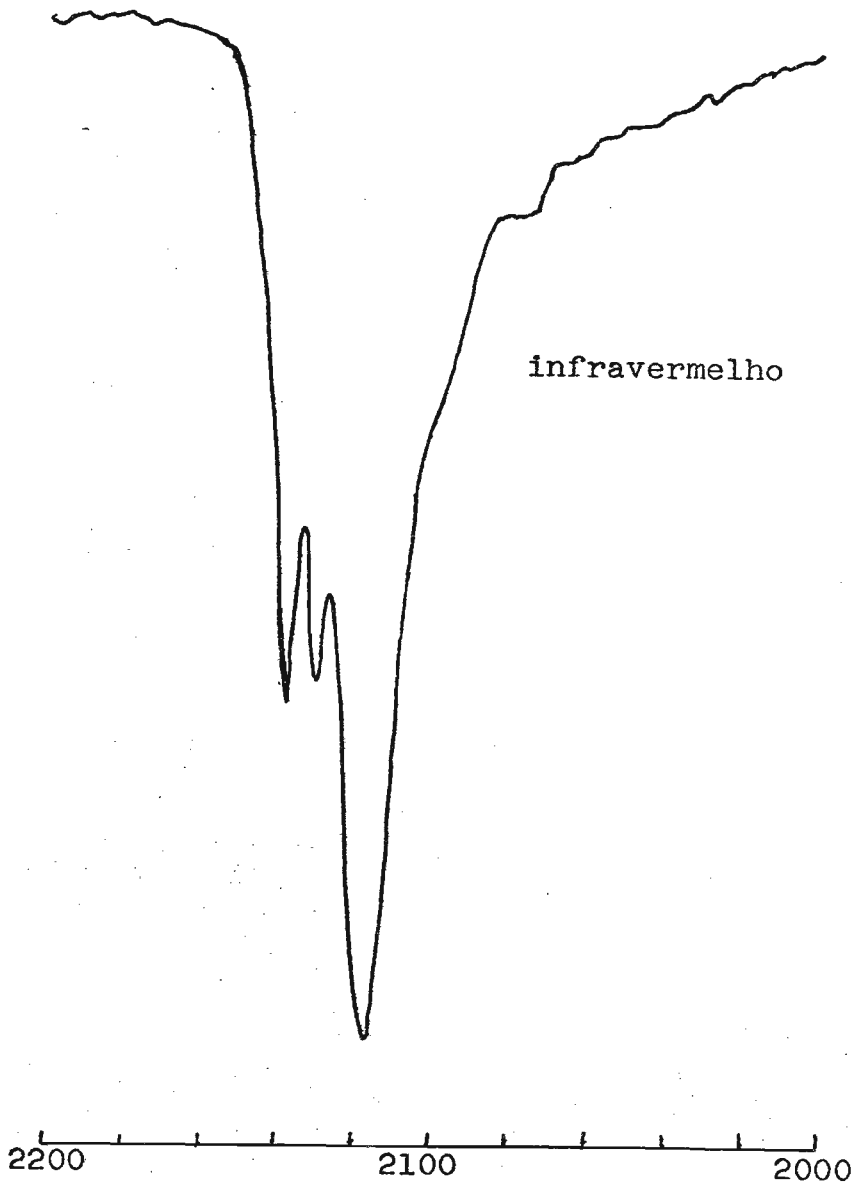
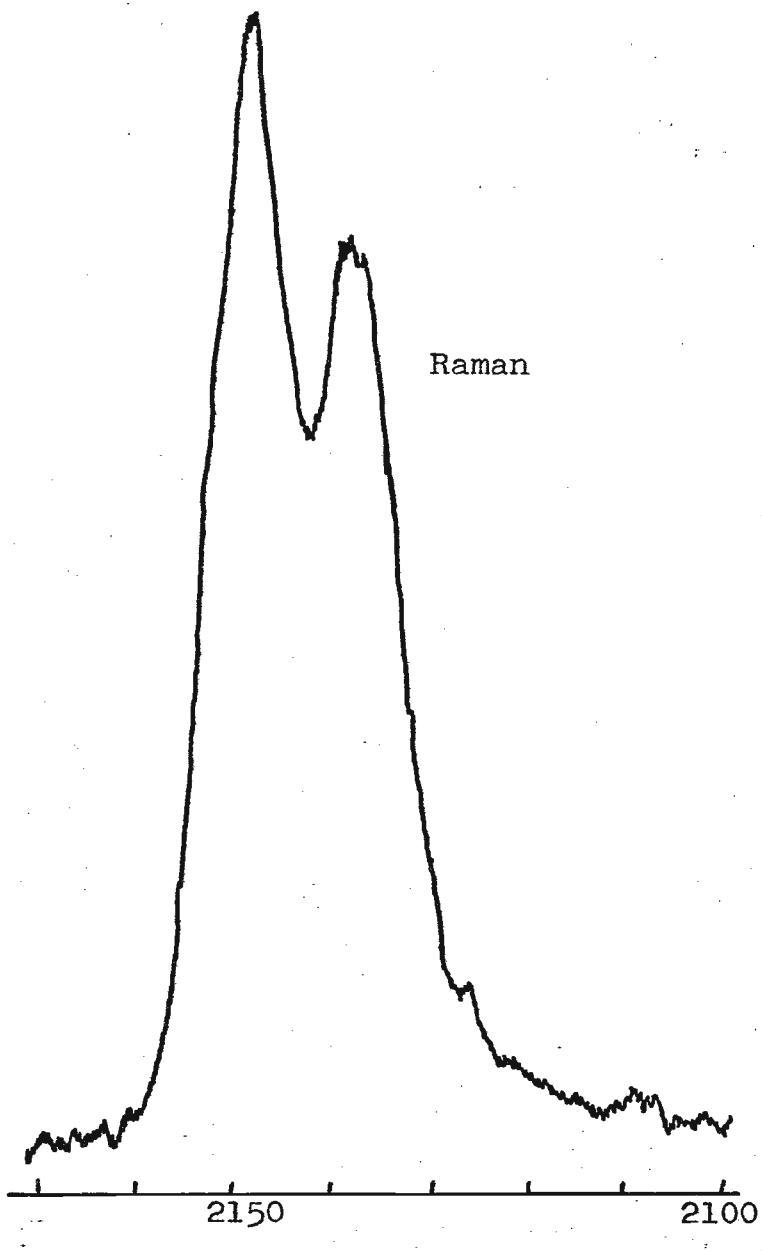


Figura 5.10

$K_3[Co(CN)_5NO_2]$



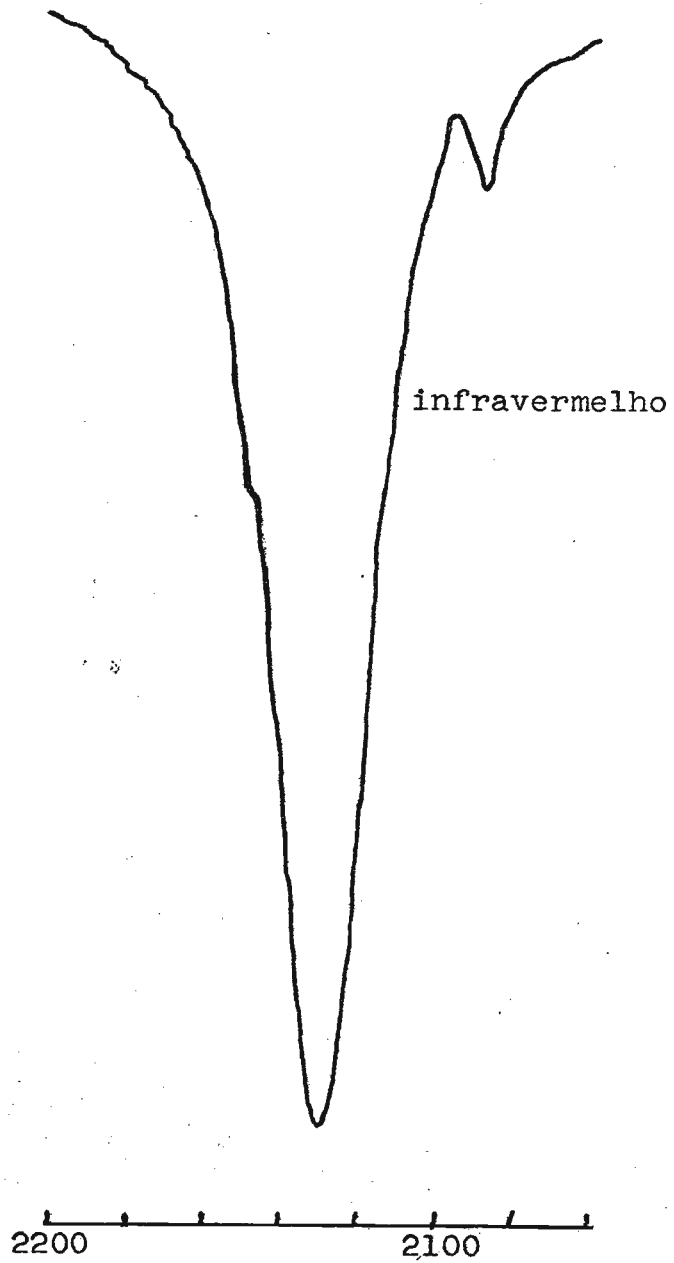
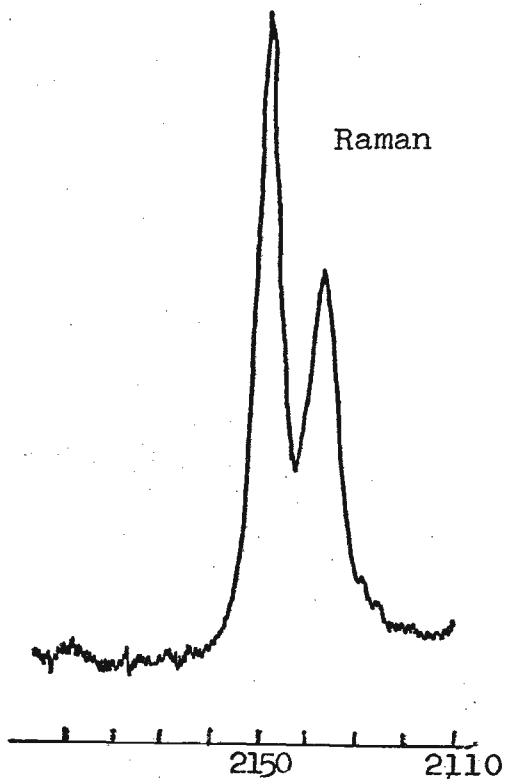
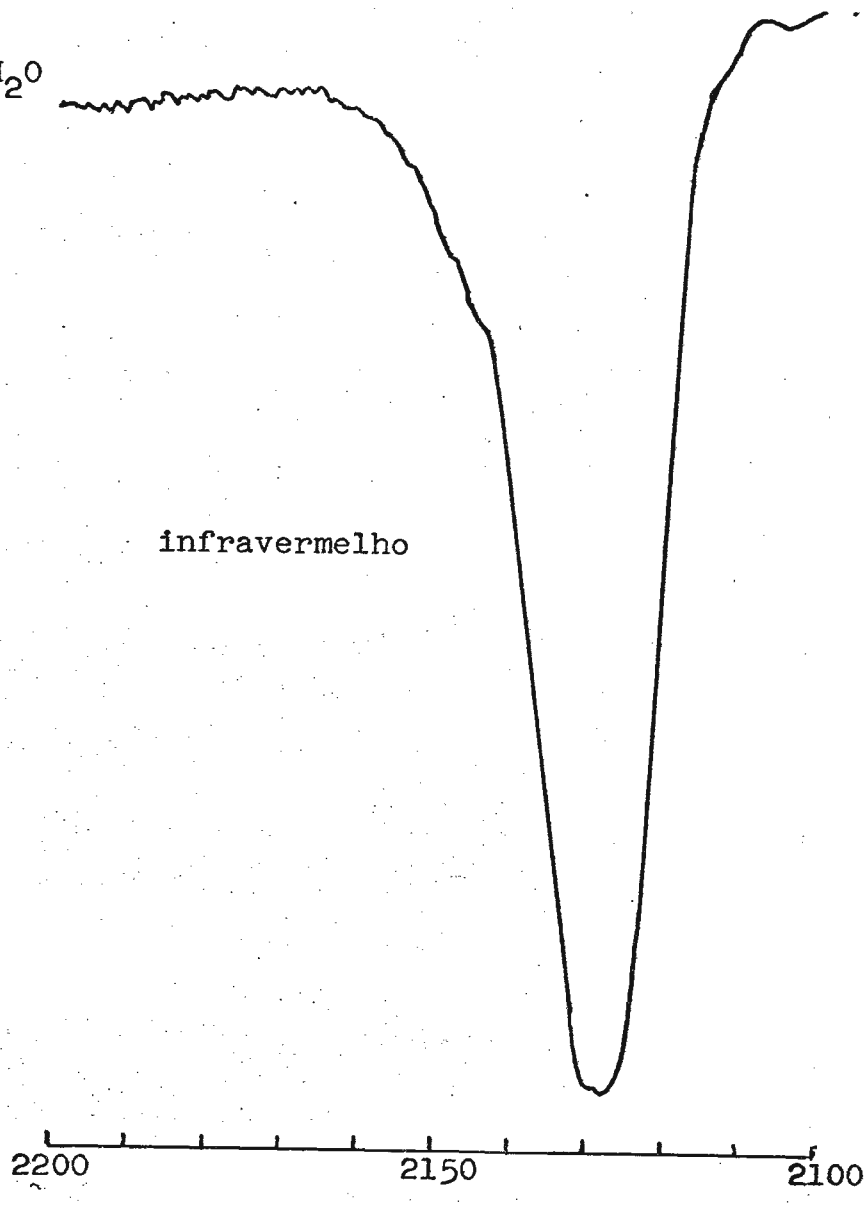


Figura 5.11

$K_5[Co_2(CN)_{10}NO_2].2H_2O$





5.1 - $K_6[Co_2(CN)_{10}C_2H_2].4H_2O$ e $K_6[Co_2(CN)_{10}C_2H_2]$

A tabela 5.1-a mostra para os compostos acima, as frequências vibracionais obtidas no RAMAN e infravermelho e a atribuição tentativa para essas frequências. Pelas razões já mencionadas as frequências do esqueleto, υ(M-C) e δ(M-C-N), não podem ser atribuídas com certeza e indicamos apenas a região aproximada onde são esperadas.

Para efeito de informações estruturais é de grande importância discutir-se a atribuição das frequências do grupo HC=CH, em especial da frequência de estiramento C=C.

Griffith e Wilkinson (16) estudaram originalmente este composto através de espectroscopia no infravermelho e de ressonância magnética nuclear de prótons. Esses autores atribuíram a banda em aproximadamente 1.620 cm^{-1}, de intensidade média, à vibração υ(C=C). Por outro lado, a configuração mais razoável de se esperar para este complexo seria a configuração trans, onde as repulsões entre os CN^- dos dois grupos $Co(CN)_5$ são bem menores. Se considerarmos a configuração trans sem distorção teremos uma simetria D_{2h}, onde existe centro de inversão, e de acordo com as regras de seleção a frequência υ(C=C) não deveria ser ativa no infravermelho.

Por outro lado, Griffith e Wilkinson (16) chamam a atenção para a banda em 1.120 cm^{-1}, atribuída para δ(H-C-=C), que segundo os autores citados deveria também ser inativa no infravermelho. Entretanto, devemos lembrar, que admitindo uma estrutura com centro de simetria, espera-se duas frequências de δ(H-C=C), uma de especie g e outra de espécie u. Como se pode ver na Tabela 5.1, atribuímos a banda em 1.240 cm^{-1} do espectro RAMAN à frequência de deformação δ(H-C=C) simétrica e a banda em 1.119 cm^{-1} do espectro infravermelho à δ(H-C=C) anti-simétrica. Em outras palavras, a existência da banda em aproximadamente 1.120 cm^{-1} no espectro infravermelho não contraria as regras de seleção, conforme sugerem

Tabela 5.1a- Frequências Vibracionais e Atribuição para $K_6[Co_2(CN)_{10}C_2H_2].4H_2O$ e $K_6[Co_2(CN)_{10}C_2H_2]$

$K_6[Co_2(CN)_{10}C_2H_2].4H_2O$ RAMAN	$K_6[Co_2(CN)_{10}C_2H_2].4H_2O$ infravermelho	$K_6[Co_2(CN)_{10}C_2H_2]$ infravermelho	Atribuição
150 (6)			
165 (4)			
190 sh		345 wm	δ(M-C-N)
365 (1,5)		360 wm	ν(M-C)
380 (2)			
412 (8)			δ(M-C-N)
428 (2)		430 wm	ν(M-C)
544 (10)	536 w	540 m	
	590 mvbr		ν(M-C)
638 (60)			δ_{wg}(C=C-H)
	716 w		(365 + 360)
		760 wm	
	827 w		(2 x 412)
	971 s	965 w	wg(CH)
	1119 s	1110 wm	δ(C=C-H)a.s.
1240 (12)			δ(C=C-H)s.
	1293 w		
1522 (18)	1519 w		ν(C=C)
	1642 m		$\delta(H_2O)$
	2050 sh (?)		
	2095 s	2095 s	ν(C≡N)
	2106 sh	2112 sh	
2115 (12)	2120 m		
2128 (16)		2128 m	
	2940 w	2930 w	ν(C-H)
	2960 w	2950 w	
	2990 vw	2980 vw	
	3500		$\nu(H_2O)$
	3556 m		

Griffith e Wilkinson.

Acreditamos que pequenas distorções em relação à simetria idealizada D_{2h}, podem tornar ativas certas frequências, mas com uma intensidade muito menor que daquelas atribuídas a ν(C=C) por Griffith e Wilkinson.

Como pode-se notar pela atribuição que consta da Tabela 5.1.a, procuramos dar outra interpretação aos resultados espectroscópicos, principalmente levando em conta as diferenças entre os espectros do composto anidro e hidratado, além de diferenças de intensidade de determinadas bandas nos espectros RAMAN e infravermelho.

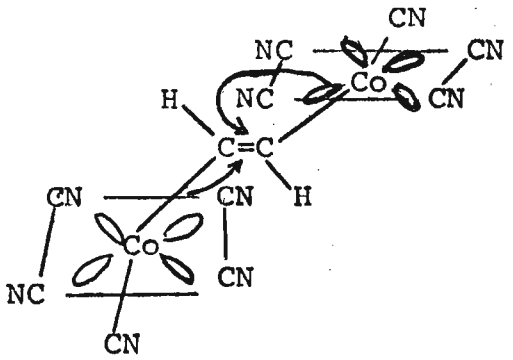
Comparando-se os resultados obtidos para o sal hidratado e anidro, podemos notar que a banda média em aproximadamente 1.640 cm^{-1} do espectro infravermelho, do sal hidratado, deixa de existir quando passamos para o sal anidro, o mesmo acontecendo com as bandas na região de 3.500 cm^{-1}. Acreditamos que esses fatos sirvam de evidência para atribuir a banda em aproximadamente 1.640 cm^{-1} à vibração $\delta(H_2O)$.

Por outro lado a banda fraca no espectro infravermelho em aproximadamente 1.519 cm^{-1} desaparece quando passamos para o sal anidro e é uma das bandas mais intensas do espectro RAMAN tanto para o composto hidratado como anidro. Com base nesses resultados acreditamos que a banda, em aproximadamente 1.519 cm^{-1} possa ser atribuida à vibração ν(C=C) e a mesma se torna fracamente ativa no composto hidratado devido provavelmente à interação entre moléculas de H_2O e o grupo HC=CH, o que altera a simetria e portanto as regras de seleção. Essa hipótese é reforçada pelos valores de ν(C-H), que são aproximadamente 100 cm^{-1} mais baixo que os encontrados em compostos orgânicos contendo o esqueleto HC=CH. Uma interação de moléculas de água com o grupo HC=CH, provavelmente por ponte de hidrogênio, tenderia a enfraquecer as ligações C-H e isto concorda com uma intensidade anormalmente baixa de ν(C-H) no infravermelho e com a dificuldade de se detectar o pico de ressonância, no espectro de rmn , quando se estuda o complexo

dissolvido em D_2O, ou seja, há evidências de que os hidrogênios tenham carácter ácido, explicado pela troca rápida em solução de D_2O e pelo valor de ν(C-H) no infravermelho do sólido.

A atribuição da banda em 1.519 cm^{-1} à vibração ν(C=C) é justificada também pela sua presença, com pequenos deslocamentos, nos espectros dos compostos estruturalmente análogos onde L = $H_3COOC-C=C-COOCH_3$ e $H_5C_2OOC-C=C-COOC_2H_5$. Ou seja, nos tres complexos, todos contendo o esqueleto -Co-C-=C-Co-, temos esta banda presente com as mesmas características de intensidade nos espectros RAMAN e infravermelho.

O valor anormalmente baixo atribuído para ν(C=C), quando comparado com o usualmente encontrado em olefinas substituídas em trans, que é por volta de 1.670 cm^{-1}, pode ser explicado em termos de retrodoação de eletrons d_π dos dois átomos de Co para o orbital antiligante π^* do sistema -C=C- nesses complexos:



Como será visto a seguir, na discussão das frequências ν(C≡N), o deslocamento no valor da frequência ν(C=C) é bem maior que o das frequências ν(C≡N), o que sugere que a retrodoação é mais eficiente para o sistema -C=C- do que para os CN^-. Em outras palavras, o ligante HC=CH (ou MeCOO-C=C-COOMe, EtCOO-C=C-COOEt) é um aceptor π melhor que CN^-.

Para se discutir a atribuição das frequências de estiramento C≡N é importante compará-las com as observadas

nos íons $[Co(CN)_5]^{3-}$ (7) e $[Co(CN)_6]^{3-}$ (81), como mostra a Tabela 5.1.b.

Tabela 5.1.b - Frequências observadas na região de $\upsilon(C\equiv N)$ para $[Co(CN)_5]^{3-}$, $[Co(CN)_6]^{3-}$ e $[Co_2(CN)_{10}C_2H_2]^{6-}$:

$[(Co(CN)_5]^{3-}$ (sol.aq.) (7)		$[Co(CN)_6]^{3-}$ (81)		$[Co(CN)_{10}C_2H_2]^{6-}$	
RAMAN (cm^{-1})	i.v. (cm^{-1})	RAMAN (cm^{-1})	i.v. (cm^{-1})	RAMAN (cm^{-1})	i.v. (cm^{-1})
2115(10,p)	2105 m	2153	2130	2128(16)	2128 m
2110 w	2095 vs,b	2137		2115(12)	2095 s
2096(Y_2,dp)	2085 m				2106 sh
2080(1,p)					2120 m

Como nos mostra a tabela, os valores de $\upsilon(CN)$ do íon $[Co_2(CN)_{10}C_2H_2]^{6-}$ são maiores que para o íon $[Co(CN)_5]^{3-}$, o que pode ser explicado pela diferença no estado de oxidação do cobalto nos dois complexos, pois no íon $[Co(CN)_5]^{3-}$ o metal tem a valência formal +2, enquanto que no outro caso a valência formal é +3. Como já vimos anteriormente, no Capítulo 3, quanto maior a carga efetiva do metal menor será a tendência para retrodoação e portanto teremos valores de $\upsilon(CN)$ maiores. Por outro lado, quando comparamos os valores de $\upsilon(CN)$ em $[Co(CN)_6]^{3-}$ e no íon $[Co_2(CN)_{10}C_2H_2]^{6-}$ vemos que em média eles são menores para a segunda espécie. Se somente o efeito de ligação π fosse importante, deveríamos esperar valores de $\upsilon(CN)$ maiores para o íon $[Co_2(CN)_{10}C_2H_2]^{6-}$ quando comparado com $[Co(CN)_6]^{3-}$, o que não está de acordo com os dados experimentais. Acreditamos que essa aparente contradição deixa de existir se levarmos também em consideração o efeito da ligação σ, pois uma ligação σ -Co-C=CH mais forte que a ligação σ Co-CN fará com que a ligação σ C-N fique mais fraca que a existente no íon $[Co(CN)_6]^{3-}$. Desta maneira, podemos explicar a inversão dos valores de $\upsilon(CN)$, em relação ao que se esperaria levando em conta apenas efeitos da ligação π.

Como já foi mencionado anteriormente, as frequências de estiramento C≡N são atribuídas com base numa simetria C_4v dos grupos $Co(CN)_5$ isolados. Mostramos a seguir esta atribuição, juntamente com a atribuição feita para o íon $[C_o(CN)_5]^{3-}$ em solução (7), a título de comparação:

$[Co(CN)_5]^{3-}$ (sol.aq.) (7)			$[Co_2(CN)_{10}C_2H_2]^{6-}$		
RAMAN		i.v.	RAMAN		i.v.
A_1	2115(10,p)	2105 m	A_1	2128(16)	2128 (m)
B_1	2110(w)	-	B_1	-	-
E	2096(1/2,dp)	2095 vs,b	E	-	2095 s 2106 sh
A_1	2080(1,p)	2085 m	A_1	2115(12)	2120 m

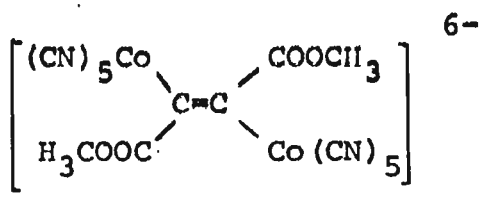
O número de bandas de ν(CN) ativas no RAMAN e infravermelho, as coincidências nos dois espectros e, principalmente, a correlação entre os espectros de $[Co(CN)_5]^{3-}$ e $[Co_2(CN)_{10}C_2H_2]^{6-}$, parecem justificar a adoção de uma simetria local C_4v para os grupos $Co(CN)_5$, indicando portanto uma interação pequena entre esses grupos no íon binuclear.

5.2 - $K_6[Co_2(CN)_{10}C_2(COOCH_3)_2].2H_2O$

As frequências vibracionais e a tentativa de atribuição para este composto encontram-se na Tabela 5.2.

No que diz respeito às frequências do esqueleto $Co(CN)_5$ e às frequências características do ligante L, aplicam-se as mesmas observações feitas no caso do composto anterior.

Para este composto também é de grande interesse discutir a atribuição feita para $\upsilon(C=C)$. A banda em aproximadamente 1.546 cm^{-1} aparece com grande intensidade no espectro RAMAN, sendo inativa no espectro infravermelho tanto do composto anidro como hidratado. Os espectros RAMAN e infravermelho do composto anidro foram obtidos somente em certas regiões de interesse, motivo pelo qual na Tabela 5.2, não constam os valores das frequências vibracionais do composto anidro. Tal como foi feito no composto anterior, esta banda (1.546 cm^{-1}) foi atribuída à vibração $\upsilon(C=C)$ e pelo fato de ser fortemente ativa no espectro RAMAN e inativa no infravermelho, nos sugere uma configuração trans para o íon:



O valor de $\upsilon(C=C)$, bem mais baixo que os usuais para olefinas estruturalmente análogas, pode ser explicado nos mesmos termos que no caso do composto discutido anteriormente.

Outro ponto importante a ser discutido neste caso é o da atribuição das frequências de estiramento -C=O.

No composto hidratado o espectro infravermelho apresenta uma banda larga, cujo centro é em aproximadamente 1.660 cm^{-1}. Quando se estudou esta banda com maior resolução notamos que a mesma se compõe de duas bandas: uma em aproximadamente 1.620 cm^{-1} e outra em aproximadamente 1.670 cm^{-1}.

Tabela 5.2 - Frequências Vibracionais e Atribuição para $K_6[Co_2(CN)_{10}C_2(COOCH_3)_2].2H_2O$

RAMAN sólido	RAMAN solução	infravermelho sólido	atribuição
140(18)	140(3)		$\delta(C^N-M-C^C)$
178(sh)	183(8)		
	203(1)		
250(1/4)			
298(5)	295(3)		
		365 wm	$\delta(M-C-N)$
397(3)			$\nu(M-C)$
405(sh)	405(2)		$\nu(M-C)$
		422 w	$\delta(M-C-N)$
545(3)	545(2)	535 wm	$\nu(M-C)$
650(2)	650(1/2)		$\delta(C=C-C)$
672(25)	675(8)	678 wm	$\delta(O=C-O)$
807(12)	805(5)	785 w	rock-CH_3
		885 wm	
912(7)	910(10)p	910 vw	$\nu_s(C-O-C)$
		970 vw	
1008(12)	1008(6) p	1012 s	$\nu(C-C)$
1190(1)		12155 s	$\nu_{as}(C-O-C)$
		1305 vw	1012 + 295
		1425 m	1012 + 422
1548(15)	1546(10)p		$\nu(C=C)$
		1618 m	$\delta(H_2O)$
1675(Sh)		1672 s	$\nu(C=O)$
1690(2)			
		2062 vw	
		2070 vw	
2104(1)		2100 s	$\nu(C\equiv N)$
2115(2)	2113(3)	2112 sh	
		2118 m	
2130(3)	2133(6)p?	2127 m	
		2950 w	$\nu(CH)$
		3300 ms,br	
		3510 ms	$\nu(H_2O)$
		3610 ms	

A banda em 1.620 cm^{-1}, juntamente com as da região de 3.500 cm^{-1} deixam de existir no composto anidro e portanto foi atribuida a $\nu(H_2O)$.

A banda em aproximadamente 1.670 cm^{-1} existe no composto anidro como hidratado e foi atribuída à vibração de estiramento -C=O.

Tal como a frequência atribuída a υ(C=C), este valor de 1670 cm^{-1} atribuído a υ(C=O) também está abaixo do valor normalmente encontrado em compostos orgânicos, como fumarato de metila, onde υ(C=O) ocorre em 1.725 cm^{-1}.

Acreditamos que esse valor de υ(C=O) sensivelmente mais baixo no íon $[Co_2(CN)_{10}C_2(COOCH_3)_2]^{6-}$ pode ser explicado como sendo devido à uma transferência parcial de elétrons ¶* do grupo -C=C- para o orbital ¶* do grupo -C=O, o que explica também o valor ligeiramente maior de υ(C=C) neste composto quando comparado com o existente no íon $[Co_2(CN)_{10}C_2H_2]^{6-}$, onde não temos grupos -C=O.

Quanto às frequências de estiramento -C≡N, podemos compará-las com as observadas nos íons $[Co(CN)_5]^{3-}$ e $[Co(CN_6]^{3-}$ e as mesmas conclusões tiradas quando se discutiu o composto anterior podem também ser aplicadas aqui. Do mesmo modo que fizemos para o composto anterior, podemos atribuir as frequências υ(C≡N) às espécies do grupo de ponto C_4v:

$[Co(CN)_5]^{3-}$ (sol.aq.)		$[Co_2(CN)_{10}C_2(COOCH_3)_2]^{6-}$	
RAMAN	i.v	RAMAN	i.v
A_1 2115(10,p)	2.105 m	A_1 2.130(3)	2.127 m
B_1 2110 w	-	A_1 2.115(2)	2.112 sh
E 2.096(1/2,dp)	2.095 vs,b	E 2.104(1)	2.100 s
A_1 2.080(1,p)	2.085 m	B_1 -	

5.3 - $K_6[Co_2(CN)_{10}C_2(COOC_2H_5)_2].2H_2O$

Na Tabela 5.3 encontram-se as frequências vibracionais e a atribuição tentativa para este composto.

Como seria de se esperar pela grande semelhança deste composto com o discutido anteriormente, temos praticamente os mesmos valores de $\upsilon(C{=}C)$, $\upsilon(C{=}O)$ e $\upsilon(C{\equiv}N)$ em ambos compostos. Este fato é importante como confirmação da atribuição feita para essas frequências.

Evidentemente, as mesmas observações feitas com respeito aos valores de $\upsilon(C{=}C)$ e $\upsilon(C{=}O)$ para o composto discutido anteriormente também se aplicam neste caso.

As frequências de estiramento $C{\equiv}N$ são, também neste caso, atribuídas as espécies de simetria do grupo de ponto C_4v, e correlacionadas com as observadas no íon $[Co(CN)_5]^{3-}$:

$[Co(CN)_5]^{3-}$ (sol.aq.) (7)			$[Co_2(CN)_{10}C_2(COOEt)_2]^{6-}$		
	RAMAN	i.v.		RAMAN	i.v.
A_1	2.115(10,p)	2.105 m	A_1	2.130(5)	-
B_1	2.110 w	-	A_1	2.115(4,b)	2.112 (m)
E	2.096(1/2,dp)	2.095 Vs,b	E	-	2.100 (s)
A_1	2.080(1,p)	2.085 m	B_1	-	

Tabela 5.3 - Frequências Vibracionais e Atribuição para $K_6[Co_2(CN)_{10}C_2(COOC_2H_5)_2]\cdot 2H_2O$

RAMAN sólido	RAMAN solução	infravermelho sólido	atribuição
152(18)			$\delta(C^N\text{-}M\text{-}C^C)$
274(4)	268(2)		
370sh	368(1/2)	370 w	δ(M-C-N)
398(5)	400(3)		ν(M-C)
		412 wm	δ(M-C-N)
485(1/4)	480(1/2)		ν(M-C)
540(3,5)	542(3,5)	540 wm	ν(M-C)
578(1)	574(1)		
640(1,5)	640(3)		
668(10)	670(~16)		δ(C=C-C)
683Sh	688(2)		δ(O=C-O)
823(6)	823(12)	790 vw	rock CH_3
870(1)	870(1)		
		925 vw	
960(9)	964(16)	960 wm	ν(C-C)
1030(1)	1032(2)p	1030 m	
		1160 w	
		1220 wm	ν_{as}(C-O-C)
		1300 wm	1030 + 274
1548(3)	1546(5)p		ν(C=C)
		1570 m	540 + 1030
1670(0)		1650 ms	ν(C=O)
		2100 s	
2115(vbr)	2114(2)	2112 ms	ν(C≡N)
2130(5)	2132(5)		
		3450 m,vbr	ν(H_2O)

5.4 - $K_6[Co_2(CN)_{10}].6H_2O$

5.5 - $Ba_3[Co(CN)_{10}].13H_2O$

Na Tabela 5.4 apresentamos as frequências vibracionais e atribuições, para estes compostos.

O composto de potássio foi estudado por Griffith e Wickham (13) através de espectroscopia vibracional, enquanto que o sal de bário foi estudado detalhadamente por difração de raios-X (14, 15) e o seu espectro infravermelho obtido na região de $\upsilon(C\equiv N)$ (14).

Comparamos a seguir os resultados de Griffith e Wickham (13) para o sal de potássio e os de Simon et al. (14) para o sal de bário, com os resultados obtidos no presente estudo, na região de $\upsilon(CN)$.

$K_6[Co_2(CN)_{10}].6H_2O$				$Ba_3[Co_2(CN)_{10}].13H_2O$			
RAMAN[a]	i.v.[a]	RAMAN[b]	i.v.[b]	RAMAN[b]	i.v.[b]	i.v.[c]
$A_1$2148(1)		E -	2131wm	E -	2130wm	$B_2$2130m
	$B_2$2117m	$A_1$2113(2.5)		$A_1$2116(3)	2118w,sh	-
$E_2$2110(2)				E -	2100m	$B_2$2100m
	$B_2$2085vs	E -	2103sh	$A_1$2083(2)	2077s	$E_1$2073s
		$A_1$2083(2.5)	2080vs			
$A_1$2080(2)				$B_1$2075sh	-	-
	$E_1$2070s	B_1 -				

a - Griffith e Wickham (13)

b - este estudo

c - Simon et al. (14)

Com base nos resultados obtidos na região de $\upsilon(CN)$, Griffith e Wickham (13) atribuem uma simetria D_{4d} para o íon $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$, pois neste caso as frequências RAMAN e infravermelho ativas não são coincidentes, como mostra a representação irredutível para $\upsilon(CN)$:

Tabela 5.4 - Frequências Vibracionais e Atribuição para $K_6[Co_2(CN)_{10}]\cdot 6H_2O$

RAMAN	infravermelho		Atribuição
Temp.Amb.	Temp.Amb.	Baixa Temp.	
357(5)	340 m	350 w	δ(M-C-N) ν(M-C)
	425 m	425 m	δ(M-C-N)
460(1)	462 w	462 w	ν(M-C)
	520 m	521 m	ν(M-C)
	540 wm	540 wm	
555(2)br			
	890 w	885 w	(357 + 540)
	935 w	910 w	(520 + 425)
	970 w	970 w	(520 + 460)
	1020 w	1020 wm	(555 + 462)
	1305 w	1300 w	(340 + 540 + 425)
	1600 m		
	1610 wm	1610 wm	$\delta(H_2O)$
	1630 wm	1630 wm	
		1645 w	
	2045 sh	2040 sh	
2083(2,5)	2080 vs	2080 vs	ν(C≡N)
	2103 sh	2104 sh	
2113(2,5)	2116 sh	2118 sh	
	2131 wm	2133 wm	
	3380 wm	3380 m	$\nu(H_2O)$
	3580 m	3580 m	

Tabela 5.5 - Frequências Vibracionais e Atribuição para $Ba_3[Co_2(CN)_{10}].13H_2O$

RAMAN	infravermelho		Atribuição
Temp.Amb.	Temp.Amb.	Baixa Temp.	
112(2)			δ (C-M-C)
340(3)			
385(3)	380 wm	380 wm	δ (M-C-N)
	435 m	440 m	ν (M-C)
462(1/2)	470 w	465 w	
		480	
	520 m	527 m	ν (M-C)
	540 sh	545 sh	
552(1/2)			
	667 w	667 w	
		850 wm	(340 + 520)
	1020 wm	1022 wm	(552 + 470)
	1260 w	1260 w	
	1625 ms	1628 ms	δ (H_2O)
	2040 sh	2040 sh	
2075 sh	2077 s	2077 s	
2083(2)			ν (C≡N)
	2100 sh	2102 wm	
2116(3)	2118 sh	2120 sh	
	2130 sh	2140 sh	
	3450 m,br	3450 m,br	ν (H_2O)

$$\Gamma_{CN} = 2A_1(R) + E_2(R) + E_3(R) + E_1(i.v.) + 2B_2(i.v.)$$

Como se pode perceber, os resultados apresentados por Griffith e Wickham, para $K_6[Co_2(CN)_{10}].6H_2O$, não concordam com os nossos. É possível que essa discordância provenha da grande instabilidade química do composto.

Por outro lado, o espectro infravermelho na região de υ(CN), obtido neste estudo para o sal de bário, é concordante com o obtido por Simon et al. (14).

Chamamos ainda a atenção para o fato dos nossos resultados (RAMAN e infravermelho) mostrarem grande concordância entre o sal de potássio e de bário.

Simon et al. (14), que obtiveram o espectro infravermelho de $Ba_3[Co_2(CN)_{10}].13H_2O$ na região de υ(CN), interpretam também seus resultados com base numa simetria D_{4d}. A simetria do íon é sem dúvida D_{4d}, conforme mostram os estudos de raios-X, mas os resultados que obtivemos no RAMAN e infravermelho, na região de estiramento C≡N, permitem uma interpretação tanto pela simetria D_{4d}, como pela simetria C_{4v}.

Podemos pensar que a interação entre os grupos $Co(CN)_5$ é pequena, e interpretar os resultados do mesmo modo que para o íon $[Co(CN)_5]^{3-}$.

Como já se discutiu anteriormente (Capítulo 2), os resultados de difração de raios-X mostram que a distância C-N axial é menor que a distância C-N equatorial. Baseando-se nesta informação e nas intensidades relativas das bandas de υ(CN) de espécie A_1 no espectro infravermelho, podemos atribuir a frequência mais alta de espécie A_1, ao estiramento C≡N axial, e a frequência mais baixa de espécie A_1, de maior intensidade, ao estiramento dos CN do plano equatorial.

Na região das frequências do esqueleto, como já fizemos para os compostos discutidos anteriormente, indicamos apenas a região aproximada onde são esperadas. No caso dos

espectros RAMAN, devido à necessidade de usarmos cela giratória para obtenção dos espectros, não foi possível obte-los à baixa temperatura.

5.6 - $K_6[Co_2(CN)_{10}O_2].H_2O$

5.7 - $Ba_3[Co_2(CN)_{10}O_2].H_2O$

As frequências vibracionais e tentativa de atribuição para esses compostos são apresentados nas Tabelas 5.6 e 5.7.

O íon $[Co_2(CN)_{10}O_2]^{6-}$ foi recentemente caracterizado estruturalmente, através de estudos de difração de raios-X do sal $K_6[Co_2(CN)_{10}O_2].2KNO_3.4H_2O$ (97).

A distância Co-O determinada por difração de raios-X apresentou o valor de 1,985(3) Å, sendo pois, significativamente maior que a encontrada para compostos contendo o íon $[Co_2O_2(NH_3)_{10}]^{4+}$, onde a distância Co-O apresenta um valor médio de 1,889(7) Å. Apresentamos a seguir uma representação esquemática do íon $[Co_2(CN)_{10}O_2]^{6-}$, segundo os dados de raios X.

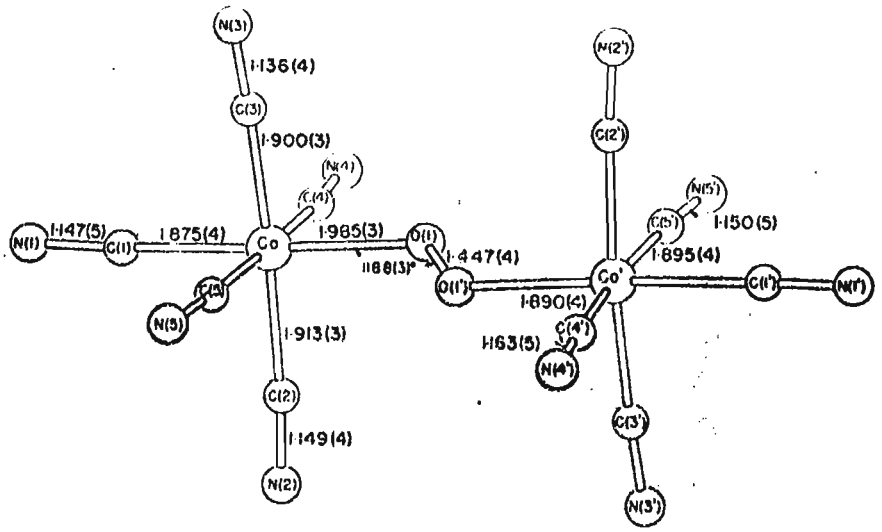


Tabela 5.6 - Frequências Vibracionais e Atribuição para $K_6[Co_2(CN)_{10}O_2].H_2O$ - peroxo derivado.

RAMAN	infravermelho		Atribuição
Temp.Amb.	Temp.Amb.	Baixa Temp.	
146 (4)			
174 (7)		240 w	
270 (1/4)	280 w	295 wm	
365 (1/4)			δ (M-C-N)
377 (1/2)	370 m	378 m	γ (M-C)
	397 m	395 sh	
410 (8)	410 w	402 ms	δ (M-C-N)
		416 m	
424 (1/4)	420 wm	427 m	ν (M-C)
448 (1/2)	445 m	455 s	
	465 sh	472 m	
	515 w		
525 (1/4)		530 ms	ν (M-C)
546 (1)	540 w	545 wm	
603 (8)			ν (M-O)
805 (20)		805 w	ν (O-O)
	830 w		(410 + 420)
1102 (1/2)			
1406 (0)			(603 + 805)
1597 (1)	1600 sh	1595 sh	
		1605 m	δ (H_2O)
		1645 w	
	1556 m	1671 m	
	2072 vw	2072 vw	ν ($^{13}C\equiv N$)
	2078 vw	2080 vw	
	2084 vw	2084 vw	
	2090 vw	2092 vw	
2109 (1/2)	2115 vs	2116 vs	ν (C≡N)
2117 (1)	2122 s	2124 s	
2127 (2)	2130 vs	2133 vs	
2138 (4)	2144 m	2147 m	
	3600 vw	3600 w	
	3624 ms	3630 s	ν (H_2O)

Tabela 5.7 - Frequências Vibracionais e Atribuição para $Ba_3[Co_2(CN)_{10}O_2].H_2O$ - peroxo derivado

RAMAN	infravermelho		Atribuição
Temp. Amb.	Temp.Amb.	Baixa Temp.	
150 sh			
166(3)			
190(1,5)		215 sh	
		240 w	
	358 w		δ(M-C-N)
		380 w	ν(M-C)
		402 w	
		422 m	δ (M-C-N)
		432 m	
433(2,5)	425 m	443 w	ν (M-C)
		452 sh	
		488 wm	
467(O)	465 sh		
		513 wm	
520(1/2)			ν (M-C)
	535 w		
554(1/4)	555 w	552 m	
		565 m	
609(2)	600 w	610 wm	ν(M-O)
800(4,5)	803 w,br	640 w	ν (O-O)
819(6)		840 w	(4100+ 420)
1102(1/2)			
1583(1/2)			
1623(1)	1623 m	1629 m	δ(H_2O)
		1645 m	
		1675 m	
		1685 sh	
2119(1/2)	2124 s	2124 s	
2127(1)	2130 s	2132 vs	ν (C≡N)
2136(1,5)	2140 m	2144 m	
2140 sh	2146 w	2153 m	
2147(2)	2150 m	2164 w	
2159(1/2)	2162 w	2177 w	
	3440 sh	3420 m	
	3480 ms	3450 m	ν(H_2O)
	3560 m	3530 v	
	3600 m	3610 m-s	

Embora Fronczek e Schaefer (97), na interpretação dos seus resultados de raios-X sugiram que a distância Co-O, da ordem de 0,1 Å maior no cianocomplexo que no complexo amoniacal, seja um fato inesperado, acreditamos que isso pode ser explicado com base nas diferenças da natureza das ligações Co-NH_3 e Co-CN.

Como ja foi visto anteriormente, o íon CN^- forma ligações covalentes σ bastante fortes com o metal, sendo os complexos resultantes, em geral, complexos de spin-baixo. No caso do NH_3, já temos um ligante com capacidade doadora menor, ou seja as ligações Co-N não são tão fortes como as ligações Co-C dos cianocomplexos. Consequentemente, a coordenação do ligante O_2^{2-} ao cobalto é muito mais fraca no caso do cianocomplexo, o que explica uma distância Co-O maior.

Outro modo de interpretar a diferença nas distâncias Co-O nesses complexos, é através de um efeito de repulsão entre o metal e o oxigênio no caso do cianocomplexo, devido a uma maior densidade de carga, transferida para o metal pelos cianetos.

Um outro ponto para o qual Fronczek e Schaeffer chamam a atenção é a diferença entre a distância Co-C axial (em trans ao grupo O_2^{2-}) que é 1,875(4) Å, e o valor médio das distâncias Co-C equatoriais. Devemos notar que, como já foi visto anteriormente, no caso do íon $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$ observou-se a tendência oposta, ou seja, a distância Co-C axial é maior que as equatoriais. Neste caso, acreditamos que a explicação deve provir das diferenças de natureza das ligações Co-Co e Co-O nesses complexos.

No caso do íon $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$, onde existe uma ligação metal-metal com ordem de ligação muito próxima de 1, temos uma densidade eletrônica pequena entre os íons metálicos, e consequentemente a repulsão entre os pares eletrônicos ligantes e os elétrons da ligação Co-Co é pequena. Por outro lado, a ligação O-O apresenta uma densidade eletrôni-

ca bem maior, e assim sendo a repulsão entre os pares eletrônicos ligantes e os elétrons da ligação O-O se torna importante. Os CN^- axiais, estando em posição trans (a 180°) da ligação O-O, não sentem esse efeito de repulsão, enquanto que para as ligações Co-C equatoriais essa repulsão deve ser considerada.

Desse modo, devemos então esperar uma distância Co-C axial mais curta, conforme mostram os dados de raios-X.

Através dos dados espectroscópicos obtidos, que mostram uma banda em ~ 805 cm^{-1} atribuída a υ(O-O) e que é muito forte no espectro RAMAN e extremamente fraca no espectro infravermelho vemos que o esqueleto Co-O-O-Co deve possuir um centro de inversão. As linhas na região de υ(CN) são atribuídas com base numa simetria local C_{4v} para os grupos $Co(CN)_5$.

No caso do sal de bário, o desdobramento das linhas devidas a estiramento C-N pode ser atribuído a um número maior de moléculas por célula unitária no sólido.

Os valores de υ(CN) sensivelmente maiores para este composto, quando comparados com os encontrados nos compostos com L = C_2H_2, $C_2(COOCH_3)_2$,etc., podem ser explicados pela natureza da ligação Co-O, que já foi discutida anteriormente. A coordenação do oxigênio ao metal sendo fraca, conduz essencialmente a ligação σ Co-C mais fortes e consequentemente a ligações C-N mais fortes.

Apresentamos a seguir as frequências vibracionais na região de υ(CN), tanto para o sal de potássio como para o de bário, juntamente com a atribuição proposta.

$K_6[Co_2(CN)_{10}O_2].H_2O$		$Ba_3[Co_2(CN)_{10}O_2].H_2O$	
RAMAN	infravermelho	RAMAN	infravermelho
E {2109 (1/2), 2117 (1)}	2115 vs, 2122 s	E {2119 (1/2), 2127 (1)}	{2124 s, 2130 s}
		A_1 {2136 (1.5), 2140 (sh)}	{2140 m, 2146 w}
A_1 2127 (2)	2133 s	A_1 {2147 (2), 2159 (1/2)}	{2150 m, 2162 w}
A_1 2138 (4)	2144 m		
B_1 -		B_1 -	

5.8 - $K_5[Co_2(CN)_{10}O_2].H_2O$

A Tabela 5.8 mostra as frequências vibracionais e a tentativa de atribuição para este composto.

Embora não se disponha até o presente de dados de raios-X para este composto, podemos comparar os dados obtidos para $[Co_2O_2(NH_3)_{10}].(SO_4)_2.4H_2O$ (98) e para $[Co_2O_2(NH_3)_{10}](NO_3)_5$ (99), onde temos os ligantes O_2^{--} e O_2^{-}, respectivamente.

	Co-O	O-O	Co-N(eq.)	Co-N(ax.)
$[Co_2O_2(NH_3)_{10}](SO_4)_2.4H_2O$	1.882Å	1.473Å	1.557Å	1.983Å
$[Co_2O_2(NH_3)_{10}](NO_3)_5$	1.895Å	1.317Å	1.957Å	1.955Å

A ligação O-O no superoxo complexo certamente é mais forte que no peroxo complexo; quanto às outras ligações, não existe diferenças significativas.

No caso do cianocomplexo em discussão, devemos esperar, pelas mesmas razões discutidas no caso do peroxocomplexo (5.6 e 5.7), ligações Co-O mais fracas que no complexo amoniacal correspondente.

Para o $[Co_2O_2(NH_3)_{10}](NO_3)_5$, os trabalhos de raios-X indicam uma estrutura linear com centro de simetria. Para o ciano-complexo, a banda atribuida a υ(O-O), em aproximadamente 1.100 cm^{-1}, é a linha mais forte do espectro RAMAN e é muito fraca no espectro infravermelho, o que estaria de acordo com uma estrutura com centro de simetria.

As frequências de υ(CN) neste caso, são em média, um pouco maiores que no caso do peroxocomplexo, o que poderia ser explicado por uma menor retrodoação do metal aos ligantes CN^-, além de uma menor repulsão entre os pares eletrônicos ligantes e os eletrons do grupo O_2^-, quando comparada com a repulsão entre os pares eletrônicos ligantes e o grupo O_2^{2-}.

As frequências atribuidas a υ(M-O) são também em

Tabela 5.8 - Frequências Vibracionais e Atribuição para $K_5[Co_2(CN)_{10}O_2].H_2O$ (superoxo derivado)

RAMAN	infravermelho	atribuição
125(1)		δ(C-M-C)
158(2)		
313(1)		
	378 wm	
397(1 1/2)		δ(M-C-N)
	411 s	
430(5)		ν(M-C)
	450 sh	
544(4)	545 w	ν(M-C)
605(1/4) br)	610 w	
668(3)		ν(M-O)
686(1/2)		
810(1/2)		
900(1/2)		
	1068 w	ν(O-O)
1100(10)	1112 vw	
	1615 m	$\delta(H_2O)$
	2088 w	
	2128 vs	ν(C≡N)
	2133 s	
2138(2)	2150 sh	
2148(2)		
2175(1/2,br)		
	3420 m	$\nu(H_2O)$
	3560 m	

média maiores que no caso do peroxo complexo. Embora essa atribuição seja tentativa, isto devia realmente ser esperado, pois o íon O_2^- deve se coordenar ao metal mais eficientemente que o íon O_2^{--}.

Apresentamos a seguir a atribuição das frequências υ(CN), com base numa simetria C_{4v} para os grupos $Co(CN)_5$ isolados.

RAMAN		I.V	
E	-	2.128	vs
A_1	2.138(2)	2.133	s
A_1	2.148(2)	2.150	sh
B_1	2.175(1/2)		

5.9 - $K_6[Co_2(CN)_{10}SO_2].5H_2O$

A Tabela 5.9 mostra as frequências vibracionais e a tentativa de atribuição para este composto.

Neste composto as frequências de υ(SO) apresentam um interesse especial pelas informações estruturais que podem fornecer.

Logo após o complexo ter sido sintetizado e descrito, houve algumas divergências quanto à natureza do ligante SO_2. Alguns autores acreditavam que o ligante fosse na verdade o íon SO_3^{--}, enquanto outros, acreditavam que fosse um grupo SO_2.

Os valores das frequências υ(SO) (1.078 e 978 cm^{-1}), são mais compatíveis com um grupo SO_3^{--} do que com um grupo SO_2, pois se considerarmos compostos já bem caracterizados estruturalmente, contendo grupo SO_2 como ligante, as frequências de υ(SO) são próximas das encontradas para SO_2 livre. O mesmo não ocorre com o composto em discussão, onde as frequências de υ(SO) são bem menores que no caso do SO_2 livre:

Tabela 5.9 - Frequências Vibracionais e atribuição para $K_6[Co_2(CN)_{10}SO_2].5H_2O$

RAMAN		infravermelho		atribuição
Temp.Amb.	Baixa Temp.	Temp.Amb.	Baixa Temp.	
108(45)	106(5)			δ(C-M-C) e modos da rede
122 sh				
140(5)	135(7)			
175(3)	170(3)			
242(45)	237(5)			
262 sh	257 sh			
365(0)	360(0)	362 w	366 w	δ(M-C-N)
		385 m	392 m	ν(M-C)
402(1/2)	400(1)			
			422 wm	
422(1)	418(1,5)	420 m	430 m	ν(M-C)
			461 w	
470(0)	467(1/4)	467 w	473 wm	δ(M-C-N)
		480 w	485 m	
539(3/4)	535(1)	530 w	530 w	
			537 wm	ν(M-C)
556(1/4)	552(1/2)	550 wm	558 m	$\delta(SO_2)$
			580 wm	
		638 w		
			660 m	
			965 w	
		978 s	980 s	ν(S-O)
992(1/2)	990(1)			
		1078 s	1080 s	
			1600 sh	
		1615 m	1615 wm	$\delta(H_2O)$
		1645 m	1650 m	
			2050 vw	
	2108(~1)	2076 wm	2080 vw	
2115(~1 1/2)	2121(~1)	2117 s	2120 s	
2126 (~1)		2130 m	2133 m	ν(C≡N)
2137 (~2)	2132(~1,5)	2138 m	2142 m	
2148(~1)	2145(~1)		2148 sh	
			3220 m-s	
		3360 m	3340 m-s	
		3460 m	3440 m	$\nu(H_2O)$
			3455 m	
		3585 m	3580 ms	

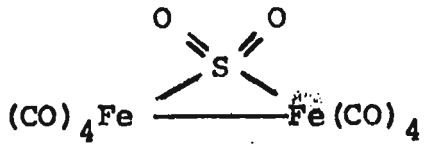
	$\upsilon(SO)_{a.s}$	$\upsilon(SO)_{s.}$	(O-S-O)
SO_2 (sólido) (100)	1330 s, 1301 s	1147 s	521 m
$[Ru(NH_3)_5SO_2]Br_2$ (101)	1327 s, 1308 s	1117 s	551 m
$K_6[Co_2(CN)_{10}SO_2].5H_2O$	1078 s	978 s	558 m (?)

O composto $[Ru(NH_3)_5SO_2]Br_2$ foi estudado por Vogt et al. (101), que determinaram que a coordenação ocorre através do S.

Devemos então explicar os valores muito baixos de $\upsilon(SO)$ no cianocomplexo (978 e 1078 cm^{-1}) em termos das diferenças na natureza das ligações no grupo SO_2 nesses complexos.

Uma primeira diferença que existe é que no complexo $[Ru(NH_3)_5SO_2]Br_2$ o grupo SO_2 é terminal, enquanto que no ciano complexo o grupo SO_2 está ligado como ponte.

Entretanto, podemos considerar um outro complexo, também contendo SO_2 como ponte. É o caso do composto $[(CO)_4Fe-SO_2-Fe(CO)_4]$, que foi estudado por Braye e Hübel (102), que chegaram à conclusão através de espectroscopia vibracional e eletrônica de que a estrutura seria:



As frequências vibracionais na região de $\upsilon(SO)$ para este composto são:

$\upsilon(SO)_{a.s.}$ - 1.209(s)

$\upsilon(SO)_{s.}$ - 1.048(s)

Como vemos, mesmo num grupo SO_2 coordenado em ponte, as frequências de $\upsilon(SO)$ não são tão baixas como no caso do cianocomplexo.

Por outro lado, se considerarmos o íon SO_3^{--}, temos

as seguintes frequências vibracionais:

	i.v. (cm^{-1})			
SO_3^{--} (sólido)	υ_1	υ_2	υ_3	υ_4
	1010	633	961	496

e como podemos ver, a julgar pelos valores das frequências de υ(SO), o ciano complexo deveria então ser considerado como contendo um grupo SO_3^{--} e não um grupo SO_2, como ligante.

Entretanto, os estudos químicos detalhados do cianocomplexo, feitos por Gambi e Paglia (18), fornecem claras evidências de que o ligante não poderia ser SO_3^{--}, mas na verdade, o íon sulfoxilato, SO_2^{--}. Desta maneira, as frequências de υ(SO) no cianocomplexo, bastante baixas quando comparadas com as apresentadas por SO_2 livre, podem ser explicadas.

Infelizmente, o íon SO_2^{--} livre é extremamente instável e não existe ainda na literatura estudos de espectroscopia vibracional para essa espécie, o que nos possibilitaria mais um termo de comparação para confirmar se realmente, no ciano complexo, temos o grupo SO_2^{--} como ligante.

Neste caso, as frequências na região de υ(CN) são também atribuídas com base numa simetria C_{4v} para os grupos $Co(CN)_5$ isolados. Os valores relativamente mais altos de υ(CN) neste composto, quando comparados com os encontrados no íon $[Co(CN)_5]^{3-}$, podem ser explicados pelo efeito da carga do metal e pela eletronegatividade do grupo SO_2.

$K_6[Co_2(CN)_{10}SO_2].5H_2O$		$[Co(CN)_5]^{3-}$ (7)		
RAMAN	i.v.		RAMAN	i.v.
E 2.115(15)	2.117(s)	A_1	2.115(10,p)	2.105 m
A_1 2.126(1)	2.130 m	B_1	2.110 w	-
A_1 2.137(2)	2.138 m	E	2.096(1/2)	2.095 vs,br
B_1 2.148(1)		A_1	2.080(1)	2.085 m

5.10 - $K_3[Co(CN)_5NO_2]$

As frequências vibracionais e a tentativa de atribuição para este composto encontram-se na Tabela 5.10.

As frequências vibracionais de υ(NO) para este composto mostram que se trata de um nitro complexo e não de um nitrito complexo, ou seja, a coordenação ao metal se dá pelo N.

Os valores relativamente altos de υ(CN) neste composto quando comparados com os do íon $[Co(CN)_5]^{3-}$ podem ser explicados pelo efeito da carga do metal e pelas propriedades eletronegativas do grupo NO_2, o que faz com que a retrodoação para os grupos CN neste complexo seja bem menor que no íon $[Co(CN)_5]^{3-}$.

As frequências na região de υ(CN) são atribuidas com base numa simetria C_{4v} para o íon $[Co(CN)_5NO_2]^{3-}$.

	RAMAN	i.v
E	-	2.126 s
A_1	2.139(6)	-
A_1	2.149(12)	2.148 sh
B_1	-	

5.11 - $K_5[Co_2(CN)_{10}NO_2].2H_2O$

As frequências vibracionais e tentativa de atribuição para este composto se encontram na Tabela 5.11.

O primeiro fato estranho que se nota quando comparamos o espectro desse composto com o do composto anterior, é que os espectros vibracionais dos dois complexos são extremamente semelhantes.

Outro problema é no que diz respeito à estrutura do composto, pois os valores de υ(NO) nos mostram que a coordenação ocorre pelo N, mas não podemos ter o N do grupo NO_2

Tabela 5.10 - Frequências Vibracionais e Atribuição para $K_3[Co(CN)_5NO_2]$

RAMAN Temp. Amb.	infravermelho Temp. Amb.	atribuição
164 (6,5)		modos da rede
180 sh		
289 (1,5)	288 wm	
305 (1/2)		
		δ (M-C-N)
	372 w	ν (M-C)
406 (3)		
417 (2)	414 s	δ (M-C-N)
		ν (M-C)
	450 w	ν (M-N)
	544 w	ν (M-C)
	562 wm	
	602 wm	Wag (NO_2) ou 2 x 305
	768 w	ρ (NO_2)
838 (1)	836 m	δ (ONO) ou (2 x 417)
	892 w	(289 + 602)
	916 vw	(372 + 544)
	940 sh	(406 + 544)
	967 wm	(406 + 562)
1336 (1/2)	1335 s	ν (NO)
	1392 s	
	2088 w	ν (C≡N)
	2126 s	
2139 (~6)		
2149 (~12)	2148 sh	

Tabela 5.11 - Frequências Vibracionais e Atribuição para $K_5[Co_2(CN)_{10}NO_2].2H_2O$

RAMAN	infravermelho	atribuição
166(5)		modos da rede
180 (sh)		
293(1)		
410(6)	412 (vs)	δ (M-C-N)
		ν (M-C)
562(1)	560 (wm)	ν (M-C)
836(2)	834 (wm)	δ (O-N-O)
1092(2.5)		
	1120 (wm)	(2 x 560)
1340(1)	1335 (s)	ν(N-O)
	1385 (sh)	
	1400 (s)	
	1625 (w)	δ (H_2O)
	2128 (vs)	ν (C≡N)
2138(4)		
2149(6.5)	2146 (sh)	
	3600 (w,br)	ν (H_2O)

coordenado a dois átomos de Co, em ponte, pois o N do grupo NO_2 tem apenas um par eletrônico isolado.

A possibilidade dos dois compostos serem na verdade isomeros, implicaria em erros muito grandes na análise química. Com os dados obtidos até o presente, não temos meios de propor uma estrutura definitiva para este composto, e nem mesmo de explicar a grande semelhança entre os espectros vibracionais para os mesmos.

Conclusões

O estudo da série de íons do tipo $[(CN)_5Co-L-Co(CN)_5]^{n-}$ mostrou, que do ponto de vista da espectroscopia vibracional, a interação entre os grupos $Co(CN)_5$ é pequena, de modo que os espectros na região de estiramento C≡N pode ser interpretado com base numa simetria C_{4v} para os grupos $Co(CN)_5$ isolados.

O estudo das frequências de estiramento C≡N e de algumas frequências do ligante L nos fornece algumas informações quanto à natureza das ligações químicas nestes complexos.

BIBLIOGRAFIA

1. D.N. Hume e I.M.Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc., 71, 867 (1949).

2. J.J.Alexander e H.B.Gray, J. Amer. Chem. Soc., 89, 3356 (1967).

3. K.G.Caulton, Inorg. Chem., 7, 392 (1968).

4. J.P.Maher, J. Chem. Soc., A, 2918 (1968).

5. J.M.Pratt e R.J.P.Williams, J. Chem. Soc. (A), 1291 (1967).

6. J.H.Espenson e J.R.Pipal, Inorg. Chem., 7, 1463 (1968).

7. W.P.Griffith e J.R.Lane, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 158 (1972).

8. F.D.Tsay, H.B.Gray, e J.Danon, J. Chem. Phys. 54, 3760 (1971).

9. D.A.White, A.J.Solodar e M.M.Baizer, Inorg. Chem., 11, 2160 (1972).

10. K.N.Raymond, P.W.R.Corfield e J.A.Ibers, Inorg. Chem., 7, 1362 (1968).

11. G.Pregaglia, D.Morelli, F.Conti, G.Gregorio e R.Ugo, Discuss. Faraday Soc., 46, 110 (1968).

12. A.W.Adamson, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5710 (1951).

13. W.P.Griffith e A.J.Wickham, J. Chem. Soc. (A), 834 (1969).

14. G.L.Simon, A.W.Adamson e L.F.Dahl, J. Amer. Chem. Soc., 94, 7654 (1972).

15. L.D.Brown, K.N.Raymond e S.Z.Goldberg, J. Amer. Chem. Soc., 94, 7664 (1972).

16. W.P.Griffith e G.Wilkinson, J.Chem.Soc. (A), 1629 (1959).

17. M.E.Kimball, J.P.Martella e W.C.Kaska, Inorg. Chem., 6, 414 (1967).

18. L.Cambi e E.Paglia, Gazz. Chim. Ital., 88, 691 (1958).

19. A.A.Vlček e F.Basolo, Inorg. Chem., 5, 156 (1966).

20. A.Haim e W.K.Wilmarth, J. Amer. Chem. Soc., 83, 509 (1961).

21. J.H.Baynston, R.N.Beale, N.K.King e M.E.Winfield, Aust. J. Chem., 16, 954 (1963).

22. W. P. Griffith e T.D.Wickins, J. Chem. Soc. (A), 397(1968).

23. R.Davies, M.Mori, A.G.Sykes e J.A.Weyl, Inorg. Synt., 12, 197 (1970).

24. H.S.Lim e F.C.Anson, Inorg. Chem., 10, 103 (1971).

25. E.Paglia, Att. Acad. Nazl. Lincei Rend., 24, 725 (1958).

26. R.Nast e M.Rohmer, Z. Anorg. Allgem. Chem., 285, 271 (1956).

27. W.P.Griffith, J.Lewis e G.Wilkinson, J. Inorg. Nuclear Chem., 7, 32 (1958).

28. J.B.Raynor, J. Chem. Soc. (A), 997 (1966).

29. B.Jezowska - Trzebiatowska e J.Ziółkowski, Chemic. Zvesti, 19, 177 (1965).

30. H.Toyuki, Spectrochim. Acta, 27A, 985 (1971).

31. B.Jezowska - Trzebiatowska, J.Hanuza, M.Ostern e J. Ziółkowski, Inorg. Chim. Acta, 6, 141 (1972).

32. H.Okamura, E.Miki, K.Mizumachi e T.Ishimori, Chem. Lett., 103 (1974).

33. A.Descamps, C.R. Acad. Sci., 67, 330 (1868).

34. M.Iguchi, J. Chem. Soc. Jap., 63, 634 (1942).

35. J.Kwiatek, Catal. Rev., 1, 37 (1967).

36. G.A.Mills, S.Weller e A.Wheeler, J. Phys. Chem. 63, 403 (1959).

37. N.K.King e M.E.Winfield, J. Amer. Chem. Soc., 83, 3366 (1961).

38. N.K.King e M.E.Winfield, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2060 (1958).

39. B.M.Chadwick e A.G.Sharpe, Advanc. Inorg. Chem. Radiochem. 8, 83 (1966).

40. W.P.Griffith e G.Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), 2757 (1959).

41. L.Simandi e F.Nagy - Proc. of the Symposium on Coord. Chem., Tihany, Hungary, 1964.

42. L.Simandi, Magy. Kem. Folyoirat, 71, 141 (1965).

43. L.Simandi e F.Nagy, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 46, 101 (1965).

44. H.J.Clase, A.J.Cleland e M.J.Newlands, J. Chem. Soc., Dalton Trans, 2546 (1973).

45. G.N.Schrauzer e R.J.Windgassen, J. Amer. Chem. Soc., 88, 3738 (1966).

46. A.W. Adamson, J. Amer. Chem. Soc., 78, 4260 (1956).

47. J.Halpern e J.P.Maher, J. Amer. Chem. Soc., 87, 5361 (1965).

48. J.Kwiatek e J.K.Seyler, Advanc. Chem. Ser., 70, (1967).

49. J.A.Ibers, Annu. Rev. Phys. Chem., 16, 380 (1965).

50. E.L.Muetterties e R.A.Schunn, Quart. Rev. Chem. Soc., 20, 245 (1966).

51. A.B.Blake, J.R.Chipperfield, P.G.Nelson e C.F.Stoneman, Annu. Rep., The Chemical Society, 64A, 310 (1967).

52. L.Sacconi, Pure Appl. Chem., 17, 95 (1968).

53. B.M.Chadwick, J.R.Chipperfield, P.G.Nelson e C.F.Stoneman, Annu. Rep., The Chemical Society, 65A,336 (1968).

54. P.L.Orioli, Coord. Chem. Rev., 6, 285 (1971).

55. B.F.Hoskins e F.D.Whillams, Coord. Chem. Rev., 9, 365 (1973).

56. G.E.Kimball, J. Chem. Phys., 8, 188 (1940).

57. R.Daudel e A.Bucher, J.Chim. Physicochim. Biol., 42, 6 (1945).

58. J.Zeemann, Z. Anorg. Allg. Chem., 324, 241 (1963).

59. R.J.Gillespie e R.S.Nyholm, Progr. Stereochem., 2, 261 (1958).

60. R.S.Nyholm, Proc. Chem. Soc., 273 (1961).

61. R.J.Gillespie, J. Chem. Soc., 4672 (1963).

62. F.Basolo e R.G.Pearson, "Mechanisms of Inorganic Reactions", Wiley, N.York, pgs. 52-58.

63. C.Furlani, Coord. Chem. Rev., 3, 141 (1968).

64. J.J.Alexander e H.B.Gray, J. Amer. Chem. Soc., 90, 4260 (1968).

65. M.E.Kimball, W.C.Kaska e J.M.Pratt, Inorg. Chem., 7, 2006 (1968).

66. L.F.Dahl e R.E.Rundle, Acta Crystallogr., 16, 419 (1963).

67. M.F.Bailey e L.F.Dahl, Inorg. Chem., 4, 1140 (1965).

68. R.F.Fenske e R.L.Dekock, Inorg. Chem., 9, 1053 (1970).

69. R.L.Dekock, A.C.Sarapu e R.F.Fenske, Inorg. Chem., 10, 38 (1971).

70. K.F.Purcell, J. Amer. Chem. Soc., 89, 247 (1967).

71. L.H.Jones, J. Chem. Phys., 43, 594 (1965).

72. L.H.Jones, J. Chem. Phys., 44, 3643 (1966).

73. L.H.Jones, Spectrochim. Acta, 19, 1675 (1963).

74. L.H.Jones, J. Chem. Phys., 26, 1578 (1957).

75. L.H.Jones, "Inorganic Vibrational Spectroscopy", Vol. I, 1971, Marcel Dekker Inc., N. York.

76. L.H.Jones, Coord. Chem. Rev., 1, 351 (1966).

77. L.H.Jones, J. Chem. Phys., 41, 856 (1964).

78. L.E.Orgel, "An Introduction to Transition Metal Chemistry: Ligand Field Theory", Wiley, N. York, 1960, pg. 45.

79. H.B.Gray e N.A.Beach, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2922 (1963).

80. I.Nakagawa e T.Shimanouchi, Spectrochim. Acta, 18, 101 (1962).

81. O.Sala, resultados não publicados.

82. K.F.Purcell, J. Amer. Chem. Soc., 91, 3487 (1969).

83. L.H.Jones, Inorg. Chem., 2, 777 (1963).

84. G.W.Chantry e R.A.Plane, J. Chem. Phys., 35, 1027 (1961).

85. E.C.Hurdis e H.Romenyn Jr., Anal. Chem., 26, 320 (1954).

86. R.Davies, M.Mori, A.G.Sykes e J.A.Weyl, Inorg. Synt., 12, 197 (1970).

87. J.Fujita e Y.Shimura, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 1281 (1963).

88. S.Nakamura e J.Halpern, J. Amer. Chem. Soc., 87, 3002 (1965).

89. Brauer, "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry", Vol.2, pgs. 1534-5, 2a.ed., 1965.

90. D.Hall e A.A.Taggart, J. Chem. Soc., 1359 (1965).

91. E.E.Mercer, W.A.McAllister, e J.R.Durig, Inorg. Chem., 6 1816 (1967).

92. R.W.Asmussen, O.Bostrup e J.P.Jensen, Acta Chem. Scand., 12, 24(1958).

93. W.Kiefer e H.J.Bernstein, Chem. Phys. Lett. 8, 381 (1971).

94. W.Kiefer e H.J.Bernstein, Appl. Spect. 25, 500 (1971).

95. J.I.Bryant, Spectrochim. Acta, 24A, 9 (1967).

96. M.Bridovx e M.Delhaye, Nouv. Rev. d'Optique Appl., 1, 23 (1970).

97 - F.R.Fronczek e W.P.Schaefer, Inorg. Chim. Acta, 9, 143 (1974).

98 - W.P.Schaeffer, Inorg. Chem., 7, 725 (1968).

99 - R.E.Marsh e W.P.Schaeffer, Acta Cryst., B24, 246 (1968)

100 - R.N.Wiener e E.R.Nixon, J. Chem. Phys., 25, 1751 (1956)

101 - L.H.Vogt, J.L.Katz, S.E.Wiberley, Inorg. Chem., 4, 1157 (1965).

102 - E.H.Brage e W.Hübel, Angew. Chem., 75, 345 (1963).