

**Síntese, Caracterização e Estudo do
Comportamento Térmico de Alguns
Compostos Organometálicos de
Estanho e Metais de Transição**

Jonas Leal Neto

UFMG / ICEx / D.Q. 626
T. 240

JONAS LEAL NETO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO
COMPORTAMENTO TÉRMICO DE ALGUNS
COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS DE ESTANHO E
METAIS DE TRANSIÇÃO**

Tese apresentada ao Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química.

**Universidade Federal de Minas Gerais
Belo Horizonte
2006**

Esta tese foi
desenvolvida sob orientação do
Prof. Dr. Geraldo Magela de Lima
e co-orientação da
Prof^a. Dra. Arilza de Oliveira Porto.

À Katia, Gabriel e Rafael
com todo o meu amor.
Aos meus pais e irmãos
por todo apoio incondicional.

Agradecimentos

Ao professor Geraldo M. de Lima pela orientação e confiança durante o desenvolvimento deste trabalho.

À professora Arilza de Oliveira Porto pela orientação e acompanhamento durante todo o trabalho.

Ao pesquisador José Domigos Ardisson (CDTN) pelas análises de Mössbauer.

Ao professor Antônio Carlos Doriguetto pelas análises de difração de raios X em monocristal.

Ao professor José Roberto da Silveira Maia por toda atenção e discussões durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu “irmão mais velho” Bituca por tudo...

Ao “chefe” Wellerson F. Ribeiro pela amizade e atenção durante todo o tempo em que estive no laboratório 291.

Ao amigo Vitório Delogo de Castro pelo apoio e incentivo na realização deste trabalho.

Aos grandes amigos Luiz Carlos e Luis Cláuzio pelo apoio e incentivo.

Aos colegas do laboratório 291, Flaviana, Dani, Márcio e Juliana

A todos os amigos do Departamento de Química da UFMG pelos momentos de descontração e pelo incentivo durante toda minha formação acadêmica.

Aos funcionários administrativos e técnicos do Departamento de Química da UFMG.

Ao CNPq e Fapemig pelo apoio financeiro.

Leal Neto, Jonas
L435s Síntese, caracterização e estudo do comportamento
2006 térmico de alguns compostos organometálicos de estanho
T e metais de transição / Jonas Leal Neto. 2006.
132 f. : il.
Orientador: Geraldo Magela de Lima.
Co-orientador: Arilza de Oliveira Porto
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais. Departamento de Química.

1 - Química inorgânica. 2 - Ciência dos materiais.
3 - Química organometálica. 4 - Metais de transição.
5 - Pirolise. 6 - Estanho. 7. Óxidos. I - Título II -
Orientador III - Co-orientador

CDU 043

Índice

Índice	i
Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	ix
Símbolos e Abreviaturas	xi
Resumo	xiii
Abstract	xv
Capítulo 1	
Introdução e Objetivos	1
1.1- O Estanho e seus Compostos.....	1
1.2- Compostos Heterometálicos.....	6
1.2.1- Química de Coordenação de Estanilenos.....	8
1.2.2- Compostos Heterometálicos de Estanho.....	10
1.3- Objetivos.....	13
1.4- Referências Bibliográficas.....	15
Capítulo 2	
Precusores Organoestânicos	19
2.1- Obtenção dos Precusores Organoestânicos.....	19
2.2- Análise e Discussão dos Resultados.....	21
2.2.1- Análise Térmica.....	21
2.2.2- Difração de Raios X de Pó.....	26
2.2.3- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	28
2.3- Referências Bibliográficas.....	30
Capítulo 3	
Precusores Heterometálicos	31
3.1- Síntese e Caracterização dos Precusores Heterometálicos.....	31
3.1.1- Síntese do $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2\text{SnCl}_2$ - Diclorobis(dicarbonil- η^5 -ciclopentadienilferro)estanho(IV) - (1)	31
3.1.2- Síntese do $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]\text{SnCl}_3$ - Tricloro(dicarbonil- η^5 -ciclopentadienilferro)estanho(IV) - (2)	32

3.1.3- Síntese do $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2\text{SnCl}_2$ – Diclorobis(tricarbonil- η^5 -ciclopentadienilmolibdênio)estanho(IV) - (3)	33
3.1.4- Síntese do $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]\text{SnCl}_3$ – Tricloro(tricarbonil- η^5 -ciclopentadienilmolibdênio)estanho(IV) - (4)	33
3.2- Análise e Discussão dos Resultados.....	34
3.2.1- Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	35
3.2.2- Ressonância Magnética Multinuclear.....	38
3.2.3- Espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe e ^{119}Sn	45
3.2.4- Difração de Raios X em Monocristal.....	47
3.3- Referências Bibliográficas.....	48
Capítulo 4	
Novos Complexos Heterometálicos.....	49
4.1- Síntese e Caracterização dos Novos Complexos Heterometálicos....	49
4.1.1- Síntese do $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2\text{Sn}(\text{PDC})$ – O,N,O-2,6-piridinodicarboxilbis(dicarbonil- η^5 -ciclopentadienilferro)estanho(IV)-(5)	50
4.1.2- Síntese do $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2\text{Sn}(2\text{-PyS})_2$ – bis(2-mercaptopiridil)bis(dicarbonil- η^5 -ciclopentadienilferro)estanho(IV) - (6)	51
4.2- Análises e Discussão dos Resultados.....	52
4.2.1- Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	52
4.2.2- Ressonância Magnética Multinuclear.....	58
4.2.3- Espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe e ^{119}Sn	64
4.2.4- Difração de Raios X em Monocristal.....	68
4.3- Referências Bibliográficas.....	70
Capítulo 5	
Experimentos de Pirólise dos Compostos Heterometálicos.....	72
5.1- Análise Térmica.....	72
5.2- Microanálise por Sonda Eletrônica (EPMA)	86
5.3- Espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe e ^{119}Sn	89
5.4- Difração de Raios X de Pó.....	93
5.5- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	98
5.6- Referências Bibliográficas.....	104
Capítulo 6	
Conclusões.....	106

Apêndice A

Metodologia	109
A.1- Materiais e Reagentes.....	109
A.1.1- Gases.....	109
A.1.2- Vidrarias.....	109
A.1.3- Reagentes.....	109
A.1.4- Solventes.....	109
A.1.4.1- Tetraidrofurano (THF)	110
A.1.4.2- Hexano.....	110
A.1.4.3- Metanol.....	110
A.1.4.4- Etanol.....	110
A.2- Técnicas Analíticas.....	111
A.2.1- Ponto de Fusão.....	111
A.2.2- Análise Elementar.....	111
A.2.3- Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	111
A.2.4- Espectroscopia de Ressonância Magnética Multinuclear.....	111
A.2.5- Espectroscopia Mössbauer de ¹¹⁹ Sn e ⁵⁷ Fe.....	112
A.2.6- Difração de Raios X em Monocristal.....	112
A.2.7- Difração de Raios X de Pó.....	113
A.2.8- Análise Térmica.....	113
A.2.9- Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	113
A.2.10- Microanálise por Sonda Eletrônica – EPMA.....	113
A.3- Experimentos de Pirólise.....	114
A.4- Referências Bibliográficas.....	115

Apêndice B

Dados Cristalográficos	116
B.1- Precursor Heterometálico [Mo(η^5 -Cp)(CO) ₃]SnCl ₃ (3).....	116
B.2- Composto Heterometálico [Fe(η^5 -Cp)(CO) ₂]Sn(PDC) (5).....	122

Apêndice C

Participação em Congresso e Publicações	131
--	-----

Lista de Figuras

Figura 1.1	Representação do efeito zíper no processo de degradação da cadeia polimérica do PVC (* átomo de cloro alílico).....	5
Figura 1.2	Mecanismo proposto para reação de hidrogenação de alquenos usando como catalisador o complexo heterometálico $[(C_5H_5)_2Ta(\mu-CH_2)_2Ir(CO)L]$ ($L=CO, C_6H_6$)....	7
Figura 1.3	Reação de lactona com complexo heterometálico de zircônio-ferro. Onde $R= 2-FC_6H_5$, e $R'= CH_3, OCH_3$	8
Figura 1.4	Geometrias e hibridizações para estanilenos.....	9
Figura 1.5	Compostos heterometálicos esperados como produtos da reação de $M(CO)_5(thf)$ com sulfetos e óxidos organoestânicos. Onde $X= O$ ou S ; $M= Mo(0)$ ou $W(0)$ e $R= Bu, Me$ ou Ph	14
Figura 2.1	Representação estrutural dos precursores organoestânicos (a) $Sn_3O_3 Bu_6$ (I) e (b) $Sn_4O_6Bu_4$ (II).....	21
Figura 2.2	Curva TG para o composto I em atmosferas de N_2 , ar e O_2 .	23
Figura 2.3	Curva TG para o composto II em atmosferas de N_2 , ar e O_2	23
Figura 2.4	Curva DTA para o composto I obtida em ar, nitrogênio e oxigênio.....	24
Figura 2.5	Curva DTA para o composto I obtida em ar, nitrogênio e oxigênio.....	25
Figura 2.6	Difração de raios X de pó para os produtos obtidos por decomposição térmica de I em O_2 (a), ar (b), N_2 (c) e para o SnO_2 (d).....	27
Figura 2.7	Difração de raios X de pó para os produtos obtidos por decomposição térmica de II em O_2 (a), ar (b), N_2 (c) e para o SnO_2 (d).....	27
Figura 2.8	MEV dos produtos obtidos por decomposição térmica de I em atmosfera de oxigênio (a) e nitrogênio (b).....	29
Figura 2.9	MEV dos produtos obtidos por decomposição térmica de II em atmosfera de oxigênio (a) e nitrogênio (b).....	29

Figura 3.1	Esquema de obtenção do precursor heterometálico 1	32
Figura 3.2	Esquema de obtenção do precursor heterometálico 2 , método (a).....	32
Figura 3.3	Esquema de obtenção do precursor heterometálico 2 , método (b).....	33
Figura 3.4	Esquema de obtenção do precursor heterometálico 3	33
Figura 3.5	Esquema de obtenção do precursor heterometálico 4	34
Figura 3.6	Espectro vibracional na região do infravermelho para o composto 1	36
Figura 3.7	Espectro vibracional na região do infravermelho para o composto 2	36
Figura 3.8	Espectro vibracional na região do infravermelho para o composto 3	37
Figura 3.9	Espectro vibracional na região do infravermelho para o composto 4	37
Figura 3.10	Espectro de RMN de ^1H para o precursor 1	39
Figura 3.11	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para o precursor 1	40
Figura 3.12	Espectro de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ para o composto 1	40
Figura 3.13	Espectro de RMN de ^1H para o composto 2	41
Figura 3.14	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para o precursor 2	41
Figura 3.15	Espectro de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ para o composto 2	42
Figura 3.16	Espectro de RMN de ^1H para o composto 3	42
Figura 3.17	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para o precursor 3	43
Figura 3.18	Espectro de RMN de ^1H para o composto 4	43
Figura 3.19	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para o precursor 4	44
Figura 3.20	Espectro de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ para o composto 4	44
Figura 3.21	Espectro Mössbauer de ^{119}Sn para o composto 3	46
Figura 3.22	Espectro Mössbauer de ^{119}Sn para o composto 4	46
Figura 3.23	Representação Ortep para o precursor 4	47
Figura 4.1	Ligantes orgânicos utilizados nas reações de substituição dos átomos de cloro no precursor 1 : (a) ácido 2,6- piridinodicarboxílico e (b) 2-mercaptopiridina.....	50
Figura 4.2	Esquema de obtenção do composto heterometálico 5	51

Figura 4.3	Esquema de obtenção do composto heterometálico 6	51
Figura 4.4	Representação da diversidade nos modos de coordenação para os ligantes carboxilatos.....	54
Figura 4.5	Espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante H ₂ PDC.....	55
Figura 4.6	Espectro vibracional na região do infravermelho para o composto Na ₂ PDC.....	56
Figura 4.7	Espectro vibracional na região do infravermelho para o composto 5	56
Figura 4.8	Espectro vibracional na região do infravermelho para o composto 2-PySH.....	57
Figura 4.9	Espectro vibracional na região do infravermelho para o composto 6	57
Figura 4.10	Espectro de RMN de ¹ H para o precursor 1	60
Figura 4.11	Espectro de RMN de ¹³ C{ ¹ H} para o precursor 1	60
Figura 4.12	Espectro de RMN de ¹ H para o composto 5	61
Figura 4.13	Espectro de RMN de ¹³ C{ ¹ H} para o composto 5	61
Figura 4.14	Espectro de RMN de ¹ H para o composto 6	62
Figura 4.15	Espectro de RMN de ¹³ C{ ¹ H} para o composto 6	62
Figura 4.16	Espectro de RMN de ¹¹⁹ Sn{ ¹ H} para o composto 5	63
Figura 4.17	Espectro de RMN de ¹¹⁹ Sn{ ¹ H} para o composto 6	63
Figura 4.18	Espectro Mössbauer de ⁵⁷ Fe para o composto 5	66
Figura 4.19	Espectro Mössbauer de ¹¹⁹ Sn para o composto 5	67
Figura 4.20	Espectro Mössbauer de ⁵⁷ Fe para o composto 6	67
Figura 4.21	Espectro Mössbauer de ¹¹⁹ Sn para o composto 6	68
Figura 4.22	Representação Ortep para o composto heterometálico 5	69
Figura 5.1	Curvas TG/DTG obtidas para o composto 1 em atmosfera de ar.....	76
Figura 5.2	Curvas TG/DTG obtidas para o composto 1 em atmosfera de N ₂	77
Figura 5.3	Curvas TG/DTG obtidas para o composto 2 em atmosfera de ar.....	78

Figura 5.4	Curvas TG/DTG obtidas para o composto 2 em atmosfera de N ₂	79
Figura 5.5	Curvas TG/DTG obtidas para o composto 3 em atmosfera de ar.....	80
Figura 5.6	Curvas TG/DTG obtidas para o composto 3 em atmosfera de N ₂	81
Figura 5.7	Curvas TG/DTG obtidas para o composto 4 em atmosfera de ar.....	82
Figura 5.8	Curvas TG/DTG obtidas para o composto 4 em atmosfera de N ₂	83
Figura 5.9	Curvas TG/DTG obtidas para o composto 5 em atmosfera de ar.....	84
Figura 5.10	Curvas TG/DTG obtidas para o composto 5 em atmosfera de N ₂	85
Figura 5.11	Espectro referente a microanálise por sonda eletrônica para o produto de decomposição do composto 1	86
Figura 5.12	Espectro referente a microanálise por sonda eletrônica para o produto de decomposição do composto 2	87
Figura 5.13	Espectro referente a microanálise por sonda eletrônica para o produto de decomposição do composto 3	87
Figura 5.14	Espectro referente a microanálise por sonda eletrônica para o produto de decomposição do composto 4	88
Figura 5.15	Espectro referente a microanálise por sonda eletrônica para o produto de decomposição do composto 5	88
Figura 5.16	Espectros Mössbauer de ⁵⁷ Fe para os compostos 1, 2 e 5 obtidos à temperatura ambiente.....	91
Figura 5.17	Espectros Mössbauer de ¹¹⁹ Sn para os compostos de 1 a 5 obtidos à temperatura ambiente.....	92
Figura 5.18	Difratograma de raios X para o PD do composto 1 , obtido ao ar, a 900 °C de temperatura.....	95
Figura 5.19	Difratograma de raios X para o PD do composto 2 , obtido ao ar, a 900 °C de temperatura.....	95

Figura 5.20	Difratograma de raios X para o PD do composto 3 , obtido ao ar, a 900 °C de temperatura.....	96
Figura 5.21	Difratograma de raios X para o PD do composto 4 , obtido ao ar, a 900 °C de temperatura.....	96
Figura 5.22	Difratograma de raios X para o PD do composto 5 , obtido ao ar, a 900 °C de temperatura.....	97
Figura 5.23	Difratograma de raios X para os cristais triturados do composto 3 obtidos ao ar, a 900 °C de temperatura.....	97
Figura 5.24	Difratograma de raios X para os cristais triturados do composto 4 obtidos ao ar, a 900 °C de temperatura.....	98
Figura 5.25	Imagens obtidas por MEV para o produto de decomposição do composto heterometálico 1	99
Figura 5.26	Imagens obtidas por MEV para o produto de decomposição do composto heterometálico 2	100
Figura 5.27	Imagens obtidas por MEV para o produto de decomposição do composto heterometálico 5	101
Figura 5.28	Imagens obtidas por MEV para o produto de decomposição do composto heterometálico 3	102
Figura 5.29	Imagens obtidas por MEV para o produto de decomposição do composto heterometálico 4	103
Figura B.1	Representação Ortep para o precursor 4	116
Figura B.2	Representação Ortep para o composto 5	122
Figura C.1	Comprovantes de participação/apresentação de trabalho no XXVI Congresso Latinoamericano de Química–27a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (2004).	131

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Propriedades físicas e análise elementar dos precursores organoestânicos.....	20
Tabela 2.2	Temperatura de degradação (Td) e quantidade de pó residual (%) obtido por análise das curvas TG para os compostos I e II em diferentes atmosferas.....	22
Tabela 3.1	Propriedades físicas e análise elementar dos precursores heterometálicos.....	34
Tabela 3.2	Principais bandas, observadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, atribuídas aos precursores heterometálicos (cm^{-1}).....	35
Tabela 3.3	Dados de ressonância magnética multinuclear para os precursores heterometálicos.....	39
Tabela 3.4	Dados obtidos por espectroscopia Mössbauer para os precursores heterometálicos.....	45
Tabela 4.1	Propriedades físicas e análise elementar dos novos compostos heterometálicos.....	52
Tabela 4.2	Bandas atribuídas aos novos compostos heterometálicos 5 e 6 em comparação ao precursor 1 e os ligantes orgânicos (cm^{-1}). Onde M= Fe.....	53
Tabela 4.3	Dados de r.m.n. multinuclear para o precursor 1 e compostos derivados.....	59
Tabela 4.4	Dados obtidos por espectroscopia Mössbauer para o precursor 1 e para os compostos 5 e 6	64
Tabela 5.1	Dados referentes às curvas TG / DTG para os compostos heterometálicos.....	73
Tabela 5.2	Comparação entre os percentuais calculados e obtidos experimentalmente para os produtos de decomposição dos compostos heterometálicos.....	75
Tabela 5.3	Parâmetros hiperfinos obtidos para os produtos de decomposição dos compostos de 1 a 5	89

Tabela 5.4	Dados de difração de raios X de pó para os produtos de decomposição.....	94
Tabela B.1	Informações técnicas e dados selecionados obtidos da estrutura cristalina do precursor 4	117
Tabela B.2	Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros vibracionais isotrópicos $U(eq)$ ($\text{Å}^2 \times 10^3$), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para o precursor 4	118
Tabela B.3	Coordenadas atômicas dos hidrogênios ($\times 10^4$) e parâmetros vibracionais isotrópicos $U(eq)$ ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o precursor 4	118
Tabela B.4	Distâncias (Å) e ângulos interatômicos ($^\circ$) para o precursor 4 com os respectivos desvios padrão entre parênteses.....	119
Tabela B.5	Parâmetros de deslocamentos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o precursor 4 com os respectivos desvios padrão entre parênteses.....	121
Tabela B.6	Informações técnicas e dados selecionados obtidos da estrutura cristalina do composto 5	123
Tabela B.7	Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros vibracionais isotrópicos $U(eq)$ ($\text{Å}^2 \times 10^3$), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para o composto 5	124
Tabela B.8	Coordenadas atômicas dos hidrogênios ($\times 10^4$) e parâmetros vibracionais isotrópicos $U(eq)$ ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o composto 5	125
Tabela B.9	Distâncias (Å) e ângulos interatômicos ($^\circ$) para o composto 5 com os respectivos desvios padrão entre parênteses.....	126
Tabela B.10	Parâmetros de deslocamentos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o composto 5 com os respectivos desvios padrão entre parênteses.....	129

Símbolos e Abreviaturas

Å	Ângstron
B_{hf}	Campo Magnético Hiperfino (Espectroscopia Mössbauer)
δ	Deslocamento químico (rmn)
δ	Desvio isomérico (Espectroscopia Mössbauer)
δ	Deformação angular (infravermelho)
Δ	Desdobramento Quadrupolar (Espectroscopia Mössbauer)
Δ	Aquecimento (Reações)
ϵ	Deslocamento Quadrupolar (Espectroscopia Mössbauer)
η^5	Coordenação envolvendo cinco carbonos sp^2
λ	Comprimento de onda
ν	Estiramento vibracional (infravermelho)
acac	acetilacetato
assim	Assimétrico
Bu	Radical Butila
Calc.	Calculado
$CDCl_3$	Clorofórmio deuterado
Cp	Ciclopentadienila
CVD	Deposição Química de Vapor
D_2O	Água deuterada
Dec. (dec.)	Decomposição
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difração de Raios X de Pó
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
EPMA	Microanálise por Sonda Eletrônica
EtOH	Etanol
Exp.	Experimental
h	horas

H ₂ PDC	Ácido 2,6-piridinodióico
M	Metais de Transição
M'	Elementos do Grupo IV da Tabela Periódica
Me	Radical metila
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Na ₂ PDC	Sal de sódio do ácido 2,6-piridinodióico
n-Bu	Radical n-butila
nm	Nanômetros (x 10 ⁻⁹)
NMR	Ressonância Magnética Nuclear
OAc	Acetato
PD	Produto de Decomposição (Resíduo na Análise Térmica)
PDC	Ânion do ácido 2,6-piridinodióico
P.F.	Ponto de fusão
pH	Potencial de Hidrogênio
Ph	Radical fenila
Py	Piridina
2-PyS	Ânion da 2-mercaptopiridina
2-PySH	2-mercaptopiridina
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
sim	Simétrico
t.a.	Temperatura do ambiente
TG	Termogravimetria
THF	Tetraidrofurano
XRD	Difração de Raios X de Pó

Resumo

Este trabalho consistiu na síntese e caracterização de óxidos organoestânicos e complexos heterometálicos contendo ligação estanho – ferro e estanho – molibdênio. Posteriormente estudou-se o comportamento térmico dos compostos além de sua utilização como precursores na obtenção de óxidos por experimentos de pirólise.

No Capítulo 2 são descritos os óxidos organoestânicos $\text{Sn}_3\text{O}_3\text{Bu}_6$ (**I**) e $\text{Sn}_4\text{O}_6\text{Bu}_4$ (**II**) que foram submetidos a experimentos de pirólise em atmosferas de N_2 , ar e O_2 . Os resultados das análises realizadas para os produtos de decomposição desses compostos indicaram a formação, em sua grande maioria, de pós nanométricos de SnO_2 em atmosfera oxidante.

Nos Capítulos 3 e 4 são apresentados os compostos heterometálicos de estanho com metais de transição. Os complexos $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2\text{SnCl}_2$ (**1**), $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]\text{SnCl}_3$ (**2**), $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2\text{SnCl}_2$ (**3**) e $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]\text{SnCl}_3$ (**4**), mesmo já descritos na literatura, foram de grande importância nos experimentos de pirólise visando obter óxidos dos metais presentes. As reações do precursor heterometálico **2** com ligantes derivados do ácido 2,6-piridinodióico (H_2PDC) e da 2-mercaptopiridina (2-PySH) deram origem a dois novos compostos: o $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2\text{Sn}(\text{PDC})$ (**5**) e $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2\text{Sn}(2\text{-PyS})_2$ (**6**). Para os compostos **4** e **5** foram obtidos monocristais e suas estruturas foram resolvidas por difração de raios X. No composto **5**, o ânion PDC se comportou como um quelato tridentado se coordenando ao átomo de estanho pelos oxigênios dos fragmentos carboxilatos (monodentado) e pelo nitrogênio piridinico, apresentando proporção 1:1 precursor heterometálico/PDC. Já no composto **6**, o ânion 2-PyS se coordenou ao átomo de estanho como ligante monodentado (pelo enxofre tiolato) em substituição aos cloretos, sendo formado na proporção 1:2 precursor heterometálico/2-PyS.

O Capítulo 5 apresenta os experimentos de pirólise ao ar, realizados para todos os compostos heterometálicos (exceto para o composto **6**) variando a temperatura de 100 a 900 °C. Os resultados de TG/DTG, DRX e de

espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe e ^{119}Sn indicaram a obtenção de óxidos de Sn(IV), Fe(III) e Mo(VI). Os experimentos de pirólise para os compostos **1**, **2** e **5** indicaram a formação de uma mistura de SnO_2 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Para os compostos **3** e **4** geraram apenas SnO_2 uma vez que ocorreu a sublimação do MoO_3 , que se condensou na abertura do tubo de quartzo. As imagens obtidas por MEV indicaram sinterização de parte dos óxidos obtidos nos experimentos de pirólise para todos os compostos e mostra ainda, a existência de grãos de SnO_2 , com tamanho variando entre 150 e 800 nm.

Abstract

This work describes results of synthesis and characterisation of organotin oxides and heterometallic complexes containing tin–iron and tin–molybdenum bonds. Afterwards, it has been studied the thermal behaviour of all compounds and their use as precursors for oxides in pyrolysis experiments.

Chapter 2 describes pyrolysis experiments in N₂, air and O₂ atmosphere for Sn₃O₃Bu₆ (**I**) e Sn₄O₆Bu₄ (**II**). Results obtained for all decomposition products indicated the formation of nanometric SnO₂ powder as the main constituent in an oxidizing atmosphere.

Chapter 3 and 4 comprises the synthesis and characterisation of tin-transition metals compounds. Complexes [Fe(η⁵-C₅H₅)(CO)₂]₂SnCl₂ (**1**), [Fe(η⁵-C₅H₅)(CO)₂]₂SnCl₃ (**2**), [Mo(η⁵-C₅H₅)(CO)₃]₂SnCl₂ (**3**) e [Mo(η⁵-C₅H₅)(CO)₃]₂SnCl₃ (**4**), although described in literature, were important in the pyrolysis experiments to obtain tin-transition metal oxides. Reactions involving compound **2** and ligands derived from 2,6-pyridinedicarboxylic acid (H₂PDC) and 2-mercaptopyridine (2-PySH) yielded two new heterometallics complexes: [Fe(η⁵-C₅H₅)(CO)₂]₂Sn(PDC) (**5**) e [Fe(η⁵-C₅H₅)(CO)₂]₂Sn(2-PyS)₂ (**6**). The structures of compounds **4** e **5** were determined by X-rays crystallography. In complex **5**, PDC anion behaves as a tridentate ligand coordinated by one oxygen atom (from each carboxylate group) and by pyridinic nitrogen, showing a one-to-one proportion. For compound **6**, two 2-PyS anions behaved as a monodentate ligand coordinated, by thiolate sulfur in substitution to the chlorides.

Chapter 5 presents the pyrolysis experiments for all heterometallic compounds (except for complex **6**) starting from 100 until 900 °C. The TG/DTG, XRD and ⁵⁷Fe and ¹¹⁹Sn Mössbauer spectroscopy results showed formation of Sn(IV), Fe(III) and Mo(VI) oxides. Pyrolysis experiments of compounds **1**, **2** and **5** have shown a mixture of SnO₂ and α-Fe₂O₃. For compounds **3** and **4** only SnO₂ was obtained once the sublimation of MoO₃ was detected since it has condensed at the end of the quartz tube. The sample morphology investigated by SEM revealed the sinterization of some of the oxides. It also indicated the formation of SnO₂ grains having diameters within 150 and 800 nm.

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1.1- O Estanho e seus Compostos

O estanho, juntamente com o cobre, teve participação fundamental na transição do período neolítico à idade do bronze, sendo portanto, conhecido desde a antiguidade mais remota em sua forma elementar [1a].

Ornamentos e recipientes feitos de bronze foram descobertos em tumbas do antigo Egito e no início da dinastia Babilônica por volta de 3000 a.C. No entanto, os objetos mais antigos feitos de estanho puro foram anéis e garrafas encontrados em tumbas egípcias datados de 1580 - 1350 a.C. [2].

O estanho é 48º elemento em ordem de abundância na crosta terrestre, ocorrendo na concentração média de 2,1 ppm. Sua principal fonte é a cassiterita, SnO_2 , que pode ser facilmente reduzida pelo carvão, o que explica a antiguidade do conhecimento e uso do metal [3].

O estanho metálico sendo resistente a corrosão, de baixo ponto de fusão, mole, dúctil e maleável, além de apresentar baixa toxicidade, encontra aplicações principalmente como constituinte no preparo de soldas (ligas de Sn e Pb) ligas fusíveis usadas em sistemas contra incêndio e no recobrimento de folhas de Flandres, usadas em latas de conservas e bebidas [1a, 3].

O estanho também esteve presente na forma de compostos inorgânicos nas tecnologias mais antigas. O óxido de estanho (IV), SnO_2 , tem sido usado há milênios como opacificador em cerâmicas e em esmaltes vítreos. As aplicações do SnO_2 estão muito relacionadas à área tecnológica sendo o óxido muito utilizado no recobrimento de vidro com películas finas. Essas películas podem ser obtidas pela pirólise de SnCl_4 ou de um cloreto organoestânico passando em contato com a superfície do vidro, em contra-corrente com o ar

aquecido [1a]. A espessura do filme produzido pode ser controlada e determinará as características finais do material que pode ser aplicado na fabricação de diversos objetos desde copos e pratos até janelas anti-congelantes de aviões e telas eletroluminescentes de monitores de computadores [1b]. Óxidos de Sn (IV) são usados em várias misturas para catálise heterogênea, como por exemplo, $\text{SnO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5$ na oxidação de arenas a ácidos carboxílicos e anidridos [3]. Com o advento da nanotecnologia, a obtenção de SnO_2 em escala nanométrica foi intensificada, sendo um exemplo de aplicação desse tipo de material a sua utilização na fabricação de sensores de substâncias químicas tóxicas como o monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio (NO_x).

Outros compostos inorgânicos de estanho também têm sido usados há bastante tempo, como por exemplo o azul cerúleo, nome tradicional do estanato de cobalto(II), utilizado como pigmento. O SnF_2 é largamente utilizado na fluoretação dentária. Embora o mecanismo de ação do SnF_2 na proteção contra as cáries e na supressão das placas dentárias ainda seja objeto de controvérsia, sua ação protetora é plenamente aceita [1a,1c].

Os compostos organometálicos de estanho são de uso bem mais recente que os compostos inorgânicos. O primeiro composto organoestânico produzido em laboratório foi o diiodeto de dietilestanho, obtido por Frankland em 1849, a partir de seus estudos com compostos de etilzinco [4].

Compostos organoestânicos (R_4Sn , R_3SnX , R_2SnX_2 e RSnX_3 , onde R= grupo orgânico e X= halogênio) são preparados por várias rotas sintéticas como reações de Grignard, reações de Wurtz, reações com organo-alumínio e reações diretas. Os três primeiros métodos supracitados são geralmente usados na preparação de R_4Sn , enquanto as reações diretas são mais empregadas na obtenção de R_2SnX_2 . Existe ainda uma metodologia bastante usada na preparação de derivados organoestânicos denominada reação de redistribuição (reação de Kocheskov) [2] . Alguns exemplos são ilustrados a seguir:

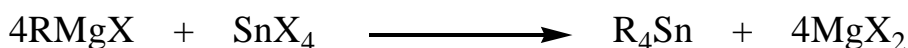
Rações Diretas [2]:

Os haletos organoestânicos podem ser sintetizados diretamente do estanho metálico e este método foi a base da preparação original de Frankland:



A ordem de reatividade dos haletos de alquila é $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl}$ e, para um dado halogênio, $\text{MeX} > \text{EtX} > \text{PrX}$, etc.

Reações de Grignard [2]:



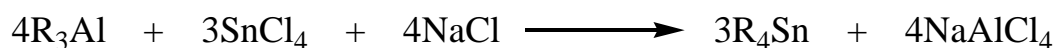
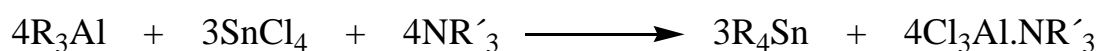
As reações de Grignard propiciam a obtenção de SnR_4 com altos rendimentos (50 a 95 %, exceto em casos onde ocorre influência de fatores estéreoquímicos) na presença de excesso dos reagentes homônimos, sendo os derivados organoestânicos produzidos por reações de redistribuição.

Reações de Wurtz [2]:



As reações de Wurtz dependem da formação *in situ* de espécies orgânicas de sódio bastante ativas. A obtenção de R_4Sn se dá pela reação de haletos de estanho (IV) com haletos de alquila em presença de sódio metálico. Uma desvantagem desse método é o uso de grandes volumes de solventes visando suprimir a conversão dos haletos de alquila em hidrocarbonetos.

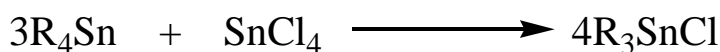
Reações com organo-alumínio [2]:



Essa classe de reações se baseia na interação entre um organo-alumínio e haletos de estanho (IV). São normalmente acompanhadas pela formação de R_3SnX , R_2SnX_2 e RSnX_3 . A obtenção de R_4Sn ocorre de forma satisfatória na presença de um agente complexante como um éter, amina ou cloreto de sódio.

Compostos organoestânicos também podem ser obtidos pela reação de outros organometálicos (Hg, Li, Zn) com haletos de estanho (IV) e (II).

Reações de redistribuição (Reações de Kocheskov) [2]:



As reações de redistribuição foram descobertas em 1929 por Kocheskov e consistem nas três reações básicas, mostradas acima, de um tetraorganoestânico com cloreto de estanho (IV) anidro. Ocorre em elevadas temperaturas (> 150°C), sem presença de solvente e sendo necessário o uso de catalisador como cloreto de alumínio (III) e butanoato de magnésio (II).

A primeira utilização de organoestânicos foi como estabilizadores para cloreto de polivinila (PVC) em 1940. Compostos do tipo R_2SnX_2 funcionam como importantes aditivos estabilizadores na formulação do PVC, evitando o chamado efeito zíper, que está associado ao rompimento da cadeia polimérica desse material, como a abertura de um zíper [1a, 2]. O efeito zíper se dá por degradação térmica ou fotodegradação. A degradação térmica do PVC envolve inicialmente um processo de dehidrocloração e autooxidação. Quando cloreto de hidrogênio é eliminado de uma molécula saturada do PVC, ocorre a formação de uma dupla ligação entre carbonos na cadeia da molécula. O átomo de cloro adjacente a dupla ligação (cloreto alílico) é facilmente eliminado juntamente com outro átomo de hidrogênio (adjacente ao átomo de cloro) para formar uma nova ligação dupla. Desta forma, cloreto de hidrogênio é sucessivamente eliminado do polímero em questão (efeito zíper) como representado na Figura 1.1 [2].

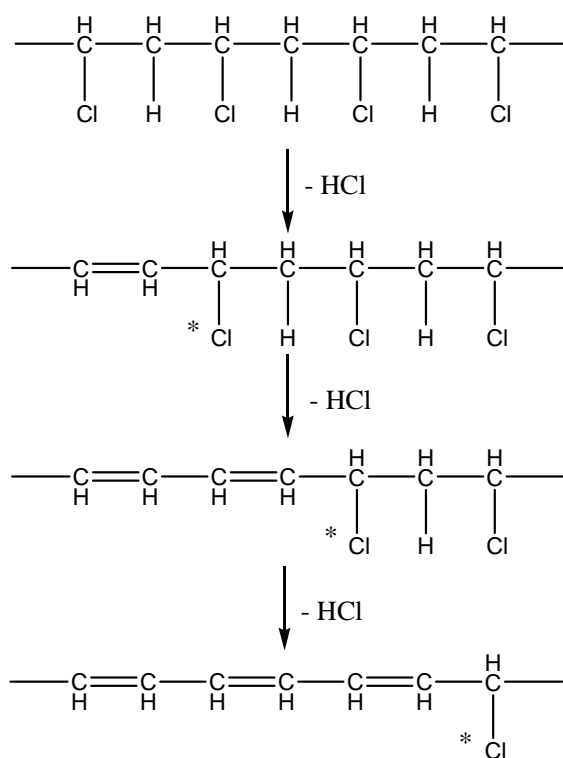


Figura 1.1: Representação do efeito zíper no processo de degradação da cadeia polimérica do PVC (* átomo de cloro alílico).

As aplicações dos compostos organoestânicos são muito variadas, mas derivam principalmente de duas características fundamentais. A primeira é a grande afinidade do estanho por doadores de Lewis, como átomos de oxigênio, nitrogênio, fósforo ou enxofre. A segunda é a propriedade biocida contra bactérias, fungos, insetos, moluscos e pequenos animais e plantas marinhas [1a, 2].

A atividade biocida de compostos triorganoestânicos tem sido utilizada em um grande número de aplicações, incluindo agentes antifúngicos em colheitas, como acaricida, agente anti-sujeira em tintas de recobrimento de cascos de navios e conservantes de madeiras [2].

Compostos organoestânicos que possuem fórmula geral R_nSnX_{4-n} (R = radical orgânico e X = haleto ou pseudohaleto) são biologicamente ativos e mostram máxima atividade quando $n=3$, R_3SnX . A seqüência de atividade é $R_3SnX > R_2SnX_2 > RSnX_3$, e qualquer atividade de R_4Sn provavelmente é resultante de uma dealquilação *in vivo* para compostos do tipo R_3SnX . A natureza do grupo X em geral pouco afeta a atividade biológica, a não ser que

o próprio grupo tenha atividade. Em contraste, a natureza do grupo R é muito importante [5].

Além da notável ação biológica dos compostos organoestânicos existe o grande interesse em associar essas substâncias como compostos orgânicos biologicamente ativos, especialmente na área oncológica. O interesse nessas associações motiva pesquisas em duas áreas muito importantes. A primeira envolve a preparação de novos compostos, associando os organoestânicos e compostos orgânicos biologicamente ativos possibilitando o seu estudo químico sob os mais variados aspectos. A segunda está relacionada com ensaios biológicos e clínicos, bem como o planejamento de novas substâncias [1a].

Uma linha de pesquisa relacionada aos compostos de estanho está associada ao preparo e caracterização de complexos heterometálicos. Sendo este um dos objetos de estudo deste trabalho merece atenção especial.

1.2- Compostos Heterometálicos

Uma grande variedade de compostos contendo elementos do Grupo IV, M' (= Si, Ge, Sn, Pb), ligados a metais de transição, M, são conhecidos atualmente; desde espécies com uma simples ligação M-M', como $[H_3SiCo(CO)_4]$, à espécies polinucleares com variedade de ligações M-M', $[(C_6H_5)_3GeCdNi(Ge(C_6H_5)_3)(C_5H_5)]Cd$, ou clusters como $[Pt_3Sn_8Cl_{20}]^{4-}$.

A primeira citação de compostos contendo ligação M-M' surgiu no início da década de 40 embora tenha sido observada uma solução fortemente colorida de $SnCl_2$ - $PtCl_2$ por volta de 1885. O desenvolvimento dessa classe de compostos foi lento até surgir um grande interesse nos anos 60 e conseqüentemente um considerável aumento no número de publicações. Trabalhos envolvendo espécies contendo ligações M-M' nos anos 70 aumentaram significativamente o número de compostos dessa natureza além de estimular o estudo de reações, interconversões e aspectos estruturais dos compostos heterometálicos [6].

Os compostos de silício e estanho são os mais estudados seguidos

pelos compostos contendo germânio; trabalhos com chumbo ligado a metais de transição são menos encontrados na literatura.

O interesse atual na síntese e caracterização de complexos heterometálicos é justificado pela sua atividade catalítica e seletividade em uma grande variedade de reações químicas [7-11]. Como exemplo podemos citar:

i) O complexo de tântalo-irídio $[(C_5H_5)_2Ta(\mu-CH_2)_2Ir(CO)L]$ ($L=CO, C_6H_6$) funciona como catalisador para a hidrogenação de alquenos (Figura 1). A velocidade de hidrogenação apresenta dependência de primeira ordem no complexo, hidrogênio e alqueno. Compostos monometálicos análogos foram preparados. Nesses complexos a porção da molécula centrada no tântalo foi substituída por um ilideto de fósforo resultando em complexos do tipo $[R_2P(CH_2)_2Ir(CO)L]$ ($R=CH_3, C_6H_6$): embora esses compostos apresentem uma densidade eletrônica similar no centro irídio (como mostrado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e RMN de ^{31}P), eles são até 150 vezes mais lentos como catalisadores na hidrogenação de alquenos [10].

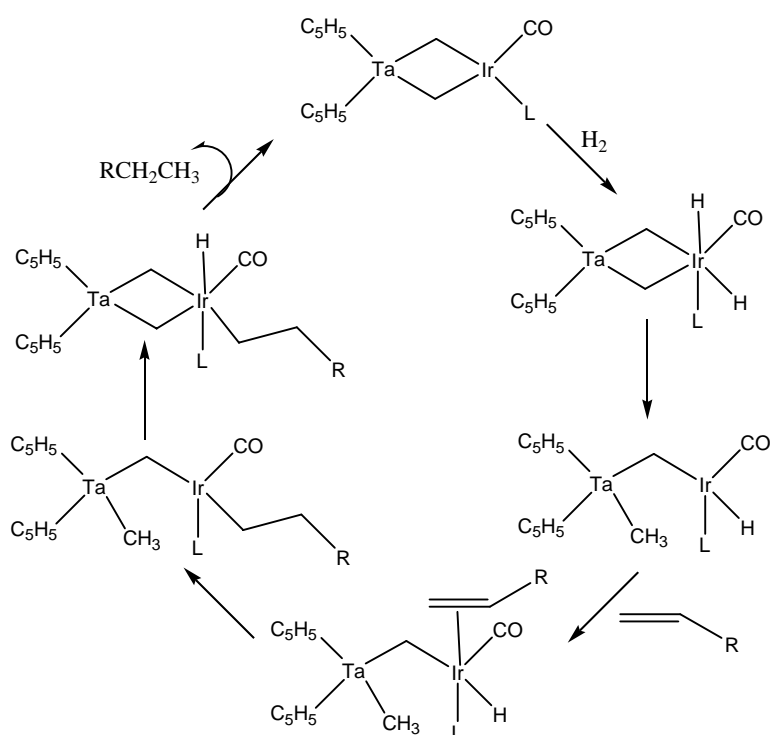


Figura 1.2: Mecanismo proposto para reação de hidrogenação de alquenos usando como catalisador o complexo heterometálico $[(C_5H_5)_2Ta(\mu-CH_2)_2Ir(CO)L]$ ($L=CO, C_6H_6$).

ii) O complexo heterometálico de zircônio-ferro $[\{HC(Si(CH_3)_2N(2-FC_6H_4))_3\}ZrFe(C_5H_5)(CO)_2]$ promove a abertura da diaril lactona de seis membros $C_6H_2R_2OCOC_{10}H_6$ ($R = CH_3, OCH_3$) para formar um complexo bimetalico plano e quiral (Figura 2). Esse tipo de reatividade pode ser de grande utilidade sintética na preparação de produtos naturais contendo um eixo quiral diarílico [11].

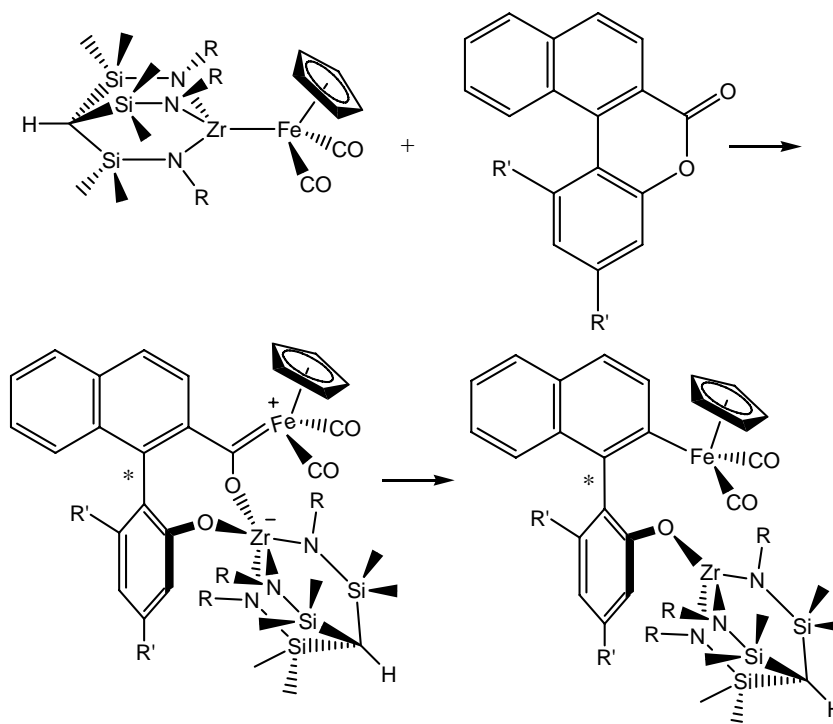


Figura 1.3: Reação de lactona com complexo heterometálico de zircônio-ferro. Onde $R = 2-FC_6H_5$, e $R' = CH_3, OCH_3$.

1.2.1- Química de Coordenação de Estanilenos

Espécies organometálicas de Sn(II), os chamados estanilenos de forma geral SnR_2 , eram conhecidos pelo menos 140 anos antes da preparação de $[Sn(\eta^5-C_5H_5)_2]$ [12]. Entretanto, muitas das espécies descritas naquela época eram de fato intermediários bastante reativos, os quais se apresentavam na forma de SnR_2 somente na fase gasosa. Uma vez no estado sólido as unidades SnR_2 se agrupavam na forma de oligômeros ou polímeros de formulação geral $(R_2Sn)_n$ [13]. Para manter a espécie na forma monomérica

{SnR₂} e evitar polimerização passou-se a utilizar grupos orgânicos, R, com um elevado impedimento estérico. As espécies geradas a partir deste processo constituíram uma nova classe de compostos de estanho. No entanto, esta classe passou a ser dividida em duas famílias distintas de compostos de Sn(II), aqueles que apresentam ligações Sn-C do sistema π , ou seja, os ciclopentadienílicos, e a segunda classe, daqueles compostos cuja ligação Sn-C é de natureza σ . Os últimos são análogos aos carbenos: CR₂, enquanto os primeiros não possuem equivalência na química orgânica. Dentro da classe dos compostos cuja ligação Sn-C é do tipo σ existem ainda os estannatos de formulação SnR₃⁻ [14].

Aspectos da química de coordenação dos estanilenos, R₂Sn (compostos de Sn(II)), explicam a considerável quantidade de complexos de estanho ligado a metais de transição conhecidos e estudados atualmente. Os estanilenos usam dois dos seus elétrons p em ligações covalentes e outros dois elétrons constituem um par não ligante que pode ser usado para formar um aduto com um ácido de Lewis. Orbitais vazios p e d de menor energia, quando usados na hibridização dos orbitais do estanho, criam orbitais vazios adequados para formação de complexos. Existem várias geometrias disponíveis para os estanilenos como mostrado na Figura 1.4 [15]. Dessas geometrias, a segunda, terceira e quarta são mais importantes, com a terceira prevalecendo no caso de complexos de estanho-metals de transição. A primeira e quinta estrutura são incomuns para os átomos de estanho em química de metais de transição [15,16]. Os orbitais vazios de menor energia do estanho possuem simetria e orientação favoráveis para formação de ligações π , e compostos de Sn(II) são tipicamente excelentes receptores π .

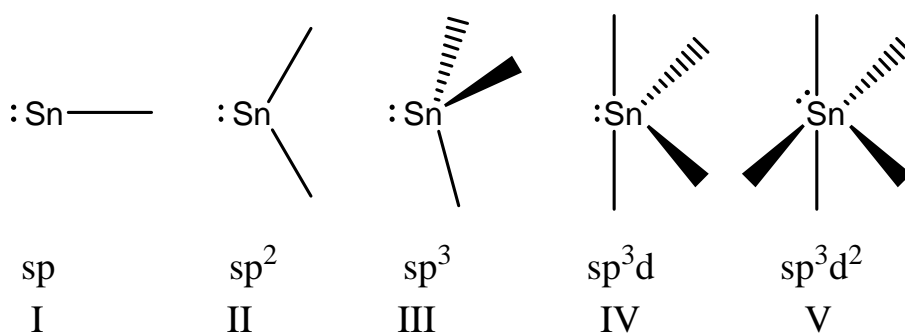


Figura 1.4: Geometrias e hibridizações para estanilenos.

Estanilenos (SnR_2) formam adutos estáveis com bases de Lewis duras como aminas e éteres, bases de Lewis macias como alguns haletos, ácidos de Lewis duros como os haletos de boro e ácidos de Lewis macios como os metais de transição [15,17-22]. Haletos de Sn(II) formam adutos 1:1 e 1:2 com bases de Lewis pequenas como trimetilaminas [23,24]. Termogravimetria e análise térmica diferencial estabeleceram a ordem de estabilidade para os adutos 1:1 e 1:2 como mostrado a seguir: $\text{SnI}_2 > \text{SnBr}_2 > \text{SnCl}_2 > \text{SnF}_2$, indicando que a força do ácido de Lewis aumenta na mesma ordem. Além disso, os adutos 1:2 são menos estáveis que os 1:1 [25].

Antes de um estanileno se comportar como uma base de Lewis, ele usualmente se comporta como um ácido de Lewis [26], coordenando um ou dois ligantes, resultando em um número de coordenação final igual a 4 ou 5 em relação ao átomo de estanho. Uma vez que os estanilenos atuam como um ácido de Lewis, eles tornam-se melhores bases de Lewis. Assim, SnCl_3^- é melhor base de Lewis que SnCl_2 . Quando coordenados a ácidos de Lewis macios, compostos de Sn(II) comportam-se como bases de Lewis sem primeiro atuarem como ácidos de Lewis somente quando se encontram estericamente impedidos [27,28]. Por exemplo, compostos do tipo $\text{R}_2\text{SnM}(\text{CO})_x$ (R = t-butil, ciclopentadienil; M = Mo, Fe; x = 5, 4, respectivamente) são estabilizados por bases de Lewis como THF ou piridina. Quando as bases de Lewis são removidas por aquecimento ou vácuo temos como resultado, ou a decomposição ou a formação de dímeros em ponte [29,30]. Frequentemente, essas bases podem ser deslocadas por bases mais fortes como os íons cloreto [31]. O fato destas espécies de Sn(II) se coordenarem preferencialmente a uma base tem sido usado na obtenção de novos ligantes estanilenos neutros.

1.2.2- Compostos Heterometálicos de Estanho

Os compostos que apresentam o átomo de estanho ligado a metais de transição têm sido largamente investigados em função de suas aplicações em muitos processos estequiométricos e catalíticos mostrando diferente reatividade em relação aos compostos mononucleares [25].

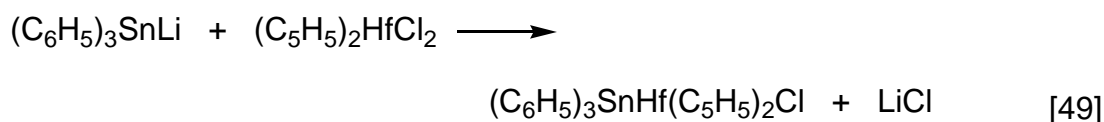
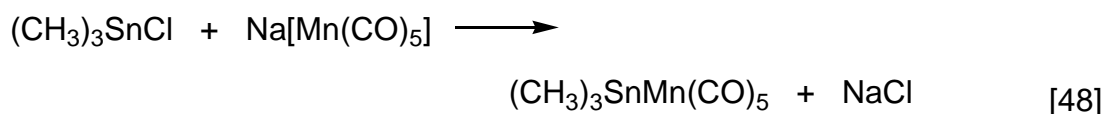
Complexos de estanho são importantes catalisadores e co-catalisadores em muitas reações. As espécies desse elemento provocam um forte efeito

labilizante em seus ligantes *trans* além de serem bastante lábeis por si mesmos, assim eles promovem inserções migratórias ou geram sítios de coordenação vazios nos metais de transição por dissociação [32,23]. Outra razão para o uso de compostos de estanho em ciclos catalíticos é a facilidade de adição oxidativa e subsequente eliminação redutiva de compostos de estanho(IV). Isto, associado a grande variedade de compostos organoestânicos disponíveis, aumentam as possibilidades de muitos sistemas catalíticos [25].

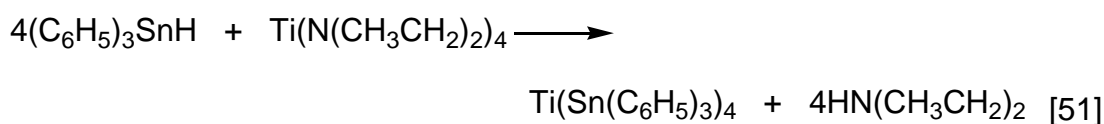
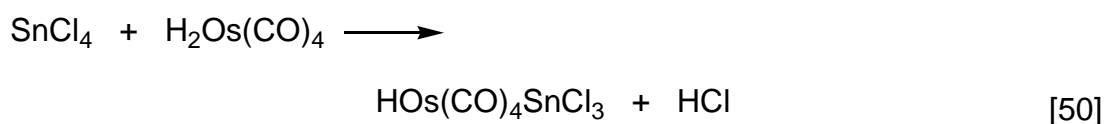
Os compostos heterometálicos de estanho podem ser empregados como catalisadores em reações de hidrogenação e isomerização de olefinas [34-37], polimerização [38,39], hidroformilação de olefinas [40-43] dentre outras [44-47].

Existem muitas rotas sintéticas para a obtenção de complexos heterometálicos contendo estanho ligado a metais de transição. Reações de adição oxidativa podem ser usadas para obter compostos de estanho com praticamente todas as famílias dos metais de transição. Esse tipo de reação é limitado apenas pela disponibilidade de complexos de metais de transição com baixo número de oxidação. Espécies nucleofílicas de estanho são usadas predominantemente para preparar compostos contendo metais do início da série de transição apesar desses reagentes também serem usados para obtenção de complexos de metais do meio da série de transição. Quando ânions de metais de transição são obtidos, propiciam uma excelente rota sintética para o preparo de compostos contendo ligação estanho-metal de transição através do ataque nucleofílico ao átomo de estanho. Outra importante rota sintética está relacionada com os compostos de estanho (II) (análogos, na química orgânica, aos carbenos). Compostos de estanho (II) inserem em ligações metal-metal, metal-halogênio, metal-hidreto e metal-carbono. Exemplos de diferentes classes de reações disponíveis são ilustrados a seguir [25]:

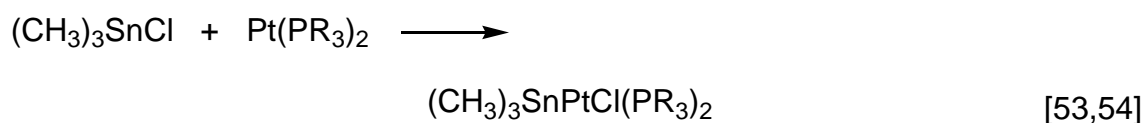
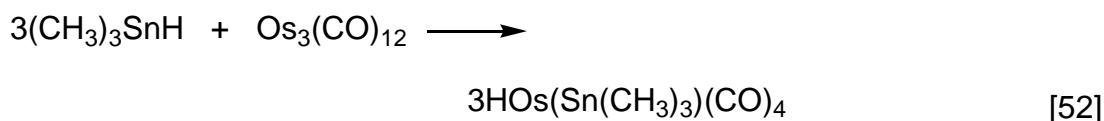
a) Eliminação de sal (ataque nucleofílico):



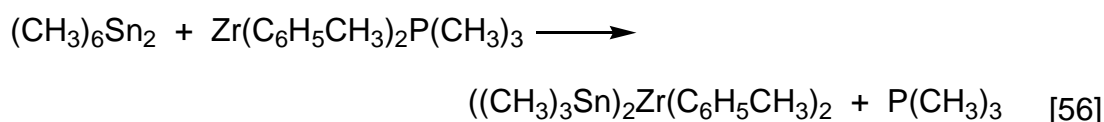
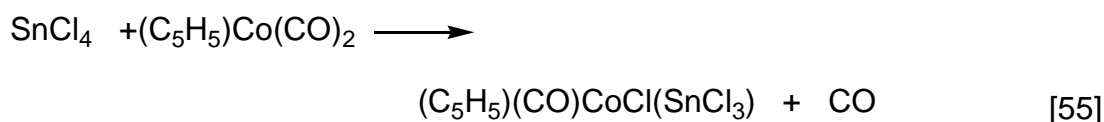
b) Eliminação de pequenas moléculas:



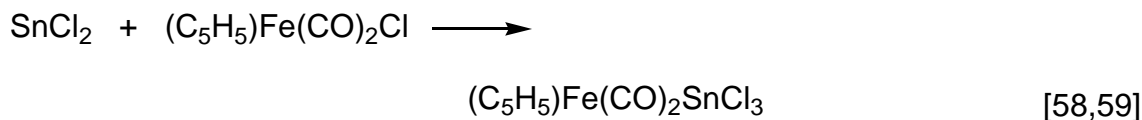
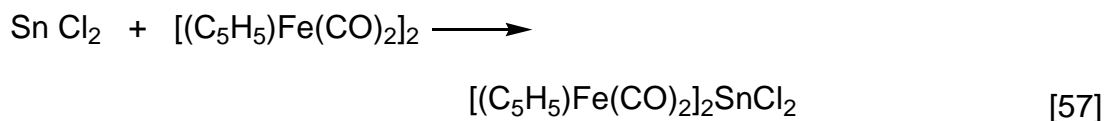
c) Adição oxidativa:



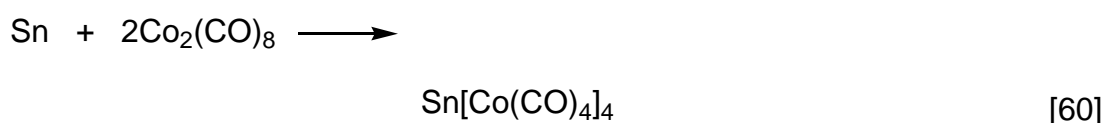
d) Eliminação oxidativa:



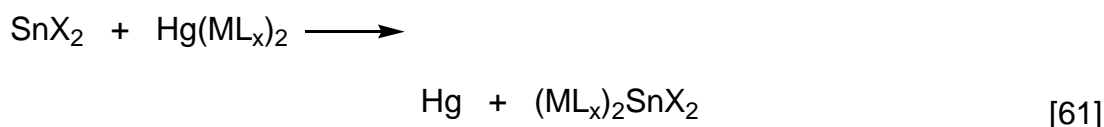
e) Inserção de estanho(II):



f) Adição de estanho ativado:



g) Transmetalção:



1.3- Objetivos

Os objetivos iniciais do projeto se baseavam na obtenção e caracterização de calcogenetos organoestânicos e compostos heterometálicos contendo, principalmente, ligações Sn-W e Sn-Mo. Esses compostos seriam caracterizados por análise elementar de C, H e N, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn e ressonância magnética multinuclear.

Na seqüência do trabalho, seriam realizados estudos do comportamento térmico dos compostos por termogravimetria (TG). Os calcogenetos bem como os complexos heterometálicos, sintetizados e caracterizados, seriam então submetidos a experimentos de pirólise em atmosferas de O_2 , ar e H_2/ar . Os produtos obtidos no processo de pirólise seriam, finalmente, caracterizados através de microscopia eletrônica de varredura, microsonda, difração de raios-

X de pó e espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn .

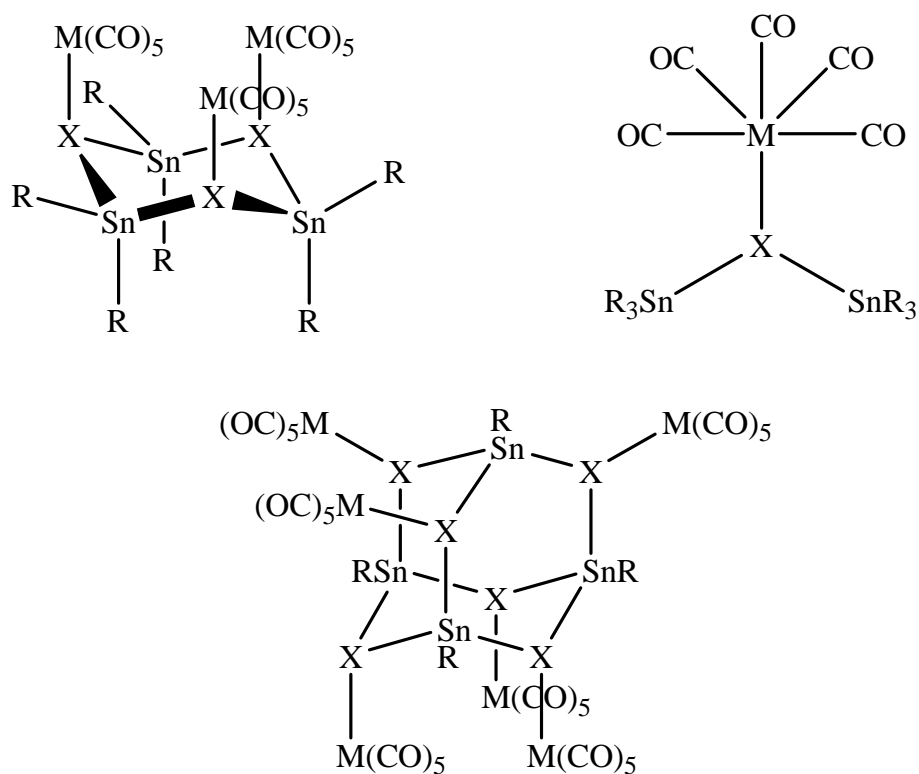


Figura 1.5: Compostos heterometálicos esperados como produtos da reação de $\text{M}(\text{CO})_5(\text{thf})$ com sulfetos e óxidos organoestânicos. Onde $\text{X} = \text{O}$ ou S ; $\text{M} = \text{Mo}(0)$ ou $\text{W}(0)$ e $\text{R} = \text{Bu}$, Me ou Ph .

As reações, objetivando a preparação dos compostos mencionados acima, não ocorreram como esperado. Desta forma, utilizou-se métodos sintéticos já descritos na literatura para obtenção dos complexos heterometálicos [57-59, 62-63]. Passou-se a utilizar o método de obtenção dos compostos heterometálicos baseado na inserção de SnCl_2 nas ligações metal-halogênio e metal-metal, sendo os metais de transição utilizados, o ferro e o molibdênio. Os complexos heterometálicos obtidos e caracterizados numa primeira etapa, seriam posteriormente submetidos a experimentos de pirólise com intuito de se obter óxidos mistos dos metais em questão.

1.4- Referências Bibliográficas

- [1] (a) C.A.L. Filgueiras, *Quím. Nova*, 1998, **21**, 176. (b) International Tin Research Institute, *Tin Chemicals – The Formula for Success*, ITRS publication on 681, Uxbridge (UK), **1987**. (c) S.J. Bluden, P.A Cusack and R. Hill, *The Industrial Uses of Tin Chemicals*, The Royal Society of Chemistry, Londres, **1985**, 210.
- [2] I. Omae, *Organotin Chemistry*, J. Organomet. Chem. Library 21, Elsevier, Amsterdam, **1989**, 297.
- [3] (a) J.L. Wardell, *Tin: Inorganic Chemistry*, in R.B. King, editor-in-chief, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 1994, **8**, 4159. (b) J.L. Wardell and G.M. Spencer, *Tin: Organometallic Chemistry*, in R.B. King, editor-in-chief, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 1994, **8**, 4172.
- [4] (a) E. Frankland, *Liebigs Ann. Chem.*, 1849, **71**, 171. (b) E. Frankland, *J. Chem. Soc.*, 1850, **2**, 267.
- [5] (a) L.C.M. Costa, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, **2003**. (b) P.P. Singh, K.K. Sharma, *Indian J. Chem., Sect. B*, 1993, **32**, 551.
- [6] K.M. Mackay, B.K. Nicholson, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, G. Wilkinson, F.W. Abel, F.G.A. Stone, Eds., Pergamon: Oxford, 1982, **6**, 1043.
- [7] N. Wheatley, P. Kalck, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 3379.
- [8] M. Shibasaki, H. Sasai, T. Arai, T. Iida, *Pure Appl. Chem.*, 1998, **70**, 1027.
- [9] J-F Chain, L-F Tang, W-L Jia, Z-H Wang, J-T Wang, X-B, Leng, H-G Wang, *Polyhedron*, 2001, **28**, 3249.
- [10] M.J. Hostetler, M.D. Butts, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 2743.
- [11] A. Schneider, L.H. Gade, M. Breuning, G. Bringmann, I.J. Acowen, M. McPartlin, *Organometallics*, 1998, **17**, 1643.
- [12] (a) E.O. Fischer, H.Z. Grubert, *Naturforsch*, 1956, **B11**, 423, (b) J.L. Atwood, W.E. Hunter, A.H. Cowley, R.A. Jones, C.A. Stewart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, **925**, (c) C. Panattoni, G. Bombieri, U. Croatto, *Acta Cryst., Section C.*, 1966, **21**, 823, (d) A. Almenningen, A.

- Haaland, T. Motzfeldt, *J. Organomet. Chem.*, 1967, **97**, 7, (e) B. Wrackmeyer, E. Kupce, G. Kehr, A. Sebald, *Magn. Reson. Chem.*, 1992, **30**, 964.
- [13] P. Neumann, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 311.
- [14] G.M. de Lima, *Quim. Nova*, 2001, **24**, 526.
- [15] J.D. Donaldson, *Prog. Inorg. Chem.* 1968, **8**, 287.
- [16] M.P. Johnson, D.F. Shriver, S.A. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 1588.
- [17] E.W. Abel, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press: Oxford, 1973; **2**, 43.
- [18] E.H. Brooks, R.J. Cross, *J. Organomet. Chem. Rev.*, 1970, **6A**, 227.
- [19] N.S. Vyazankin, G.A. Razuvaev, O.A. Krugkaya, *Organomet. Chem. Rev.*, 1968, **3A**, 323.
- [20] T.S. Dory, J.J. Zuckerman, C.L. Barnes, *Organomet. Chem.*, 1985, **281**, C1.
- [21] P.G. Harrison, J.J. Zuckerman, *Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2577.
- [22] P.G. Harrison, J.A. Richard, *J. Organomet. Chem.*, 1976, **108**, 35.
- [23] C.C. Hsu, R.A. Geanangel, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 2529.
- [24] C.C. Hsu, R.A. Geanangel, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 110.
- [25] M.S. Holt, W.L. Wilson, J.H. Nelson, *Chem. Rev.*, 1989, **89**, 11.
- [26] F.P. Boer, J.J. Flynn, H.H. Freedman, S.V. McKinley, V.R. Sandel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 5068.
- [27] T.J. Marks, A.M. Seyam, *J. Organomet. Chem.*, 1971, **31**, c62.
- [28] T.J. Marks, G.W. Gynkewich, *J. Organomet. Chem.*, 1975, **91**, c9.
- [29] T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 7090.
- [30] J. Fortune, A.R. Manning, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 2590.
- [31] D.Uhlig, H. Behrens, E.Z. Lindner, *Anorg. Allg. Chem.*, 1973, **401**, 233.
- [32] R.V. Lindsey, G.W. Parshall, U.G. Stolberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 658.
- [33] G.W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 704.
- [34] R.D. Cramer, E.L. Jenner, R.V. Lindsey Jr., U.G. Stolberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 1691.
- [35] H. van Bekkum, J. van Gogh, G.J. van Minnen-Pathuis, *Catal.*, 1967, **7**, 292.

- [36] C.G. Bond, M.J. Hellier, *Catal.*, 1967, **7**, 217.
- [37] M.J.D'Aniello Jr., E.K. Barefield, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 1474.
- [38] M. Yamagata, T. Masuda, T. Higashimura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1984, **22**, 2275.
- [39] J.E. Hamlin, P.M. Maitlis, *J. Mol. Catal.*, 1981, **11**, 129.
- [40] J.U. Kingston, J.R. Scollary, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1970, **362**.
- [41] C.Y. Hsu, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 3553.
- [42] S.C. Tang, L. Kim, *J. Mol. Catal.*, 1982, **14**, 231.
- [43] G. Moretti, C. Batteghi, L. Toniolo, *J. Mol. Catal.*, 1987, **39**, 177.
- [44] R. Cramer, *Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 445.
- [45] H.C. Clark, C. Jablonski, J. Halpern, A. Mantovani, T.A. Weil, *Inorg. Chem.*, 1974, **13**, 1541.
- [46] T.A.K. Al-Allaf, C. Eaborn, K. Kundu, A. Pidcock, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, 1981, **55**.
- [47] A. Albinati, H. Moriyama, H. Reugger, P.S. Pregosin, A. Togni, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 4430.
- [48] W. Jetz, P.B. Simons, J.A.J. Thompson, W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 2217.
- [49] B.F. Kineston, M.F. Lamert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 69.
- [50] J.R. Moss, W.A.G. Graham, *Organomet. Chem.*, 1969, **18**, 24.
- [51] H.M. Creemers, J.C. Verbeek, H.G. Noltes, *J. Organomet. Chem.*, 1968, **15**, 125.
- [52] S.R.A. Knox, C.M. Mitchell, F.G.A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, 1967, **16**, 67.
- [53] M.C. Baird, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1967, **29**, 367.
- [54] H.C. Clark, K. Itoh, *Inorg. Chem.* 1971, **10**, 1707.
- [55] M. Elder, D. Hall, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 1268.
- [56] F.G.N. Cloke, K.P. Cox, M.L.H. Green, J. Bashkin, K. Prout, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, **1981**, 117.
- [57] F. Bonati, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, **1964**, 179.
- [58] A.R. Manning, *Chem Commun.*, **1966**, 906.
- [59] P. Mazerolles, J. Dubac, M. Lesbre, *J. Organomet. Chem.*, 1968, **12**, 143.
- [60] G. Schmid, G. Etzrodt, *J. Organomet. Chem.*, 1977, **131**, 477.

- [61] E.N. Gladyshev, V.I. Ermolaev, N.S. Vyazankin, Y.A. Sorokin, *Zh. Obshch. Khim.*, 1968, **38**, 662.
- [62] W.T. Reichle, *Inorg. Chem.*, 1962, **1**, 650.
- [63] R.D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 2486.

Capítulo 2

Precursores Organoestânicos

Filmes finos de óxidos de estanho (IV) apresentam transparência, condutividade elétrica e são importantes materiais na preparação de eletrodos transmissores de luz para dispositivos optoeletrônicos [1,2]. Esses filmes podem ser preparados por uma variedade de métodos de deposição química e física que incluem spray-pirólise, “dip-coating” [3-7] ou imersão, deposição química de vapor, “laser ablation” e “sputtering”. Além disso, sensores com camadas de SnO₂ são amplamente usadas em alarmes de gás [8].

O método de deposição química de vapor (CVD) apresenta muitas vantagens incluindo altas taxas de deposição, boa cobertura e uma deposição uniforme sobre grandes áreas [9]. Os precursores usados para CVD de SnO₂ geralmente são materiais voláteis com baixa massa molar e alta toxicidade. Vários exemplos de precursores usados para CVD de óxido de estanho(IV) são reportados na literatura: SnCl₄ [10], Sn(OAc)₂(n-Bu)₂ [11], Sn(acac)₂ [12], Sn(NMe₂)₄ [13] Me₂SnCl₂ [14] e SnMe₄ [15]. Complexos voláteis de hexafluoroisopropóxido com estanho(II) têm sido utilizado como precursores para obtenção de filmes de SnO₂ dopados com flúor, usados como condutores transparentes [16].

Esta parte do trabalho reporta a preparação e caracterização de pós com partículas de SnO₂ em escala nanométrica obtidos por pirólise de precursores organoestânicos em diferentes atmosferas.

2.1- Obtenção dos Precursores Organoestânicos

Como mencionado no Capítulo 1 o objetivo inicial do projeto consistia na obtenção de compostos heterometálicos derivados de calcogenetos organoestânicos, onde o oxigênio e enxofre fossem utilizados como centros

doadores de elétrons nos óxidos e sulfetos organoestânicos. Posteriormente os produtos obtidos seriam utilizados como precursores em experimentos de pirólise.

Num trabalho preliminar estudou-se o comportamento dos sulfetos organoestânicos e sua versatilidade na obtenção de SnS nanométrico [17]. Desta forma viu-se que seria importante o estudo da pirólise dos óxidos organoestânicos antes de se entrar no ponto central do projeto que seria o emprego de tais compostos como agentes coordenantes para fragmentos organometálicos. Mesmo não obtendo sucesso na preparação dos compostos heterometálicos, os resultados aqui descritos foram importantes para a química de compostos organometálicos de estanho.

Os precursores foram preparados via procedimentos descritos na literatura [18]. A síntese consistiu na reação de hidróxido de amônio (NH₄OH) com o cloreto organoestânico apropriado, Bu_nSnCl_{4-n} (n=1 ou 2) em uma mistura de EtOH / H₂O:



Os óxidos organoestânicos preparados se apresentaram como sólidos estáveis ao ar à temperatura ambiente. A Tabela 2.1 apresenta as principais características físicas dos compostos bem como resultados de análise elementar. Como são compostos bem descritos na literatura, no que se refere à síntese e caracterização, não foram realizadas outras análises comumente utilizadas em composto de coordenação.

Tabela 2.1: Propriedades físicas e análise elementar dos precursores organoestânicos.

Composto	Cor	P.F. / (°C)	Análise Elementar / (%)			
			C		H	
			Exp	Calc	Exp	Calc
Sn₃O₃Bu₆ (I)	Branco	197,0 (dec.)	37,5	38,6	7,10	7,30
Sn₄O₆Bu₄ (II)	Branco	239,0 (dec.)	23,3	24,0	4,30	4,54

Os experimentos de pirólise foram realizados usando navetes de porcelana previamente secas em uma mufla a 500 °C por 40 minutos e resfriadas à temperatura do ambiente. As decomposições térmicas foram feitas em fornos utilizando atmosferas de ar, N₂ e O₂ para ambos compostos. Em todos os experimentos de pirólise utilizou-se taxa de 5 °C.min⁻¹ até a temperatura de 500 °C, permanecendo neste patamar por 5 minutos e então, resfriado à temperatura ambiente.

Os precursores organoestânicos foram submetidos à análise térmica (TG/DTG e DTA) e os produtos de pirólise foram caracterizados por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

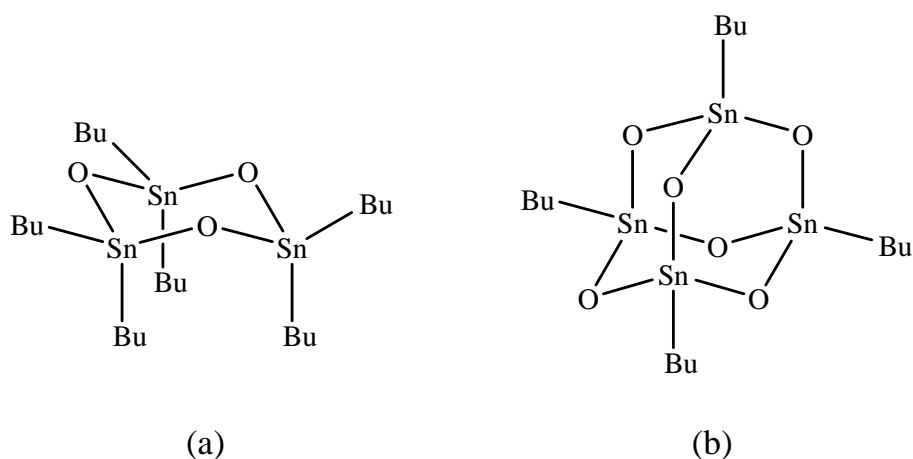


Figura 2.1: Representação estrutural dos precursores organoestânicos (a) Sn₃O₃ Bu₆ (I) e (b) Sn₄O₆ Bu₄ (II).

2.2- Análises e Discussão dos Resultados

2.2.1- Análise Térmica

As curvas TG e DTA de 60 °C a 500 °C nas três diferentes atmosferas são mostradas nas Figuras de 2.2 a 2.5. A massa correspondente a 100% foi fixada na temperatura de 60 °C de forma a corrigir as curvas desprezando a perda de massa inicial atribuída à umidade na amostra.

As curvas TG para ambos precursores organoestânicos, Figuras 2.2 e 2.3, indicam maiores temperaturas de degradação e menores quantidades de

resíduos em N₂ comparado às outras atmosferas. A amostra para o composto I apresentou uma linha base estável durante os primeiros 100 °C de aquecimento, em contraste à linha base inicial para a amostra do composto II na mesma atmosfera. Os resultados de termogravimetria mostraram que II perde 3,5% de massa até 150 °C associada provavelmente à saída de moléculas de água de hidratação remanescente na estrutura do composto. Acima de 150 °C I e II decompõem em duas etapas em atmosfera oxidante (ar e O₂) em uma pequena faixa de temperatura, e em uma única etapa em atmosfera de N₂. As temperaturas de degradação (Td) e quantidade de produto de decomposição (PD, resíduo) obtido para I e II são mostradas na Tabela 2.2, bem como o percentual em massa de PD considerando a decomposição total dos precursores à SnO₂.

Tabela 2.2: Temperaturas de degradação (Td) e quantidade de pó residual (%) obtido por análise das curvas TG para os compostos I e II em diferentes atmosferas.

Composto	Atmosfera	Td / °C	PD / %	PD / % (Calculado)
Sn₃O₃Bu₆ (I)	Nitrogênio	150 - 364	32	61
	ar	150 - 238	53	
		238 - 364		
	Oxigênio	150 - 238 238 - 364	60	
Sn₄O₆Bu₄ (II)	Nitrogênio	150 - 380	69	75
	ar	150 - 260	72	
		260 - 380		
	Oxigênio	150 - 254 254 - 380	73	

Para ambos compostos a pirólise em atmosfera de O₂ levou a obtenção de produtos consistente com a formação de SnO₂. Por outro lado, especialmente no caso do composto I, uma quantidade menor de SnO₂ foi observada nos experimentos realizados sob atmosfera de N₂. Desde que para este experimento era esperada a formação apenas de SnO, as divergências nas perdas de massa devem ser um indicativo que, em uma atmosfera não

oxidante o produto final é uma mistura de SnO_2 a SnO ou então ocorreu alguma perda, em fase gasosa, de espécies contendo estanho durante o experimento TG. Para o composto **II** a massa do resíduo não se mostrou incoerente com o valor esperado, apesar dos resultados de difração de raios X para o produto de pirólise em atmosfera de N_2 indicarem a formação de algum SnO , como será visto adiante.

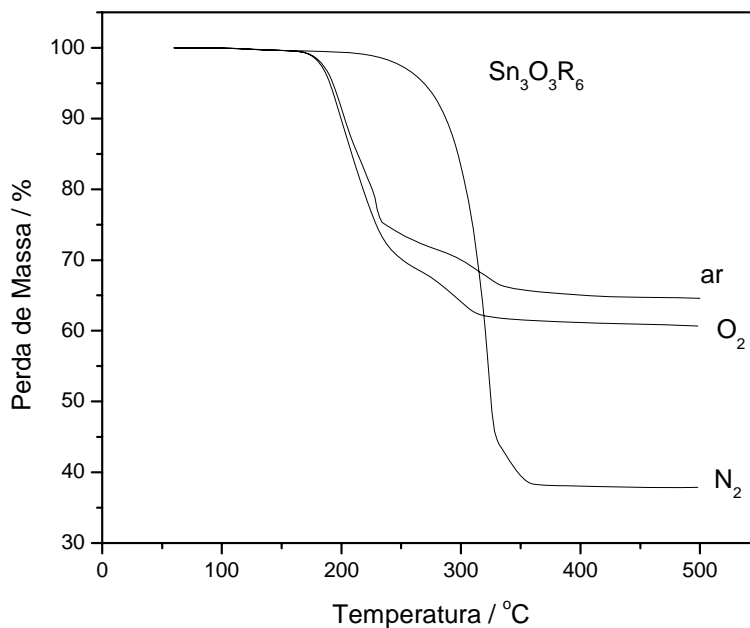


Figura 2.2: Curvas TG para o composto **I** em atmosferas de N_2 , ar e O_2 .

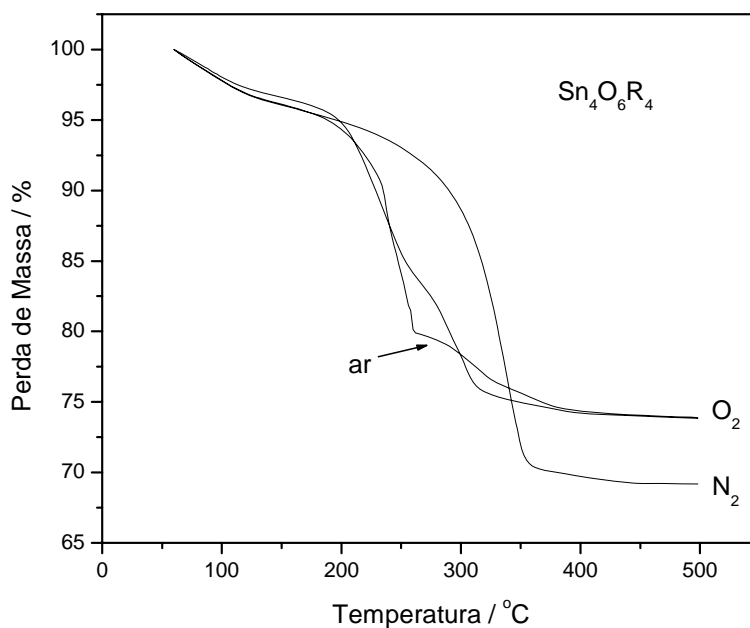


Figura 2.3: Curvas TG para o composto **II** em atmosferas de N_2 , ar e O_2 .

Com intuito de compreender melhor o processo de decomposição, os resultados obtidos por calorimetria térmica diferencial (DTA) são mostrados em duas diferentes ampliações, Figuras 2.4 e 2.5.

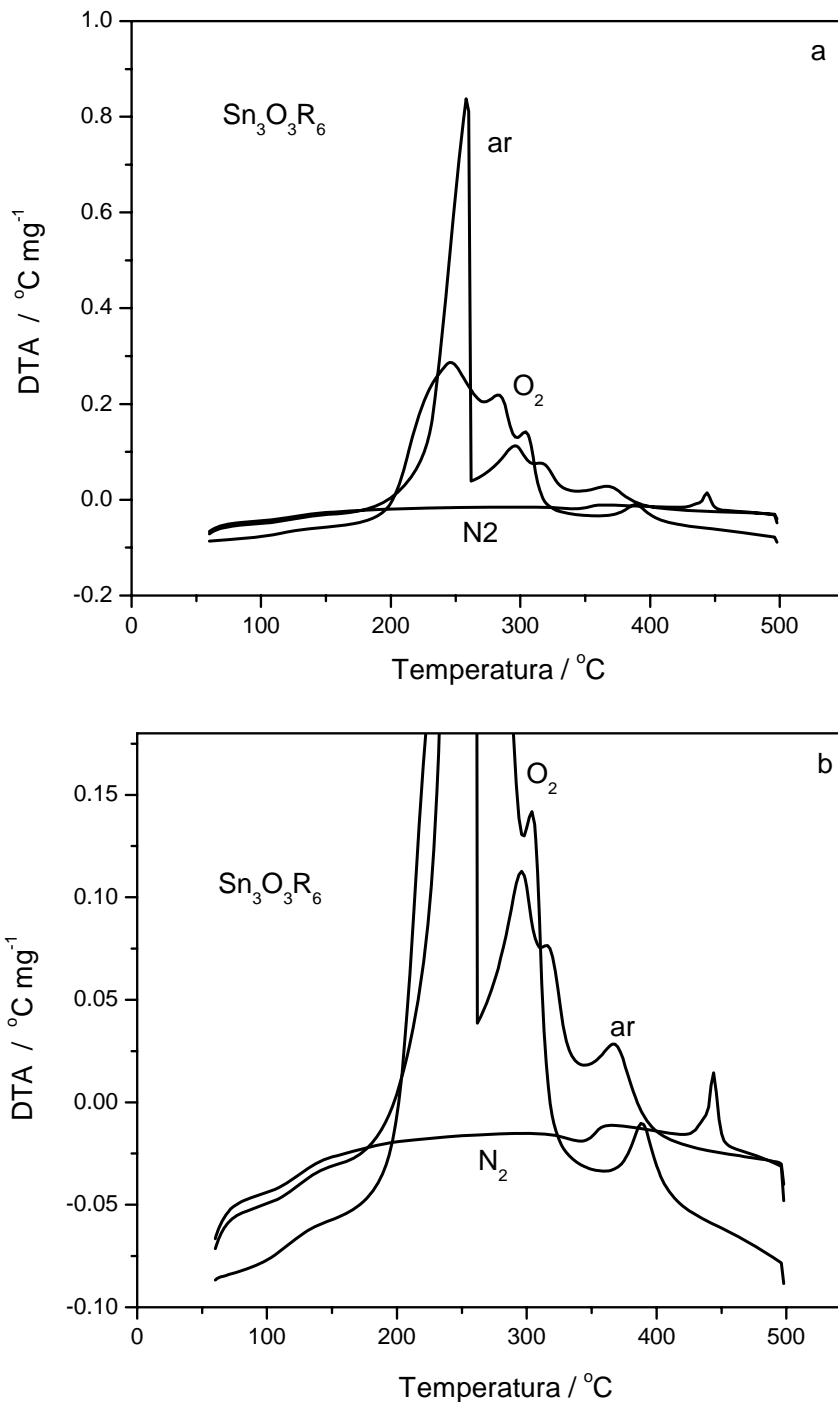


Figura 2.4: Curva DTA para o composto I obtida em ar, nitrogênio e oxigênio (a) e sua ampliação (b).

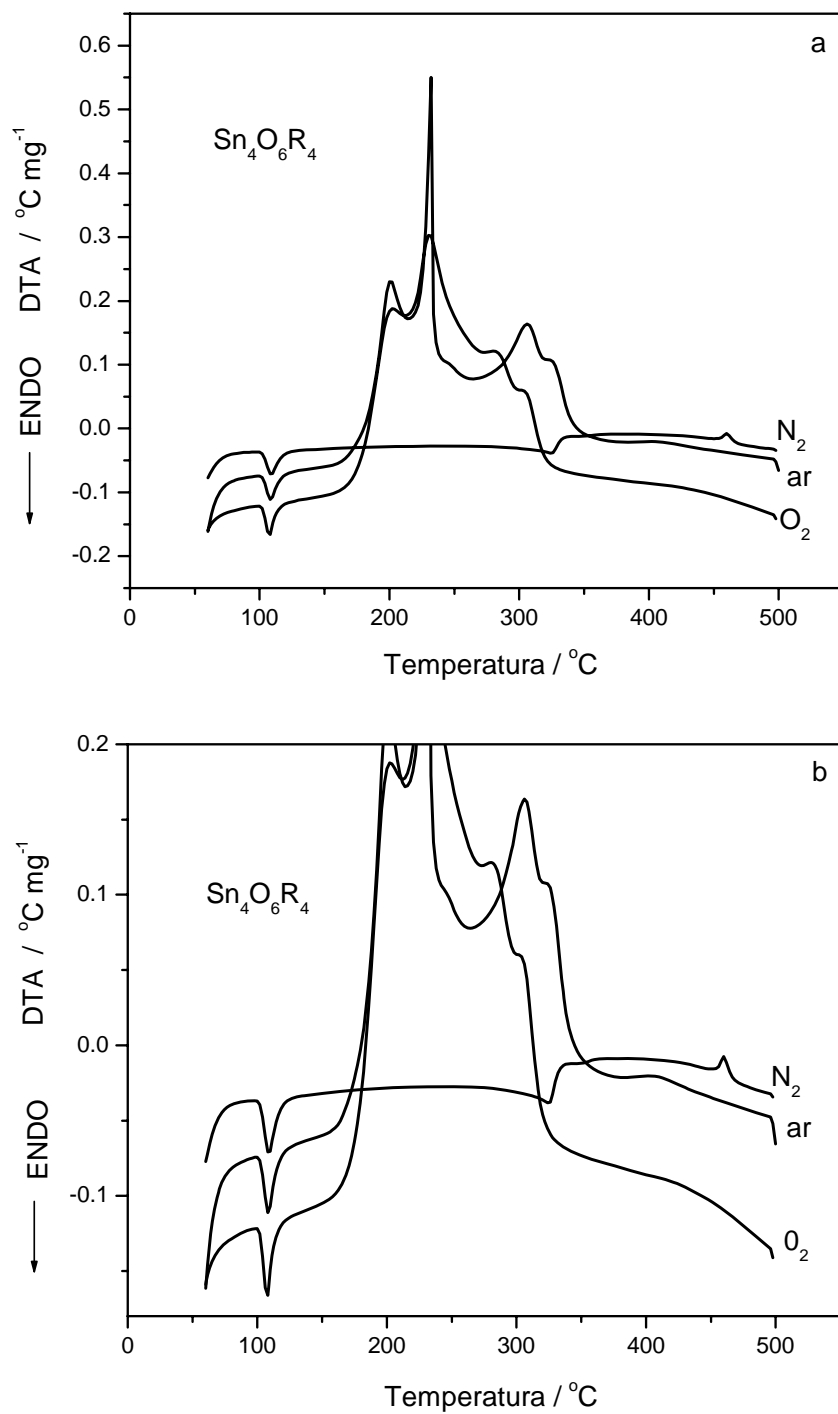


Figura 2.5: Curva DTA para o composto II obtida em ar, nitrogênio e oxigênio (a) e sua ampliação (b).

A curva DTA para o composto II (Figura 2.5) apresenta, em atmosfera de ar, O₂ e N₂, um sinal endotérmico em 108 °C que pode ser associado a perda de solvente, também observado no experimento TG. Esse sinal não foi verificado para o composto I.

Várias etapas exotérmicas são observadas para os processos de decomposição térmica dos precursores I e II em atmosfera de O₂ e ar (Figuras 4a e 5a). Ao contrário, em atmosfera de N₂ (Figuras 4b e 5b) o experimento ocorre com uma baixa absorção de calor e, de forma aparente, em um único estágio.

Uma diferença observada nas curvas DTA é o sinal exotérmico em 443 °C e 460°C para os compostos I e II respectivamente, em atmosfera de N₂. Esses sinais não são observados quando atmosferas oxidantes são usadas no experimento, além de não ser observado perda de massa associada aos mesmos. Por isso, esses picos podem ser atribuídos ao aumento na cristalização da amostra.

2.2.2- Difração de Raios X de pó

Medidas de difração de raios X foram efetuadas com intuito de identificar os produtos obtidos nos experimentos de pirólise e após a análise TG com os precursores organoestânicos I e II. Os resultados são mostrados nas Figuras 2.6 e 2.7 para os compostos Sn₃O₃Bu₆ e Sn₄O₆Bu₄ respectivamente. Para efeito de comparação, as Figuras 6d e 7d representam as linhas de difração do SnO₂ indicadas pelas setas com o grupo de planos (110), (101), (200), (211) em $2\theta = 26,61^\circ$, $33,89^\circ$, $37,95^\circ$ e $51,78^\circ$, respectivamente. As linhas correspondentes ao silício puro, usado como padrão interno também são indicadas por setas.

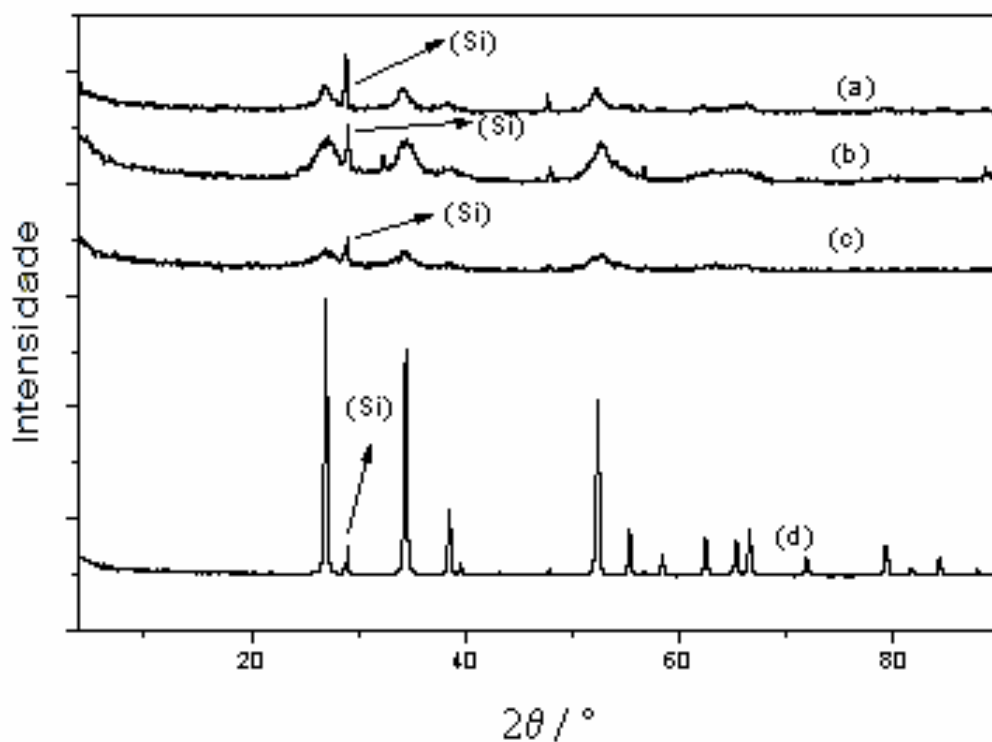


Figura 2.6: Difração de raios X de pó para os produtos obtidos por decomposição térmica de I em O₂ (a), ar (b), N₂ (c) e para o SnO₂ (d).

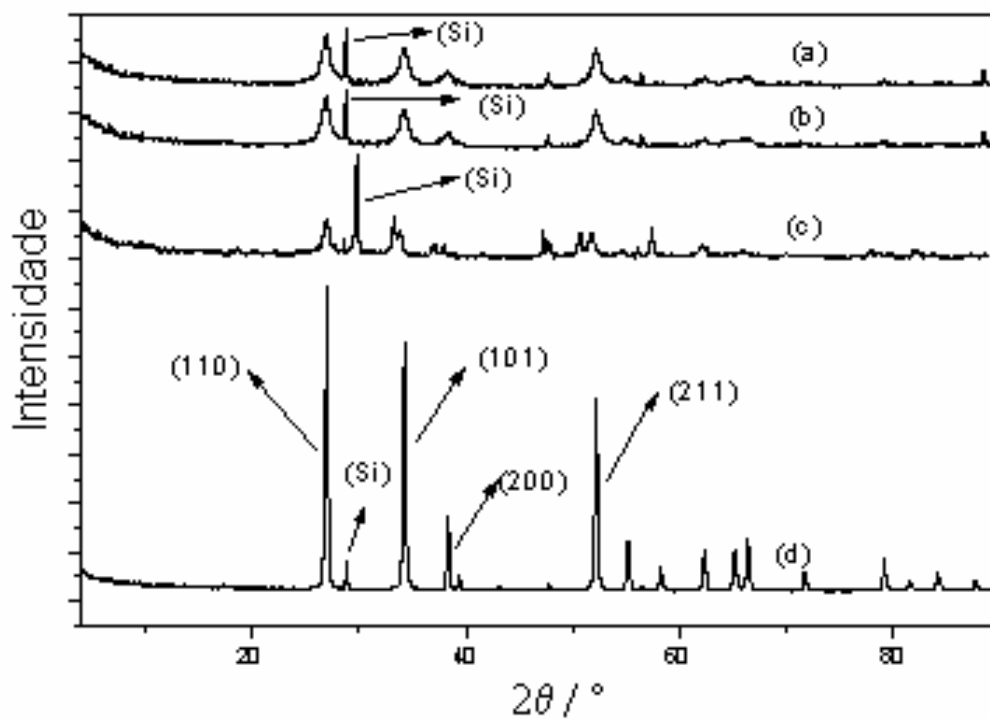


Figura 2.7: Difração de raios X de pó para os produtos obtidos por decomposição térmica de II em O₂ (a), ar (b), N₂ (c) e para o SnO₂ (d).

As principais linhas de difração do SnO₂ (2.6d e 2.7d) estão presentes em todos os difratogramas, {O₂ (a), ar (b) e N₂ (c)} para ambos produtos de decomposição. Entretanto, o difratograma obtido para o produto gerado pela decomposição de II apresentou linhas mais estreitas, que é um indicativo que a pirólise desse composto gerou SnO₂ com uma estrutura mais cristalina. A difração de raios X revela também, que a pirólise de II em N₂, Figura 2.7(c), originou outro produto além do SnO₂. As linhas de difração correspondentes a (101) e (211) estão associadas à formação de SnO, que é um produto possível no caso de experimentos realizados em atmosferas não oxidantes. Seguramente, a formação desse produto secundário nos processos de decomposição para os compostos I e II seja a explicação das diferenças observadas em relação aos cálculos das massas residuais dos experimentos de TG, Tabela 2.2.

Finalmente, não foram observadas diferenças entre os resultados de difração de raios X para os produtos residuais obtidos por TG e aqueles originados dos experimentos de pirólise.

2.2.3- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras analisadas por MEV revelou que a atmosfera de O₂ ou N₂ tem um papel importante na organização estrutural dos pós para os precursores I e II, Figuras 2.8 e 2.9 respectivamente. Em atmosfera de O₂ foram observados a presença de grãos bem formados e simetricamente distribuídos, Figuras 2.8a e 2.9a. Ao contrário, em atmosfera de N₂ as micrografias revelaram a presença de um pó poroso e fofo. Além disso, os grãos obtidos para o composto II apresentaram uma melhor morfologia que aqueles oriundos dos experimentos de pirólise com o composto I. Este resultado confirma os dados de difração de raios X que apresentavam o SnO₂ formado a partir do composto II em uma estrutura mais cristalina. Os tamanhos dos grãos dos produtos de decomposição apresentaram diâmetros da ordem de 30 – 40 nm.

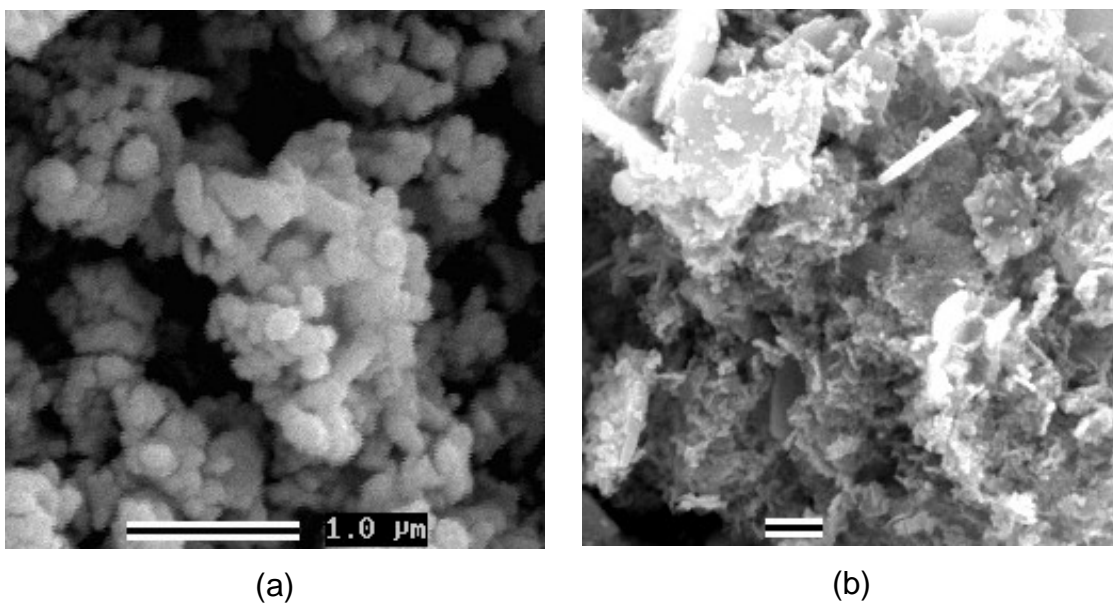


Figura 2.8: MEV dos produtos obtidos por decomposição térmica de **I** em atmosfera de oxigênio (a) e nitrogênio (b).

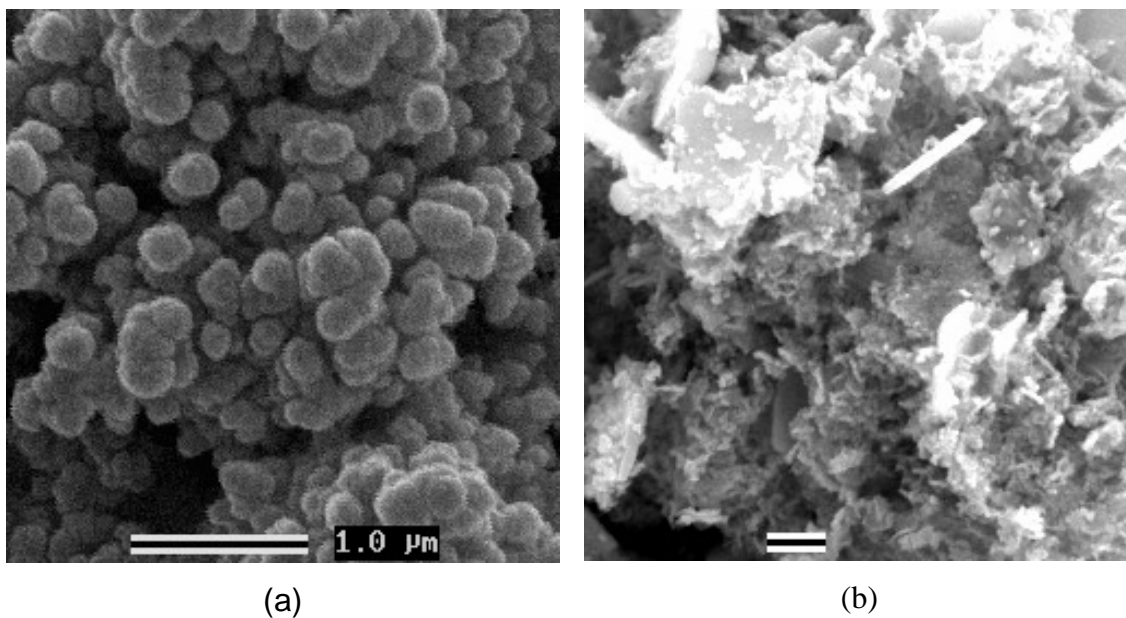


Figura 2.9: MEV dos produtos obtidos por decomposição térmica de **II** em atmosfera de oxigênio (a) e nitrogênio (b).

2.3- Referências Bibliográficas

- [1] I. Yagi, S. Kavenko, *Chem. Lett.*, **1992**, 2345.
- [2] I. Yagi, E. Ikeda, Y. Kuniya, *J. Mater. Res.*, 1994, **9**, 663.
- [3] R. Larciprete, A. Borsella, P. De Padova, P. Perfetti, G. Faglia and G. Sberveglier, *Thin Solid Films*, 1998, **323**, 291.
- [4] E. Shauti, A. Banerjee, V. Dutta, K. L. Chopra, *J. Appl. Phys.* 1982, **53**, 1615.
- [5] A. L. Dawar, J. C. Joshi, *J. Mater. Sci.*, 1984, **19**, 1.
- [6] D. Barreca, S. Garon, P. Zanella, E. Tondello, *J. de Phys. IV*, 1999, **9**, 667.
- [7] R. Laraprete, E. Borsella, P. De Padova, P. Perfetti, C. Crotti,; *J Vac. Sci Technol., A* 1997, **15**, 2492.
- [8] S. H. Park, V. C. Son, W. S. Willis, S. L. Suib, K. E. Creasy, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 2389.
- [9] *The Chemical of Metal CVD*, edited by T. T. Kodas and Mark J. Hawpden – Smith, VCC, New York, **1994**.
- [10] C. Tan, Y. Xia, Y. Chen, S. Li, J. Liu, B. Xu, J. Li, W. Cao, *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**, 4266.
- [11] (a) J. Kane, H. Schweizer, W. J. Kern, *Electrochem. Soc.*, 1975, **122**, 1144;
(b) J. Kane, H. Schweizer, W. J. Kern, *Electrochem. Soc.*, 1976, **123**, 270.
- [12] T. Maruyama, Y. Ikuta, *Sol Energy Mater. Sol. Cells*, 1992, **28**, 209.
- [13] L. M. Atagi, D. M. Hoffman, J. R. Liu, Z. Zheng, W. K. Chu, R. R. Rubiano, R. W. Springer, D. C. Smith, *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 360.
- [14] C. J. Giunta, D. A. Strickler, R. G. Gordon, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 2275.
- [15] J. Proscia, R. G. Gordon, *Thin Solid Films*, 1992, **214**, 175.
- [16] S. Suh, D. M. Hoffman, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 6164.
- [17] G.A.A. Costa, M.C. Silva, A.C.B. Silva, G.M. de Lima, R.M. Lago, M.T.C. Sansiviero, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 5708.
- [18] J. A. Forstner, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 552.

Capítulo 3

Precursores Heterometálicos

Várias tentativas foram realizadas com o objetivo de ligar fragmentos organometálicos a sulfetos e óxidos organoestânicos, utilizando os mais variados métodos descritos na literatura, sem no entanto obter sucesso. Desta forma decidiu-se preparar os precursores heterometálicos através de outras estratégias sintéticas, descritas no Capítulo 4, que, infelizmente, não envolveram os derivados organoestânicos pretendidos. Para tanto se fez necessário a síntese dos precursores descritos neste capítulo.

3.1- Síntese e Caracterização dos Precursores Heterometálicos

Os compostos heterometálicos descritos neste capítulo foram sintetizados segundo métodos descritos na literatura [1,2]. Foram obtidos quatro precursores, sendo dois contendo ligação Fe-Sn e dois contendo ligação Mo-Sn. Os rendimentos das reações foram calculados com base nos compostos contendo o metal de transição (Fe e Mo).

3.1.1- Síntese do $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2\text{SnCl}_2$ - Diclorobis(dicarbonil- η^5 -ciclopentadienilferro)estanho(IV) - (1)

Uma solução contendo 5,0 g (14,13 mmol) do dímero $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$ e 10,0 g (44,32 mmol) de $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em metanol (250 mL) e 25 mL de acetato de etila foi deixada sob refluxo com constante agitação por aproximadamente 48 horas. Após atingir a temperatura ambiente os cristais amarelos obtidos foram separados e lavados com metanol e éter etílico sendo recristalizados de uma solução de metanol e tolueno.

Rendimento: 85% (6,5 g). P.F.= 168,3 – 169,7 °C.

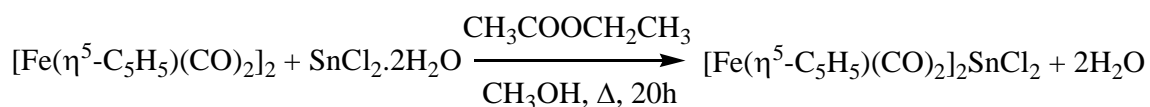


Figura 3.1: Esquema de obtenção do precursor heterometálico 1.

3.1.2- Síntese do $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2\text{SnCl}_3$ – Tricloro(dicarbonil- η^5 -ciclopentadienilferro)estanho(IV) - (2)

O composto $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2\text{SnCl}_3$ foi obtido por duas rotas sintéticas distintas descritas na literatura [1]. Nos dois casos o rendimento apresentado foi bastante semelhante.

(a) Uma solução contendo 1,03 g (4,85 mmol) de $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cl}]$ (clorodicarbonil- η^5 -ciclopentadienilferro(II)) e 2,25 g (9,97 mmol) de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em metanol (30 mL) foi deixada sob refluxo e agitação constante por cinco horas. O precipitado amarelo foi separado por centrifugação e lavado com metanol. O produto obtido foi recristalizado em benzeno e éter de petróleo.

(b) Uma solução contendo 1,03 g (1,90 mmol) de $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2\text{SnCl}_2$ e 0,33 mL (2,82 mmol) de SnCl_4 em tolueno foi aquecida a 100-110 °C com agitação constante durante aproximadamente uma hora. A solução foi filtrada a quente. Após o resfriamento o sólido amarelo foi separado. O produto obtido foi então dissolvido em diclorometano e precipitado pela adição de tetracloreto de carbono.

Rendimento (método a e b): ~45% (0,85 g). P.F.= 156,0 °C (dec.).

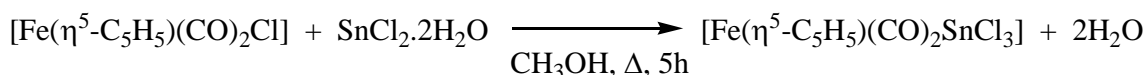


Figura 3.2: Esquema de obtenção do precursor heterometálico 2, método (a).

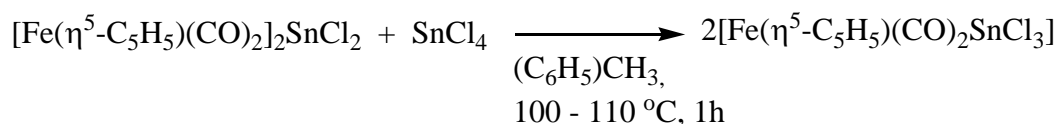


Figura 3.3: Esquema de obtenção do precursor heterometálico **2**, método (b).

3.1.3- Síntese do $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2\text{SnCl}_2$ – Diclorobis(tricarbonil- η^5 -ciclopentadienilmolibdênio)estanho(IV) - (3)

Uma solução contendo 1,4 g (6,20 mmol) de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 3,0 g (6,12 mmol) do dímero tricarbonil- η^5 -ciclopentadienilmolibdênio, $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$, em n-butanol (150 mL) foi deixada sob refluxo e agitação constante por aproximadamente 4 horas em atmosfera de $\text{N}_2(\text{g})$. Houve a formação de cristais amarelados que foram filtrados e recristalizados em metanol.

Rendimento: 55% (2,28 g). P.F.= 197,9 - 200,5°C.

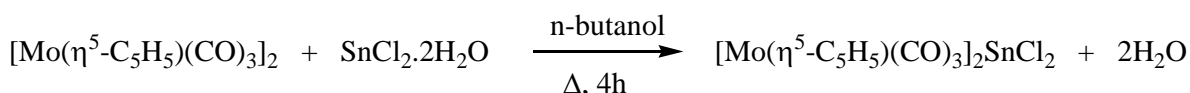


Figura 3.4: Esquema de obtenção do precursor heterometálico **3**.

3.1.4- Síntese do $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]\text{SnCl}_3$ – Tricloro(tricarbonil- η^5 -ciclopentadienilmolibdênio)estanho(IV) - (4)

Uma solução de 7,2 g (31,9 mmol) de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em metanol (200 mL) foi deixada sob refluxo e agitação constante com 1,84 g (3,75 mmol) o dímero tricarbonil- η^5 -ciclopentadienilmolibdênio, $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$, por aproximadamente 90 horas. O solvente foi parcialmente removido a pressão reduzida e o sólido formado foi recristalizado em metanol.

Rendimento: 34% (1,2 g). P.F.= 160,5 – 163,5 °C.

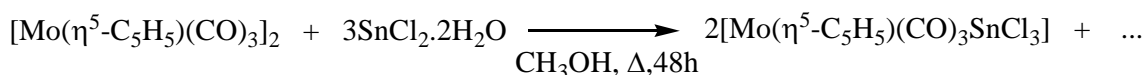


Figura 3.5: Esquema de obtenção do precursor heterometálico **4**.

3.2- Análises e Discussão dos Resultados

Os precursores heterometálicos obtidos tiveram seus respectivos pontos de fusão determinados e foram caracterizados por análise elementar (C, H, N), espectroscopia vibracional na região do infravermelho, ressonância magnética multinuclear e espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe e ^{119}Sn . Para o precursor **3**, foram obtidos monocristais que foram analisados por difração de raios X.

Os compostos **1** e **2** se apresentaram como sólidos estáveis ao ar. Já os compostos **3** e **4**, após um período de aproximadamente 15 dias, começaram a apresentar indícios de decomposição mudando sua coloração de amarelo para uma tonalidade clara de verde até atingir completamente uma coloração escura (negra). No caso do composto **3** os processos de purificação e recristalização não ocorreram de forma satisfatória ocasionando grande perda de material via decomposição em solução. Os precursores apresentaram boa solubilidade em solventes orgânicos polares como clorofórmio, diclorometano e dimetilformamida, sendo um pouco menos solúveis em etanol e metanol. Todos os compostos sofreram decomposição quando dissolvidos em compostos orgânicos clorados. A Tabela 3.1 apresenta algumas propriedades físicas dos compostos obtidos.

Tabela 3.1: Propriedades físicas e análise elementar dos precursores heterometálicos.

Composto	Cor	P.F. / (°C)	Análise Elementar / (%)					
			C		H		N	
			Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc
1	Laranja	168,3 - 169,7	30,5	30,9	1,60	1,85	-	-
2	Amarelo	156,0 (dec.)	21,5	20,9	1,05	1,25	-	-
3	Amarelo	197,9 – 200,5	25,9	28,1	1,31	1,46	-	-
4	Amarelo	160,5 -163,5	20,2	20,4	0,95	1,07	-	-

3.2.1- Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho (Figuras de 3.6 a 3.9) confirmaram a obtenção dos precursores heterobimetálicos sendo os resultados coerentes com aqueles presentes na literatura [1-6]

A Tabela 3.2 apresenta as principais bandas observadas para os compostos **1**, **2** e **3**.

Para todos os compostos foram verificadas as bandas relativas aos estiramentos e deformações das ligações C-H ($\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1010\text{ cm}^{-1}$) e estiramento das ligações C-C ($1450 - 1300\text{ cm}^{-1}$) dos anéis ciclopentadienila.

Os valores de estiramento observados para as carbonilas metálicas indicam a presença destes grupos em posições terminais. A presença de carbonilas em ponte deslocaria os valores das frequências de estiramento para região entre $1900 - 1800\text{ cm}^{-1}$.

Foram verificadas também as bandas relativas aos estiramentos e deformações das ligações metal-carbonila e estiramentos das ligações metal-Cp. Todos os valores estão coerentes com aqueles disponíveis na literatura [4-6].

Tabela 3.2: Principais bandas, observadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, atribuídas aos precursores heterometálicos (cm^{-1}).

	ν CH	ν CO	ν CC	δ CH	δ M-CO	ν M-CO	ν M-Cp
1	3102	2003, 1966	1428 - 1358	1014	627, 575	505	456
2	3110	2055, 1989	1426 - 1360	1014	612, 576	497	444
3	3101	2017, 1952, 1908	1426 - 1354	1011	578, 554	492	461
4	3106	2047, 1989, 1966	1421 - 1350	1011	565, 543	476	454

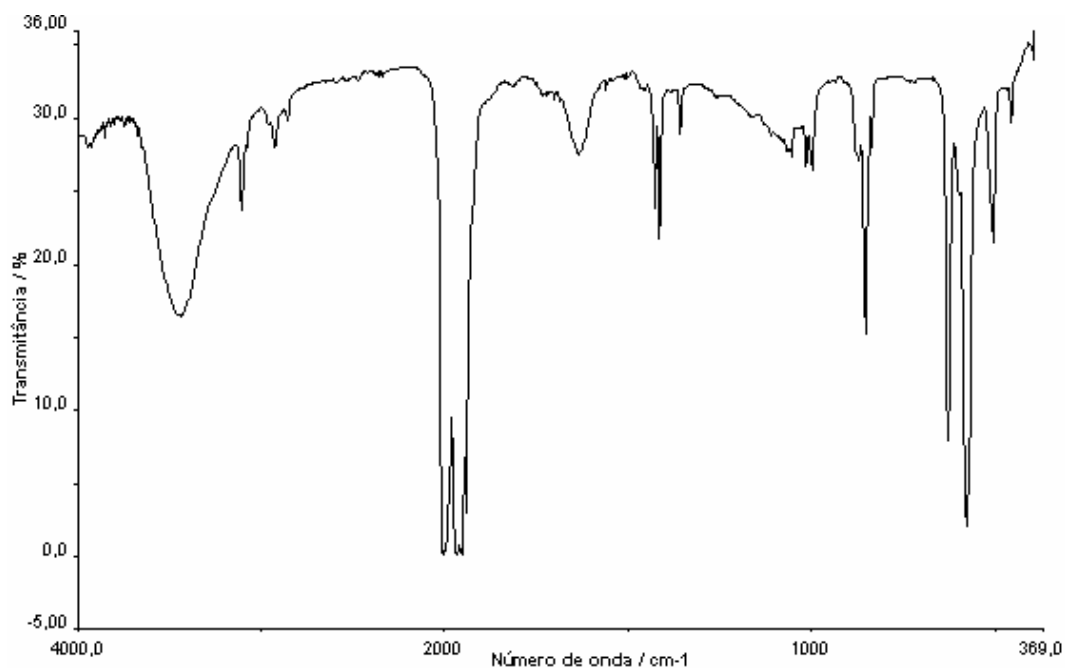


Figura 3.6: Espectro vibracional na região do infravermelho para o composto 1.

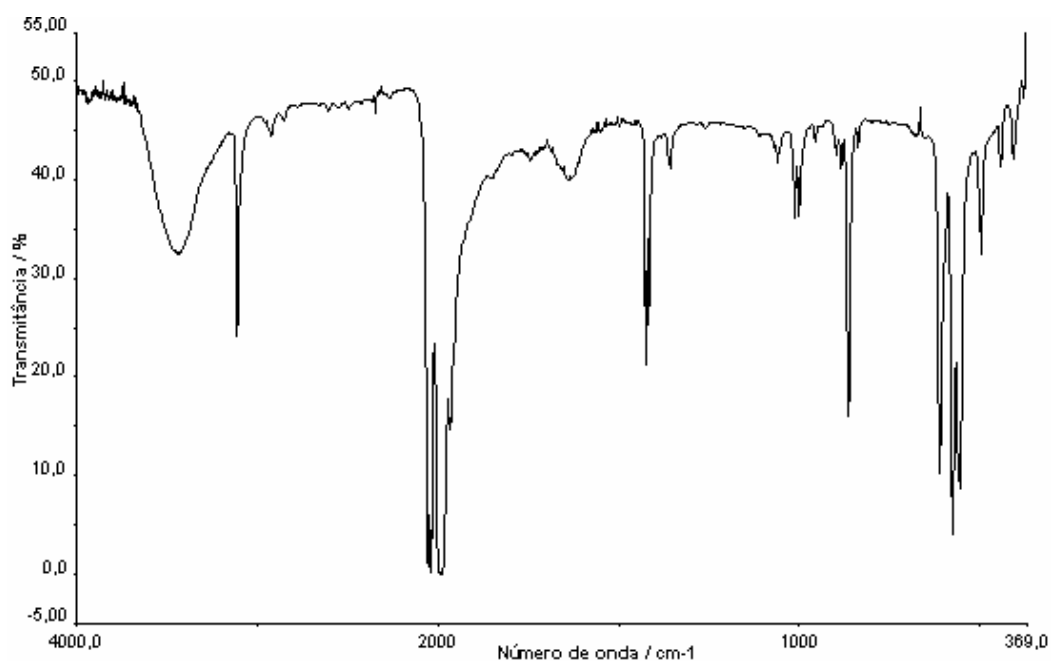


Figura 3.7: Espectro vibracional na região do infravermelho para o composto 2.

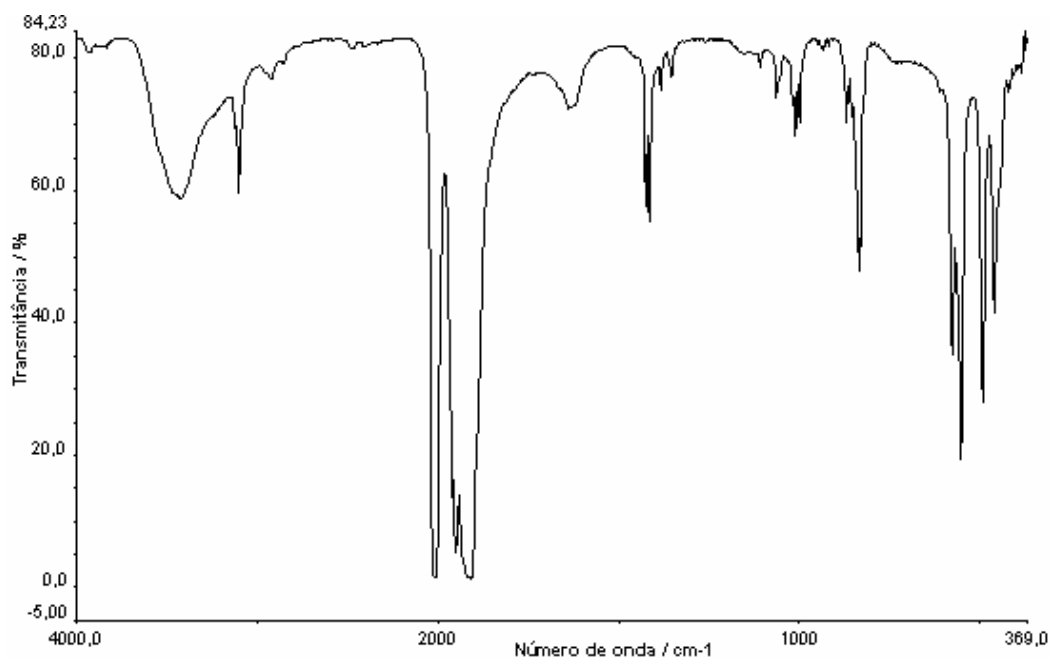


Figura 3.8: Espectro vibracional na região do infravermelho para o composto 3.

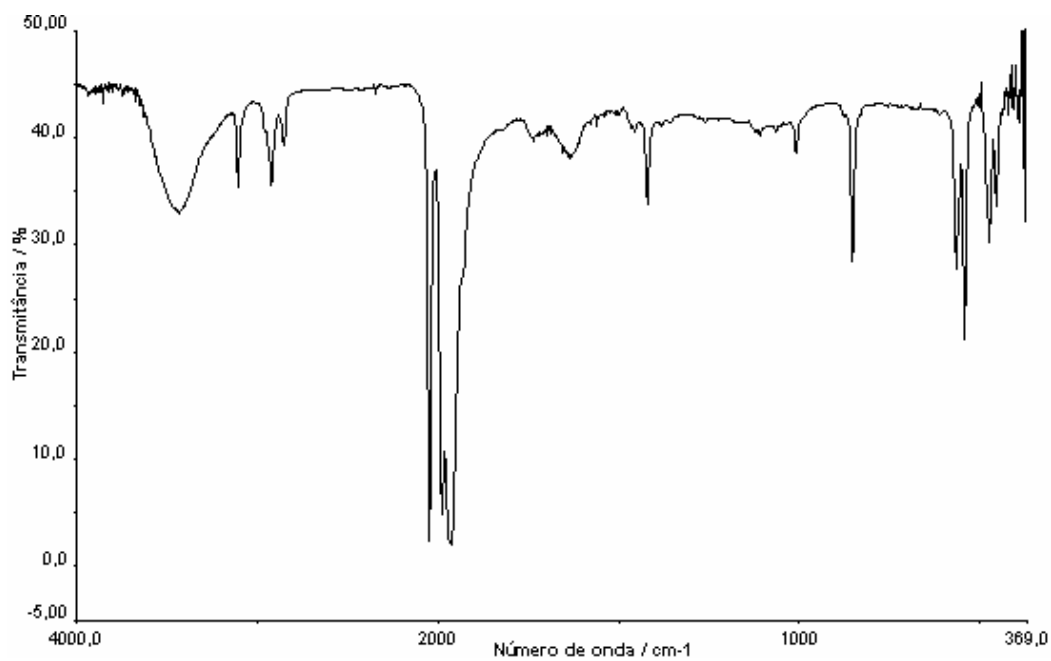


Figura 3.9: Espectro vibracional na região do infravermelho para o composto 4.

3.2.2- Ressonância Magnética Multinuclear

Foram obtidos espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para todos os precursores heterometálicos. A literatura reporta compostos que apresentam estruturas quimicamente semelhantes apresentando sinais de hidrogênio em valores de δ próximo a 5,0, relativo aos anéis ciclopentadienílicos (r.m.n de ^1H). Os espectros de carbono, segundo a literatura, apresentariam sinais em região com valores de δ próximo a 80,0 e 210,0 relativo aos sinais dos anéis ciclopentadienílicos e do grupo CO respectivamente [3,5]. Os espectros de ^1H e de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para os compostos heterometálicos foram obtidos usando CDCl_3 ou CD_2Cl_2 como solventes. Todos esses sinais foram verificados nos precursores heterometálicos sintetizados neste trabalho.

Os espectros de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ foram obtidos usando DMF como solvente com lock externo em D_2O a temperatura ambiente. Não foi possível a obtenção do espectro de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ para o composto **3** uma vez que este apresentou solubilidade insuficiente nas condições mencionadas.

Os espectros apresentaram sinais em valores de δ correspondentes a 566,9; -115,5 e 26,3 para os compostos **1**, **2** e **4** respectivamente. A análise relativa aos valores de deslocamento químico se torna limitada uma vez que esses valores são dependentes de fatores como número de coordenação, presença da ligação M-Sn, efeitos do solvente, concentração e temperatura.

Os valores de δ para compostos iônicos do tipo $\text{M}^+[\text{SnCl}_3]^-$ são normalmente observados entre -50 e -700, apresentando o átomo de estanho com estado de oxidação +2. A contribuição covalente da ligação Sn-M, que implica na doação do par de elétrons não compartilhado para o metal de transição, provoca um efeito de desblindagem no núcleo de estanho [7].

O composto **2** apresenta um valor de δ (-115,5) característico de compostos iônicos do tipo $\text{M}^+[\text{SnCl}_3]^-$. A substituição de um átomo de cloro por um fragmento organometálico provoca um considerável efeito de desblindagem no núcleo de estanho e conseqüentemente, um aumento no valor de δ (566,9). Isso se deve principalmente ao fato de que o fragmento contendo o átomo de estanho assume características de um composto tipicamente covalente de

Sn(IV) [8]. Deve-se mencionar ainda que o aumento acentuado na eletronegatividade dos substituintes no átomo de estanho pode provocar uma polarização no composto devido à retirada de densidade eletrônica do átomo de estanho. Este efeito contribuiria para maiores interações do tipo π entre os centros metálicos causando um maior efeito de blindagem no núcleo de estanho [9].

Esperaria-se um resultado semelhante no caso dos precursores **3** e **4**. Infelizmente a constatação desse efeito no caso dos compostos contendo a ligação Sn-Mo não foi possível uma vez que o espectro de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ para o precursor $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2\text{SnCl}_2$ não foi obtido.

Tabela 3.3: Dados de ressonância magnética multinuclear para os precursores heterometálicos.

	^1H	^{13}C		^{119}Sn
	Cp	Cp	CO	
1	5,05	84,4	211,4	566,9
2	5,24	84,5	208,1	-115,5
3	5,61	93,0	225,0	-
4	5,74	91,6	226,4	26,3

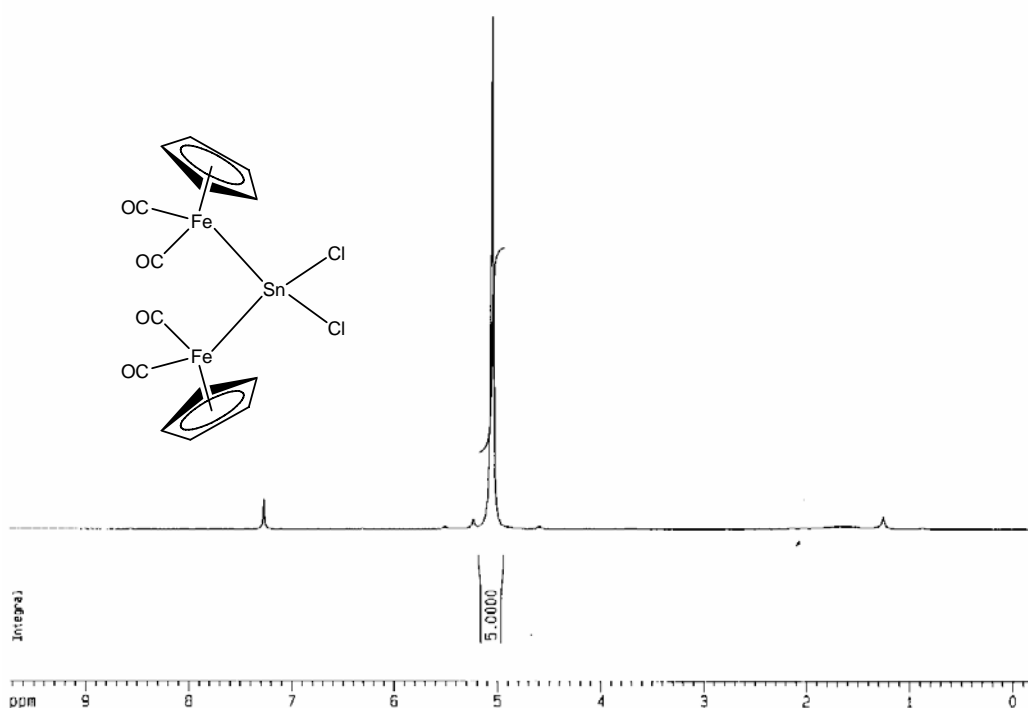


Figura 3.10: Espectro de RMN de ^1H para o precursor **1**.

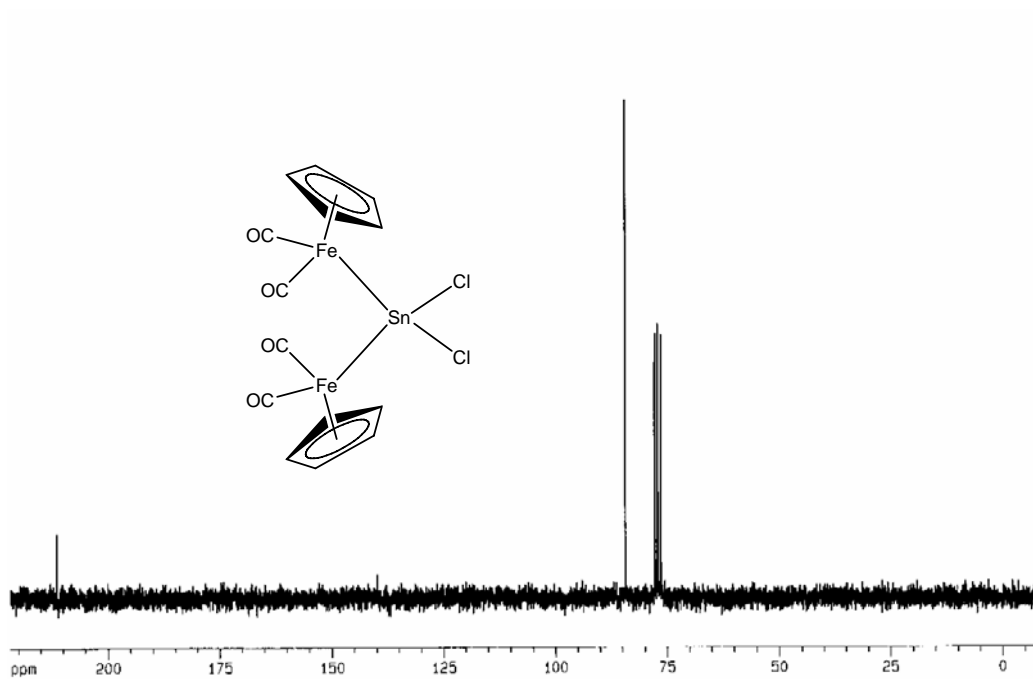


Figura 3.11: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para o precursor 1.

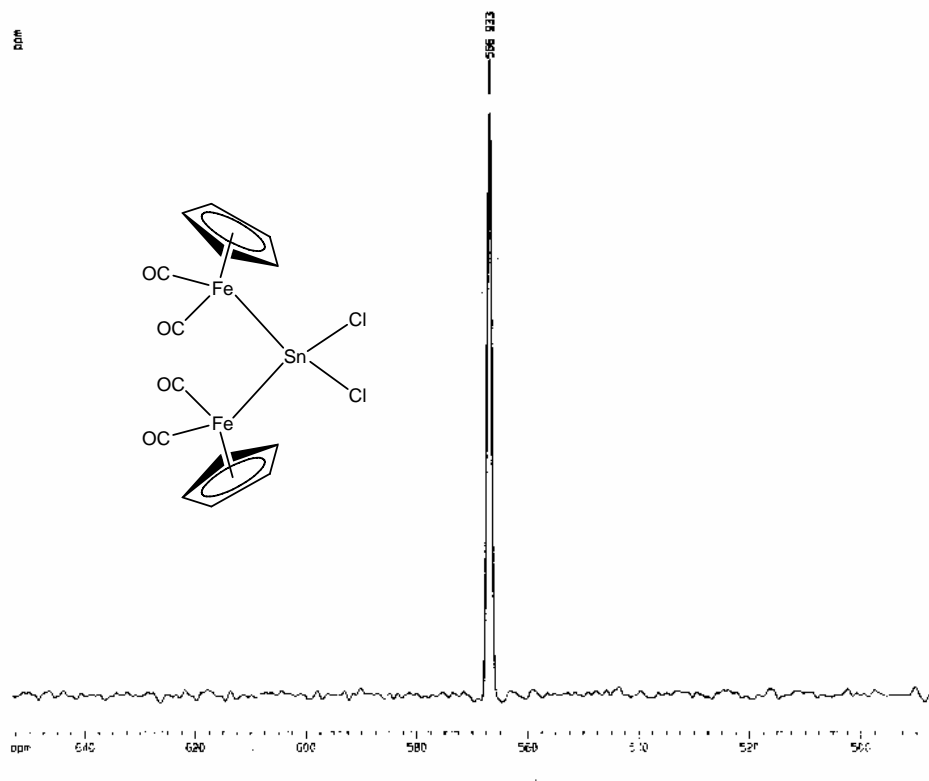


Figura 3.12: Espectro de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ para o composto 1.

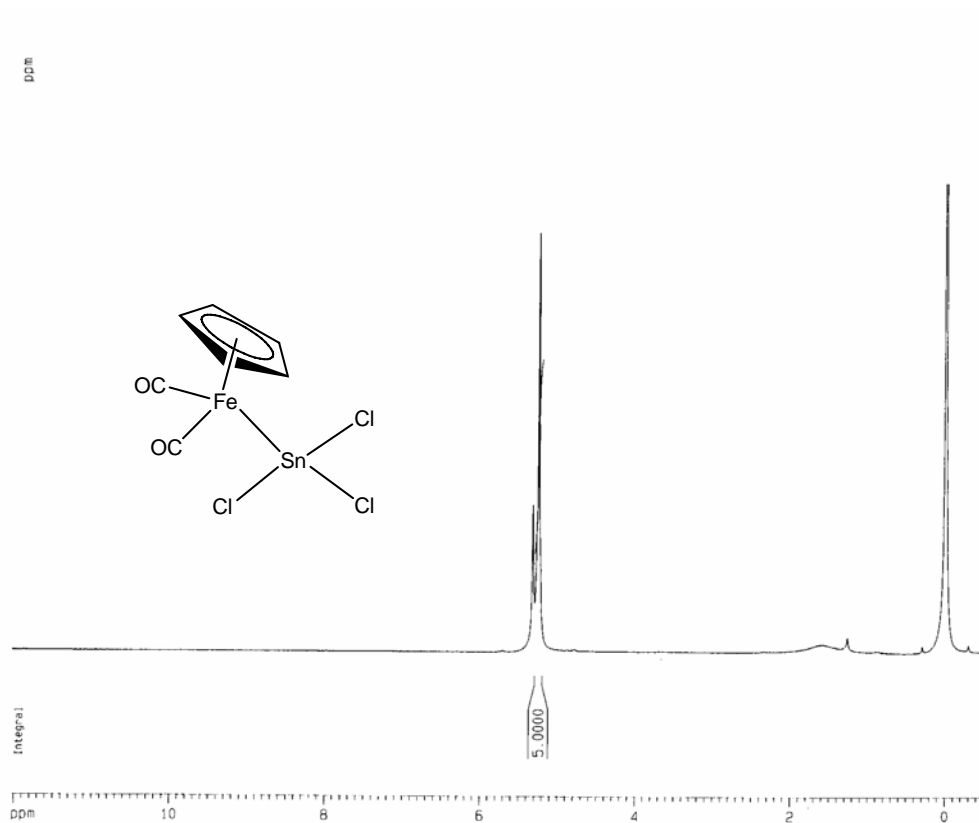


Figura 3.13: Espectro de RMN de ^1H para o composto 2.

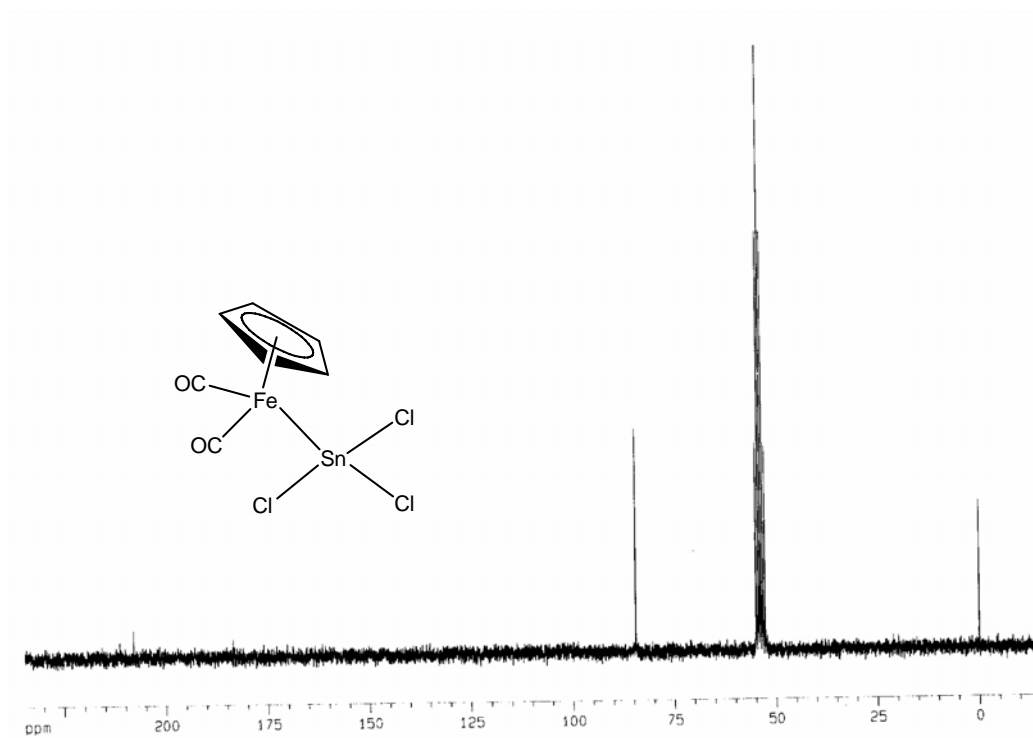


Figura 3.14: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para o precursor 2.

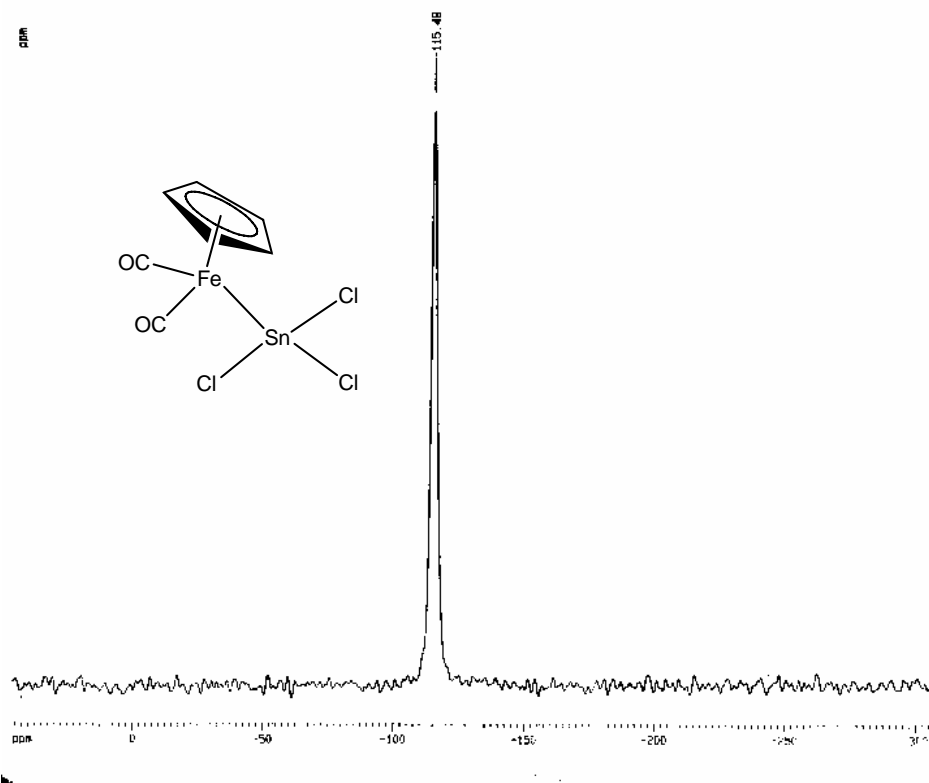


Figura 3.15: Espectro de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ para o composto 2.

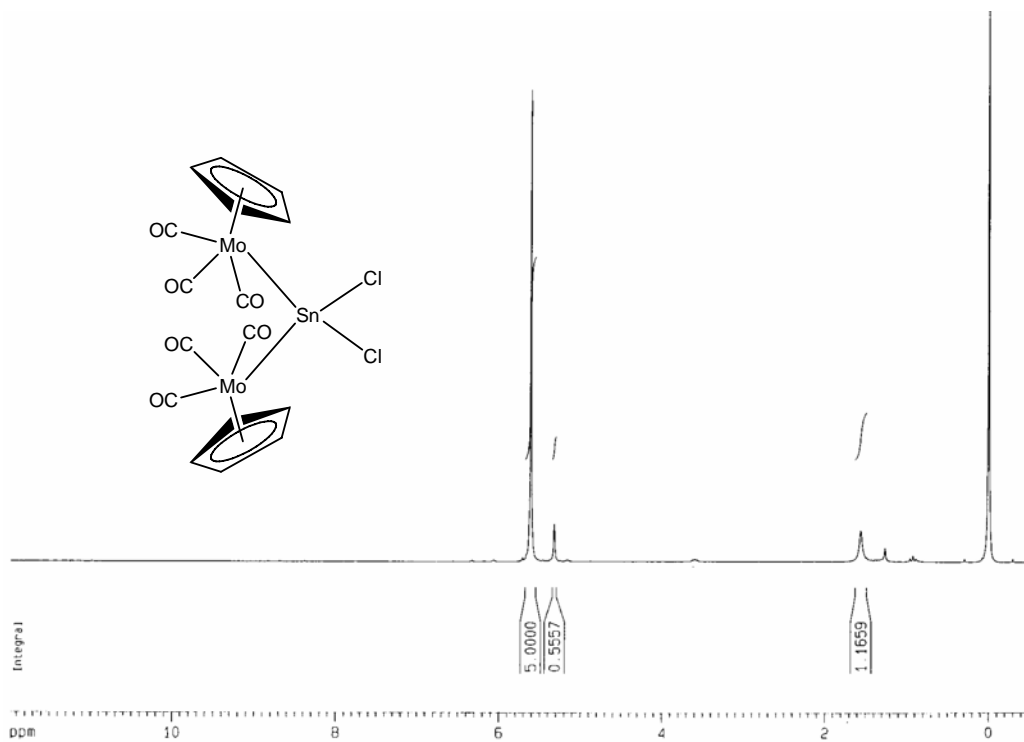


Figura 3.16: Espectro de RMN de ^1H para o composto 3.

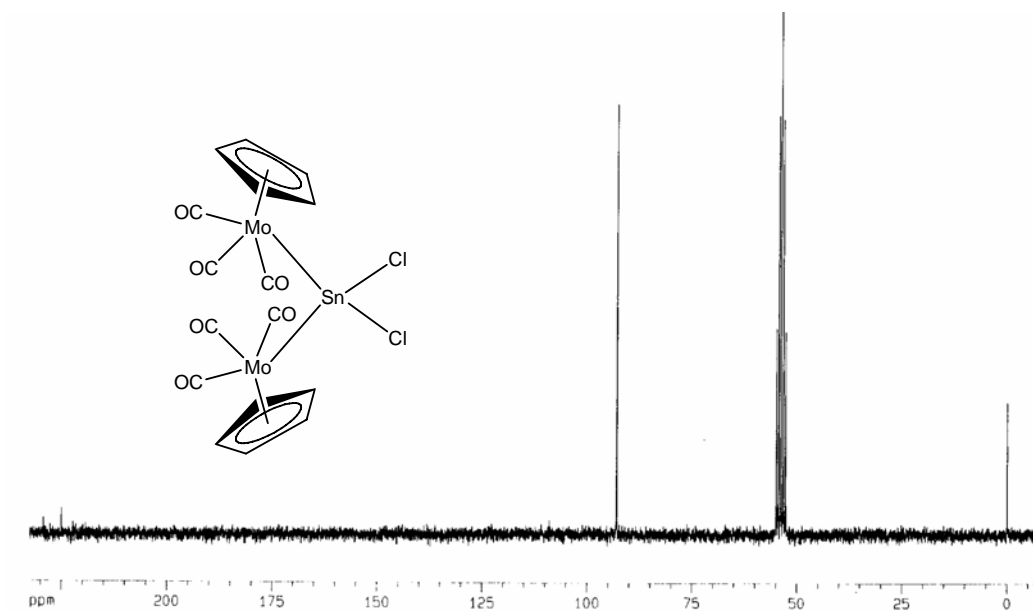


Figura 3.17: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para o precursor 3.

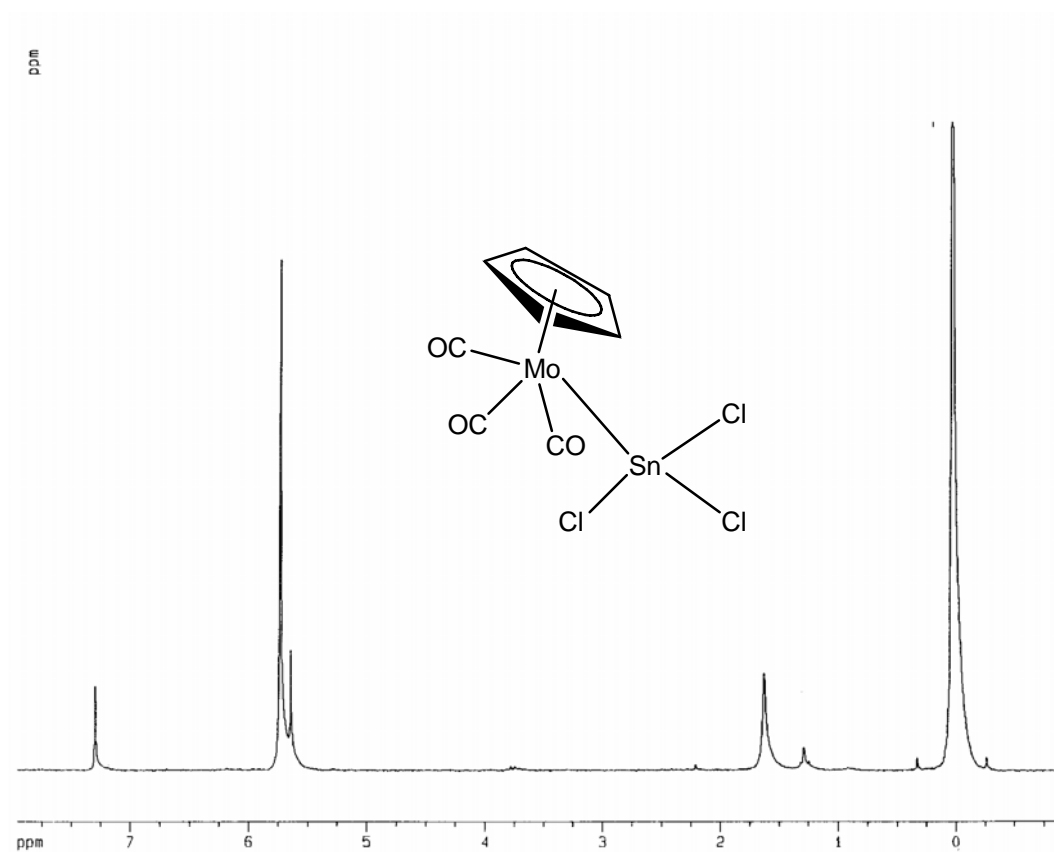


Figura 3.18: Espectro de RMN de ^1H para o composto 4.

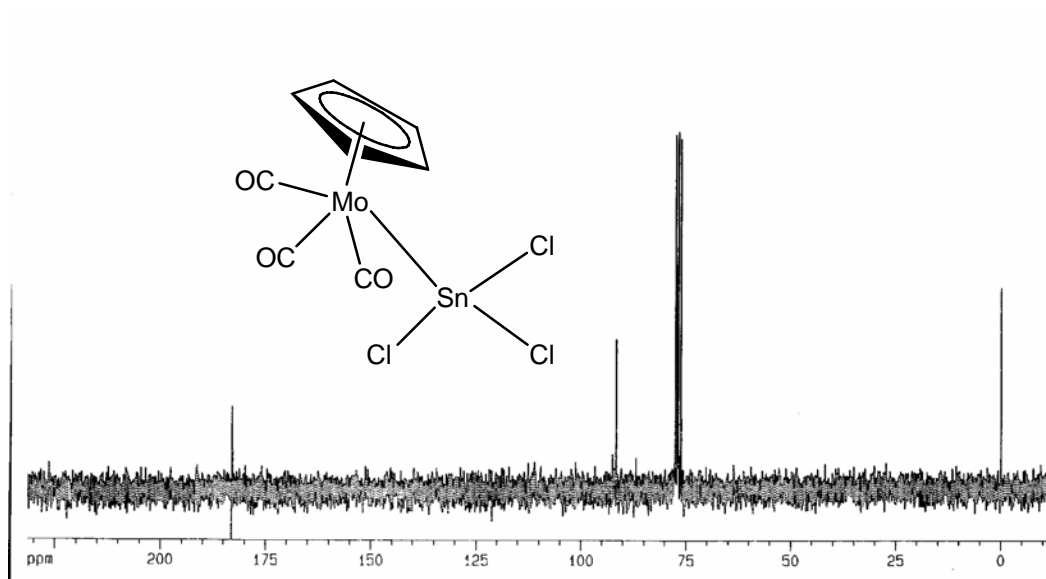


Figura 3.19: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para o precursor 4.

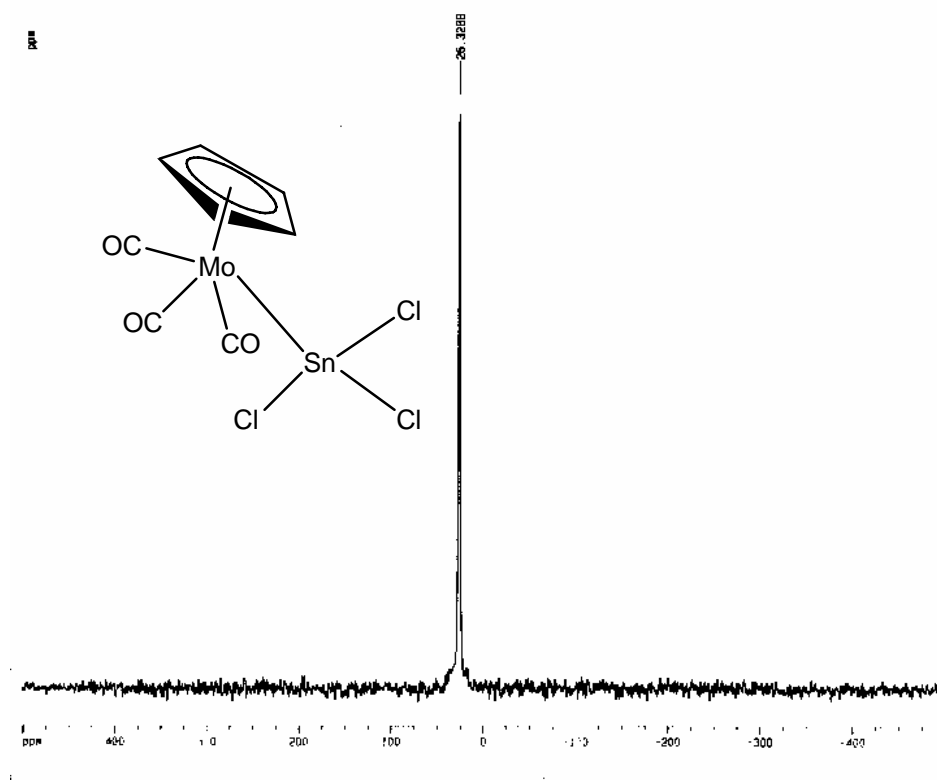


Figura 3.20: Espectro de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ para o composto 4.

3.2.3- Espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe e ^{119}Sn

Nesse trabalho foram obtidos apenas os espectros Mössbauer de ^{119}Sn para os compostos **3** e **4** (Figuras 3.21 e 3.22) uma vez que os espectros de ^{57}Fe e ^{119}Sn para os compostos **1** e **2** se encontram disponíveis na literatura [3,10]. Os desvios isoméricos bem como os valores de desdobramento quadrupolar se encontram na Tabela 3.4.

Os valores de desvios isoméricos nos precursores **1** e **2** mostram que a troca do fragmento organometálico por um átomo de cloro provoca uma diminuição de densidade “s” nos núcleos de estanho e ferro devido ao aumento de eletronegatividade do substituinte. Vale mencionar que a relação de aumento de densidade “s” no núcleo é inversa para os átomos de estanho e ferro.

Para os compostos **3** e **4** os resultados, a princípio, parecem contraditórios uma vez que o valor do desvio isomérico para o composto **4** deveria ser menor que em relação ao **3**. Deve-se notar que o erro experimental associado à obtenção do espectro para o composto **3** é significativamente maior que o erro associado ao composto **4**. Desta forma a comparação dos resultados fica comprometida. Vale mencionar ainda a presença de um duplete com área relativa de 66% e desvio isomérico característico de Sn^{4+} (provavelmente SnO_2) no espectro do composto **3**, que representa forte indício de decomposição do precursor.

Tabela 3.4: Dados obtidos por espectroscopia Mössbauer para os precursores heterometálicos.

Composto	^{57}Fe		^{119}Sn	
	δ	Δ	δ	Δ
1	$0,10 \pm 0,01$	$1,68 \pm 0,01$	$1,95 \pm 0,02$	$2,38 \pm 0,02$
2	$0,14 \pm 0,01$	$1,86 \pm 0,01$	$1,74 \pm 0,02$	$1,77 \pm 0,02$
3	-	-	$1,61 \pm 0,5$	$2,95 \pm 0,5$
4	-	-	$1,75 \pm 0,05$	$2,39 \pm 0,05$

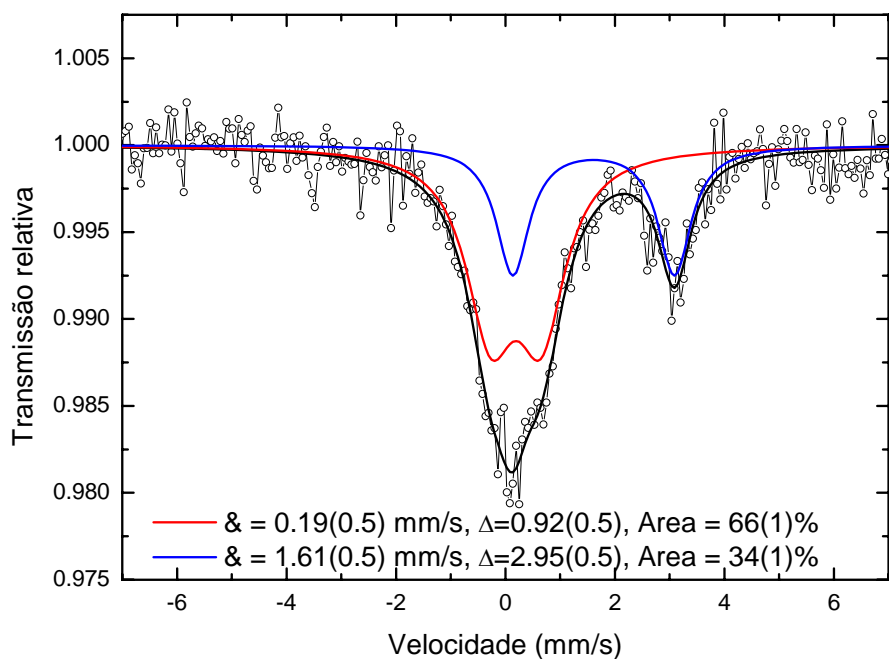


Figura 3.21: Espectro Mössbauer de ^{119}Sn para o composto 3.

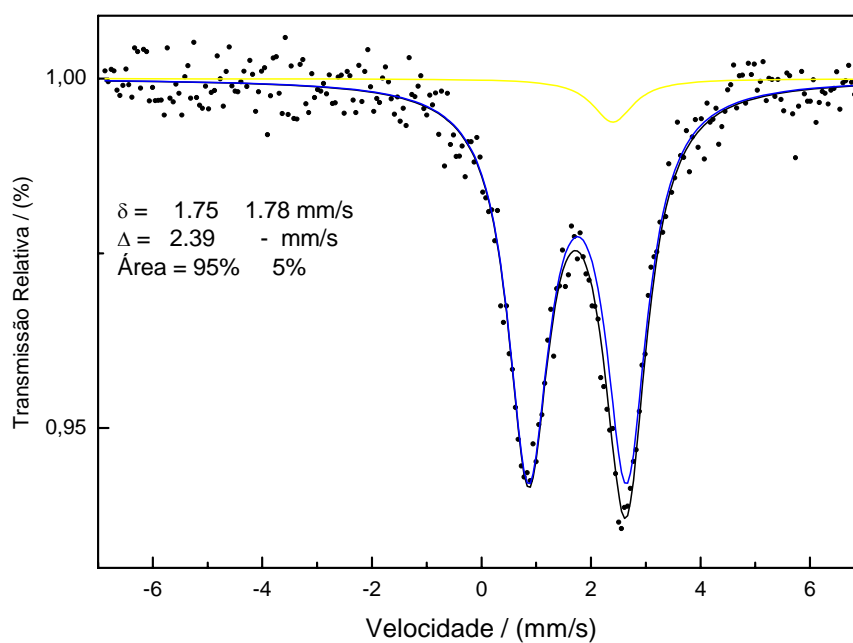


Figura 3.22: Espectro Mössbauer de ^{119}Sn para o composto 4.

3.2.4- Difração de Raios X em Monocristal

Para o precursor **4**, foram obtidos monocristais que foram analisados por difração de raios X (Figura 3.23). Mesmo sendo um composto conhecido, não foram encontradas referências relativas ao estudo cristalográfico para o precursor em questão, diferentemente dos compostos **1**, **2** e **3**.

Os parâmetros obtidos (Apêndice A) caracterizam a ligação η^5 -Cp-Mo e são coerentes com resultados encontrados na literatura [11-13]. O valor de 2,7223(4) Å relativo ao comprimento da ligação Mo-Sn para o composto **4** é comparável àqueles encontrados para outros compostos contendo Mo-Sn [14,15]. Apresenta, no entanto, uma diminuição de 0,2-0,3 Å no comprimento em relação à soma dos raios dos átomos de Mo (1,53 Å) e Sn (1,40 Å). Uma diminuição similar é verificada para compostos contendo ligações Nb-Sn, Mn-Sn e Fe-Sn [16-18]. Essa diminuição no valor do comprimento da ligação entre metal de transição e estanho comparado à soma dos raios covalentes desses átomos, é devido ao elevado caráter “s” dessas ligações [19].

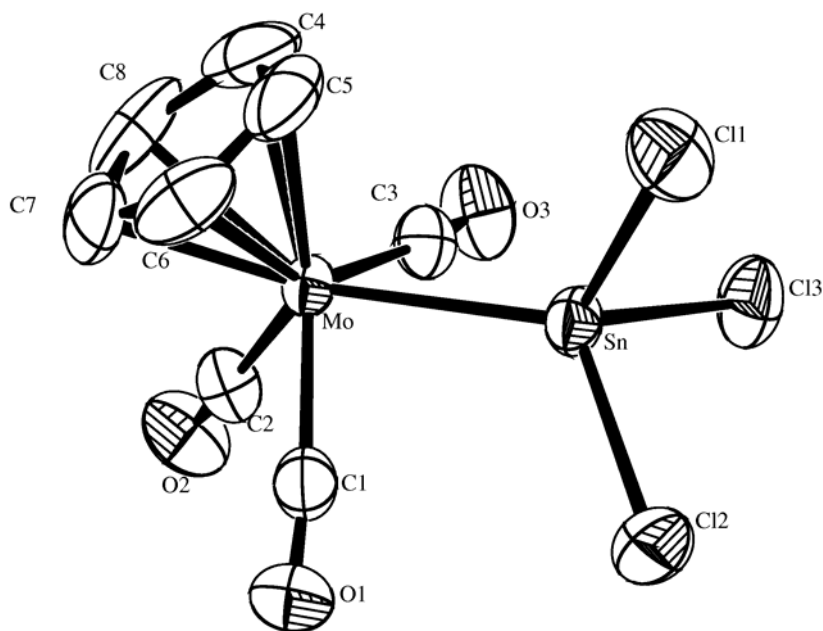


Figura 3.23: Representação Ortep para o precursor **4**.

3.3- Referências Bibliográficas

- [1] F. Bonati, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, **1964**, 179.
- [2] R.D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 2486.
- [3] R.M. Harker, M.F. Mahon, K.C. Molloy, *Main Group Met. Chem.*, 1996, **19**, 29.
- [4] T.S. Piper, F.A. Cotton, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1954, **1**, 165.
- [5] T.S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1956, **3**, 104.
- [6] K. Nakamoto, "*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*", 5th ed., John Wiley & Sons, New York, **1997**.
- [7] B. Wrackmeyer, *Annual Report on NMR Spectroscopy*, 1985, **16**, 73.
- [8] M.S. Holt, W.L. Wilson, J.H. Nelson, *Chem. Rev.*, 1989, **89**, 11.
- [9] E.M. Moura, H.G.L. Siebald, G.M. de Lima, *Polyhedron*, 2002, **21**, 2323.
- [10] (a) R.H. Herber, Y. Gosciny, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 1293. (b) N.N. Greenwood, T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall, London, **1971**.
- [11] A.I. Shultz, K.L. Stearly, J.M. Williams, R. Mink, G.D. Stucky, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 3303.
- [12] C.K. Prout, T.S. Cameron, R.A. Forder, S.R. Critchley, B. Denton, G.V. Rees, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1974, **30**, 2290.
- [13] G.A. Sim, J.G. Sime, D.I. Woodhouse, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1979, **35**, 2403.
- [14] F.W.B. Eisntein, J.S. Field, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1975**, 1628.
- [15] G. Barrado, D. Miguel, J.A. Pérez-Martinez, V. Riera, S. Garcia-Granda, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **463**, 127.
- [16] Y.V. Skripkin, O.G. Volkov, A.A. Pasinskii, A.S. Antsyshkina, L.M. Dikareva, V.N. Ostrikova, M.A. Porai-Koshits, S.L. Davidova, S.G. Sakharov, *J. Organomet. Chem.*, 1984, **263**, 345.
- [17] G.M. Bankroft, K.D. Butler, T. Rake, B. Dale, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 2025.
- [18] J.A. Zubieta, J.J. Zuckerman, *Prog. Inorg. Chem.*, 1978, **24**, 251.
- [19] A.N. Protsky, B.M. Bulychev, G.L. Soloveichik, V.K. Belsky, *Inorg. Chim. Acta*, 1986, **115**, 121.

Capítulo 4

Novos Complexos Heterometálicos

4.1- Síntese e Caracterização dos Novos Complexos Heterometálicos

Uma vez obtidos os precursores heterometálicos [1,2], mencionados no Capítulo 3 (contendo ligação M-Sn, onde M = Fe, Mo), esses foram submetidos a reações com ligantes orgânicos contendo enxofre ou oxigênio, uma vez que é descrito na literatura a utilização de complexos metálicos de tiolatos [3], ditiocarbamatos [4], complexos de tiouréia [5] e complexos amorfos de ditiooxamida [6] como precursores moleculares utilizáveis em experimentos de pirólise.

As reações envolvendo os precursores $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]\text{SnCl}_3$ (**2**), $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]_2\text{SnCl}_2$ (**3**) e $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]\text{SnCl}_3$ (**4**) com ligantes contendo enxofre e oxigênio não apresentaram resultados satisfatórios. Na maioria dos casos, as reações de substituição dos átomos de cloro nos compostos **3** e **4**, originavam soluções escuras contendo material de coloração negra e insolúvel em solventes orgânicos (indícios de decomposição) devido à formação de produtos (e/ou intermediários) instáveis. No entanto, a literatura reporta reações de substituição de cloretos e obtenção de produtos com relativa estabilidade de compostos contendo ligação Sn-Mo [7]. No caso do precursor **2**, mesmo com mudanças nas condições das reações, a substituição não ocorria e se constatava somente a presença do precursor. Somente para o precursor heterometálico $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]\text{SnCl}_2$ (**1**) as reações de substituição dos átomos de cloro forneceram os produtos esperados.

Foram obtidos dois novos complexos heterometálicos inéditos a partir da reação do precursor **1** com ligantes derivados do ácido 2,6-piridinodicarboxílico

e 2- mercaptopiridina. Os novos compostos obtidos foram caracterizados por técnicas analíticas variadas e esses resultados, bem como as rotas sintéticas utilizadas, são descritos a seguir.

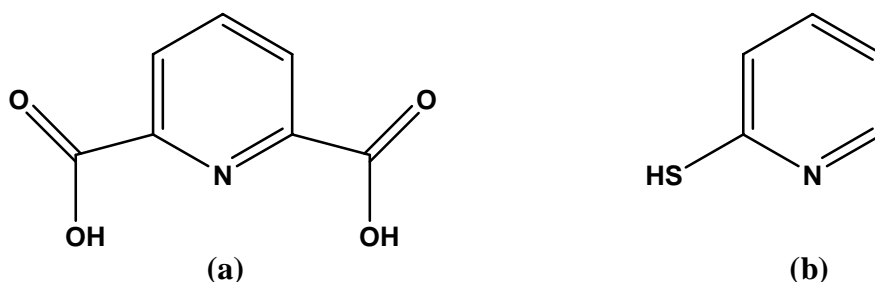


Figura 4.1: Ligantes orgânicos utilizados nas reações de substituição dos átomos de cloro no precursor **1**: (a) ácido 2,6-piridinodicarboxílico e (b) 2-mercaptopiridina.

4.1.1- Síntese do $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2\text{Sn}(\text{PDC}) - \text{O,N,O-2,6-piridinodicarboxilbis}(\text{dicarbonil-}\eta^5\text{-ciclopentadienilferro})\text{estanho(IV)} - (5)$

A uma solução contendo 0,74 g (4,43 mmol) de H_2PDC em etanol (150 mL) foram adicionados 1,23 mL (8,86 mmol) de $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$. À solução resultante acrescentou-se uma solução contendo 2,40 g (4,40 mmol) do precursor $[\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2]_2\text{SnCl}_2$ também em etanol (200 mL). O sistema foi deixado sob agitação constante à temperatura ambiente por um período de aproximadamente 24 horas. A solução obtida teve o seu volume reduzido e o precipitado amarelo foi separado por filtração e lavado com água, etanol e éter etílico. O sólido foi recristalizado em uma mistura de etanol/diclorometano dando origem a cristais amarelos que foram separados e lavados com etanol e éter etílico.

Rendimento: ~80% (2,25 g). P.F.= 266 °C (dec.).

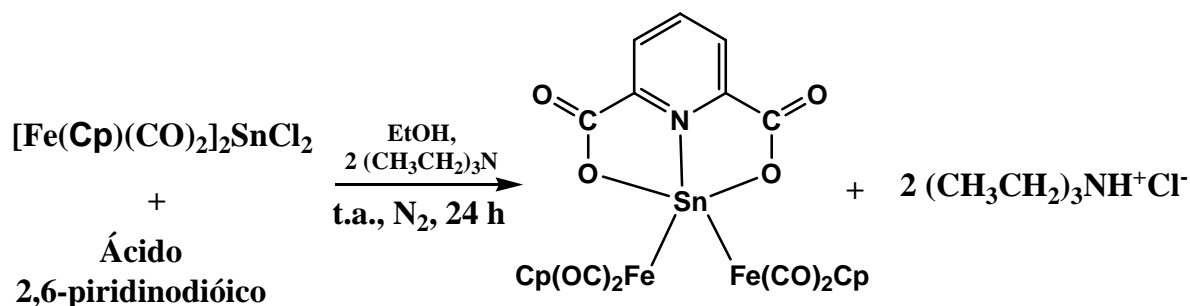


Figura 4.2: Esquema de obtenção do composto heterometálico 5.

4.1.2- Síntese do $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2\text{Sn}(\text{2-PyS})_2$ – bis(2-mercaptopiridil)bis(dicarbonil- η^5 -ciclopentadienilferro)estanho(IV) - (6)

Sob atmosfera inerte de $\text{N}_2(\text{g})$, uma solução contendo 1,00 g (1,84 mmol) de $[\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2]_2\text{SnCl}_2$ em THF (150 mL) foi adicionada a uma outra solução contendo 0,55 g (3,70 mmol) de $\text{K}^+(\text{2-PyS})^-$ também em THF (150 mL). O sistema foi deixado sob agitação constante à temperatura do ambiente por um período de aproximadamente 24 horas. A solução foi filtrada e teve o seu volume reduzido acarretando a precipitação de um sólido amarelo. O sólido foi lavado com etanol e éter etílico.

Rendimento: ~75% (0,96 g). P.F.= 191,0 °C (dec.).

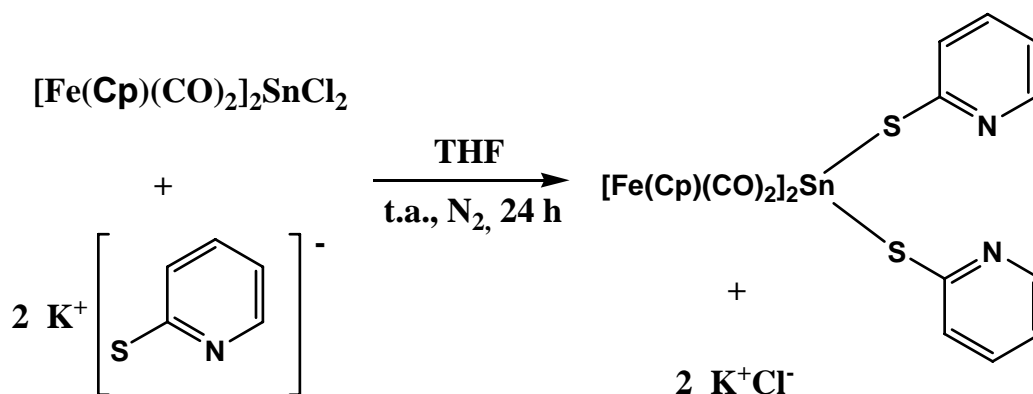


Figura 4.3: Esquema de obtenção do composto heterometálico 6.

4.2- Análises e Discussão dos Resultados

Os novos compostos heterometálicos obtidos tiveram seus respectivos pontos de fusão determinados e foram caracterizados por análise elementar (C, H, N), espectroscopia vibracional na região do infravermelho, ressonância magnética multinuclear e espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe e ^{119}Sn . Para o composto **5** foram obtidos monocristais, o que possibilitou a resolução de sua estrutura por difração de raios X.

O composto **5** se apresentou como um sólido estável ao ar enquanto o composto **6** começou a apresentar indícios de decomposição após um período de aproximadamente 30 dias mudando sua coloração de amarelo para preto.

Os novos compostos apresentaram boa solubilidade em solventes orgânicos polares como clorofórmio, diclorometano e dimetilformamida, sendo um pouco menos solúveis em etanol e metanol. Assim como o seu precursor, os novos complexos sofreram decomposição quando deixados por longo período dissolvidos em solventes orgânicos clorados. A Tabela 4.1 apresenta algumas propriedades físicas bem como resultados de análise elementar dos compostos obtidos.

Tabela 4.1: Propriedades físicas e análise elementar dos novos compostos heterometálicos.

Composto	Cor	P.F. / (°C)	Análise Elementar / (%)					
			C		H		N	
			Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc
5	Amarelo	266 (dec.)	38,7	39,5	1,80	2,00	2,20	2,20
6	Amarelo	191 (dec.)	41,0	41,5	2,30	2,60	4,00	4,04

4.2.1- Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho se mostraram coerentes com as estruturas propostas.

A Tabela 4.2 apresenta algumas bandas observadas para os compostos **4** e **5** em relação a seus precursores [8-10].

Tabela 4.2: Bandas atribuídas aos novos compostos heterometálicos **5** e **6** em comparação ao precursor **1** e os ligantes orgânicos (cm⁻¹). Onde M= Fe.

	ν	ν	ν	δ	ν	ν
	CH	CO ^a	(CC/CN)	M-CO ^a	M-CO ^a	M-Cp
H₂PDC	3069	-	1576	-	-	-
2-PySH	3068		1576	-	-	-
1	3102	2003-1966		627, 575	505	456
5	3088	1991-1958	1596	632, 583	514	458
6	3096	2012-1949	1579	632, 575	512	449

a:carbonilas metálicas.

Para ambos compostos foram verificadas as bandas relativas aos estiramentos e deformações das ligações C-H (~3100 cm⁻¹ e ~1010 cm⁻¹) e estiramento das ligações C-C (1450 – 1300 cm⁻¹) dos anéis ciclopentadienila.

Como nos precursores mencionados no Capítulo 3 os valores de estiramento observados para as carbonilas metálicas indicam a presença destes grupos em posições terminais. A presença de carbonilas em ponte deslocaria os valores das freqüências de estiramento para região entre 1900 – 1800 cm⁻¹.

Para o composto **5** foi verificada a presença de uma banda de baixa intensidade em 429 cm⁻¹ atribuída ao estiramento da ligação Sn-O [10,11]. Não foi possível observar a banda referente ao estiramento da ligação Sn-N(Py) uma vez que não foi obtido espectro vibracional em região de baixa freqüência. Normalmente essa ligação é observada em torno de 350 cm⁻¹ [10,11]. Para o composto **5** não foi possível a identificação da banda relativa ao estiramento da ligação Sn-S que, assim como o estiramento da ligação Sn-N(Py), é normalmente observado abaixo de 400 cm⁻¹ [12,13].

Destaca-se ainda o deslocamento para região de maior freqüência da banda relativa ao $\nu(\text{CC/CN})$ para o composto **5** em relação ao ligante PDC, característico de coordenação pelo nitrogênio do anel piridínico [14,15]. Esse deslocamento não é observado para o composto **6** indicando que neste caso o grupo 2-mercaptopiridil se coordena de forma monodentada pelo enxofre [10].

Para o composto **5** é interessante observar os “possíveis” modos de coordenação do ligante PDC. Por possuir o grupo funcional carboxilato, pode

apresentar grande versatilidade no que se refere à coordenação (Figura 4.4) [14,16].

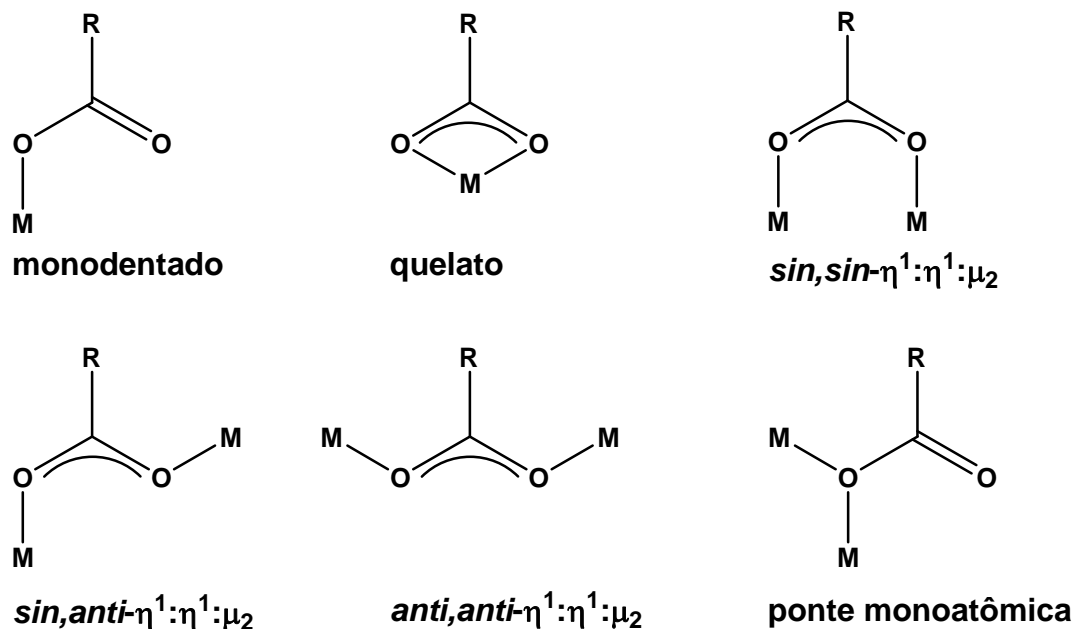
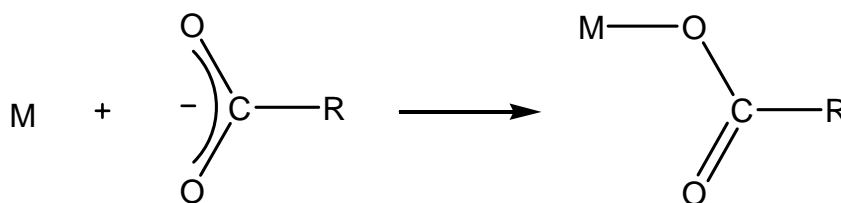


Figura 4.4: Representação da diversidade nos modos de coordenação para os ligantes carboxilatos.

A coordenação de forma monodentada pelos carboxilatos remove a equivalência entre os dois átomos de oxigênio. Se a ordem de ligação carbono-oxigênio é consideravelmente afetada a configuração de um “pseudo-éster” é obtida [16]:



Desta forma, ocorre um aumento no valor de $\nu_{\text{assim}}(\text{COO})$, uma diminuição no valor de $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ e por conseqüência um aumento na separação ($\Delta\nu$) entre as freqüências $\nu(\text{COO})$ relativo aos valores para o íon carboxilato livre, geralmente o sal de sódio ou potássio [10,14,16].

Para o composto **5** foi observado um aumento no valor do $\nu_{\text{assim}}(\text{COO})$

saindo de 1622 no ânion PDC para 1662 cm^{-1} e uma diminuição no valor de $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ de 1388 para 1350 cm^{-1} em relação ao sal de sódio do PDC. O valor de $\Delta\nu$ encontrado para o composto **5** foi de 312 cm^{-1} . Valor bem acima do obtido para o $\text{Na}_2\text{PDC}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ onde $\Delta\nu = 233 \text{ cm}^{-1}$. Estes dados estão de acordo com a proposta de estrutura para o composto **5** onde os dois grupos carboxilatos se coordenam ao átomo de estanho de forma monodentada.

Conclui-se, portanto, que a técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi de grande importância no que se refere à identificação dos modos de coordenação dos ligantes H_2PDC e 2-PySH nos novos compostos heterometálicos obtidos.

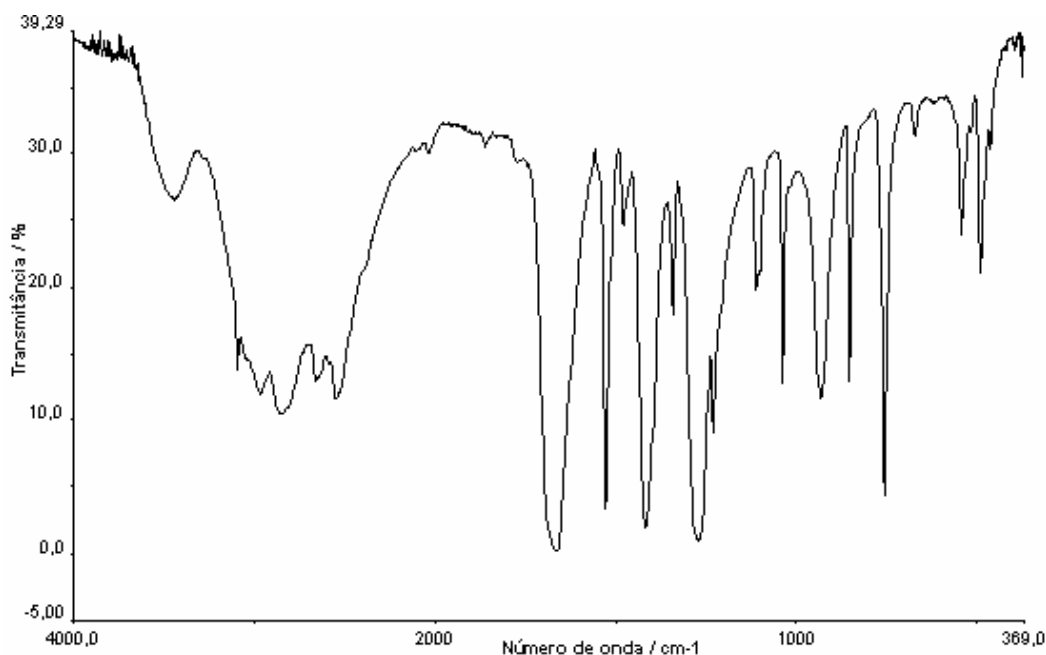


Figura 4.5: Espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante H_2PDC .

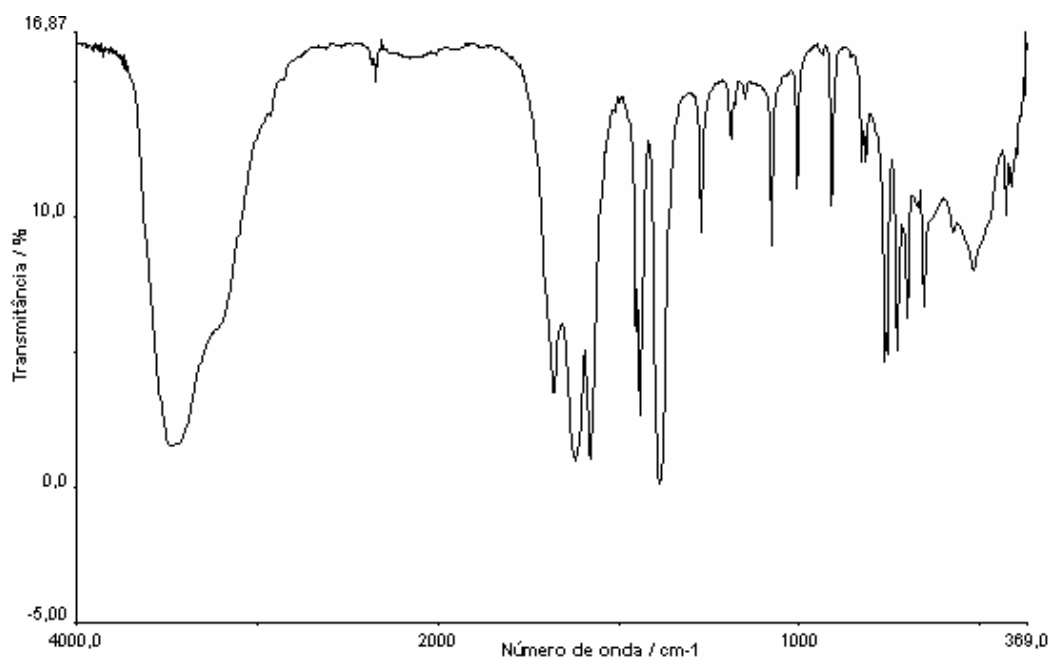


Figura 4.6: Espectro vibracional na região do infravermelho para o composto Na₂PDC.

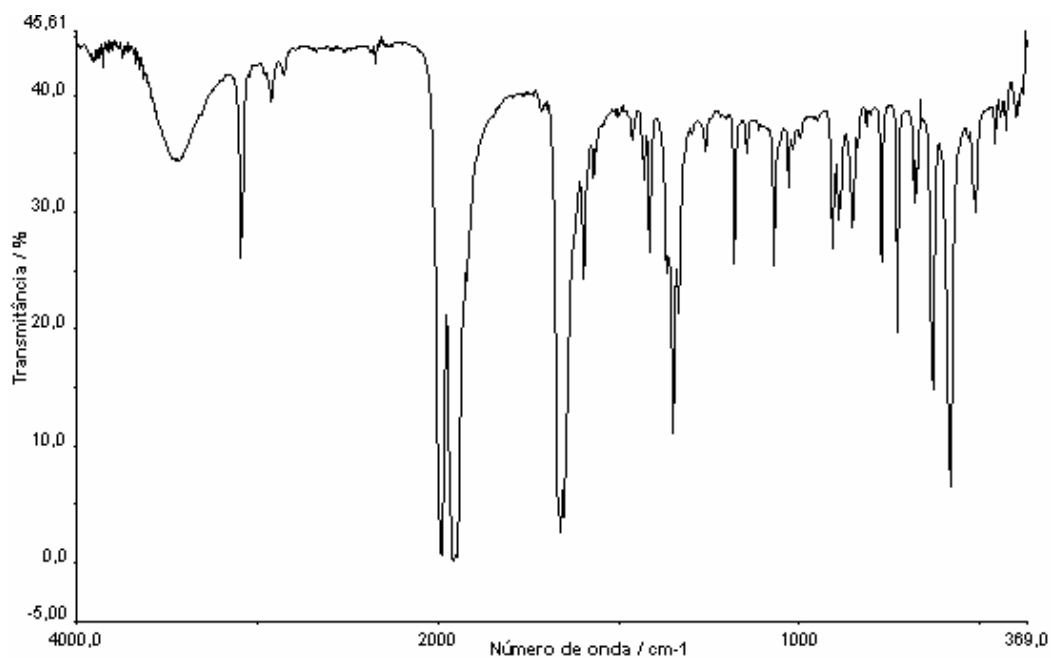


Figura 4.7: Espectro vibracional na região do infravermelho para o composto 5.

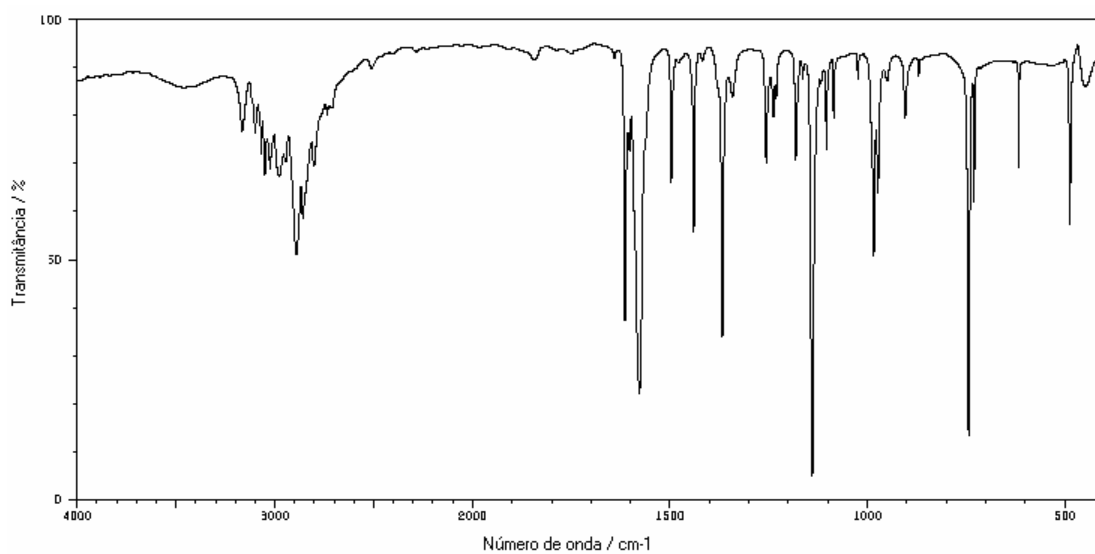


Figura 4.8: Espectro vibracional na região do infravermelho para o composto 2-PySH.

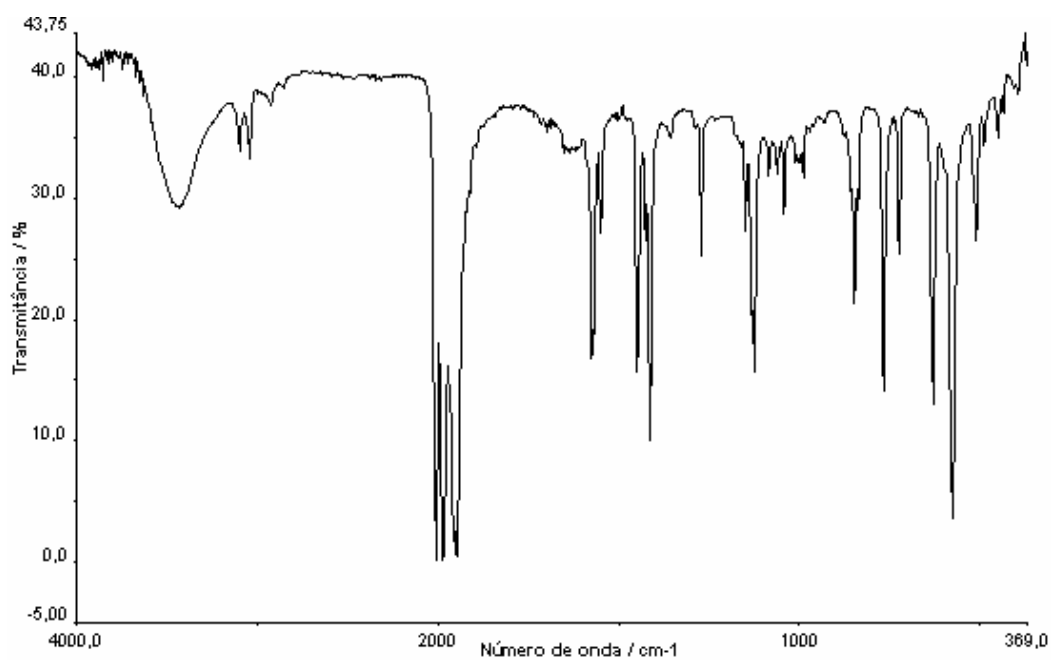


Figura 4.9: Espectro vibracional na região do infravermelho para o composto 6.

4.2.2- Ressonância Magnética Multinuclear

Os espectros de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ dos ligantes H_2PDC e 2-PySH se encontram disponíveis na literatura [8,9].

Os espectros de RMN de ^1H obtidos para os compostos **5** e **6** se mostraram coerentes com as estruturas propostas. Para ambos compostos foram verificados os picos relativos aos hidrogênios do anel piridínico além do pico característico do anel $\eta^5\text{-Cp}$ presente no precursor **1**. Para o sinal do anel $\eta^5\text{-Cp}$ não foi observado deslocamento significativo nos novos compostos em relação ao precursor.

Os espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ também se apresentaram como esperado. Foram observados os 3 picos distintos relativos aos carbonos do anel piridínico bem como o sinal dos carbonos do dicarboxilato para o composto **5**. Para o composto **6** foram identificados cinco picos atribuídos ao anel piridínico. Para ambos compostos foram observados os sinais de carbono relativo ao precursor organometálico **1**.

Foram obtidos espectros de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ em solução para os novos compostos sintetizados. Os espectros de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ foram obtidos usando DMF como solvente com lock externo em D_2O .

Os espectros apresentaram sinais em valores de δ correspondentes a 188,5 e 355,2 para os compostos **5** e **6** respectivamente. Não foram observados satélites de acoplamento nos espectros obtidos.

A análise relativa aos deslocamentos químicos (δ) verificados nos espectros dos compostos **5** e **6**, como para os precursores heterometálicos do Capítulo 3, se torna bastante limitada uma vez que esses valores são dependentes de fatores como número de coordenação, presença da ligação M-Sn, efeitos do solvente, concentração e temperatura [17]. Dessa forma apenas uma análise qualitativa pode ser feita no que diz respeito aos valores de δ observados para os novos compostos heterometálicos em relação ao precursor **1**. Considerando que os espectros em solução para os compostos **1**, **5** e **6** foram obtidos usando DMF como solvente e que, em princípio, os experimentos foram realizados sob as mesmas condições (concentração aproximada e temperatura), algumas observações podem ser feitas.

A diminuição no valor de δ passando de 566,9 para 188,5 do precursor **1** em relação ao composto **5** está de acordo com aumento do número de coordenação do estanho passando de 4 no precursor **1** para 5 no composto **5** [18]. Os deslocamentos químicos na RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ são muito sensíveis a alterações no número de coordenação do metal, dentre outros fatores [19]. Essa diminuição do valor de δ com aumento do número de coordenação ocorre em virtude do efeito adicional de blindagem promovido pela doação de densidade eletrônica a partir do ligante. Um outro fator a ser considerado é o efeito de eletronegatividade dos grupos ligados ao estanho. Apesar de ser mais eletronegativo que o átomo de cloro, o oxigênio apresenta maior tendência de interação π com o estanho e esse fator deve ser considerado no que se refere a efeitos de blindagem [20].

O composto **6** não sofreu alteração no número de coordenação em relação ao precursor **1**. Como o átomo de enxofre é menos eletronegativo que o átomo de cloro a justificativa pela redução observada no valor de δ (de 566,9 no precursor **1** para 355,2 no composto **6** passa pela maior interação π que ocorre entre o átomo de estanho e o ligante tiolato em relação ao cloreto que assim como no caso anterior não deve ser ignorado[20].

Tabela 4.3: Dados de RMN multinuclear para o precursor **1** e compostos derivados.

	^1H			^{13}C		^{119}Sn	
	Py	Cp	CO _{Met.}	CO _{Py}	Py		Cp
1	-	5,05	211,4	-	-	84,4	566,9
5	6,67 -	5,03	211,5	163,4	146,8 -	83,1	188,5
	5,45				126,9		
6	8,62 -	4,94	213,7	-	164,7 -	84,5	355,2
	6,89				118,0		

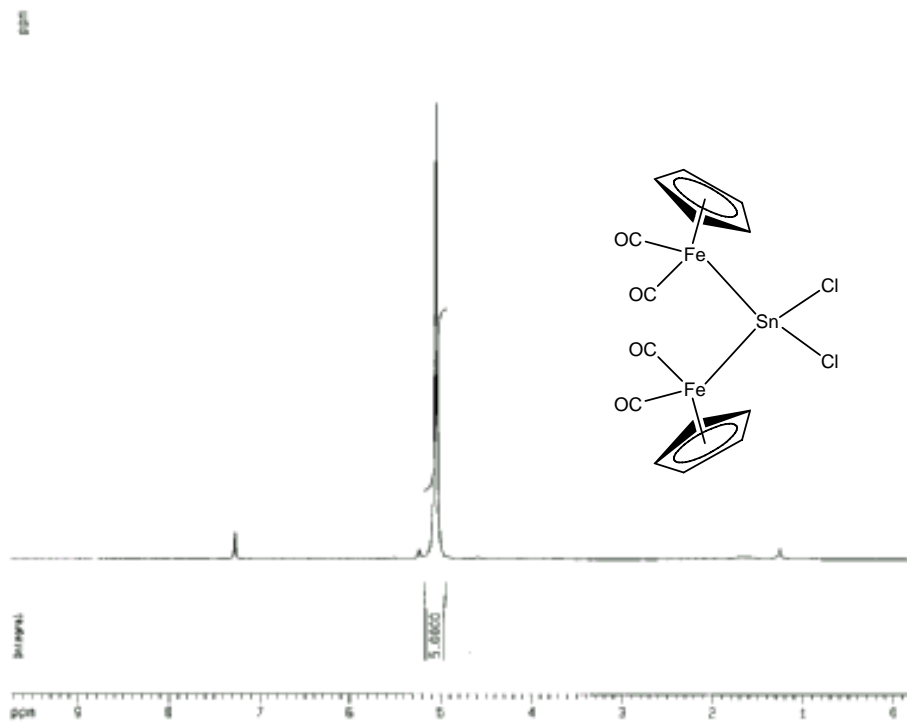


Figura 4.10: Espectro de RMN de ^1H para o precursor 1.

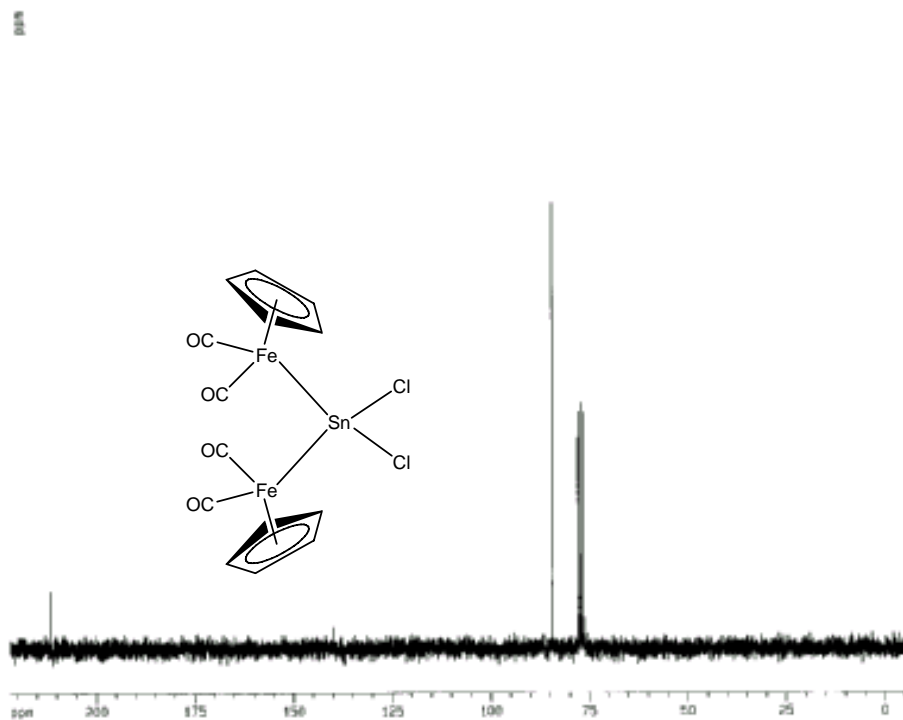


Figura 4.11: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para o precursor 1.

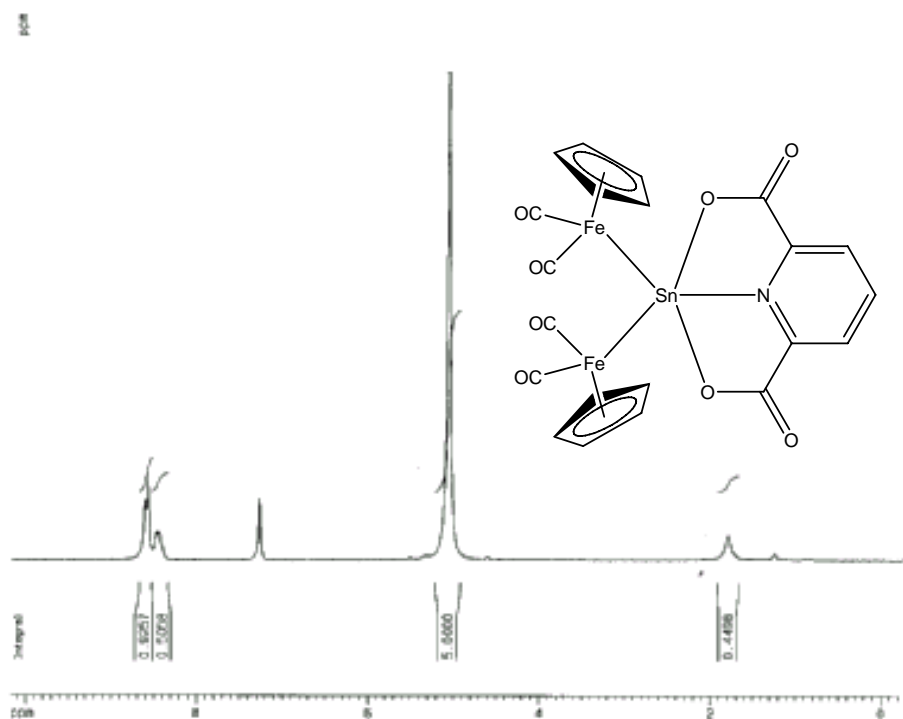


Figura 4.12: Espectro de RMN de ^1H para o composto **5**.

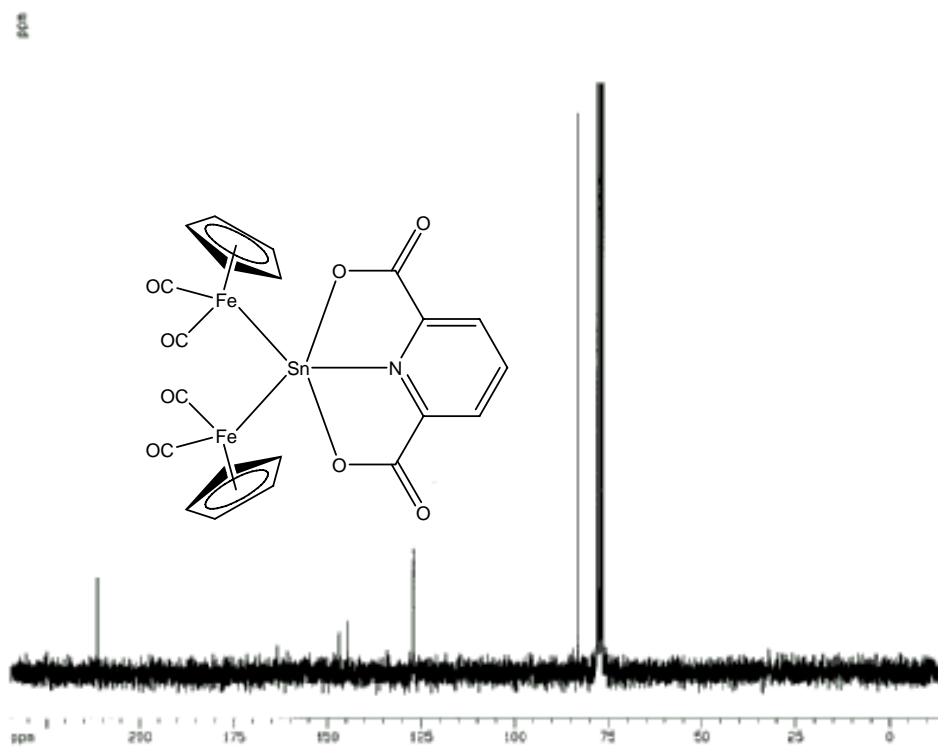


Figura 4.13: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para o composto **5**.

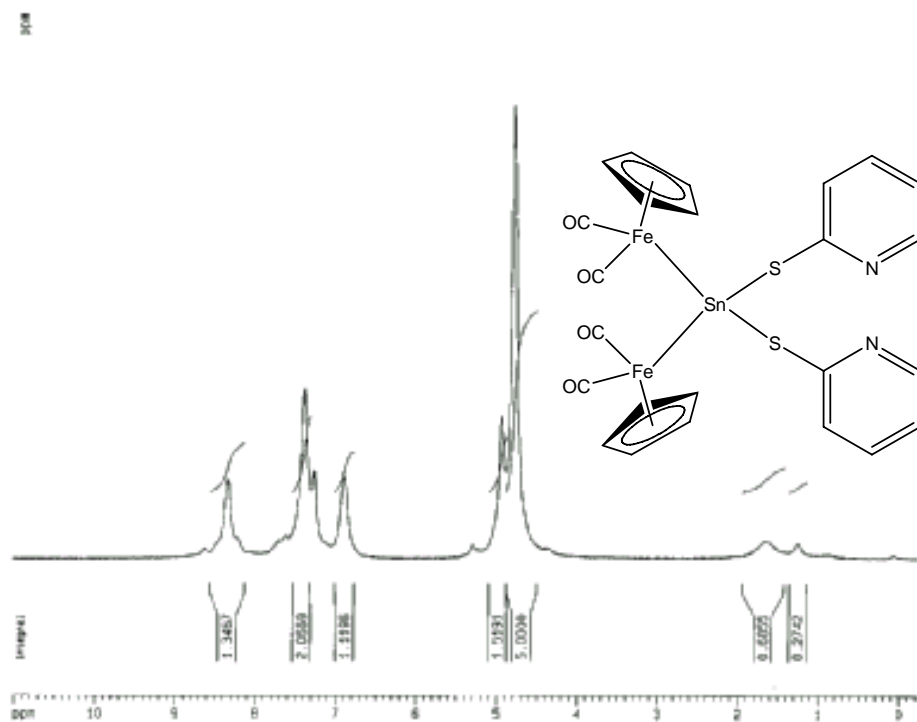


Figura 4.14: Espectro de RMN de ^1H para o composto **6**.

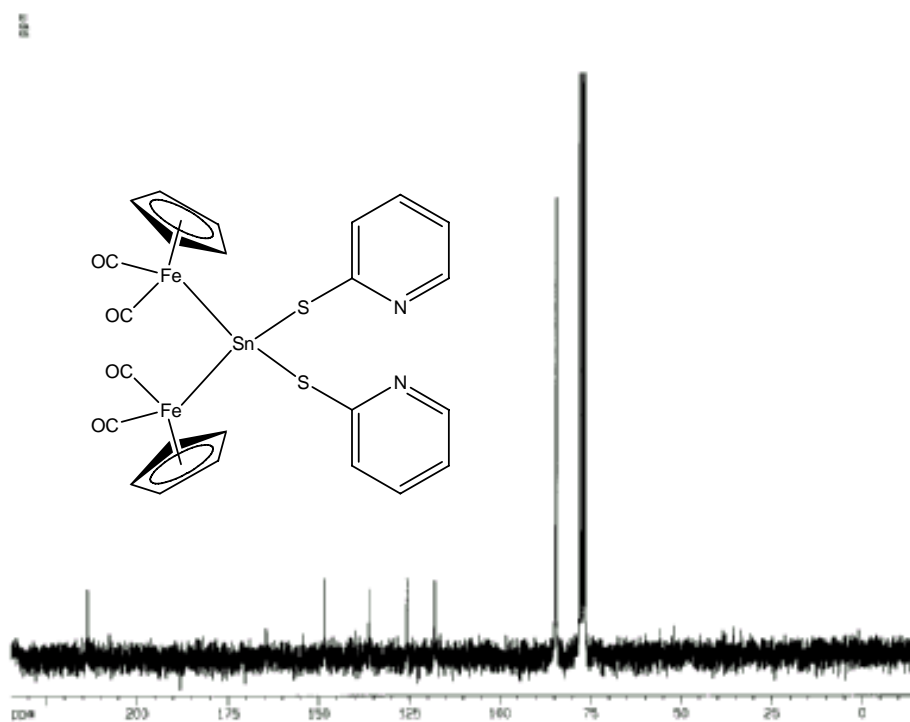


Figura 4.15: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para o composto **6**.

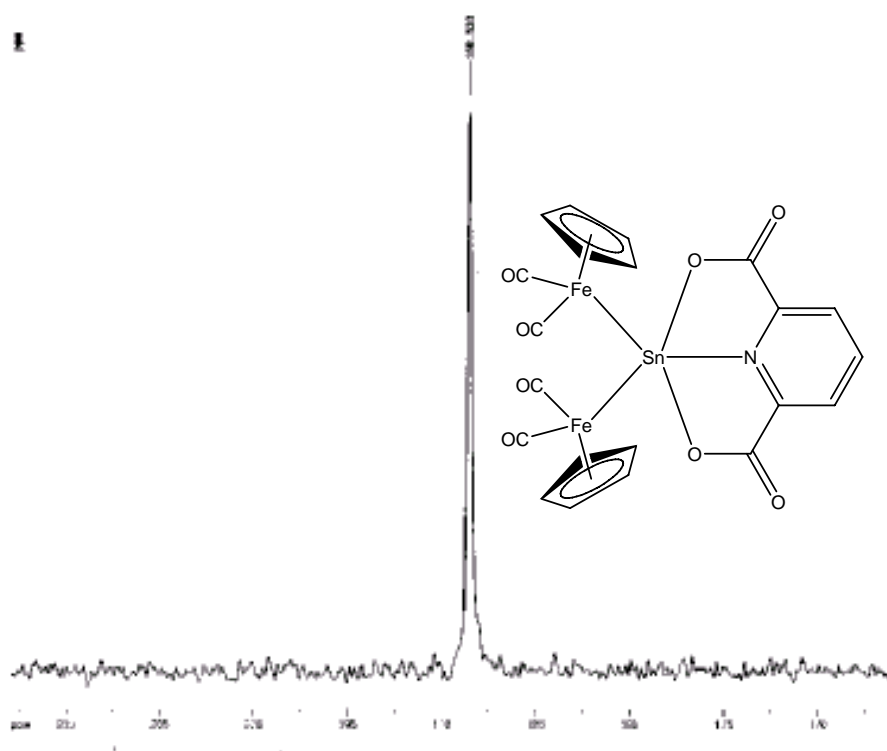


Figura 4.16: Espectro de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ para o composto **5**.

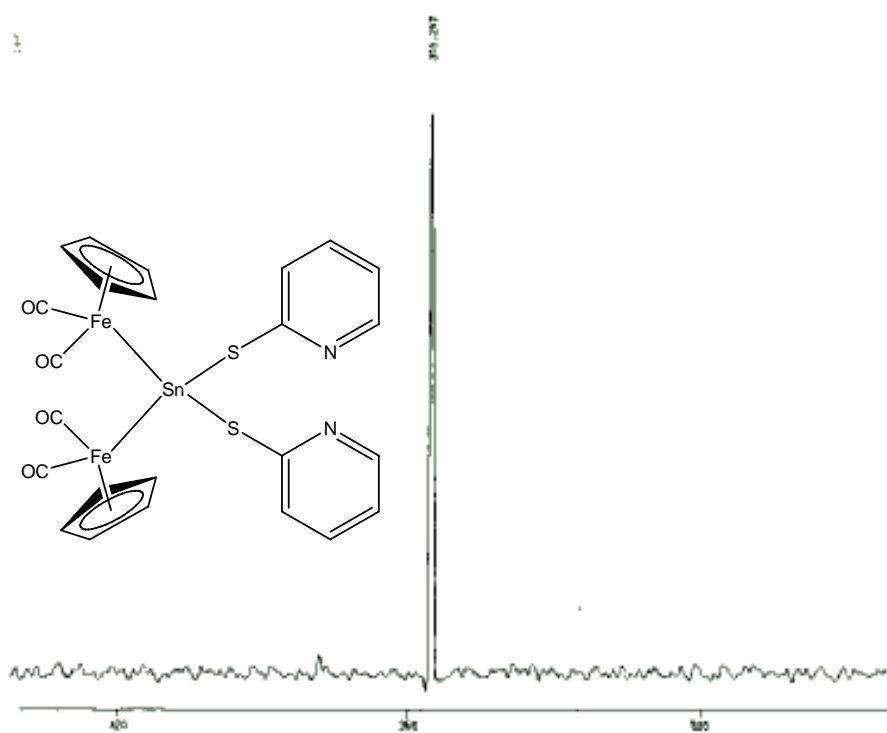


Figura 4.17: Espectro de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ para o composto **6**.

4.2.3- Espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe e ^{119}Sn

Foram obtidos espectros Mössbauer de ^{57}Fe e ^{119}Sn para os compostos **5** e **6** (Figuras 4.18 a 4.21) o que permitiu uma comparação com os resultados encontrados na literatura para o precursor **1** (Capítulo 3). Os desvios isoméricos bem como os valores de desdobramento quadrupolar se encontram na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Dados obtidos por espectroscopia Mössbauer para o precursor **1** e para os compostos **5** e **6**.

Composto	^{57}Fe		^{119}Sn	
	δ	Δ	δ	Δ
1	$0,10 \pm 0,01$	$1,68 \pm 0,01$	$1,95 \pm 0,02$	$1,77 \pm 0,02$
5	$0,00 \pm 0,05$	$1,61 \pm 0,05$	$1,86 \pm 0,05$	$2,49 \pm 0,05$
6	$0,02 \pm 0,05$	$1,66 \pm 0,05$	$1,91 \pm 0,05$	$1,95 \pm 0,05$

Os dados de Mössbauer de ^{57}Fe e ^{119}Sn obtidos para os compostos **5** e **6** estão coerentes com os valores encontrados na literatura para compostos de estanho-metal de transição, neste caso especificamente Sn-Fe [21].

A diminuição no valor de δ observado para o composto **5** em relação ao núcleo ^{119}Sn está de acordo com o aumento no número de coordenação em torno do átomo de estanho [18,22]. Em compostos tetracoordenados, como por exemplos àqueles que apresentam hibridação sp^3 , o caráter “s” médio é de 25%. Um aumento no número de coordenação de 4 para 5, hibridização dsp^3 , acarreta numa diminuição do caráter “s” médio para 20% aproximadamente. Isto implica numa clara diminuição do caráter “s” no núcleo de estanho e, conseqüentemente, uma diminuição no valor do desvio isomérico. O aumento no valor observado para Δ também está associado ao aumento do número de coordenação do precursor **1** para o composto **5**, uma vez que o último apresenta menor simetria eletrônica em torno do núcleo de estanho [18,22].

Para o composto **6** percebe-se uma pequena diminuição no valor de δ (relativo ao núcleo de ^{119}Sn) em relação ao precursor **1** que passa a não ser

tão significativa considerando o erro associado à obtenção dos espectros Mössbauer. Não existindo alteração no número de coordenação de **6**, o fator que poderia provocar alguma mudança seria a troca dos grupos coordenados ao átomo de estanho. Apesar do átomo de cloro ser mais eletronegativo que o átomo de enxofre, o grupo Py da 2-mercaptopiridina, concede um bom caráter “eletron-retirador” ao grupo tiolato. Esse fato, associado a um maior caráter “p” envolvendo a ligação Sn-S indicam uma diminuição no caráter “s” das ligações relativas o átomo de estanho acarretando uma queda no valor do desvio isomérico.

Para melhor entendimento sobre a diminuição do desvio isomérico do composto **6** em relação ao precursor **1** podemos determinar a eletronegatividade de Pauling (χ) para o fragmento organometálico e em seqüência calcular o valor da eletronegatividade para o ânion da 2-mercaptopiridina.

Inicialmente obtém-se um gráfico dos valores de desvios isoméricos das espécies SnCl_4 , PhSnCl_3 , Ph_2SnCl_2 e Ph_3SnCl em função da somatória da eletronegatividade de Pauling dos ligantes coordenados ao estanho (como por exemplo para o Ph_3SnCl : $\sum\chi_i = 3\chi_{\text{Ph}} + \chi_{\text{Cl}}$) obtendo-se uma reta descrita pela equação [19a,23]:

$$\delta = -0,9437 \sum \chi_i + 12,825$$

Com a substituição dos valores dos desvios isoméricos para os precursores **1** e **2** na equação de reta obtida bem como a somatória da eletronegatividade de Pauling dos átomos de cloro ($\chi_{\text{Cl}} = 3,16$) obtém-se o valor médio de $\chi_M = 2,44$ ($M = [\text{FeCp}(\text{CO})_2]$), valor próximo àquele encontrado na literatura para esse fragmento organometálico [23a]. Usando-se do mesmo raciocínio para o composto **6** obtém-se o valor de $\chi_{(2\text{-SPy}^-)} = 3,34$. Conclui-se portanto que a maior eletronegatividade do ânion derivado da 2-mercaptopiridina em relação ao cloreto provoca uma diminuição, ainda que pequena, no valor de δ no composto **6**.

O maior valor de Δ observado para o composto **6** se deve à troca do cloretos por grupos mais volumosos (2-PyS) o que provocou um maior desvio da geometria tetraédrica, intensificando ainda mais a quebra de simetria eletrônica no núcleo de estanho [18,22].

A pequena diminuição nos valores de δ observada para os compostos **5** e **6** em relação ao núcleo de ^{57}Fe indica um aumento de densidade de elétrons “s” no núcleo [23,24]. Ao contrário do estanho, um menor valor de δ indica maior densidade “s” no núcleo de ferro. Trabalhos encontrados na literatura indicam uma diminuição dos valores de δ associada a um aumento nas capacidades σ -doadora e π -receptora dos grupos ligados ao átomo de ferro [25-28]. Esses valores de δ são bastante diferentes dos resultados encontrados para o ferroceno ($\delta = 0,44 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) que é normalmente tido como referência para Fe(II) [29]. Foi verificada uma diminuição dos valores de desvios isoméricos pela formação das ligações Sn-Fe no precursor **1** e nos compostos **5** e **6** em relação ao ferroceno. Este fato evidencia o esquema de doação de densidade eletrônica do estanho para o átomo de ferro via ligação sigma. Dessa forma o átomo de ferro se torna menos positivo que no ferroceno e o átomo de estanho menos negativo que outras espécies derivadas do grupo estanila.

Os valores de Δ não apresentaram mudanças significativas (com relação ao erro do experimento) indicando que não houve mudança significativa na simetria eletrônica no núcleo de ferro uma vez que a substituição de ligantes ocorreu diretamente no átomo de estanho.

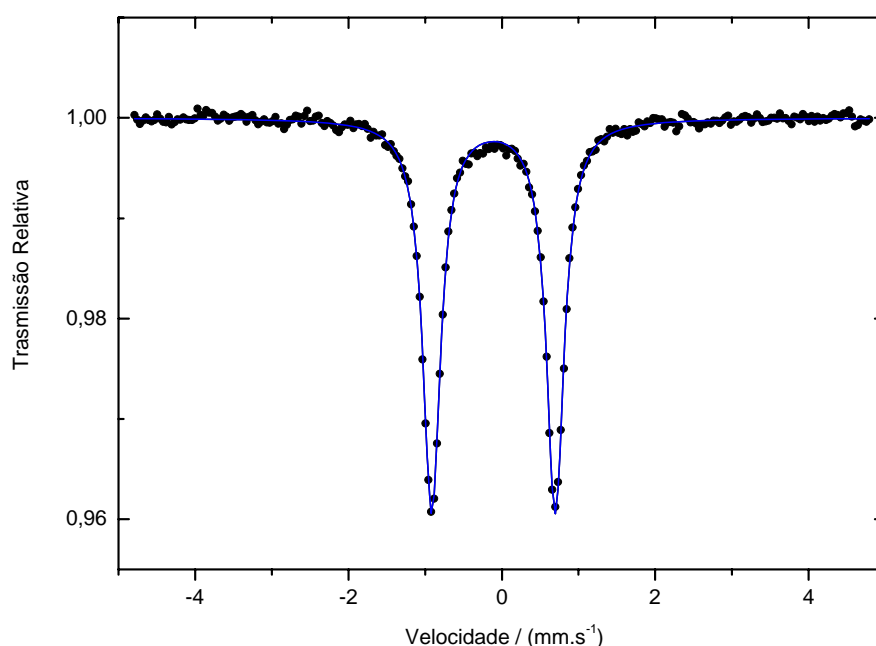


Figura 4.18: Espectro Mössbauer de ^{57}Fe para o composto **5**.

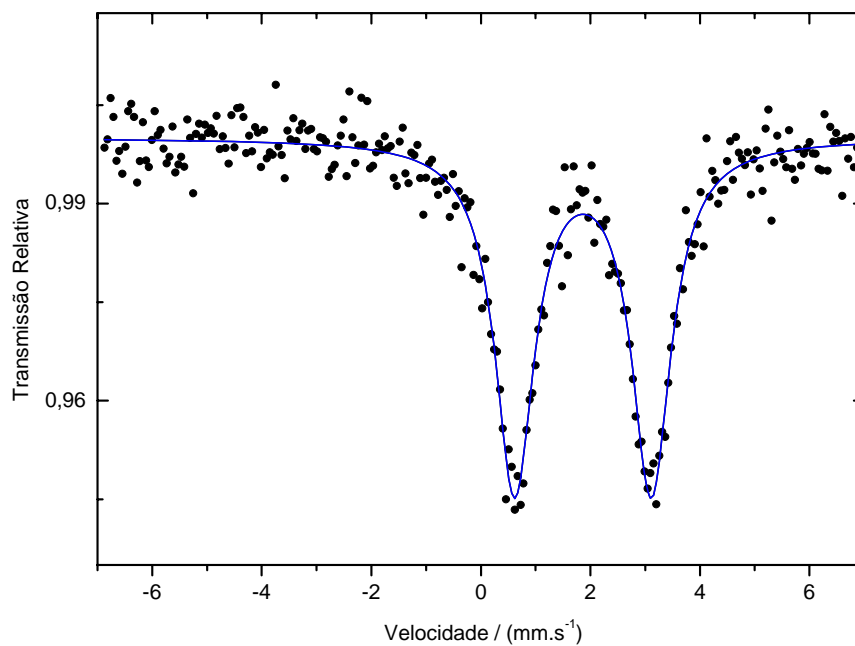


Figura 4.19: Espectro Mössbauer de ^{119}Sn para o composto **5**.

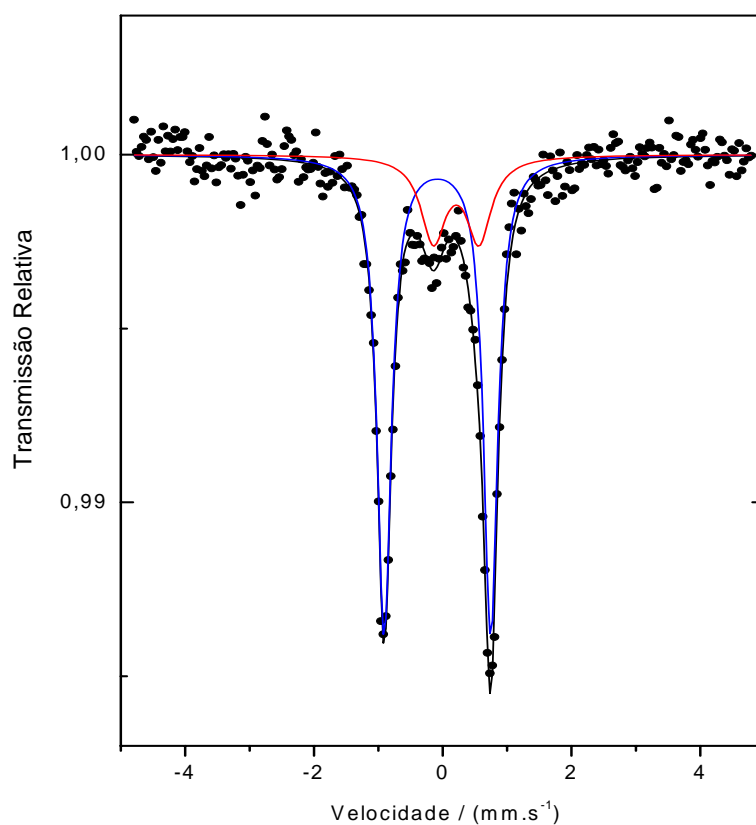


Figura 4.20: Espectro Mössbauer de ^{57}Fe para o composto **6**.

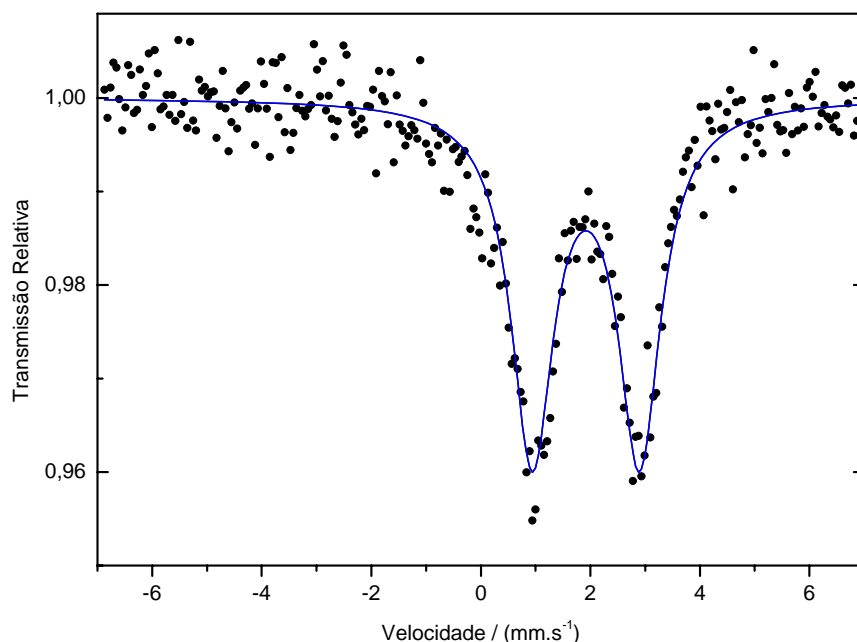


Figura 4.21: Espectro Mössbauer de ^{119}Sn para o composto **6**.

4.2.4- Difração de Raios X em Monocristal

Foram obtidos monocristais para o composto heterometálico **5** o que permitiu sua caracterização por difração de raios-X e conseqüentemente a determinação de sua estrutura (Figura 4.22). Os parâmetros obtidos para o composto **5** se encontram no Apêndice B.

Como podemos observar na Figura 4.22 o ligante PDC é um ligante plano tridentado. O átomo de estanho se situa nesse plano e forma dois anéis quelatos de cinco membros com o ligante poli-dentado. O átomo de estanho apresenta uma coordenação bipiramidal trigonal distorcida com os dois átomos de oxigênio ocupando as posições axiais e os átomos de ferro e o átomo de nitrogênio ocupando as posições equatoriais [30]. O aumento da eletronegatividade dos substituintes (R) em complexos de fórmula geral $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SnR}_2$ acarreta na diminuição do comprimento da ligação Sn-Fe [31a]. Essa faixa de variação pode ser visualizada comparando os compostos onde R= CH_3 [31b] e R= Cl [31c] que apresentam comprimentos de ligação Sn-Fe iguais a 2,60 Å e 2,492 Å respectivamente. Os valores observados para o composto **5** são de 2,5063 Å e 2,5097 Å (valor médio igual a 2,5080 Å) e são

coerentes com valores observados para composto contendo ligantes semelhantes formando quelatos O-N-O [30]. O arranjo observado em torno do átomo de ferro aproxima-se do octaédrico com os grupos ciclopentadienilas ocupando três sítios de coordenação e os outros três sítios sendo ocupados pelas carbonilas e pelo átomo de estanho [30,31c]. O grupo $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2\text{Fe}]$ mantém uma aproximada simetria C_2 em torno do eixo que passa através do átomo de estanho e do nitrogênio piridínico [30].

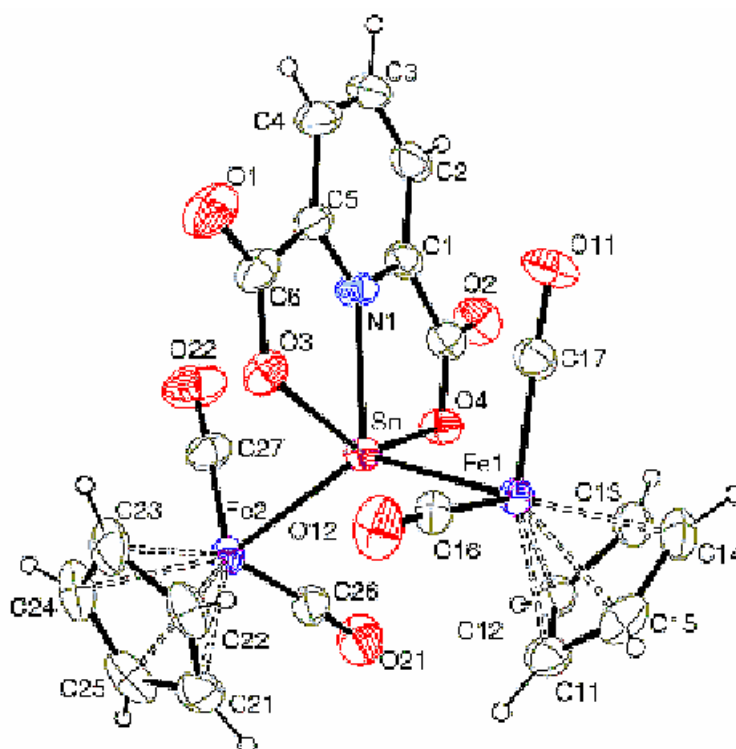


Figura 4.22: Representação Ortep para o composto heterometálico 5.

4.3- Referências Bibliográficas

- [1] F. Bonati, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, **1964**, 179.
- [2] R.D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 2486.
- [3] (a) K. Osakada, T. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1117. (b) K. Osakada, T. Yamamoto, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 2328.
- [4] H. Cui, R. D. Pike, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, *J. Solid State Chem.*, 1992, **101**, 115.
- [5] (a) A. Wold, K. Dwight, *J. Solid State Chem.*, 1992, **96**, 53. (b) M. K. Karanjai, D. Dasgupta, *Mater. Lett.*, 1986, **4**, 368.
- [6] M. Abboudi, A. Mosset, *J. Solid State Chem.*, 1994, **109**, 70.
- [7] (a) K. Merzweiler, K. Harald; *Z. Naturforsch., B.: Chem. Sci.*, 1994, **49**, 621. (b) R.M. Harker, M. F. Mahon, K.C. Molloy; *Main Group Met. Chem.*, 1996, **19**, 29. (c) L. -F. Tang, J.-F. Chain, Z.-H. Wang, W.-L. Jia, J.-T. Wang, *Organometallics*, 2002, **21**, 3675.
- [8] http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/sdbs/owa/sdbs_sea.cre_frame_disp?sdbno=4059, acessada em Junho de 2004.
- [9] http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/sdbs/owa/sdbs_sea.cre_frame_disp?sdbno=2225, acessada em Junho de 2004.
- [10] K. Nakamoto, "*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*", 5th ed., John Wiley & Sons, New York, **1997**.
- [11] G.F. de Sousa, C.A.L. Filgueiras, M.Y. Darensbourg, J.H. Reibenspies, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 3044.
- [12] M.D. Couce, G. Faraglia, U. Russo, L. Sindellari, G. Valle, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **513**, 77.
- [13] M.N. Xanthopoulou, S.K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, M. Schurmann, K. Jurkschat, A. Michaelides, S. Skoulika, T. Bakas, J. Binolis, S. Karkabounas, K. Charalabopoulos, *J. Inorg. Biochem.*, 2003, **96**, 425.
- [14] M.V. Marinho, M.I. Yoshida, K.J. Guedes, K. Krambrock, A.J. Bortoluzzi, M. Hörner, F.C. Machado, W.M. Teles, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 1539.
- [15] R. Scopelliti, G. Bruno, C. Donato, G. Tresoldi, *Inorg. Chim. Acta*, 2001, **313**, 43.
- [16] G.B. Deacon, R.J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, 1980, **33**, 227.
- [17] M.S. Holt, W.L. Wilson, J.H. Nelson, *Chem. Rev.*, 1989, **89**, 11.

- [18] J.L. Wardell, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons: New York, 1994, **8**, 4169.
- [19] (a) W.M. Teles, *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Minas Gerais, **2000**, Brasil. (b) P.J. Smith, A.P. Tupciauskas, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.*, 1978, **8**, 291. (c) R. Hani, R.A. Geanangel, *Coord. Chem. Rev.*, 1982, **44**, 229.
- [20] M.F. Lappert, M.J. McGeary, R.V. Parish, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **373**, 107. (b) W. McFarlane, R.J. Wood, *J. Organomet. Chem.*, 1972, **40**, C17.
- [21] (a) R.H. Herber, Y. Gosciny, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 1293. (b) N.N. Greenwood, T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall, London, **1971**. (c) R.M. Harker, M.F. Mahon, K.C. Molloy, *Main Group Met. Chem.*, 1996, **19**, 29. (d) M.S. Holt, W.L. Wilson, J.H. Nelson, *Chem. Rev.*, 1989, **89**, 11.
- [22] *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Edited by Sir Geoffrey Wilkinson, 6th Edition, Pergamon, 1982, **2**.
- [23] (a) R.V. Parish, *Prog. Inorg. Chem.*, 1972, **15**, 101. (b) E.V. Marques, W.F. Ribeiro, C.A.L. Filgueiras, *Hyperfine. Interact.*, 1995, **96**, 259.
- [24] E.M. Moura, V.R. Terra, H.G.L. Siebald, G.M. de Lima, L.A. Paim, F.M. Dias, *Trans. Met. Chem.*, 2003, **28**, 437.
- [25] R.B. Lanjewar, S. Kawata, T. Nawa, S. Kitagawa, A.N. Garg, M. Katada, *Thermochim. Acta*, 1996, **287**, 111.
- [26] L.D.M.R.S. Martins, J.J.R. F. da Silva, A.J.L. Pombeiro, R.A. Henderson, D.J. Evans, F. Benetollo, G. Bombieri, R.A. Michelin, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, **291**, 39.
- [27] G. Muller, J. Sales, J. Vinaixa, J. Tejada, *Inorg. Chim. Acta*, 1982, **60**, 227.
- [28] K.H. Pannell, C.C. Wu, G.J. Long, *J. Organomet. Chem.*, 1980, **186**, 85.
- [29] I. R. Butler, W. R. Cullen, J. Trotter, *Organometallics*, 1985, **4**, 972.
- [30] F-Q. Liu, J-T. Wang, R-J. Wang, H-G. Wang, X-K. Yao, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **371**, 35.
- [31] (a) B.P. Bir'Yukov, Y.T. Struchkov, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova, V.V. Skripkin, *Chem. Comm.*, **1968**, 1193. (b) B.P. Bir'Yukov, Y.T. Struchkov, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova, V.V. Skripkin, *Chem. Comm.*, **1968**, 159. (c) J.E. O'Connor, E.R. Corey, *Inorg. Chem.*, 1967, **6**, 968.

Capítulo 5

Experimentos de Pirólise dos Compostos Heterometálicos

Como visto nos Capítulos 1 e 2, óxido de estanho (IV), com características específicas, pode ser obtido de várias maneiras possibilitando grande aplicabilidade nas mais diferentes áreas [1,2].

Materiais transparentes e condutores de eletricidade (TEC), usados no recobrimento de vidros, apresentam vasta aplicação em dispositivos optoeletrônicos [3]. Os materiais que apresentam propriedades mais interessantes são semicondutores tipo-n como Índio-óxido de estanho (IV) (ITO), óxido de estanho dopado com flúor ou antimônio (FTO e ATO) e em menor extensão, óxido de zinco (ZO) dopado com alumínio (AZO) e gálio (GZO) [4].

O SnO₂ nano-estruturado [5] tem apresentado grande aplicação principalmente em sensores de gás [6,7], base para tintas no recobrimento de células solares [8], transistores [9], material para eletrodos [10], catalisadores [11], células solares [12] e dispositivos eletrocromáticos [13]. A obtenção de óxidos mistos de estanho (IV) com metais de transição ou representativos, pelos mais variados métodos, tem recebido especial atenção [14].

Nesta parte do trabalho pretende-se verificar a possibilidade de obtenção de óxidos mistos de estanho (IV) através da decomposição térmica de compostos heterometálicos contendo ligação estanho metal de transição (Fe e Mo).

5.1- Análise Térmica

Uma vez sintetizados e caracterizados os compostos heterometálicos, o passo seguinte consistiu na realização de experimentos TG/DTG visando obter

dados relacionados à estabilidade térmica e informações sobre a massa de produto de decomposição formada. A Tabela 5.1 mostra, para cada composto em atmosferas de ar e N₂, temperaturas de degradação (Td), perdas de massa associadas a cada etapa e o percentual de produto de decomposição (PD, resíduo)

Tabela 5.1: Dados referentes às curvas TG / DTG para os compostos heterometálicos.

Composto	Atmosfera	Etapas	Temperatura de degradação/ °C	Perda de Massa / %	Massa de PD / %
[FeCp(CO)₂]₂SnCl₂ (1)	ar	1	160 – 302	22,3	52,0
		2	302 – 380	15,1	
		3	380 – 497	10,6	
	N ₂	1	205 – 298	36,9	39,6
		2	298 – 388	23,5	
	[FeCp(CO)₂]₂SnCl₃ (2)	ar	1	155 – 253	27,2
2			255 – 362	27,3	
3			362 – 458	9,4	
N ₂		1	161 – 279	40,8	34,6
		2	279 – 412	24,6	
[MoCp(CO)₃]₂SnCl₂ (3)		ar	1	187 – 326	20,7
	2		326 – 401	3,4	
	3		401 – 644	5,5	
	4		664 – 900	20,3	
	N ₂	1	173 – 322	17,6	58,8
		2	322 – 384	4,3	
		3	494 – 669	13,3	
		4	669 – 900	6,0	
[MoCp(CO)₃]₂SnCl₃ (4)	ar	1	131 – 327	23,7	45,5
		2	327 – 486	23,4	
		3	755 – 900	7,4	
	N ₂	1	142 – 322	22,1	41,7
		2	322 – 448	21,0	
		3	448 – 560	5,3	
		4	664 – 900	9,9	
	[FeCp(CO)₂]₂Sn(PDC) (5)	ar	1	233 – 334	16,3
2			334 – 447	35,0	
N ₂		1	230 – 333	16,9	47,1
		2	333 – 450	36,0	

Percebe-se que as temperaturas finais de decomposição para os compostos heterometálicos contendo ligação Sn-Fe são consideravelmente menores que as temperaturas equivalentes para os complexos contendo ligação Sn-Mo em ambas atmosferas. Este fato pode ser atribuído à perda, por sublimação, de parte do óxido de molibdênio (VI); fato este que foi macroscopicamente verificado pela formação de cristais de MoO₃ (em forma de agulhas) numa das aberturas do tubo de quartzo usado nos experimentos de pirólise. Os cristais mencionados foram triturados e caracterizados por difração de raios X de pó. A diferença observada no percentual de produto de decomposição (PD) obtido experimentalmente com o calculado considerando a produção de SnO₂/MoO₃ para os compostos em questão pode, em parte, ser atribuída a este processo de sublimação (Tabela 5.2).

Para todos os compostos (exceto o composto **5**) os percentuais de produto de decomposição verificados experimentalmente foram sempre menores que os valores calculados, sendo a maior diferença associada aos experimentos em atmosfera de N₂. Curiosamente, para as decomposições realizadas sob atmosfera de ar, a diferença foi maior nos compostos contendo mais átomos de cloro (ou menos átomos de oxigênio) na estrutura do complexo (**2** e **4**). Diferença esta que não foi observada para o composto **5**, único complexo heterometálico que, neste trabalho, teve os átomos de cloro substituídos pelo ligante orgânico PDC (rico em oxigênio). Este foi também o único produto de decomposição, originado dos compostos contendo ligação Sn-Fe, que não apresentou superfície com aspecto parcialmente “brilhante”, ao contrário dos compostos **1** e **2**. A superfície “brilhante” observada, provavelmente está associada a algum processo de sinterização parcial dos óxidos de estanho (IV) e ferro (III) obtidos.

As Figuras 5.1 a 5.10 apresentam as curvas TG/DTG para todos os compostos heterometálicos de **1** a **5** obtidos neste trabalho.

Os experimentos de pirólise foram realizados usando tubo de quartzo (forno tubular) em atmosfera de ar (do ambiente). A temperatura inicial dos experimentos foi de 100 °C chegando a 900 °C com razão de aquecimento de 5 °C/min, permanecendo neste patamar por cinco minutos com posterior resfriamento à temperatura ambiente. Os produtos de decomposição foram então recolhidos e enviados para análise por técnicas variadas.

Tabela 5.2: Comparação entre os percentuais calculados e obtidos experimentalmente para os produtos de decomposição dos compostos heterometálicos.

Composto	Cor do PD	Massa de PD Calculada* / %	Massa de PD Experimental / %
1	Vermelho (superfície brilhante)	57,1	52,0
2	Vermelho (superfície brilhante)	57,4	33,9
3	Cinza (+ cristais claros de MoO ₃)	64,5	50,1
4	Cinza (+ cristais claros de MoO ₃)	62,7	45,5
5	vermelho	48,7	48,7

* Experimentos realizados sob atmosfera de ar. Cálculo considerando a formação de SnO₂ e Fe₂O₃ (composto **1**, **2** e **5**) e SnO₂ e MoO₃ (compostos **3** e **4**).

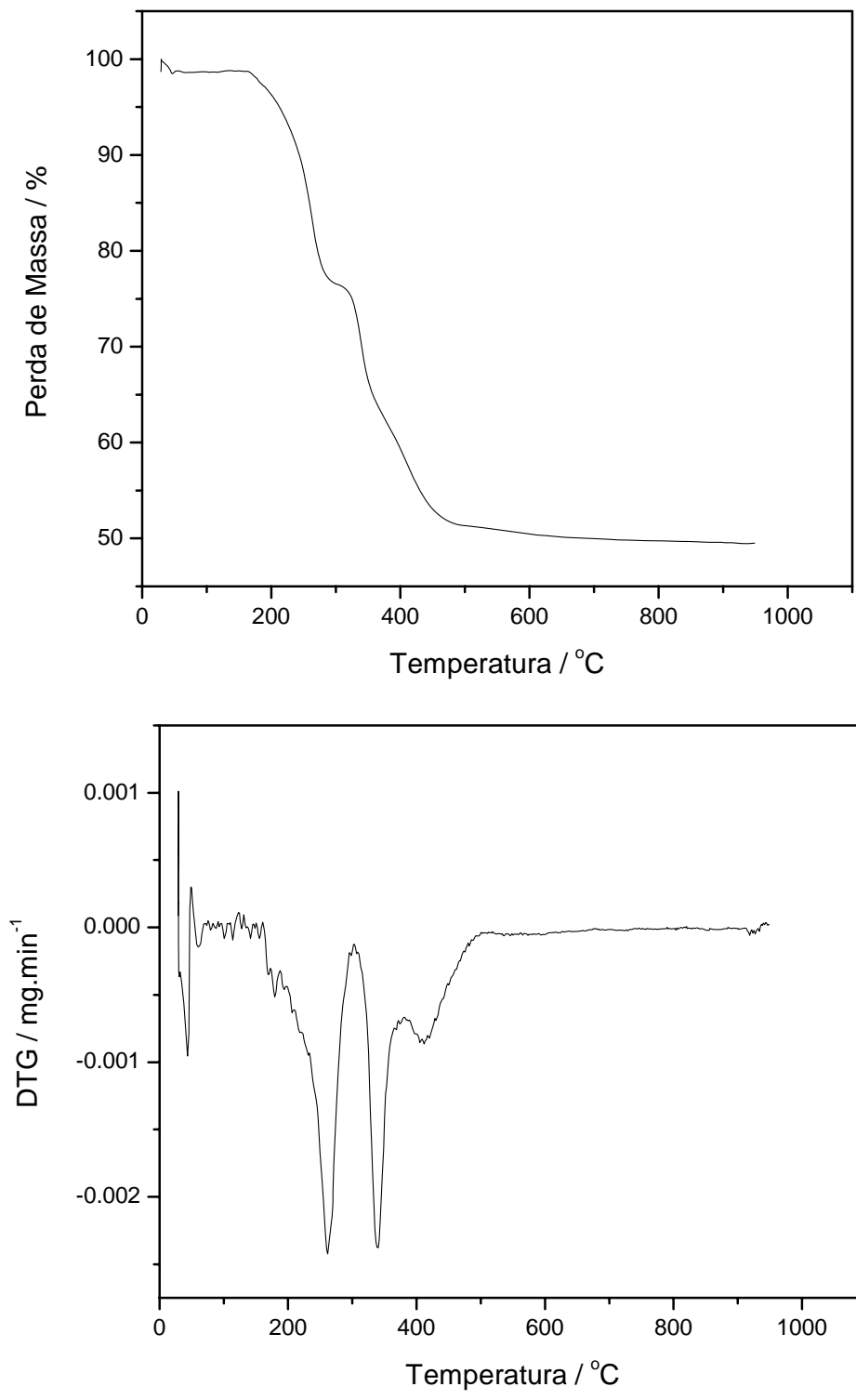


Figura 5.1: Curvas TG/DTG obtidas para o composto 1 em atmosfera de ar.

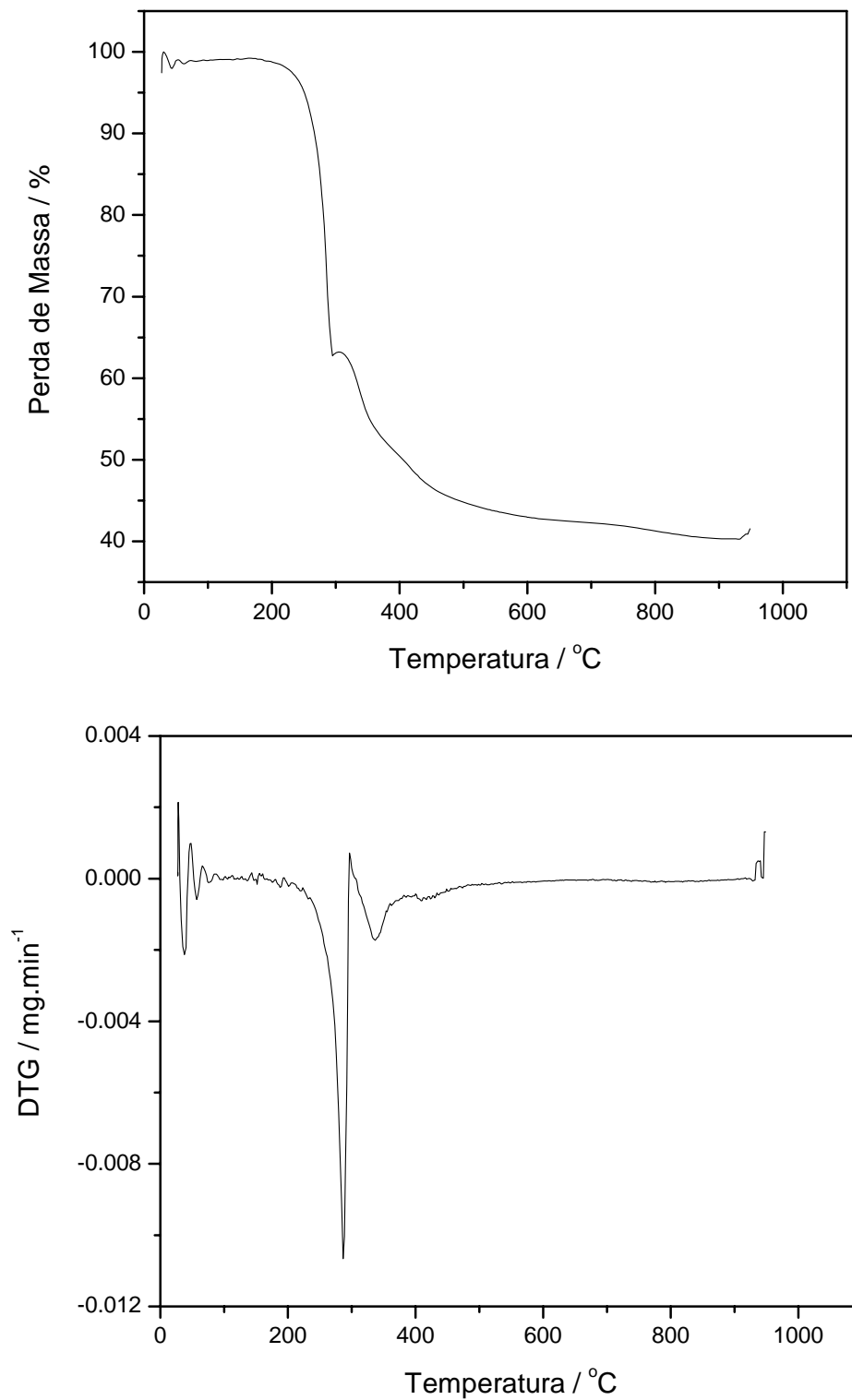


Figura 5.2: Curvas TG/DTG obtidas para o composto 1 em atmosfera de N₂.

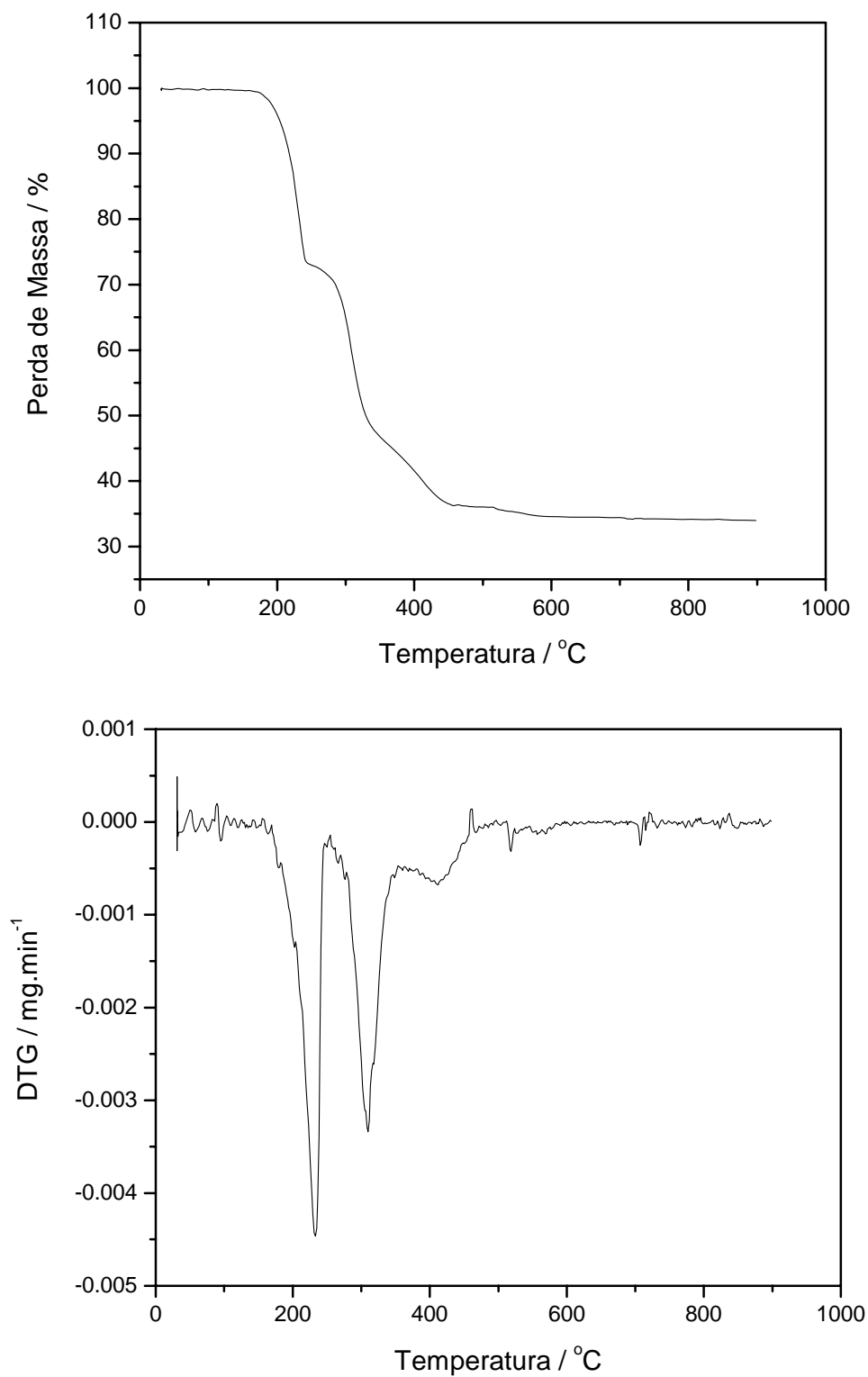


Figura 5.3: Curvas TG/DTG obtidas para o composto **2** em atmosfera de ar.

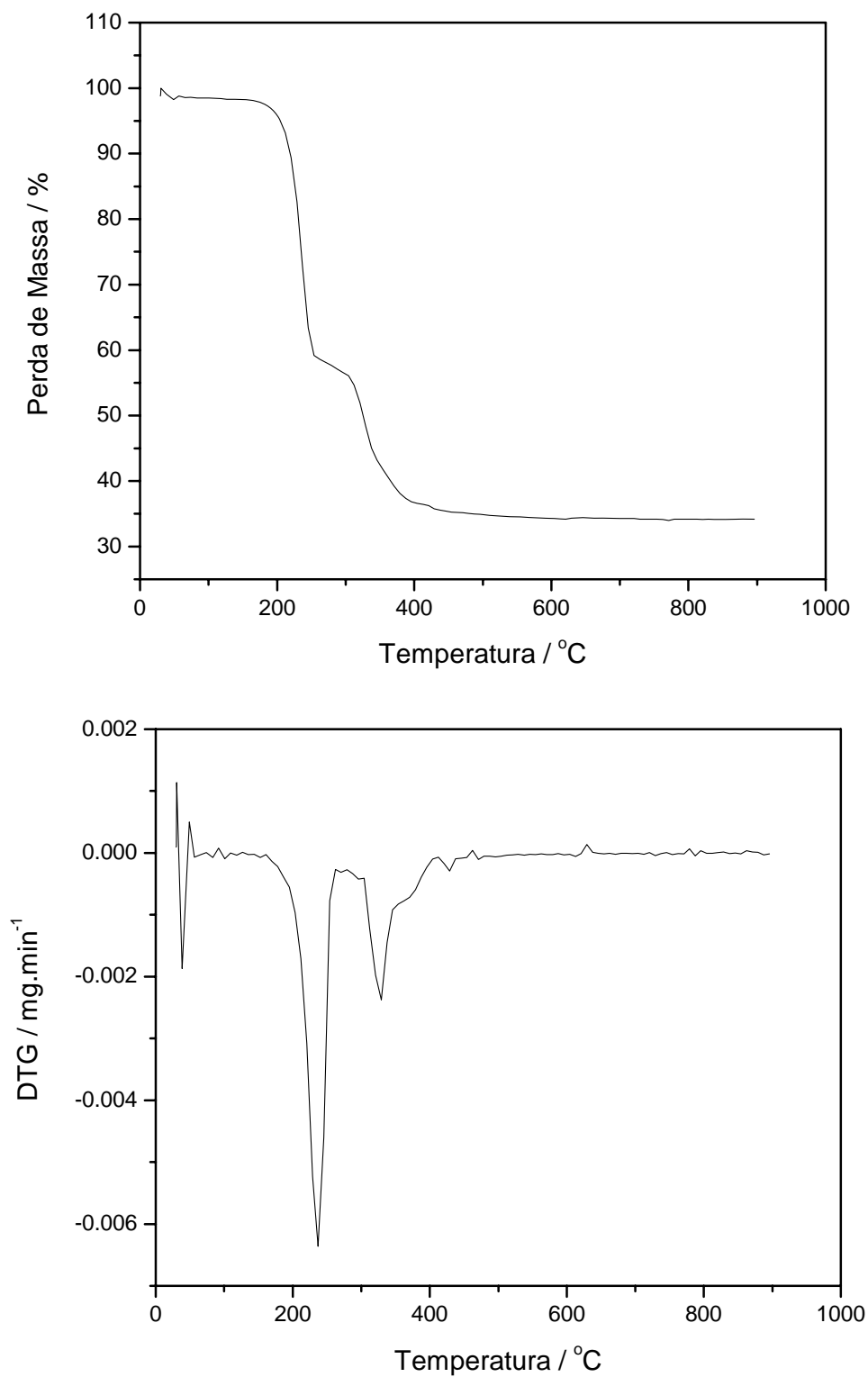


Figura 5.4: Curvas TG/DTG obtidas para o composto **2** em atmosfera de N₂.

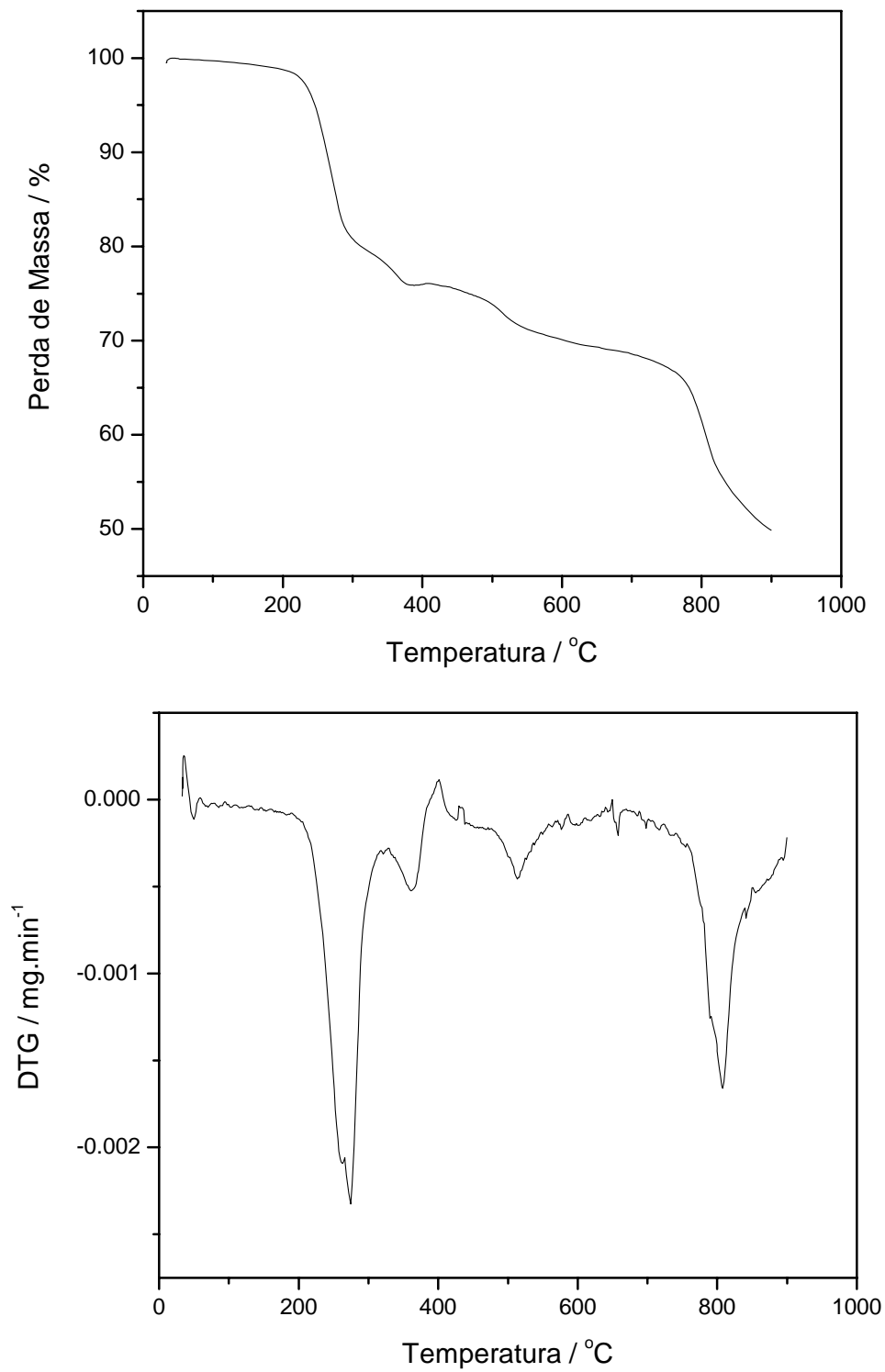


Figura 5.5: Curvas TG/DTG obtidas para o composto **3** em atmosfera de ar.

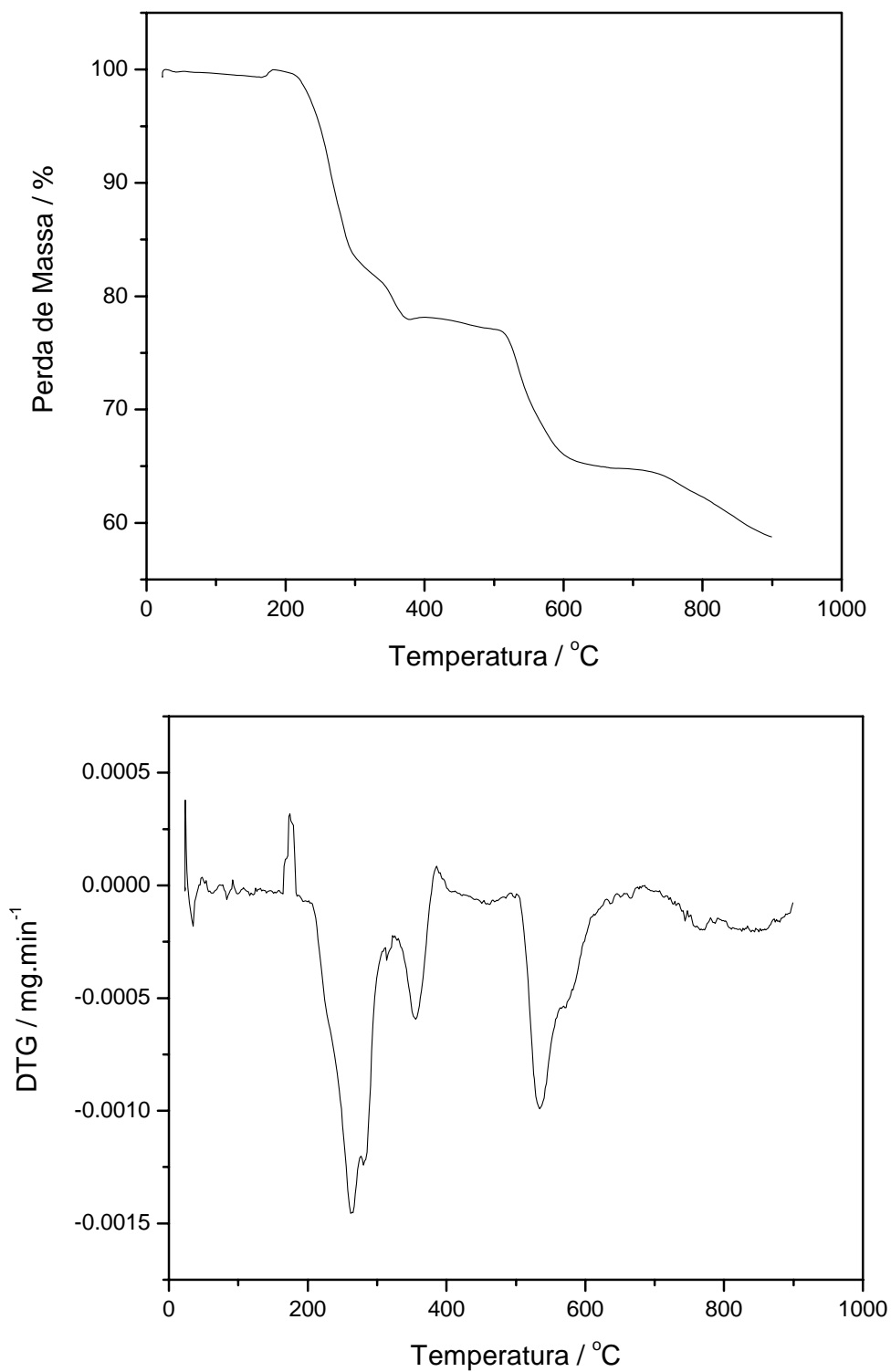


Figura 5.6: Curvas TG/DTG obtidas para o composto **3** em atmosfera de N₂.

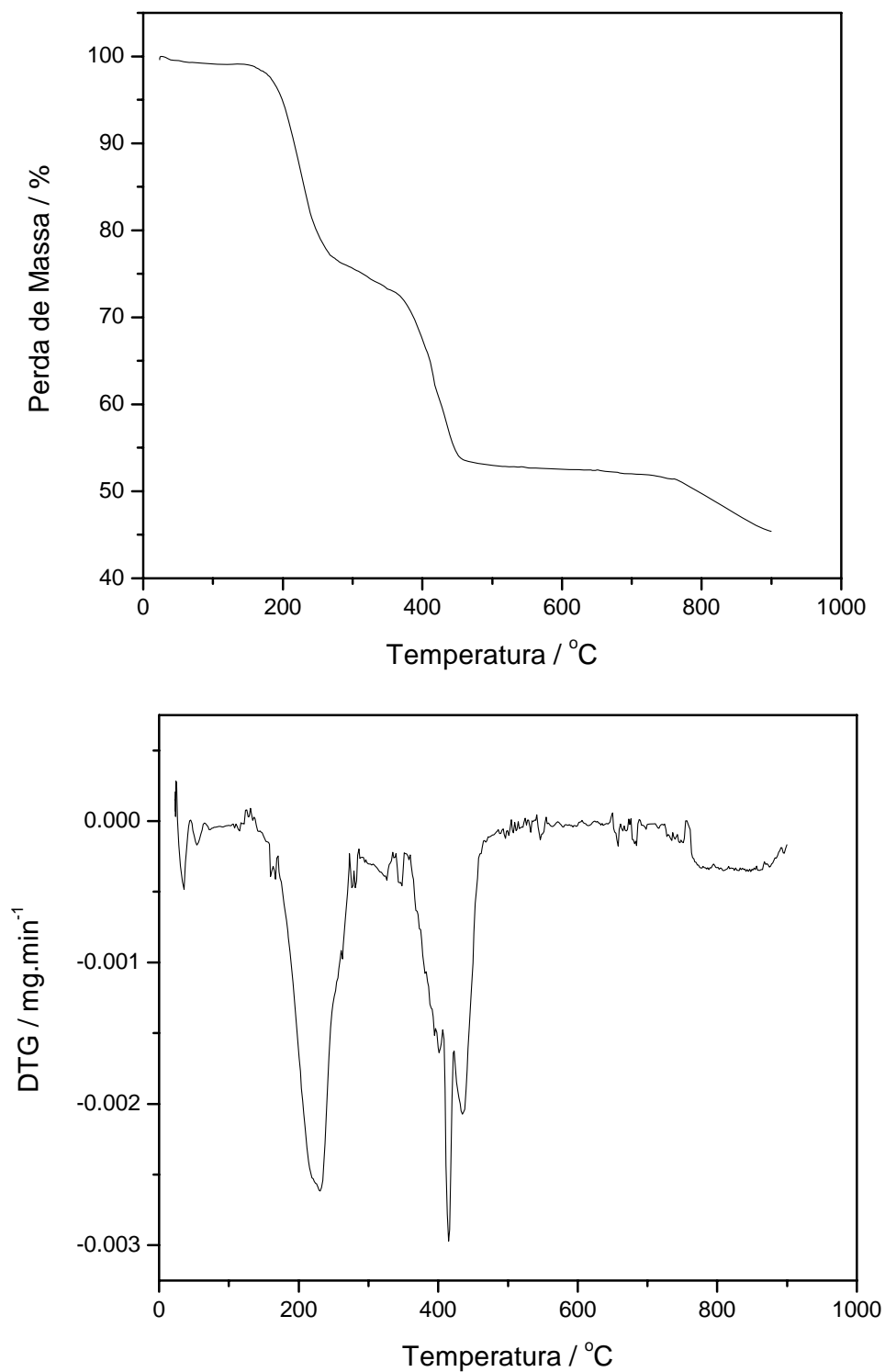


Figura 5.7: Curvas TG/DTG obtidas para o composto **4** em atmosfera de ar.

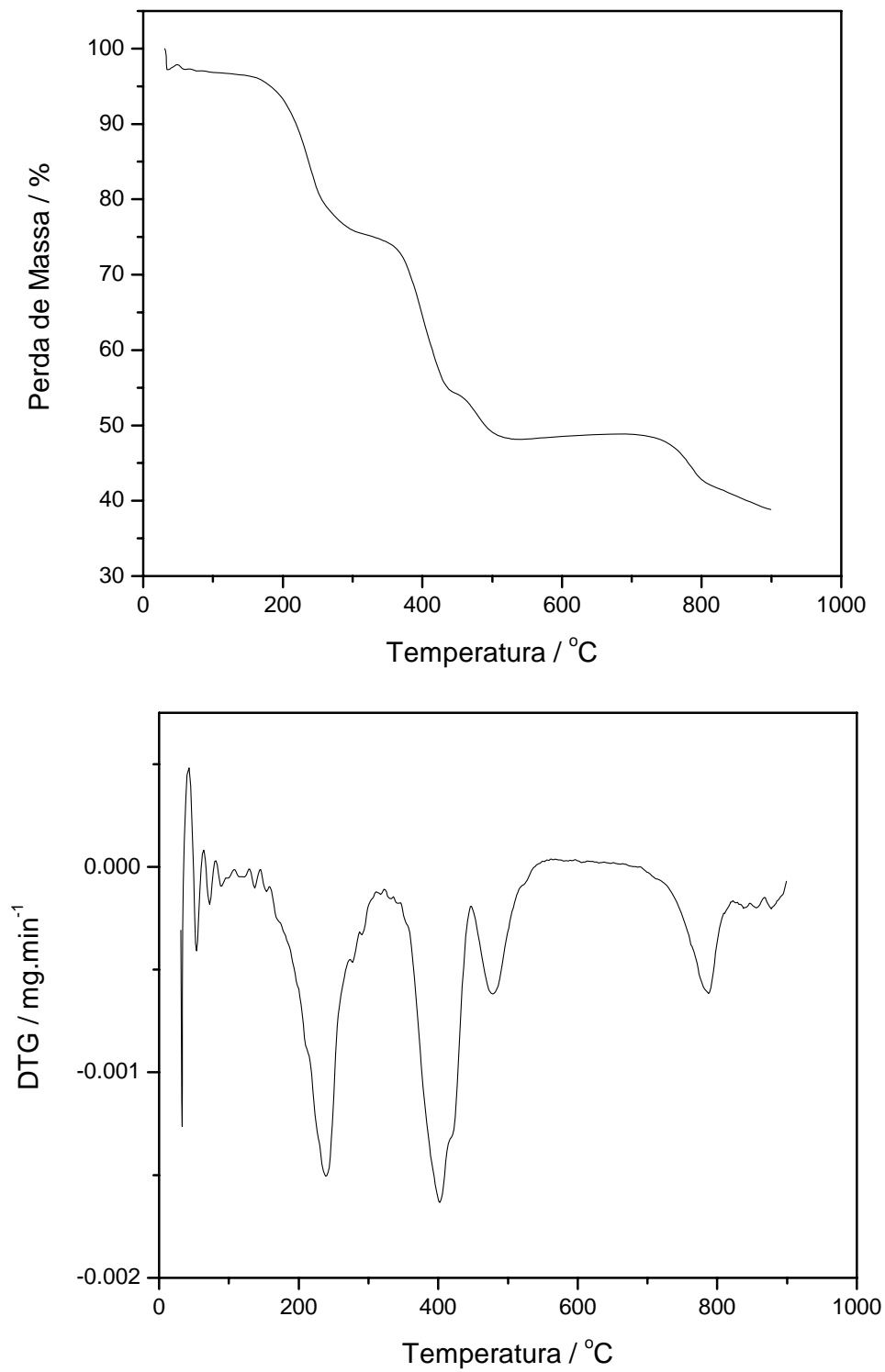


Figura 5.8: Curvas TG/DTG obtidas para o composto **4** em atmosfera de N₂.

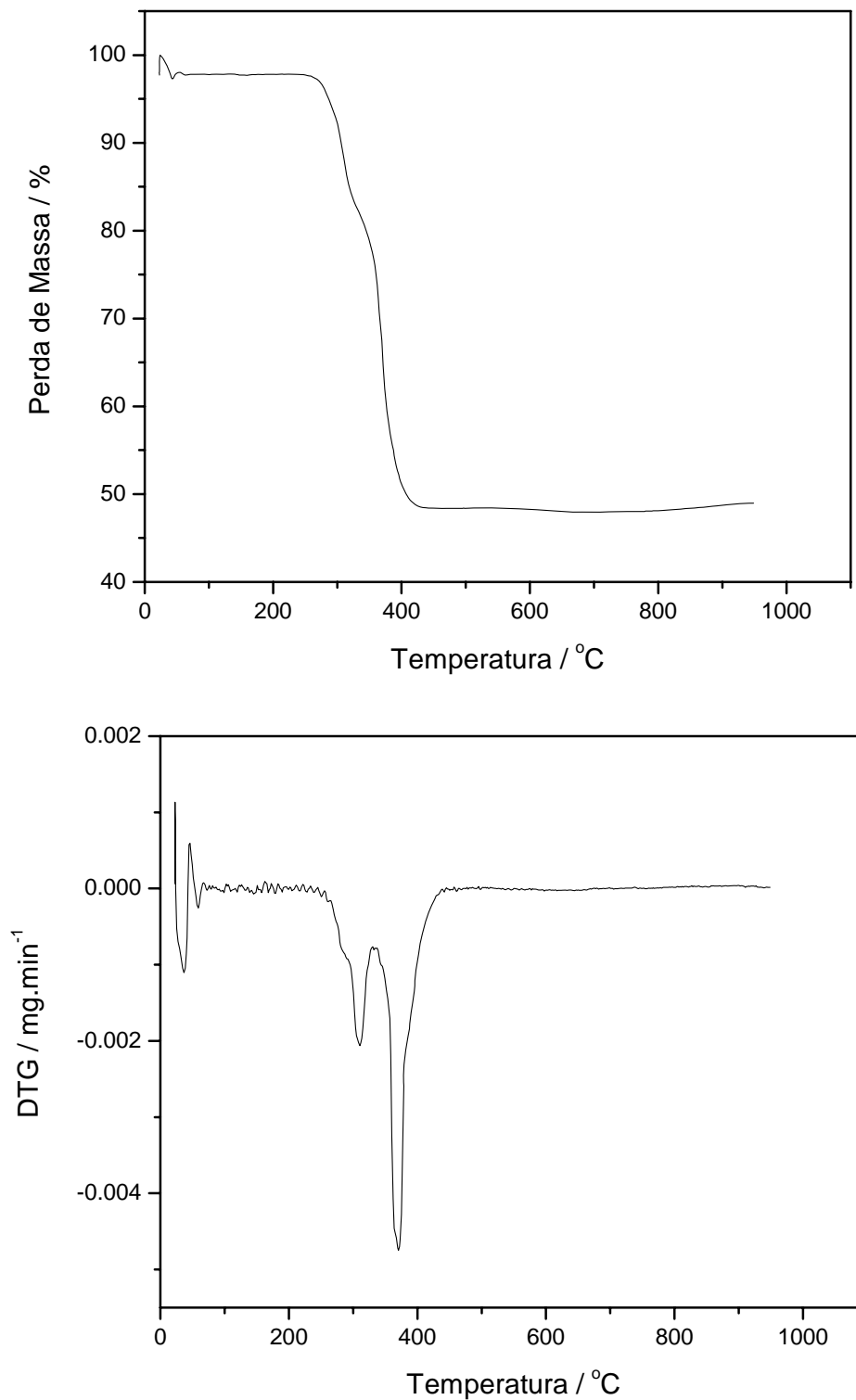


Figura 5.9: Curvas TG/DTG obtidas para o composto **5** em atmosfera de ar.

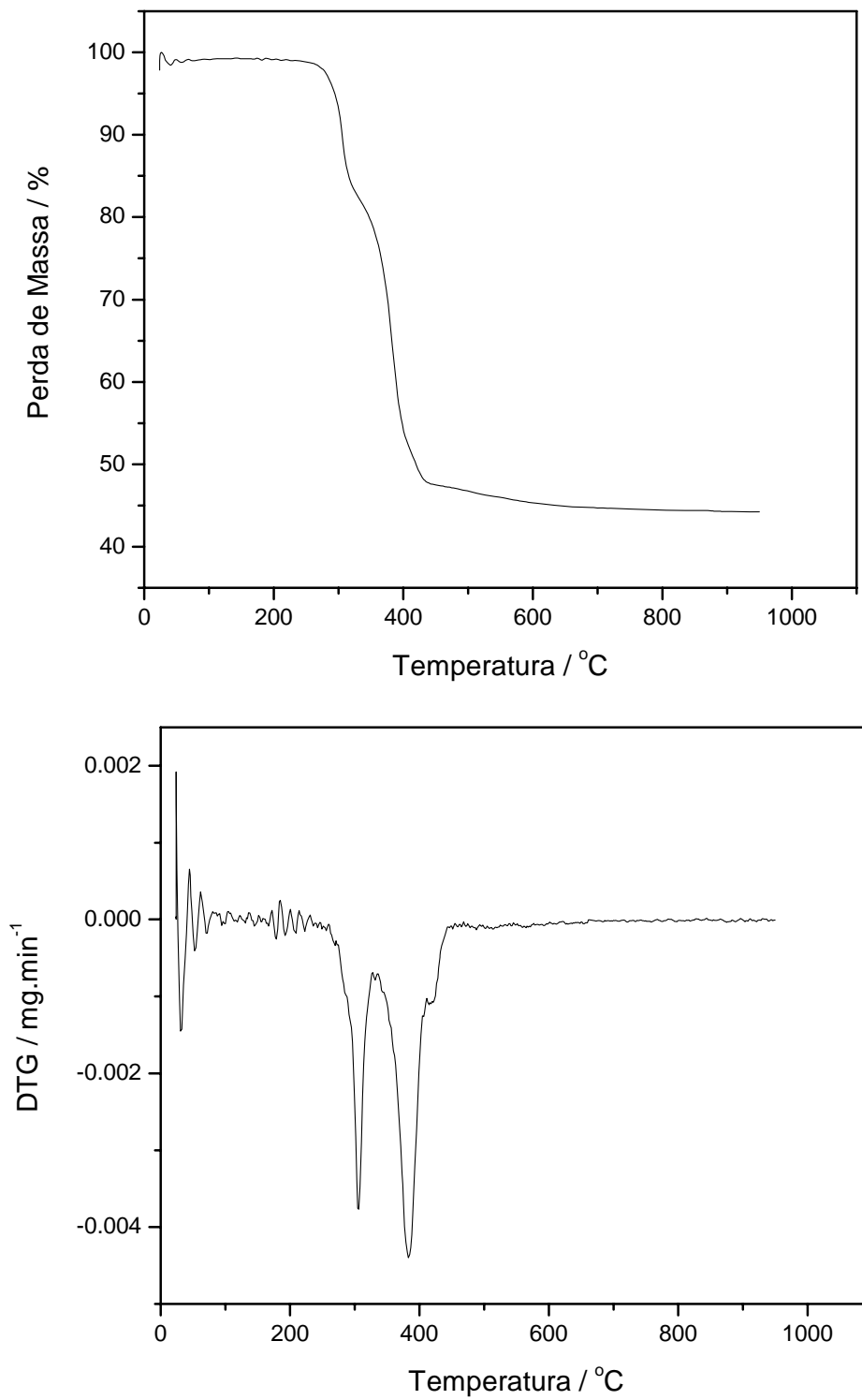


Figura 5.10: Curvas TG/DTG obtidas para o composto **5** em atmosfera de N₂.

5.2- Microanálise por Sonda Eletrônica (EPMA)

Todos os produtos de decomposição, obtidos por experimentos de pirólise em atmosfera de ar, foram submetidos à análise por microsonda eletrônica com intuito de se verificar a constituição qualitativa dos mesmos. O sinal de carbono encontrado em todos os resultados é proveniente da utilização de uma fina camada desse elemento no preparo das amostras.

Todos os gráficos apresentaram sinais relativos aos centros metálicos (Sn e Fe para os compostos **1**, **2** e **5**; Sn e Mo para os compostos **3** e **4**). Foram verificados sinais de oxigênio para todas as amostras (indício da formação de óxidos). Não foram observados sinais de cloro em nenhuma amostra, comprovando a saída dos íons cloretos presentes na estruturas dos complexos de **1** a **4**.

As Figuras 5.11 até 5.15 representam os espectros obtidos nas análises por microsonda para os produtos de decomposição.

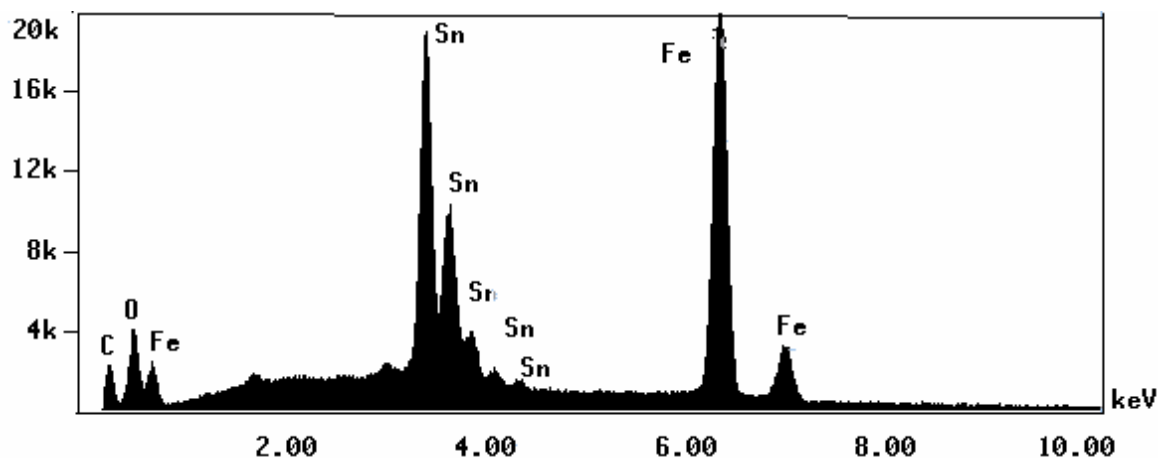


Figura 5.11: Espectro referente a microanálise por sonda eletrônica para o produto de decomposição do composto **1**.

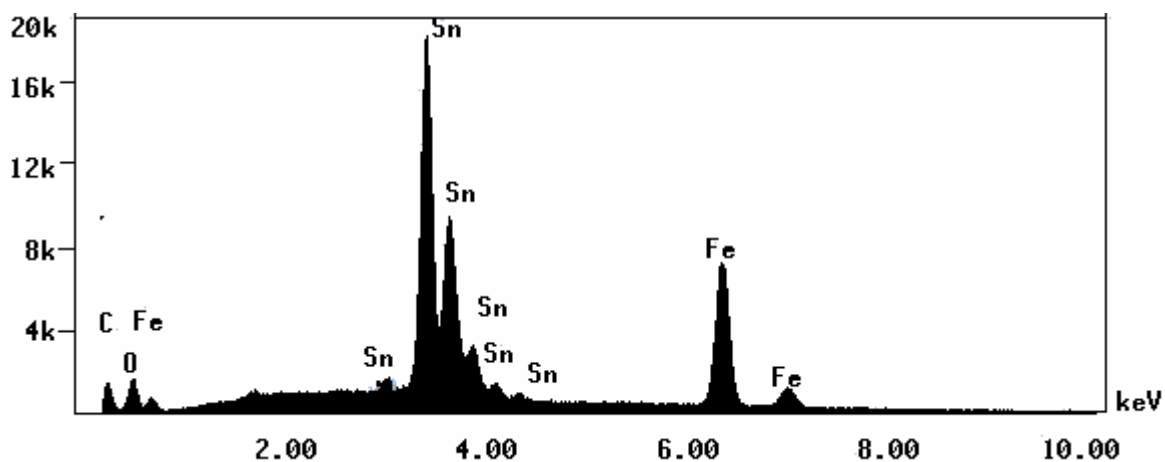


Figura 5.12: Espectro referente a microanálise por sonda eletrônica para o produto de decomposição do composto 2.

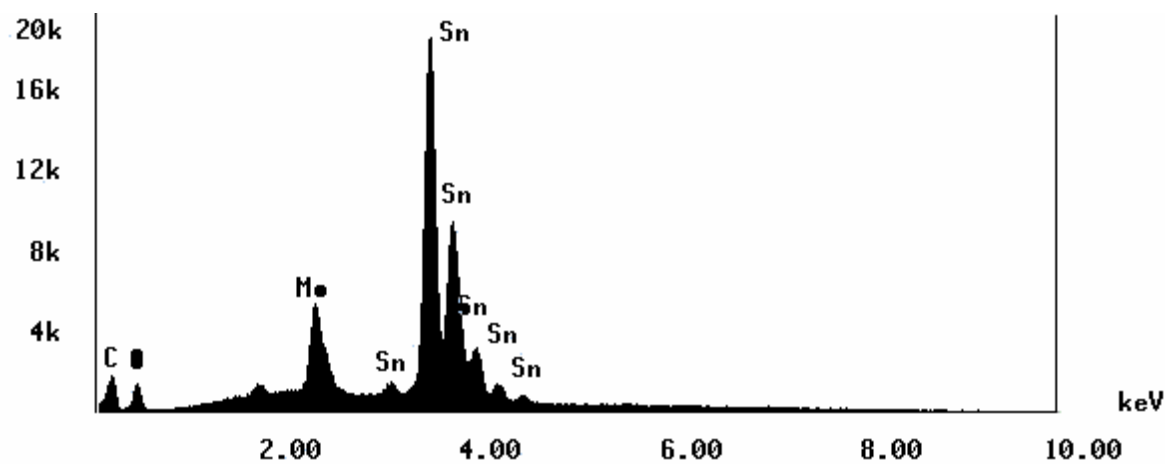


Figura 5.13: Espectro referente a microanálise por sonda eletrônica para o produto de decomposição do composto 3.

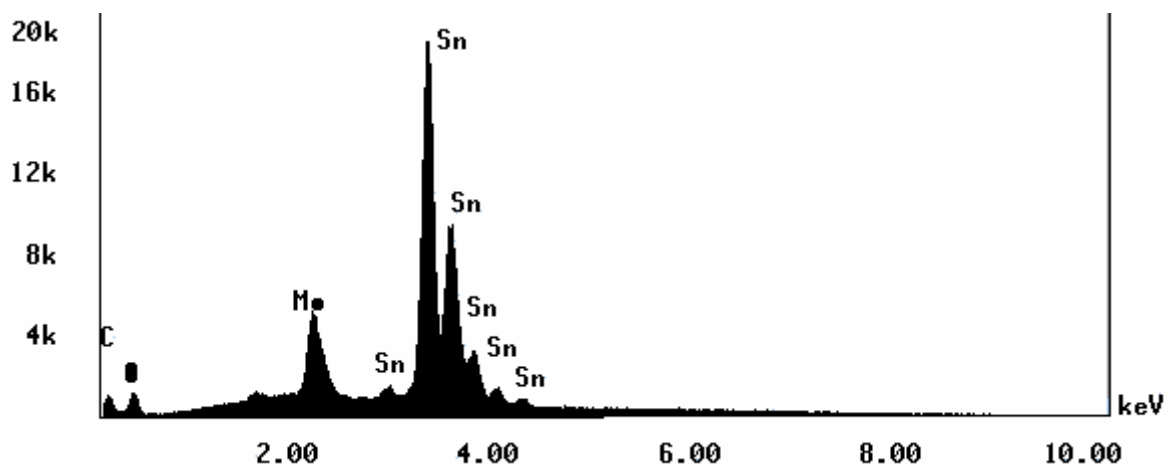


Figura 5.14: Espectro referente a microanálise por sonda eletrônica para o produto de decomposição do composto 4.

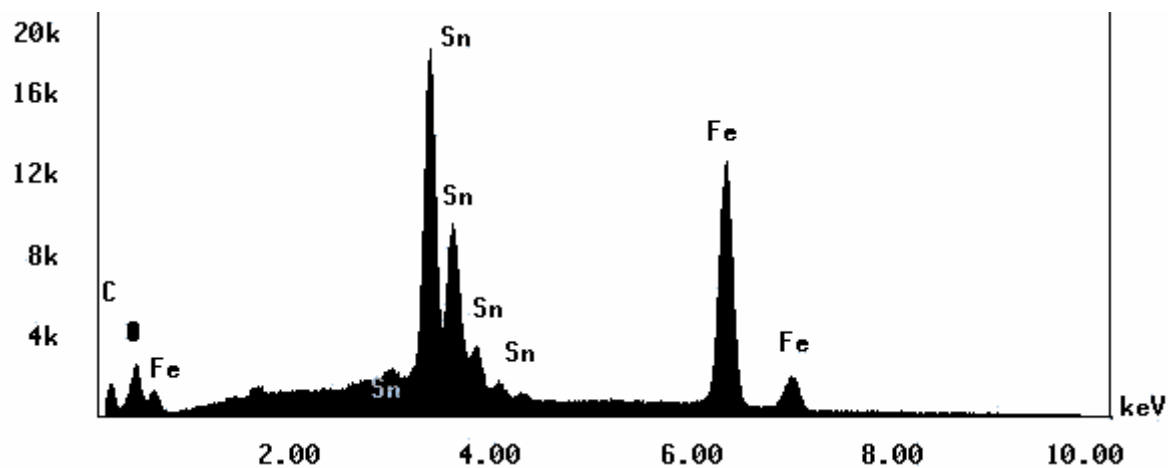


Figura 5.15: Espectro referente a microanálise por sonda eletrônica para o produto de decomposição do composto 5.

5.3- Espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe e ^{119}Sn

A espectroscopia Mössbauer é uma importante ferramenta utilizada na caracterização de compostos de estanho e ferro dentre outros núcleos. Os resultados obtidos para os produtos de decomposição dos compostos sintetizados neste trabalho foram bastante conclusivos. Foi possível identificar os estados de oxidação dos núcleos analisados bem como verificar que o processo de decomposição, possivelmente, não originou apenas $\text{SnO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3$ (para os compostos **1**, **2** e **5**) e $\text{SnO}_2 / \text{MoO}_3$ (para os compostos **3** e **4**).

A Tabela 5.3 apresenta os valores de desvios isoméricos (δ), desdobramento quadrupolar (Δ), deslocamento quadrupolar (ε) e campo magnético hiperfino (B_{hf}), bem como a área relativa a cada sítio observado.

Tabela 5.3: Parâmetros hiperfinos obtidos para os produtos de decomposição dos compostos de **1** a **5**.

PD	Núcleo	Estado de Oxidação	$\delta / \text{mm.s}^{-1}$ (0,05)	$\Delta / \text{mm.s}^{-1}$ (0,05)	$\varepsilon / \text{mm.s}^{-1}$ (0,05)	B_{hf} / T (0,3)	Área / % (1)
1	^{57}Fe	Fe (III)	0,36	-	-0,21	51,8	94
		Fe (III)	0,34	0,86	-	-	6
	^{119}Sn	Sn (IV)	0,00	0,57	-	-	84
		Sn (IV)	0,06	2,03	-	-	16
2	^{57}Fe	Fe (III)	0,36	-	-0,21	51,8	94
		Fe (III)	0,35	0,80	-	-	6
	^{119}Sn	Sn (IV)	0,00	0,56	-	-	86
		Sn (IV)	0,10	2,08	-	-	14
3	^{57}Fe	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-
	^{119}Sn	Sn (IV)	0,00	0,59	-	-	84
		Sn (IV)	0,03	2,25	-	-	16
4	^{57}Fe	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-
	^{119}Sn	Sn (IV)	0,00	0,53	-	-	86
		Sn (IV)	0,03	1,72	-	-	14
5	^{57}Fe	Fe (III)	0,36	-	-0,21	51,8	94
		Fe (III)	0,34	0,73	-	-	6
	^{119}Sn	Sn (IV)	0,00	0,54	-	-	87
		Sn (IV)	0,03	2,18	-	-	13

Os resultados de espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe confirmaram a obtenção de Fe_2O_3 como produto principal (área relativa de 94%) da decomposição térmica dos compostos **1**, **2** e **3**. Mais especificamente o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que se apresenta como um sexteto com valor de desvio isomérico correspondente a $0,32 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ e deslocamento quadrupolar de $-0,20 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, além de apresentar campo magnético hiperfino correspondente a $51,75 \text{ T}$ à 295K de temperatura [15]. Foi também observado um duplete com valor de desvio isomérico em torno de $0,35 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ e desdobramento quadrupolar próximo a $0,80 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ para todos os produtos de decomposição dos compostos contendo ligação Sn-Fe (área relativa de 6%), atribuído a um outro sítio de ferro (III) [16]. Este segundo sítio pode representar $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) com menor tamanho de grãos e de baixa cristalinidade, ou simplesmente ser atribuído à uma outra fase de Fe(III). Os resultados obtidos neste trabalho não permitiram a total identificação do duplete observado no espectro Mössbauer de ^{57}Fe .

A espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn apresentou resultados coerentes com a formação de SnO_2 como produto principal na decomposição de todos os compostos em atmosfera de ar. Foi observado um duplete (área relativa de aproximadamente 85%), com desvio isomérico de $0,00 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ e desdobramento quadrupolar próximo a $0,55 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, para todos os produtos de decomposição analisados. Evidenciou-se ainda a presença de um outro sítio de estanho (IV) (com área relativa em torno de 15%) apresentando desvio isomérico de aproximadamente $0,05 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ e desdobramento quadrupolar próximo a $2,00 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. O aumento no valor do desdobramento quadrupolar indica perda de simetria na distribuição eletrônica em torno do núcleo de estanho.

Os valores de desdobramento quadrupolar, bem como alguns valores de desvio isomérico, obtidos para os produtos de decomposição se apresentaram um pouco acima daqueles observados para padrões de SnO_2 [17]. As diferenças em relação ao padrão podem ser justificadas em função de possíveis distorções na estrutura do óxido de estanho (IV) formado, uma vez que se trata de material pouco cristalino. O duplete de maior área relativa, apresenta parâmetros hiperfinos coerentes com os dados do padrão de SnO_2 .

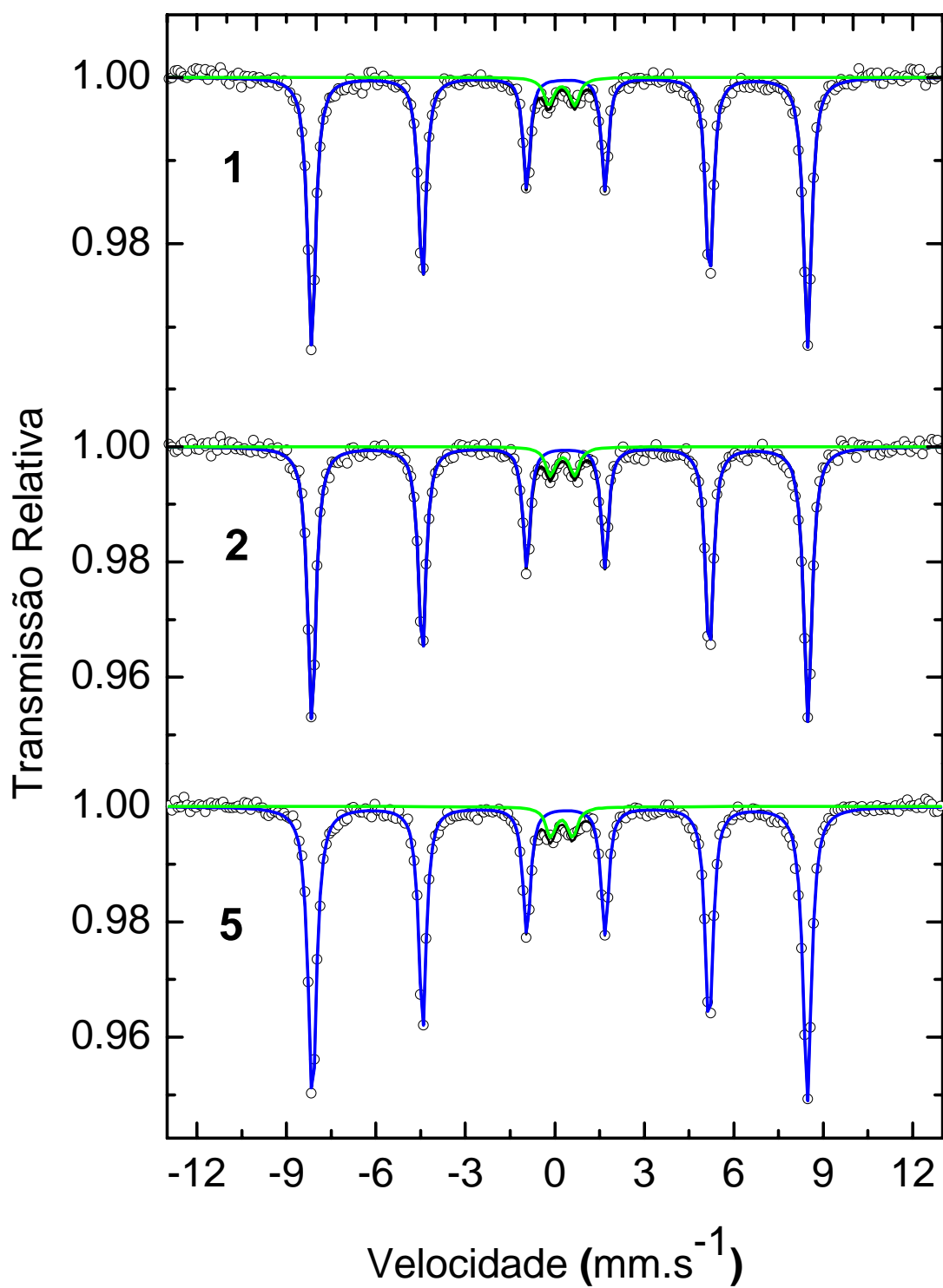


Figura 5.16: Espectros Mössbauer de ⁵⁷Fe para os compostos **1**, **2** e **5** obtidos à temperatura do ambiente.

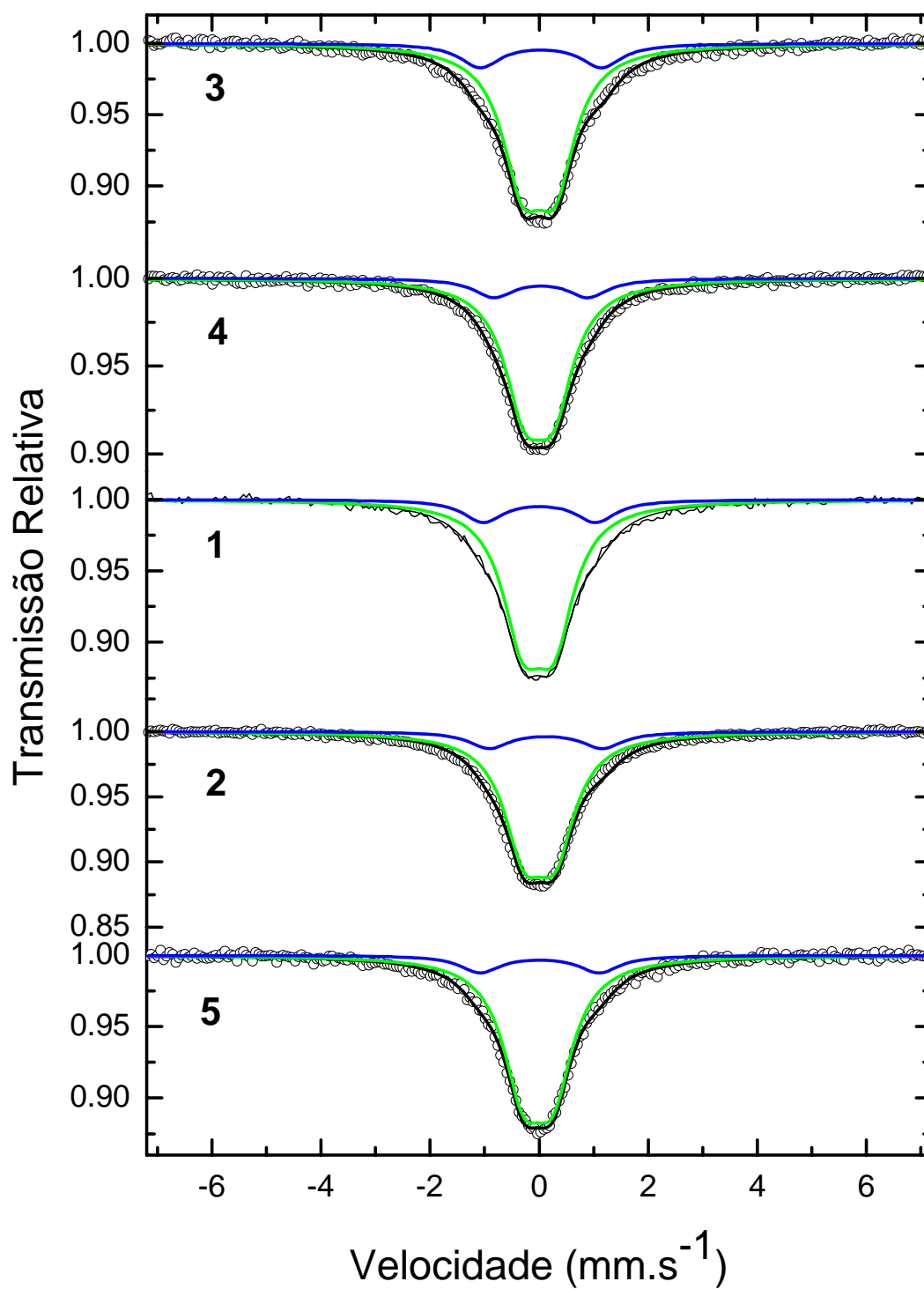


Figura 5.17: Espectros Mössbauer de ¹¹⁹Sn para os compostos de 1 a 5 obtidos à temperatura do ambiente.

5.4- Difração de Raios X de Pó

A difração de raios X de pó, principalmente associada com a espectroscopia Mössbauer, é uma técnica de grande importância na caracterização de produtos de decomposição contendo, dentre outros, centros metálicos como estanho e ferro.

Os difratogramas de raios X mostraram a obtenção de SnO_2 e Fe_2O_3 para os produtos de decomposição dos compostos **1**, **2** e **5**. Não foi observada nenhuma linha que pudesse caracterizar outro tipo de material de Sn(IV) e Fe(III), o que reforça a idéia da existência de distorções na estrutura do óxido de estanho (IV) (material pouco cristalino) provocando aumento, principalmente, dos valores de desdobramento quadrupolar (Δ) nos dados obtidos por espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn .

Para os compostos **3** e **4**, foram observadas linhas que, praticamente, caracterizam o SnO_2 como único produto obtido nos processos de decomposição. A ausência de linhas características de MoO_3 (Figuras 5.20 e 5.21) explica a diferença nos valores dos resíduos teóricos e experimentais obtidos por análise térmica para os compostos **3** e **4**. Fato esse que já era esperado em função da condensação de cristais numa das extremidades do tubo de quartzo utilizado nos experimentos de decomposição térmica.

Os cristais (supostamente de MoO_3) foram triturados e submetidos à difração de raios X de pó, confirmando a sublimação do óxido de molibdênio (VI). A literatura registra a sublimação do MoO_3 em 1155 °C de temperatura à pressão de 760 mmHg [18]. A diminuição na temperatura de sublimação pode estar associada à formação de uma mistura de compostos no processo de decomposição já que a temperatura final do experimento não ultrapassou os 900 °C.

A Tabela 5.4 apresenta os principais dados extraídos das análises de difração de raios X de pó.

As Figuras de 5.18 a 5.22 apresentam os difratogramas obtidos para os produtos de decomposição dos compostos de **1** a **5**, enquanto as Figuras 5.23 e 5.24 se referem aos cristais triturados recolhidos nos experimentos de decomposição de **3** e **4** respectivamente.

Tabela 5.4: Dados de difração de raios X de pó para os produtos de decomposição.

Compostos (PD)	Ângulo 2θ / °	Planos (h k l)	Intensidade Relativa / %	Atribuição	Número da Ficha JCPDS
1, 2 e 5	24,2	0 1 2	30	Fe ₂ O ₃	33-0664
	26,6	1 1 0	100	SnO ₂	41-1445
	33,2	1 0 4	100	Fe ₂ O ₃	33-0664
	34,0	1 0 1	75	SnO ₂	41-1445
	35,6	1 1 0	70	Fe ₂ O ₃	33-0664
	38,0	2 0 0	21	SnO ₂	41-1445
	41,0	1 1 3	20	Fe ₂ O ₃	33-0664
	49,6	0 2 4	40	Fe ₂ O ₃	33-0664
	52,0	2 1 1	57	SnO ₂	41-1445
	54,2	1 1 6	45	Fe ₂ O ₃	33-0664
	54,8	2 2 0	14	SnO ₂	41-1445
	57,6	0 1 8	10	Fe ₂ O ₃	33-0664
	62,6	2 1 4	30	Fe ₂ O ₃	33-0664
	64,0	3 0 0	30	Fe ₂ O ₃	33-0664
	64,8	1 1 2	12	SnO ₂	41-1445
66,2	3 0 1	14	SnO ₂	41-1445	
69,6	2 0 8	3	Fe ₂ O ₃	33-0664	
3 e 4	26,6	1 1 0	100	SnO ₂	41-1445
	34,0	1 0 1	75	SnO ₂	41-1445
	38,0	2 0 0	21	SnO ₂	41-1445
	52,0	2 1 1	57	SnO ₂	41-1445
	54,8	2 2 0	14	SnO ₂	41-1445
	58,2	0 0 2	6	SnO ₂	41-1445
	62,2	3 1 0	11	SnO ₂	41-1445
	64,8	1 1 2	12	SnO ₂	41-1445
66,2	3 0 1	14	SnO ₂	41-1445	
3 e 4 Cristais	12,8	0 0 1	43	MoO ₃	47-1320
	25,8	0 0 2	100	MoO ₃	47-1320
	39,0	1 0 2	100u	MoO ₃	47-1320
	67,6	0 10 0	5	MoO ₃	05-0508

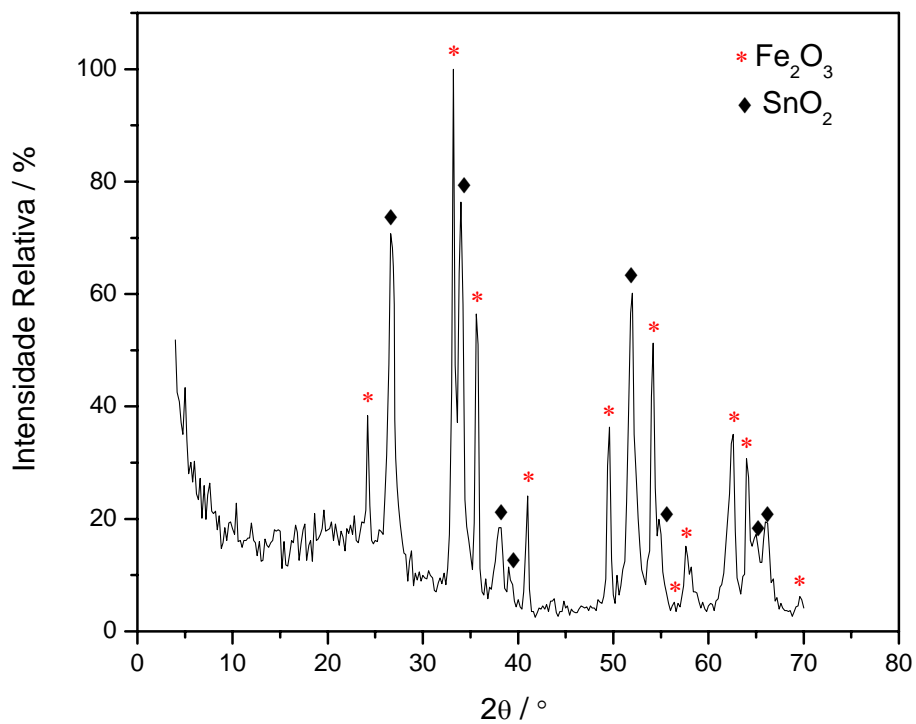


Figura 5.18: Difratoograma de raios X para o PD do composto **1** em atmosfera de ar, a 900 °C de temperatura.

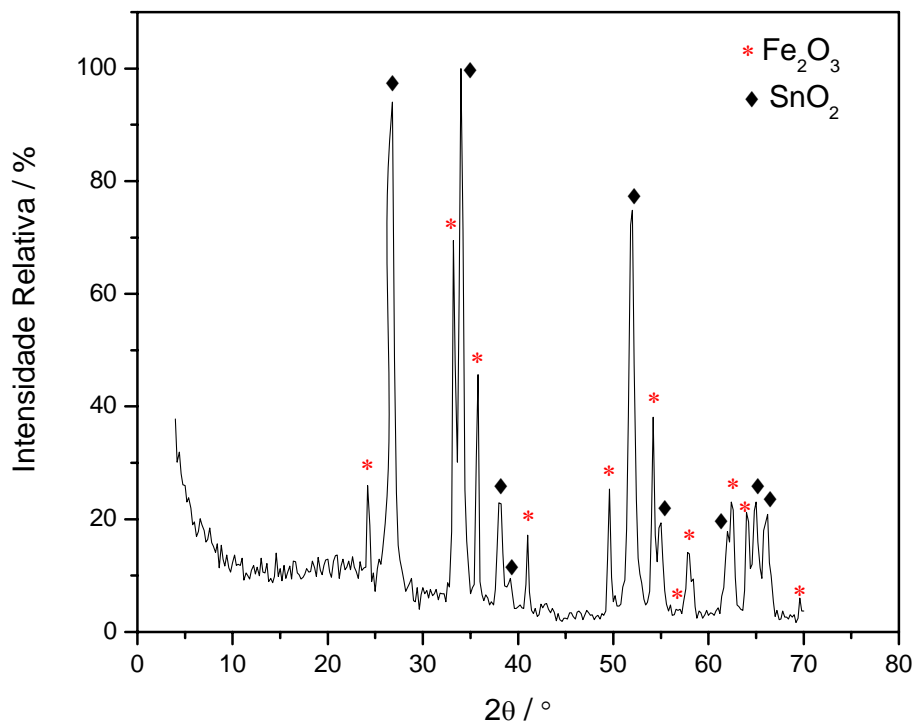


Figura 5.19: Difratoograma de raios X para o PD do composto **2** em atmosfera de ar, a 900 °C de temperatura.

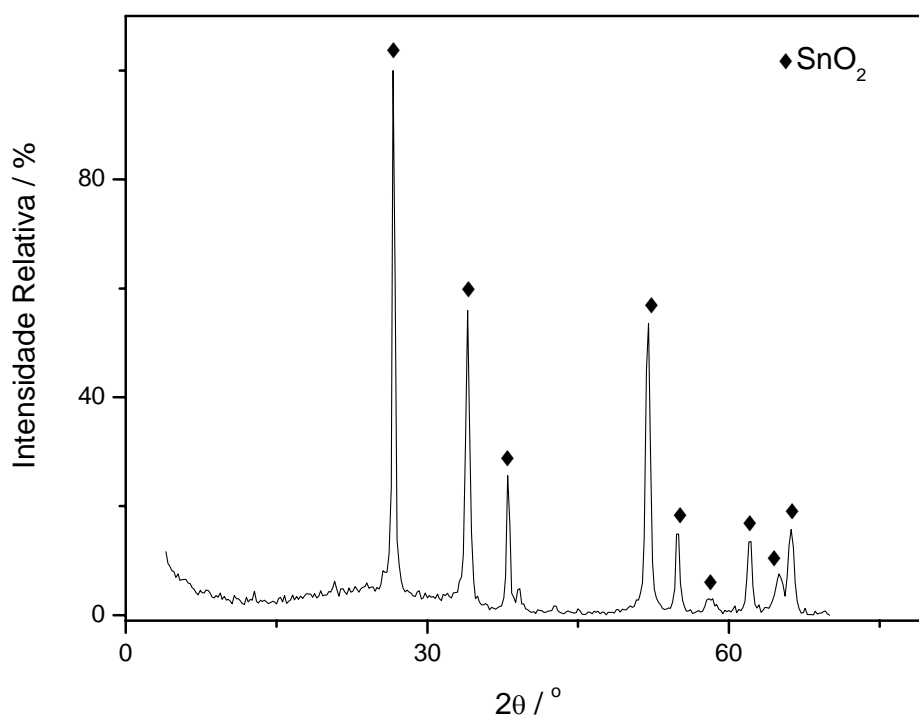


Figura 5.20: Difratoograma de raios X para o PD do composto **3** em atmosfera de ar, a 900 °C de temperatura.

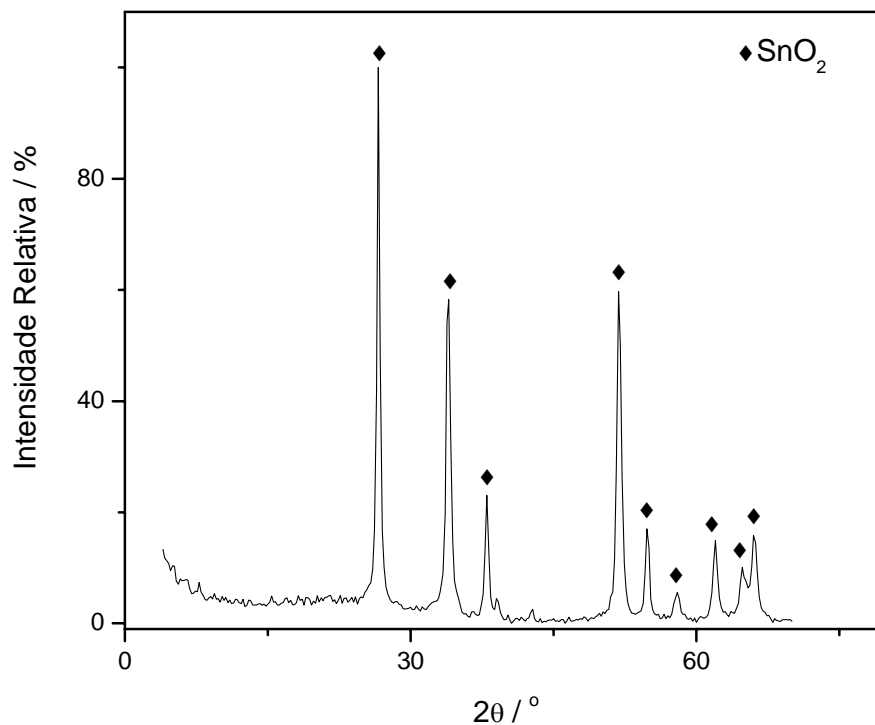


Figura 5.21: Difratoograma de raios X para o PD do composto **4** em atmosfera de ar, a 900 °C de temperatura.

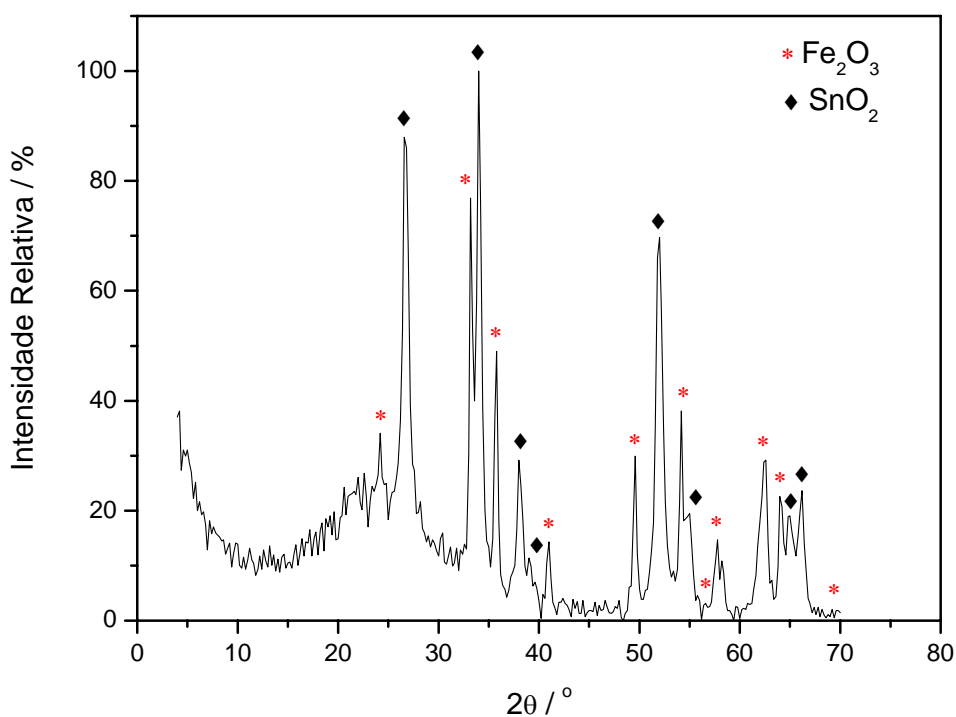


Figura 5.22: Difratograma de raios X para o PD do composto **5** em atmosfera de ar, a 900 °C de temperatura.

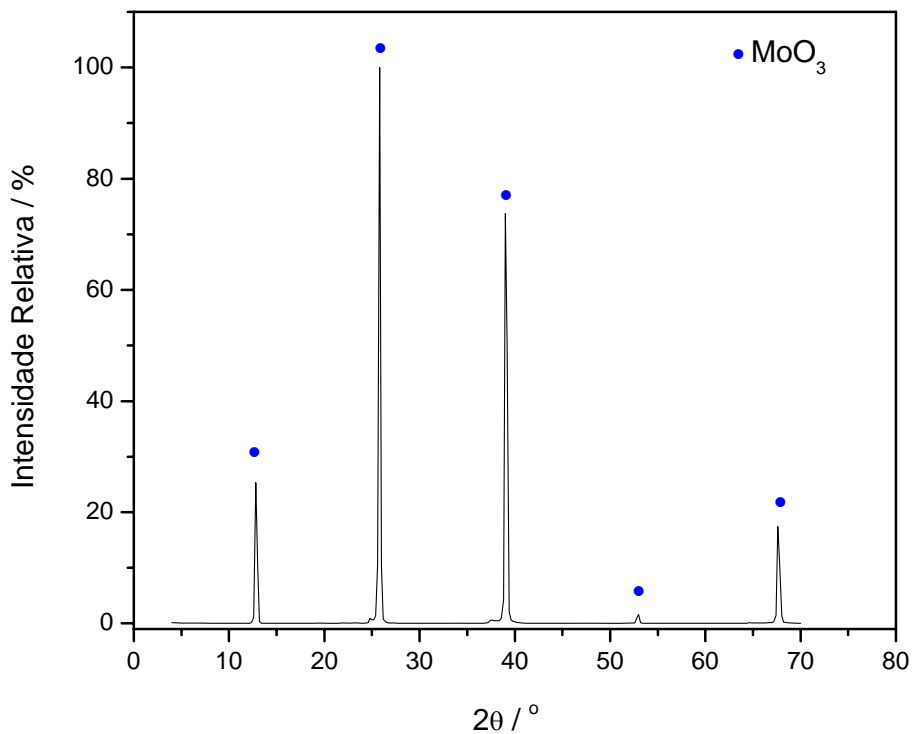


Figura 5.23: Difratograma de raios X para os cristais triturados do composto **3** obtidos em atmosfera de ar, a 900 °C de temperatura.

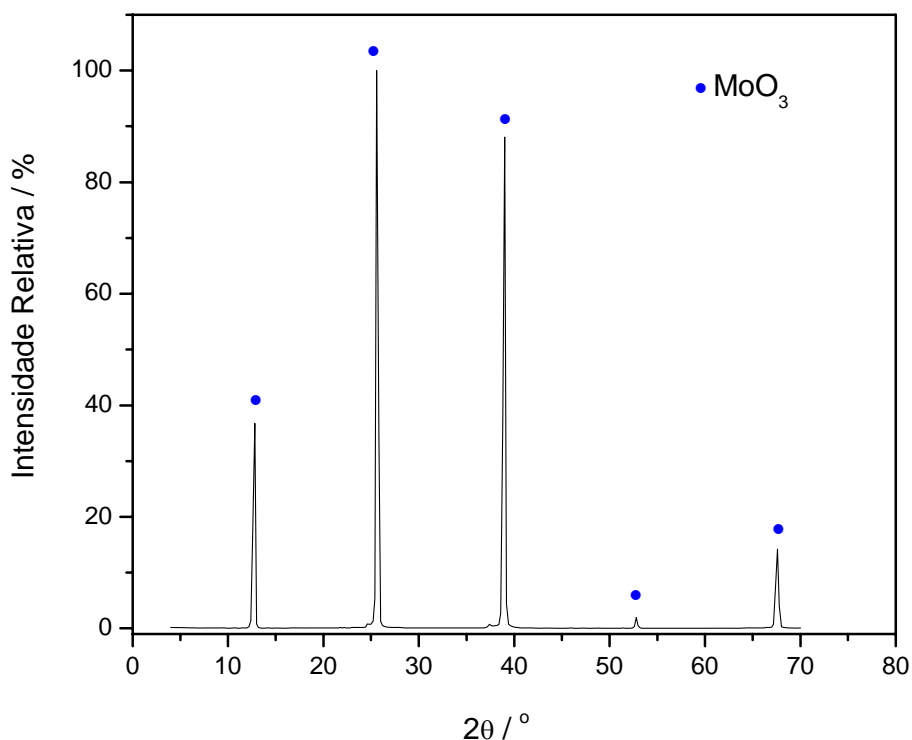


Figura 5.24: Difratoograma de raios X para os cristais triturados do composto **4** obtidos em atmosfera de ar, a 900 °C de temperatura.

5.5- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura foram de grande importância uma vez que permitiu a identificação dos grãos de SnO₂ formados, bem como a identificação de indícios de sinterização de alguns dos materiais oriundos dos processos de decomposição.

Para os produtos de decomposição dos compostos **1**, **2** e **5** percebe-se claramente (Figuras de 5.25 a 5.27) duas regiões distintas: uma primeira com maior presença de “grãos” e a segunda com aspecto mais uniforme e compacto (sinterização).

Para o produto de decomposição de **2** (Figura 5.26c) percebe-se o crescimento dos grãos assumindo a forma de pequenos bastões. Já para **5** fica visível (Figura 5.27) a formação de placas sinterizadas dos óxidos e a presença de pequenos grãos, provavelmente de SnO₂. Os grãos mencionados apresentam tamanhos variando de 150 a 800 nm.

Para os PD dos compostos **3** e **4** percebe-se basicamente o mesmo efeito mencionado para os PD de **1**, **2** e **5**. A Figura 5.29 mostra grãos mais bem formados para a decomposição de **4** quando comparada com as imagens obtidas para **3** (Figura 5.28). Fica nítida também a presença de pequenos cristais de MoO_3 (Figura 5.28a) observados para ambos compostos. Os tamanhos dos grãos variam de 600 a 800 nm, valores um pouco maiores que aqueles para os PD derivados dos compostos contendo ligação Sn-Fe.

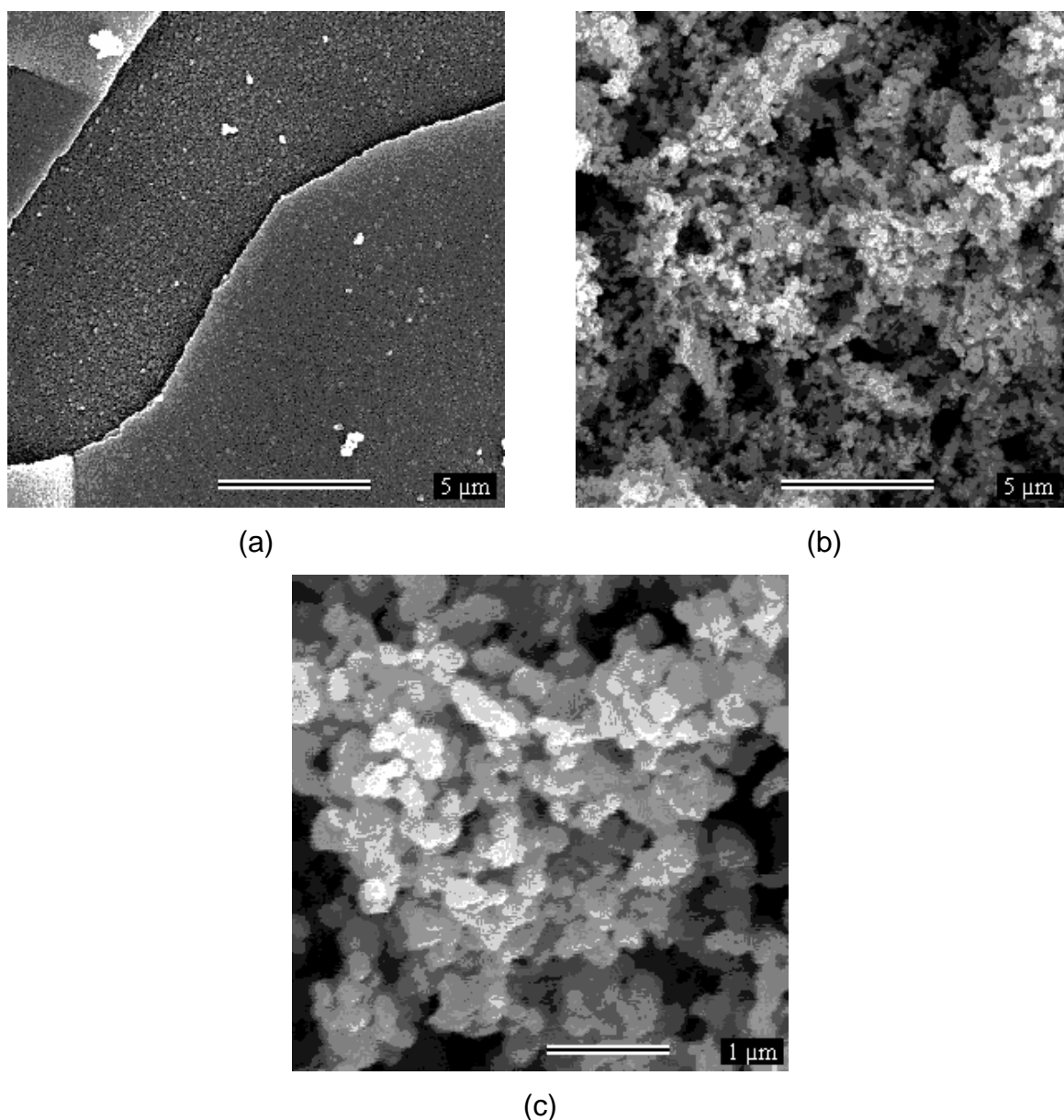


Figura 5.25: Imagens obtidas por MEV para o produto de decomposição do composto heterometálico **1**.

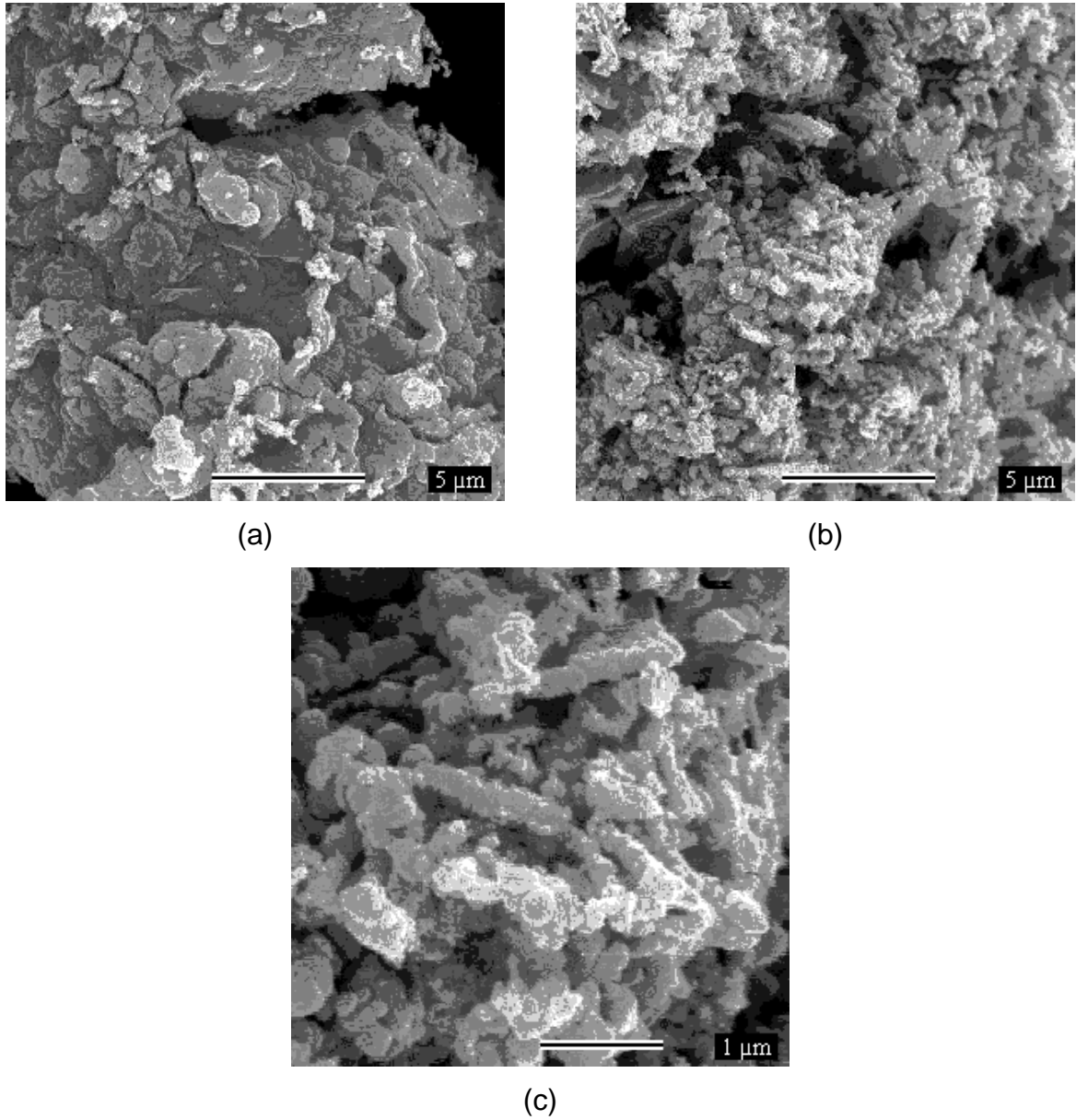


Figura 5.26: Imagens obtidas por MEV para o produto de decomposição do composto heterometálico **2**.

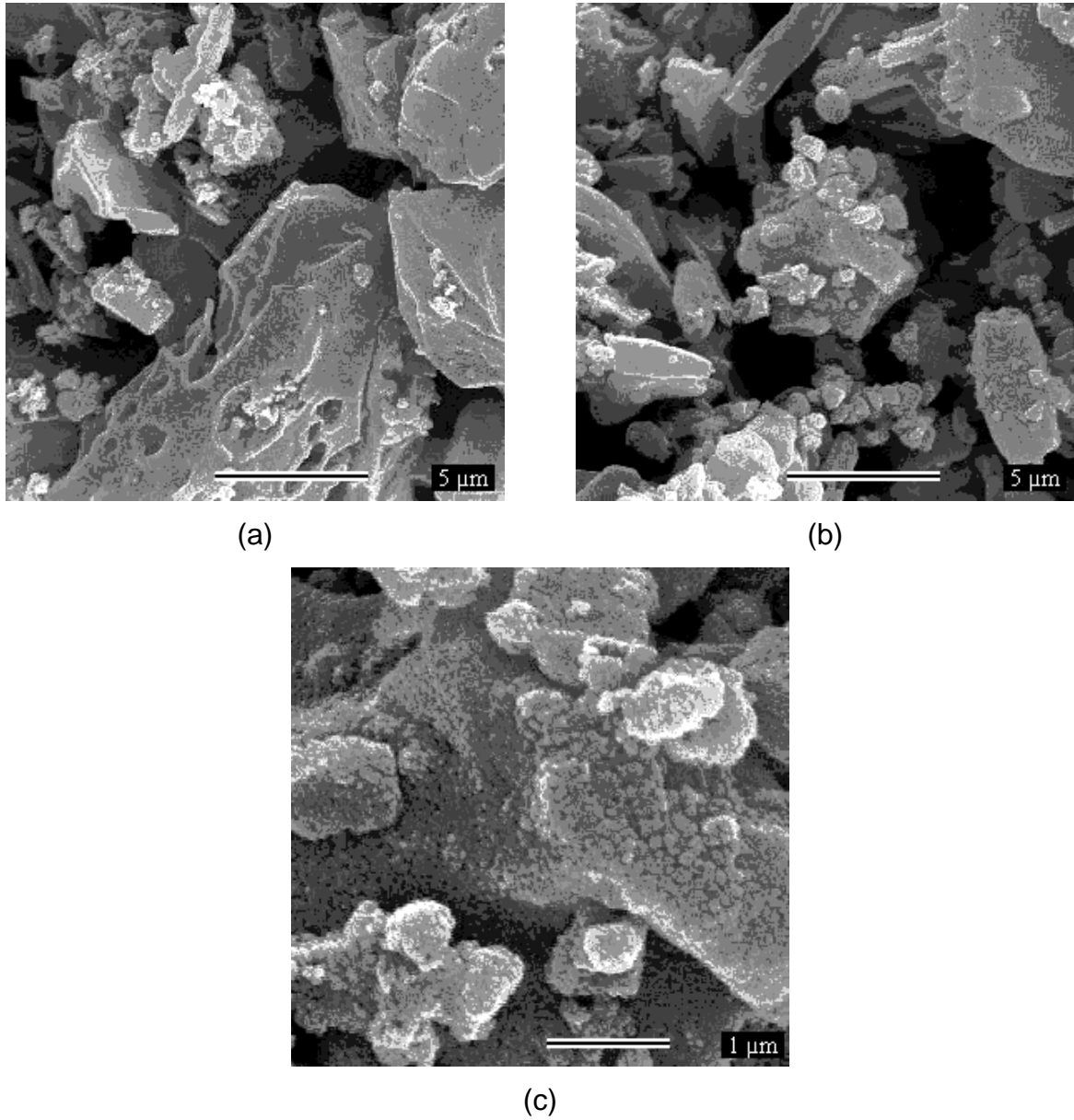


Figura 5.27: Imagens obtidas por MEV para o produto de decomposição do composto heterometálico **5**.

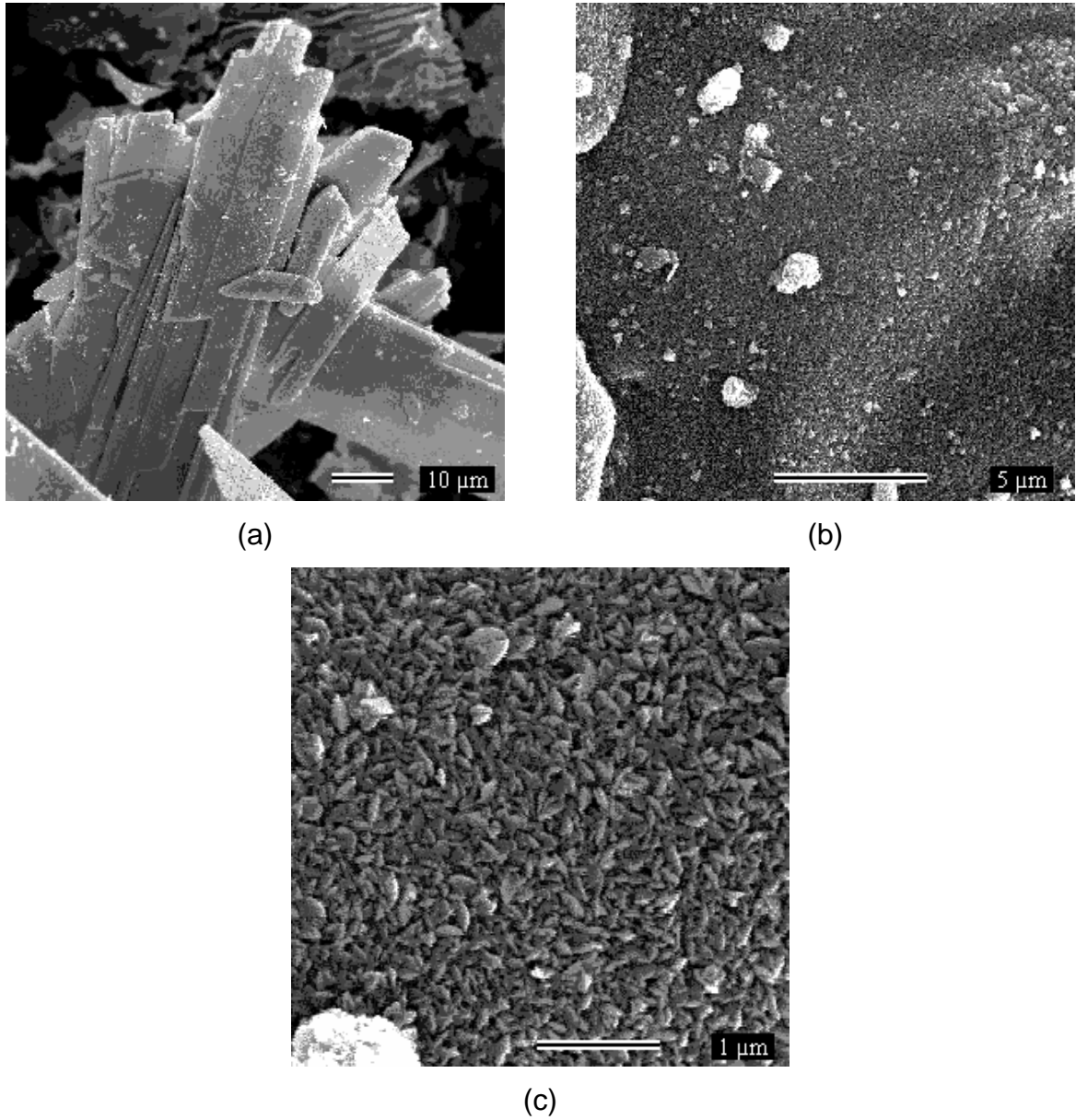


Figura 5.28: Imagens obtidas por MEV para o produto de decomposição do composto heterometálico **3**.

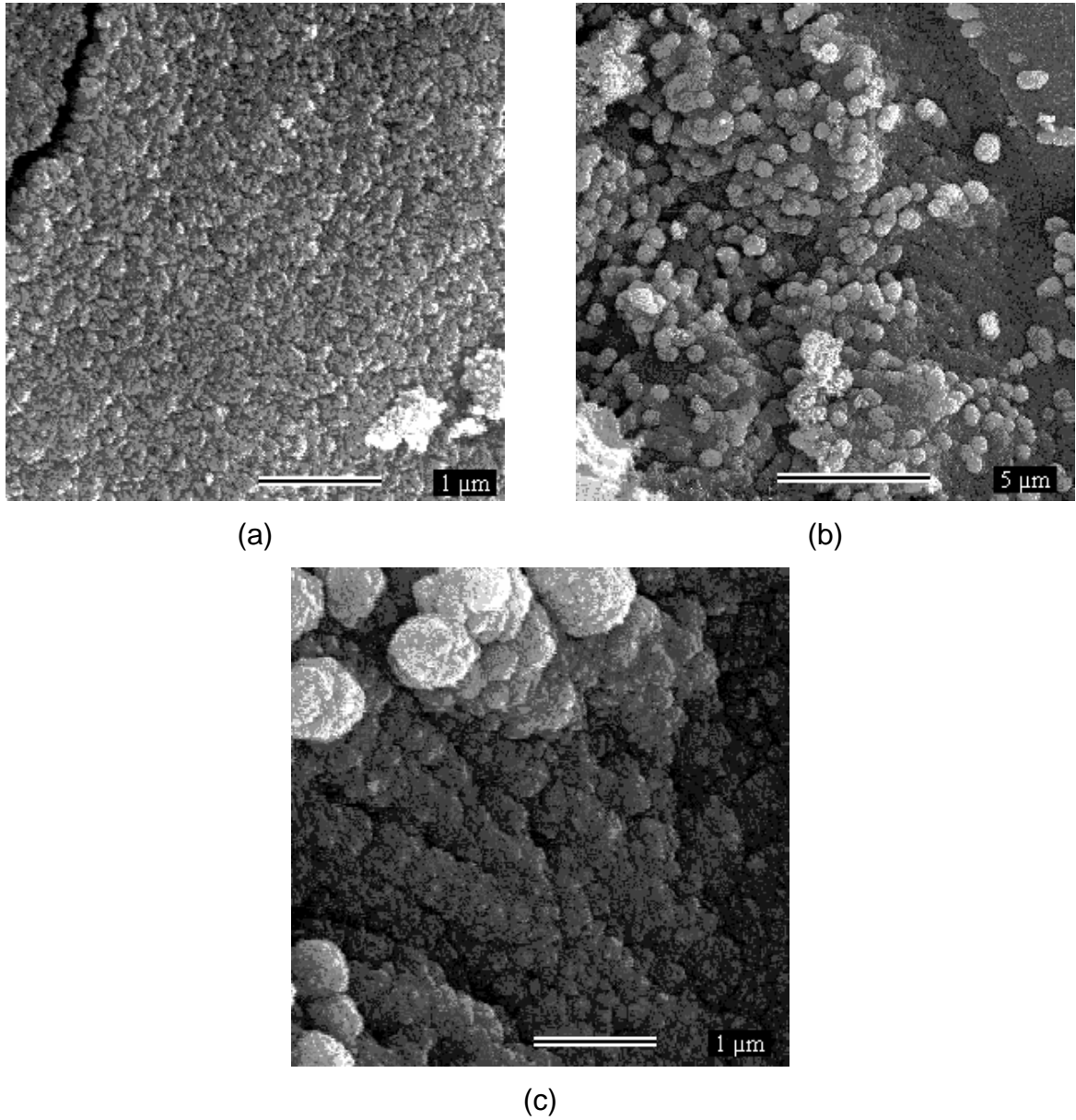


Figura 5.29: Imagens obtidas por MEV para o produto de decomposição do composto heterometálico 4.

5.6- Referências Bibliográficas

- [1] (a) C.A.L. Filgueiras, *Quím. Nova*, 1998, **21**, 176. (b) International Tin Research Institute, *Tin Chemicals – The Formula for Success*, ITRS publication on 681, Uxbridge (UK), **1987**. (c) S.J. Bluden, P.A Cusack and R. Hill, *The Industrial Uses of Tin Chemicals*, The Royal Society of Chemistry, Londres, **1985**, 210. (d) I. Omae, *Organotin Chemistry*, J. Organomet. Chem. Library 21, Elsevier, Amsterdam, **1989**, 297. (e) J.L. Wardell, *Tin: Inorganic Chemistry*, in R.B. King, editor-in-chief, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 1994, **8**, 4159.
- [2] (a) R. Larciprete, A. Borsella, P. De Padova, P. Perfetti, G. Faglia and G. Sberveglier, *Thin Solid Films*, 1998, **323**, 291. (b) E. Shauti, A. Banerjee, V. Dutta, K. L. Chopra, *J. Appl. Phys.* 1982, **53**, 1615. (c) A. L. Dawar, J. C. Joshi, *J. Mater. Sci.*, 1984, **19**, 1. (d) D. Barreca, S. Garon, P. Zanella, E. Tondello, *J. de Phys. IV*, 1999, **9**, 667. (e) R. Laraprete, E. Borsella, P. De Padova, P. Perfetti, C. Crotti,; *J Vac. Sci Technol., A* 1997, **15**, 2492. (f) S. H. Park, V. C. Son, W. S. Willis, S. L. Suib, K. E. Creasy, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 2389.
- [3] (a) K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, *Thin Solids Films*, 1983, **102**, 1. (b) C.G. Granqvist, *Thin Solids Films*, 1990, **193&194**, 730.
- [4] M.A. Aegerter, A. Reich, D. Ganz, G. Gasparro, J. Pütz, T. Krajewski, *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, **218**, 123.
- [5] (a) Xu, G. Xu, Y. Liu, X. Zhao, G. Wang, *Scr. Mater.*, 2002, **46**, 789. (b) Y. Wang, J.Y. Lee, H.C. Zeng, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 3899. (c) J. Huang, N. Matsunaga, K. Shimano, N. Yamazoe, T. Kunitake, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 3513. (d) J. Xie, V.K. Varadan, *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **91**, 274. (e) B. Liu, H.C. Zeng, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 5867.
- [6] G. Ansari, D. Boroojerdian, S.R. Sainker, R.N. Karekar, R.C. Aiyer and S.K. Kulkarni *Thin Solid Films* **295** (1997), p. 271.
- [7] P.G. Harrison, M.J. Willet, *Nature*, 1988, **332**, 337.
- [8] S. Ferrere, A. Zaban, B.A. Gsegg, *J Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 4490.
- [9] A. Aoki, H. Sasakura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1970, **9**, 582.
- [10] J.J. Rowlette, H.I. Attia, *Proc. Electrochem. Soc.*, 1987, **7**.

- [11] S.R. Stampfl, Y. Chen, J.A. Dumesis, C. Niu, C.G. Hill, *J. Catal.*, 1987, **105**, 445.
- [12] C. Agashe, M.G. Takwale, B.R. Marathe, V.G. Bhide, *Sol. Energy Mater.*, 1988, **17**, 99.
- [13] P. Olive, E.C. Pereira, E. Longo, J.A. Varela, L.O.D. Bulhões, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **L81**, 140.
- [14] (a) H. Gourari, M. Lumbreras, R. Van Landschoot, J. Schoonman, *Sens. Actuators B*, 1999, **58**, 365. (b) H. Yang, W. Jin, L. Wang, *Mater. Lett.*, 2003, **57**, 3686. (c) B. Jongsonjit, S. Ngamposri, P. Prasertdam, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 9059.
- [15] J.D. Fabris, J.M.D. Coey, *Espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe e Medidas Magnéticas na Análise de Geomateriais*, Tópicos em Ciência do Solo, Viçosa – MG, 2002, **II**, 47.
- [16] R.V. Morris, D.W. Ming, T.G. Graff, R.E. Arvidson, J.F. Bell III, S.W. Squyres, S.A. Mertzman, J.E. Gruener, D.C. Golden, L. Le, G.A. Robinson, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2005, **240**, 168.
- [17] A.G. Pereira, A.O. Porto, G.M. de Lima, H.G.L. Siebald, J.D. Ardisson, *Solid State Commun.*, 2003, **127**, 223.
- [18] R.C. Weast, M.J. Astle, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 62nd ed., CRC Press: Florida, 1981.

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho, inicialmente, foram preparados dois óxidos organoestânicos: o $\text{Sn}_3\text{O}_3\text{Bu}_6$ **(I)** e o $\text{Sn}_4\text{O}_6\text{Bu}_4$ **(II)**. Estes compostos foram submetidos a experimentos de pirólise e os produtos de decomposição foram caracterizados por TG, DTA, DRX e MEV. Os resultados mostraram a possibilidade de obtenção de SnO_2 por pirólise e podem ser resumidos da seguinte forma:

- (i) Os resultados de TG mostraram que, em atmosfera oxidante, uma quantidade de massa obtida consiste com a formação de SnO_2 , mostrando ainda que as temperaturas das degradações são baixas.
- (ii) Através de medidas de DRX foi possível identificar o SnO_2 como principal produto obtido após os experimentos de pirólise e análises de TG. Foi observado que, em atmosfera de N_2 , uma mistura de SnO_2 e possivelmente, SnO foi formada, ao invés de SnO puro, que era esperado para os experimentos de pirólise em atmosfera não oxidante.
- (iii) As análises por MEV confirmaram a preparação de pós nanométricos em atmosfera de O_2 e ar, sendo os grãos formados na primeira, com aspecto mais uniforme e organizados.

Estes resultados mostraram que os óxidos organoestânicos usados podem servir como bons precursores, não apenas de pós de SnO_2 em escala nanométrica, mas eventualmente para a obtenção, via CVD, de filmes finos de óxidos de estanho (IV).

Dando seqüência ao trabalho, foram sintetizados e caracterizados os precursores heterometálicos $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2\text{SnCl}_2$ **(1)**, $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]\text{SnCl}_3$ **(2)**, $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2\text{SnCl}_2$ **(3)** e $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]\text{SnCl}_3$ **(4)** já descritos na literatura, bem como dois novos complexos a partir do precursor **1**, associados a ligantes carboxilato e tiolato, ambos contendo anel

piridínico: $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2\text{Sn}(\text{PDC})$ (**5**) e $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2\text{Sn}(2\text{-PyS})_2$ (**6**). Para os compostos heterometálicos **4** e **5** foram obtidos monocristais permitindo a resolução de suas estruturas por difração de raios X.

O ligante PDC se comportou como um quelato tridentado (O, N, O) ao se coordenar ao átomo de estanho (complexo **5**) enquanto o ligante 2-PyS se coordenou de forma monodentada pelo enxofre tiolato (complexo **6**). O composto **5** apresentou uma proporção 1:1 precursor heterometálico/PDC enquanto o composto **6** foi formado na proporção 1:2 precursor heterometálico/2-PyS.

E por fim, a última etapa do trabalho consistiu no estudo do comportamento térmico dos compostos heterometálicos sintetizados e caracterizados neste trabalho, sendo estes submetidos a experimentos de pirólise ao ar.

As curvas TG/DTG indicaram a formação de SnO_2 e Fe_2O_3 como produtos de decomposição dos compostos **1**, **2** e **5**. Para os demais compostos estudados (**3** e **4**), apresentou-se um percentual baixo de produto de decomposição. A perda de MoO_3 confirmada pela de formação de cristais do óxido na abertura do tubo de quartzo, foi a justificativa para a diferença nos valores dos percentuais de PD.

As análises por espectroscopia Mössbauer comprovaram a formação dos óxidos de estanho (IV) e ferro (III). Para o núcleo de ^{119}Sn foram observados dois dupletos com área relativa de 86 e 14 %, ambos atribuídos a SnO_2 . A diferença nos valores de δ e Δ possivelmente aconteceu em função de distorções na estrutura do óxido de estanho (IV) formado, uma vez que se trata de material pouco cristalino. Para o núcleo de ^{57}Fe , o sexteto observado foi atribuído a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sendo os valores de parâmetros hiperfinos obtidos, coerentes com aqueles encontrados na literatura. Um segundo sítio (duplete de área relativa de 6%) observado pode representar $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) com menor tamanho de grãos e de baixa cristalinidade, ou simplesmente ser atribuído à uma outra fase de Fe (III). Os resultados obtidos neste trabalho não permitiram a total identificação do duplete observado no espectro Mössbauer de ^{57}Fe .

Os resultados de DRX confirmaram a formação de uma mistura de SnO_2

e Fe_2O_3 para os PD de **1**, **2** e **5**. Para os PD **3** e **4** só foram identificadas linhas do SnO_2 confirmando a sublimação do MoO_3 . Os cristais acumulados na abertura do tubo foram identificados como óxido de molibdênio (VI) justificando as diferenças nos percentuais de PD obtidos por TG/DTG.

As imagens obtidas por MEV indicaram sinterização de parte dos óxidos obtidos nos experimentos de pirólise para todos os compostos e mostra ainda, a existência de grãos, possivelmente de SnO_2 , com tamanho variando entre 150 e 800 nm. Foi possível verificar pequenos cristais de MoO_3 presentes nos pós, originados dos compostos heterometálicos contendo ligação estanho-molibdênio.

Vale mencionar que os experimentos de pirólise realizados fazem parte de um trabalho maior que tem como objetivo a preparação de óxidos mistos e uma possível utilização destes em estudos de catálise heterogênea ou crescimento de nanoestruturas. Os resultados, aqui apresentados, indicaram a obtenção de misturas de óxidos, necessitando assim uma maior variação nas condições dos experimentos e provavelmente a utilização de outros compostos como precursores com intuito de se obter óxidos mistos em escala nanométrica.

Apêndice A

Metodologia

A.1- Materiais e Reagentes

A.1.1- Gases

Utilizou-se nitrogênio seco 4.6 de procedência White Martins S/A em todos os experimentos que envolviam reagentes sensíveis à atmosfera do ambiente; as demais reações foram realizadas ao ar.

A.1.2- Vidraria

Todas as preparações que necessitaram de atmosfera inerte foram realizadas em linha de vácuo utilizando tubos de Schlenk [1]. As demais reações em atmosfera ambiente foram executadas utilizando vidrarias comuns de uso rotineiro dentro de um laboratório de síntese orgânica e inorgânica.

A.1.3- Reagentes

Os precursores heterometálicos foram obtidos segundo métodos descritos na literatura. No caso do precursor $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]\text{SnCl}_3$ foi necessário a obtenção inicial do composto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ [2]. Os demais reagentes utilizados nos experimentos foram de procedências variadas, tais como Aldrich, Merck e Strem.

A.1.4- Solventes

As reações que envolviam atmosfera de nitrogênio foram realizadas

utilizando solventes devidamente tratados e purificados [3,4] em balão tritubulado adaptado em uma montagem de destilação vertical e conservados em presença de peneira molecular.

A.1.4.1- Tetraidrofurano (THF)

Um litro e meio de solvente foi tratado com aproximadamente 2 g de sódio metálico e 8 g benzofenona, com a finalidade de eliminar peróxidos e umidade. A mistura foi mantida sob refluxo até o aparecimento de coloração azul intensa. Esta cor indica a formação de um complexo entre sódio e benzofenona, o qual é responsável pela retirada da água. O solvente foi recolhido em um tubo de Schlenk, mantido sob atmosfera de nitrogênio e conservado em presença de peneira molecular 4 Å.

A.1.4.2- Hexano

Adicionaram-se 3 g de sódio, 10 g de benzofenona e cerca de 20 mL de diglima. Esse último composto foi adicionado para aumentar o pH do meio, pois a formação do complexo, entre sódio e benzofenona, exige meio básico. A mistura foi mantida sob refluxo até o aparecimento da coloração azul intensa. O solvente foi coletado, adicionado em um balão, mantido sob N₂, e conservado em presença de peneira molecular 4 Å.

A.1.4.3- Metanol

Foram adicionados 50 mL do solvente, 5 g de magnésio em pó e 0,5 g de iodo. A mistura foi mantida sob refluxo até total dissolução do magnésio e desaparecimento da cor do iodo. Em seguida completou-se o volume de 1,5 L com o solvente, mantendo-se sob refluxo por várias horas. O solvente foi recolhido em um tubo de Schlenk, mantido sob atmosfera de nitrogênio e conservado em presença de peneira molecular 3 Å.

A.1.4.4- Etanol

Foram adicionados 50 mL do solvente, 5 g de magnésio em pó e 0,5 g de iodo. A mistura foi mantida sob refluxo até total dissolução do magnésio e desaparecimento da cor do iodo. Em seguida completou-se o volume de 1,5 L com o solvente, mantendo-se sob refluxo por várias horas. O solvente foi

recolhido em um tubo de Schlenk, mantido sob atmosfera de nitrogênio e conservado em presença de peneira molecular 3 Å.

Os solventes usados em todas as preparações foram de procedência Merck, Synth, Quimex e Grupo Química.

A.2- Técnicas Analíticas

A.2.1- Ponto de Fusão

Os pontos de fusão apresentados neste trabalho foram determinados em um aparelho Mettler FP90, dotado de célula de aquecimento FP82HT e Microscópio Olympus CH-2 com controlador digital de temperatura. O aparelho é de propriedade do laboratório onde está sendo desenvolvido este trabalho de doutorado.

A.2.2- Análise Elementar

A análise elementar foi realizada em um aparelho Perkin Elmer 2400 CHN Elemental Analyser, pertencente ao Departamento de Química da UFMG.

A.2.3- Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram registrados em um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR System pertencente ao Departamento de Química da UFMG, na região de $4000 - 370 \text{ cm}^{-1}$, em pastilhas de CsI.

A.2.4- Espectroscopia de Ressonância Magnética Multinuclear

Os espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ em solução foram obtidos em equipamento Bruker Avance DRX 400 e DPX 200 ambos com tratamento de dados através de Transformada de Fourier, do Departamento de Química da UFMG. Como padrões foram utilizados TMS (^1H , 200 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$),

50,288 MHz, $\delta=0$, interno), $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ (^{119}Sn , $\delta=0$, interno). Os espectros foram obtidos utilizando CDCl_3 (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) e DMF, com lock externo em D_2O ($^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$).

A.2.5- Espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn e ^{57}Fe

Para os experimentos de Mössbauer de estanho foi usada uma fonte de ^{119}Sn na matriz radioativa de BaSnO_3 com ressonância a 23,9keV do ^{119}Sn . Em todos os experimentos a fonte e as amostras permaneceram a 80K, em nitrogênio líquido.

Para os experimentos de Mössbauer de ferro foi usada uma fonte de ^{57}Co na matriz radioativa de ródio com ressonância a 14,4keV do ^{57}Fe na temperatura do ambiente.

As análises foram realizadas no CDTN-CNEN/MG.

A.2.6- Difração de Raios X em Monocristal

A medida de difração de raios-x foi realizada a 120 K no difratômetro Kappa-CCD da Enraf-Nonius (Kalfa Mo, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) do Grupo de Cristalografia do Instituto de Física da USP São Carlos. A temperatura foi controlada usando o criostato da Oxford. Os dados foram coletados até $50^\circ 2\theta$ com uma redundância de 4. Os parâmetros de cela finais são baseados em todas as reflexões coletadas. A coleta de dados foi conduzida usando o programa COLLECT [5]. A integração e o “scaling” das reflexões foram feitos com o pacote de programas HKL Denzo-Scalepack [6]. A estrutura foi resolvida usando o SHELXS-97 [7] sendo a absorção corrigida analiticamente [8]. A estrutura foi refinada (mínimos quadrados de matriz completa) em F2 usando o programa SHELXL-97 [9]. O programa WINGX [10] foi usado na análise dos dados. O programa ORTEP-3 [11] foi usado para elaborar a representação gráfica da estrutura.

A.2.7- Difração de Raios X de Pó

Os difratogramas de raios X de todos os produtos de decomposição foram obtidos em um equipamento Rigaku Geigerflex com filtro de níquel, monocromador de grafite e radiação $K\alpha$ do Cobre, com correspondente comprimento de onda de 1,5418 Å. Todos os experimentos foram feitos com o parâmetro 2θ variando de entre 4 e 70°, a 4°/min.

O aparelho pertence ao Departamento de Química da UFMG.

A.2.8- Análise Térmica

As curvas TG e DTA mencionadas no Capítulo 2 foram registradas no equipamento TA Instruments SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA com razão de aquecimento de 5 °C/min até 500 °C em atmosfera de N₂, ar e O₂. A temperatura foi mantida a 500 °C por 5 minutos para todas as amostras.

As curvas TG e DTG mencionadas no Capítulo 5 foram registradas no equipamento Shimadzu TGA-50H. Foram utilizados fluxos de gás N₂ e ar a 50mL/min e razão de aquecimento de 10 °C/min.

Os equipamentos pertencem ao Departamento de Química da UFMG.

A.2.9- Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas com um microscópio eletrônico JEOL modelo JSM-840A, pertencente ao Departamento de Física da UFMG, com amostras previamente cobertas com uma fina camada de ouro.

A.2.10- Microanálise por Sonda Eletrônica - EPMA

Os experimentos de análise por microsonda eletrônica de raios X foram realizados com equipamento JXA de modelo 89000 RL com as amostras previamente tratadas com uma fina camada de carbono.

O equipamento é de propriedade do Departamento de Física da UFMG.

A.3- Experimentos de Pirólise

Os experimentos de pirólise foram realizados em um forno tubular Lindberg/Blue M, usando um tubo de quartzo. Usou-se atmosfera do ambiente variando a temperatura de 100 a 900 °C, com razão de aquecimento de 5 °C/min. Todos os experimentos foram realizados mantendo a temperatura de 900 °C por 5 minutos retornando em seguida a temperatura do ambiente.

O forno pertence ao Departamento de Química da UFMG.

A.4- Referências Bibliográficas

- [1] A. Yamamoto, “*Organotransition Metal Chemistry – Fundamental Concepts and Applications*”, 1st ed., John Wiley & Sons, New York, **1986**.
- [2] T.S. Piper, F.A. Cotton, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1955, **1**, 165.
- [3] J.A. Riddick, W.B. Bunger, “*Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification, Techniques of Chemistry*”, 3rd ed., John Wiley & Sons, **1971**, 2.
- [4] D.D. Perrin, W.L.F. Amarago, D.R. Perrin, “*Purification of Laboratory Chemicals*”, 2nd ed., Pergamon Press, New York, **1980**.
- [5] Enraf-Nonius (1997-2000). *COLLECT*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- [6] Z. Otwinowski and W. Minor, “*HKL Denzo and Scalepack. In Methods in Enzymology*”, 276, edited by C.W. Carter, Jr. & R.M. Sweet, 307-326, **1997**, New York: Academic Press.
- [7] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97 “Program for Crystal Structures Analysis”*, Univ. of Göttingen: Göttingen, Germany, **1997**.
- [8] N.W. Alcock, “*Cryst. Computing*”, 271, **1970**.
- [9] G.M. Sheldrick, *SHELXS-97. “Program for Crystal Structure Resolution”*, Univ. of Göttingen: Göttingen, Germany, **1997**.
- [10] L. J. Farrugia, WinGX, *J. Appl. Cryst.*, 1999, **32**, 837.
- [11] L. J. Farrugia, ORTEP3 for Windows. *J. Appl. Cryst.*, 1997, **30**, 565.

Apêndice B

Dados Cristalográficos

Neste apêndice são apresentados os dados cristalográficos obtidos por difração de raios X em monocristal para o precursor $[\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2]\text{SnCl}_3$ (**4**) e para o composto $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2\text{Sn}(\text{PDC})$ (**5**).

B.1- Precursor Heterometálico $[\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_3]\text{SnCl}_3$ (**4**)

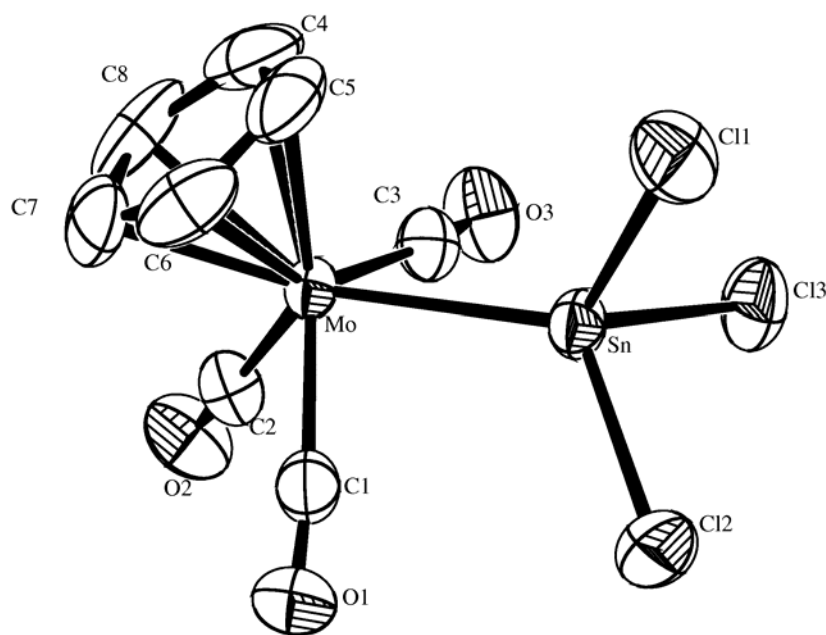


Figura B.1: Representação Ortep para o precursor **4**.

Tabela B.1: Informações técnicas e dados selecionados obtidos da estrutura cristalina do precursor 4.

Fórmula empírica	C ₈ H ₅ Cl ₃ MoO ₃ Sn	
Massa molar	470,10	
Temperatura	293(2) K	
Comprimento de onda	0,71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Parâmetros de cela	a= 7,66700(10) Å	α= 92,8630(10)°
	b= 8,6000(2) Å	β= 106,5030(10)°
	c= 11,3550(2) Å	γ= 109,4020(10)°
Volume	668,42(2) Å ³	
Z	2	
Densidade calculada	2,336 Mg/m ³	
Coeficiente de absorção	3,392 mm ⁻¹	
F(000)	440	
Tamanho do cristal	0,1 x 0,1 x 0,15	
Variação de θ	3,14 a 25,00°	
Intervalo hkl	-9<=h<=9, -10<=k<=10, -13<=l<=13	
Reflexões coletadas	16658	
Reflexões independentes	2341 [R(int) = 0,0342]	
Complemento de θ	99,6 %	
Método de refinamento	Matriz total mínimos quadrados em F ²	
Dados/ restrições /parâmetros	2341/ 0 /145	
Ajustes em F ²		
Valores de R _(final) [I>2σ(I)]	R1= 0,0281, wR2=0,0659	
Valores de R _(todos os dados)	R1= 0,0315, wR2= 0,0681	
Maior diferença pico/buraco	0,570 e -0,810 e. Å ⁻³	

Tabela B.2: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros vibracionais isotrópicos $U(eq)$ ($\text{Å}^2 \times 10^3$), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para o precursor **4**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3468(6)	8295(5)	3216(4)	47(1)
C(2)	4216(7)	9484(5)	1352(4)	51(1)
C(3)	3949(6)	6642(5)	521(4)	48(1)
O(1)	2645(5)	8663(4)	3803(3)	70(1)
O(2)	3718(6)	10415(4)	808(3)	74(1)
O(3)	3398(6)	6040(4)	-496(3)	72(1)
Cl(1)	4597(2)	3074(2)	3561(1)	67(1)
Cl(2)	629(2)	4387(2)	3560(1)	64(1)
Cl(3)	874(2)	2783(2)	717(1)	67(1)
Mo	5174(1)	7853(1)	2284(1)	33(1)
Sn	2954(1)	4746(1)	2517(1)	39(1)
C(4)	8179(7)	7770(9)	2333(6)	87(2)
C(5)	7853(6)	7242(7)	3415(7)	77(2)
C(6)	7764(6)	8529(8)	4103(4)	66(1)
C(7)	8027(6)	9865(6)	3504(5)	69(1)
C(8)	8287(6)	9436(9)	2391(5)	83(2)

Tabela B.3: Coordenadas atômicas dos hidrogênios ($\times 10^4$) e parâmetros vibracionais isotrópicos $U(eq)$ ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o precursor **4**.

	x	y	z	U(eq)
H(4)	8302	7140	1692	104
H(5)	7718	6188	3629	93
H(6)	7555	8498	4870	80
H(7)	8032	10899	3791	83
H(8)	8493	10120	1797	99

Tabela B.4: Distâncias (Å) e ângulos interatômicos (°) para o precursor **4** com os respectivos desvios padrão entre parênteses.

Distâncias			
C(1)-O(1)	1,137(5)	Mo-C(5)	2,330(4)
C(1)-Mo	2,013(4)	Mo-Sn	2,7223(4)
C(2)-O(2)	1,134(5)	C(4)-C(5)	1,391(9)
C(2)-Mo	2,004(4)	C(4)-C(8)	1,404(9)
C(3)-O(3)	1,140(5)	C(4)-H(4)	0,9300
C(3)-Mo	2,012(4)	C(5)-C(6)	1,354(8)
Cl(1)-Sn	2,3632(11)	C(5)-H(5)	0,9300
Cl(2)-Sn	2,3544(11)	C(6)-C(7)	1,351(7)
Cl(3)-Sn	2,3634(11)	C(6)-H(6)	0,9300
Mo-C(7)	2,285(4)	C(7)-C(8)	1,385(8)
Mo-C(8)	2,286(4)	C(7)-H(7)	0,9300
Mo-C(6)	2,309(4)	C(8)-H(8)	0,9300
Mo-C(4)	2,314(5)		
Ângulos			
O(1)-C(1)-Mo	173,9(4)	C(5)-Mo-Sn	86,21(12)
O(2)-C(2)-Mo	177,9(4)	Cl(2)-Sn-Cl(1)	98,67(5)
O(3)-C(3)-Mo	174,1(4)	Cl(2)-Sn-Cl(3)	96,72(4)
C(2)-Mo-C(3)	76,87(16)	Cl(1)-Sn-Cl(3)	98,63(5)
C(2)-Mo-C(1)	77,85(17)	Cl(2)-Sn-Mo	120,84(3)
C(3)-Mo-C(1)	119,42(17)	Cl(1)-Sn-Mo	117,52(3)
C(2)-Mo-C(7)	93,77(19)	Cl(3)-Sn-Mo	119,76(3)
C(3)-Mo-C(7)	139,1(2)	C(5)-C(4)-C(8)	106,9(5)
C(1)-Mo-C(7)	96,50(19)	C(5)-C(4)-Mo	73,2(3)
C(2)-Mo-C(8)	89,3(2)	C(8)-C(4)-Mo	71,1(3)
C(3)-Mo-C(8)	104,1(2)	C(5)-C(4)-H(4)	126,5
C(1)-Mo-C(8)	129,6(2)	C(8)-C(4)-H(4)	126,5
C(7)-Mo-C(8)	35,3(2)	Mo-C(4)-H(4)	120,9
C(2)-Mo-C(6)	125,7(2)	C(6)-C(5)-C(4)	108,1(5)
C(3)-Mo-C(6)	146,89(19)	C(6)-C(5)-Mo	72,2(3)
C(1)-Mo-C(6)	91,08(17)	C(4)-C(5)-Mo	71,9(3)
C(7)-Mo-C(6)	34,20(19)	C(6)-C(5)-H(5)	126,0

C(8)-Mo-C(6)	57,81(18)	C(4)-C(5)-H(5)	126,0
C(2)-Mo-C(4)	118,9(3)	Mo-C(5)-H(5)	121,7
C(3)-Mo-C(4)	91,3(18)	C(7)-C(6)-C(5)	109,6(5)
C(1)-Mo-C(4)	148,54(18)	C(7)-C(6)-Mo	71,9(2)
C(7)-Mo-C(4)	58,3(2)	C(5)-C(6)-Mo	73,9(3)
C(8)-Mo-C(4)	35,5(2)	C(7)-C(6)-H(6)	125,2
C(6)-Mo-C(4)	57,46(19)	C(5)-C(6)-H(6)	125,2
C(2)-Mo-C(5)	147,10(18)	Mo-C(6)-H(6)	120,6
C(3)-Mo-C(5)	113,7(2)	C(6)-C(7)-C(8)	108,5(5)
C(1)-Mo-C(5)	117,3(2)	C(6)-C(7)-Mo	73,9(3)
C(7)-Mo-C(5)	57,22(19)	C(8)-C(7)-Mo	72,4(3)
C(8)-Mo-C(5)	58,22(19)	C(6)-C(7)-H(7)	125,7
C(6)-Mo-C(5)	33,9(2)	C(8)-C(7)-H(7)	125,7
C(4)-Mo-C(5)	34,8(2)	Mo-C(7)-H(7)	119,8
C(2)-Mo-Sn	126,60(13)	C(7)-C(8)-C(4)	106,8(5)
C(3)-Mo-Sn	76,51(11)	C(7)-C(8)-Mo	72,4(3)
C(1)-Mo-Sn	76,38(11)	C(4)-C(8)-Mo	73,3(3)
C(7)-Mo-Sn	134,90(15)	C(7)-C(8)-H(8)	126,6
C(8)-Mo-Sn	141,98(18)	C(4)-C(8)-H(8)	126,6
C(6)-Mo-Sn	100,79(14)	Mo-C(8)-H(8)	119,7
C(4)-Mo-Sn	107,1(2)		

Tabela B.5: Parâmetros de deslocamentos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o precursor **4** com os respectivos desvios padrão entre parênteses.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	44(2)	38(2)	54(2)	6(2)	12(2)	12(2)
C(2)	65(3)	42(2)	44(2)	7(2)	16(2)	18(2)
C(3)	53(2)	42(2)	45(2)	13(2)	12(2)	15(2)
O(1)	69(2)	63(2)	90(2)	0(2)	44(2)	25(2)
O(2)	109(3)	66(2)	68(2)	33(2)	28(2)	54(2)
O(3)	96(3)	67(2)	37(2)	-3(2)	9(2)	20(2)
Cl(1)	75(1)	55(1)	77(1)	29(1)	21(1)	33(1)
Cl(2)	63(1)	59(1)	81(1)	21(1)	44(1)	20(1)
Cl(3)	62(1)	52(1)	61(1)	-6(1)	10(1)	-2(1)
Mo	32(1)	29(1)	33(1)	6(1)	8(1)	8(1)
Sn	38(1)	31(1)	45(1)	9(1)	13(1)	8(1)
C(4)	32(2)	129(6)	79(4)	-42(4)	8(2)	21(3)
C(5)	30(2)	59(3)	128(5)	33(3)	4(3)	13(2)
C(6)	39(2)	107(4)	44(2)	19(3)	5(2)	19(3)
C(7)	41(2)	51(3)	81(4)	-11(2)	-8(2)	0(2)
C(8)	33(2)	110(5)	76(4)	51(3)	9(2)	-9(3)

B.2- Composto Heterometálico $[\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2]\text{Sn}(\text{PDC})$ (5)

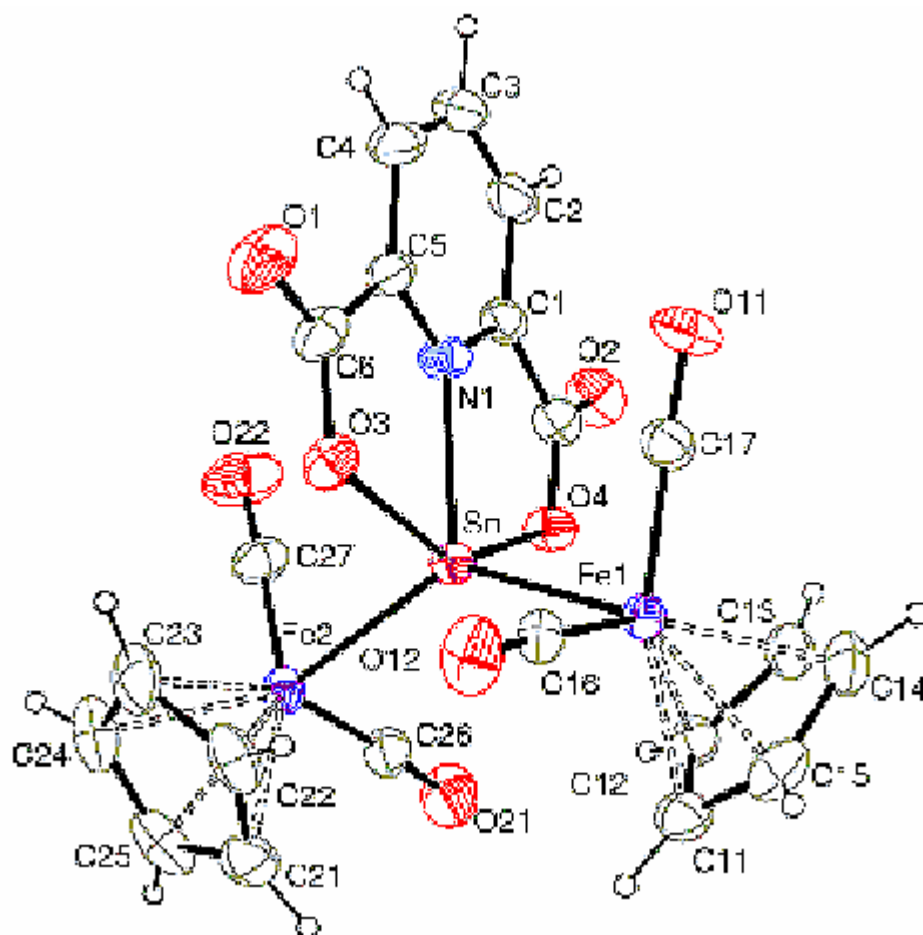


Figura B.2: Representação Ortep para o composto 5.

Tabela B.6: Informações técnicas e dados selecionados obtidos da estrutura cristalina do composto **5**.

Fórmula empírica	$C_{21}H_{13}Fe_2NO_8Sn$	
Massa molar	637,71	
Temperatura	293(2) K	
Comprimento de onda	0,71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P-21/c	
Parâmetros de cela	$a = 7,6586(4)$ Å	$\alpha = 90,00^\circ$
	$b = 14,4866(8)$ Å	$\beta = 101,690(3)^\circ$
	$c = 20,1209(8)$ Å	$\gamma = 90,00^\circ$
Volume	2186,05(19) Å ³	
Z	4	
Densidade calculada	1,938 Mg/m ³	
Coeficiente de absorção	2,492 mm ⁻¹	
F(000)	1248	
Tamanho do cristal	0,15 x 0,1 x 0,15	
Variação de θ	3,00 a 25,00°	
Intervalo hkl	-8 ≤ h ≤ 9, -16 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflexões coletadas	15842	
Reflexões independentes	3838 [R(int) = 0,0965]	
Complemento de θ	99,8 %	
Método de refinamento	Matriz total mínimos quadrados em F ²	
Dados/ restrições /parâmetros	3838/ 0 /298	
Ajustes em F ²	1,056	
Valores de R _(final) [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0834, wR2 = 0,1146	
Valores de R _(todos os dados)	R1 = 0,0443, wR2 = 0,0935	
Maior diferença pico/buraco	0,861 e -0,916 e. Å ⁻³	

Tabela B.7: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros vibracionais isotrópicos $U(eq)$ ($\text{Å}^2 \times 10^3$), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para o composto **5**.

	x	y	z	U(eq)
C(14)	-1299(9)	2751(6)	1512(4)	69(2)
C(15)	-264(10)	2067(6)	1286(4)	70(2)
C(13)	-1373(8)	2526(5)	2193(4)	61(2)
C(11)	254(9)	1429(6)	1824(4)	67(2)
C(12)	-419(9)	1715(5)	2376(5)	57(2)
Fe(1)	1267(1)	2731(1)	2121(1)	41(1)
C(17)	1351(9)	3918(6)	2288(4)	58(2)
O(11)	1350(8)	4696(4)	2387(3)	83(2)
C(16)	3233(9)	2679(5)	1797(3)	51(2)
O(2)	-303(7)	3466(4)	4633(2)	80(2)
O(21)	1266(7)	346(4)	4091(3)	93(2)
O(4)	864(6)	2642(3)	3886(2)	54(1)
C(7)	734(10)	3359(5)	4259(3)	58(2)
O(12)	4467(7)	2623(4)	1564(3)	80(2)
C(26)	2571(10)	713(5)	4033(4)	58(2)
Sn	3052(1)	2541(1)	3303(1)	41(2)
C(1)	2096(9)	4100(5)	4210(3)	55(2)
C(2)	2106(11)	4967(6)	4497(4)	69(2)
C(21)	5208(11)	200(6)	3305(5)	75(2)
N(1)	3327(8)	3878(4)	3851(2)	50(1)
Fe(2)	4593(1)	1198(1)	3961(1)	47(1)
C(3)	3399(13)	5581(6)	4400(5)	82(3)
C(22)	5934(11)	1044(7)	3156(4)	75(2)
O(3)	5503(6)	3272(4)	3112(2)	57(1)
C(5)	4584(9)	4459(5)	3771(3)	55(2)
C(25)	5982(13)	-46(7)	3976(5)	90(3)
C(4)	4653(12)	5343(6)	4038(4)	71(2)
C(27)	4764(10)	1905(6)	4657(4)	64(2)
C(6)	5858(10)	4098(6)	3338(4)	63(2)

O(22)	4906(11)	2350(5)	5144(3)	110(2)
C(23)	7139(10)	1324(7)	3739(5)	85(3)
O(1)	7055(7)	4587(4)	3224(3)	89(2)
C(24)	7162(11)	647(8)	4247(5)	92(3)

Tabela B.8: Coordenadas atômicas dos hidrogênios ($\times 10^4$) e parâmetros vibracionais isotrópicos $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o composto **5**.

	x	y	z	U(eq)
H(14)	-1834	3255	1265	82
H(15)	30	2037	861	84
H(13)	-1964	2866	2472	73
H(11)	938	902	1808	81
H(12)	-265	1421	2795	68
H(2)	1260	5130	4748	82
H(21)	4358	-140	3009	90
H(3)	3418	6170	4585	99
H(22)	5663	1360	2746	90
H(25)	5745	-580	4199	108
H(4)	5526	5760	3973	86
H(23)	7811	1864	3785	102
H(24)	7848	663	4685	110

Tabela B.9: Distâncias (Å) e ângulos interatômicos (°) para o composto **5** com os respectivos desvios padrão entre parênteses.

Distâncias			
C(14)-C(15)	1,401(11)	C(1)-N(1)	1,337(8)
C(14)-C(13)	1,419(9)	C(1)-C(2)	1,382(10)
C(14)-Fe(1)	2,095(7)	C(2)-C(3)	1,374(11)
C(14)-H(14)	0,9300	C(2)-H(2)	0,9300
C(15)-C(11)	1,418(11)	C(21)-C(22)	1,400(12)
C(15)-Fe(1)	2,079(7)	C(21)-C(25)	1,407(11)
C(15)-H(15)	0,9300	C(21)-Fe(2)	2,074(8)
C(13)-C(12)	1,392(10)	C(21)-H(21)	0,9300
C(13)-Fe(1)	2,077(6)	N(1)-C(5)	1,314(8)
C(13)-H(13)	0,9300	Fe(2)-C(27)	1,719(8)
C(11)-C(12)	1,379(10)	Fe(2)-C(25)	2,090(9)
C(11)-Fe(1)	2,080(7)	Fe(2)-C(24)	2,093(8)
C(11)-H(11)	0,9300	Fe(2)-C(23)	2,094(7)
C(12)-Fe(1)	2,089(7)	Fe(2)-C(22)	2,096(7)
C(12)-H(12)	0,9300	C(3)-C(4)	1,362(11)
Fe(1)-H(17)	1,751(8)	C(3)-H(3)	0,9300
Fe(1)-C(16)	1,759(7)	C(22)-C(23)	1,398(11)
Fe(1)-Sn	2,5063(9)	C(22)-H(22)	0,9300
C(17)-O(11)	1,144(8)	O(3)-C(6)	1,289(9)
C(16)-O(12)	1,140(8)	C(5)-C(4)	1,386(10)
O(2)-C(7)	1,211(8)	C(5)-C(6)	1,526(10)
O(21)-C(26)	1,158(8)	C(25)-C(24)	1,387(13)
O(4)-C(7)	1,297(8)	C(25)-H(25)	0,9300
O(4)-Sn	2,237(4)	C(4)-H(4)	0,9300
C(7)-C(1)	1,513(10)	C(27)-O(22)	1,160(9)
C(26)-Fe(2)	1,733(8)	C(6)-O(1)	1,216(8)
Sn-N(1)	2,218(5)	C(23)-C(24)	1,414(11)
Sn-O(3)	2,255(4)	C(23)-H(23)	0,9300
Sn-Fe(2)	2,5097(10)	C(24)-H(24)	0,9300
Ângulos			
C(15)-C(14)-C(13)	106,6(7)	C(3)-C(2)-C(1)	118,2(8)

C(15)-C(14)-Fe(1)	69,8(4)	C(3)-C(2)-H(2)	120,9
C(13)-C(14)-Fe(1)	69,5(4)	C(1)-C(2)-H(2)	120,9
C(15)-C(14)-H(14)	126,7	C(22)-C(21)-C(25)	108,6(8)
C(13)-C(14)-H(14)	126,7	C(22)-C(21)-Fe(2)	71,2(5)
Fe(1)-C(14)-H(14)	125,7	C(25)-C(21)-Fe(2)	70,9(5)
C(14)-C(15)-C(11)	107,6(7)	C(22)-C(21)-H(21)	125,7
C(14)-C(15)-Fe(1)	71,0(4)	C(25)-C(21)-H(21)	125,7
C(11)-C(15)-Fe(1)	70,1(4)	Fe(2)-C(21)-H(21)	123,8
C(14)-C(15)-H(15)	126,2	C(5)-N(1)-C(1)	121,8(6)
C(11)-C(15)-H(15)	126,2	C(5)-N(1)-Sn	119,8(5)
Fe(1)-C(15)-H(15)	124,3	C(1)-N(1)-Sn	118,2(5)
C(12)-C(13)-C(14)	109,2(7)	C(27)-Fe(2)-C(26)	95,4(3)
C(12)-C(13)-Fe(1)	70,9(4)	C(27)-Fe(2)-C(21)	160,7(4)
C(14)-C(13)-Fe(1)	70,8(4)	C(26)-Fe(2)-C(21)	95,3(3)
C(12)-C(13)-H(13)	125,4	C(27)-Fe(2)-C(25)	123,2(4)
C(14)-C(13)-H(13)	125,4	C(26)-Fe(2)-C(25)	96,3(4)
Fe(1)-C(13)-H(13)	124,5	C(21)-Fe(2)-C(25)	39,5(3)
C(12)-C(11)-C(15)	109,0(7)	C(27)-Fe(2)-C(24)	95,2(4)
C(12)-C(11)-Fe(1)	71,0(4)	C(26)-Fe(2)-C(24)	128,9(4)
C(15)-C(11)-Fe(1)	70,0(4)	C(21)-Fe(2)-C(24)	65,6(4)
C(12)-C(11)-H(11)	125,5	C(25)-Fe(2)-C(24)	38,7(4)
C(15)-C(11)-H(11)	125,5	C(27)-Fe(2)-C(23)	101,6(4)
Fe(1)-C(11)-H(11)	125,1	C(26)-Fe(2)-C(23)	160,0(4)
C(11)-C(12)-C(13)	107,6(7)	C(21)-Fe(2)-C(23)	65,4(4)
C(11)-C(12)-Fe(1)	70,3(4)	C(25)-Fe(2)-C(23)	65,5(4)
C(13)-C(12)-Fe(1)	70,0(4)	C(24)-Fe(2)-C(23)	39,5(3)
C(11)-C(12)-H(12)	126,2	C(27)-Fe(2)-C(22)	136,4(4)
C(13)-C(12)-H(12)	126,2	C(26)-Fe(2)-C(22)	127,4(4)
Fe(1)-C(12)-H(12)	125,0	C(21)-Fe(2)-C(22)	39,2(3)
C(17)-Fe(1)-C(16)	96,4(3)	C(25)-Fe(2)-C(22)	66,0(3)
C(17)-Fe(1)-C(13)	97,2(3)	C(24)-Fe(2)-C(22)	65,9(3)
C(16)-Fe(1)-C(13)	159,7(3)	C(23)-Fe(2)-C(22)	39,0(3)
C(17)-Fe(1)-C(15)	127,0(4)	C(27)-Fe(2)-Sn	85,3(3)

C(16)-Fe(1)-C(15)	93,8(3)	C(26)-Fe(2)-Sn	91,5(2)
C(13)-Fe(1)-C(15)	65,9(3)	C(21)-Fe(2)-Sn	110,3(3)
C(17)-Fe(1)-C(11)	160,5(3)	C(25)-Fe(2)-Sn	149,3(3)
C(16)-Fe(1)-C(11)	98,8(3)	C(24)-Fe(2)-Sn	139,1(3)
C(13)-Fe(1)-C(11)	65,1(3)	C(23)-Fe(2)-Sn	100,3(3)
C(15)-Fe(1)-C(11)	39,9(3)	C(22)-Fe(2)-Sn	85,8(2)
C(17)-Fe(1)-C(12)	130,1(3)	C(4)-C(3)-C(2)	121,2(8)
C(16)-Fe(1)-C(12)	132,8(3)	C(4)-C(3)-H(3)	119,4
C(13)-Fe(1)-C(12)	39,0(3)	C(2)-C(3)-H(3)	119,4
C(15)-Fe(1)-C(12)	66,2(3)	C(23)-C(22)-C(21)	107,3(8)
C(11)-Fe(1)-C(12)	38,6(3)	C(23)-C(22)-Fe(2)	70,4(4)
C(17)-Fe(1)-C(14)	95,3(3)	C(21)-C(22)-Fe(2)	69,5(4)
C(16)-Fe(1)-C(14)	123,8(3)	C(23)-C(22)-H(22)	126,3
C(13)-Fe(1)-C(14)	39,8(3)	C(21)-C(22)-H(22)	126,3
C(15)-Fe(1)-C(14)	39,2(3)	Fe(2)-C(22)-H(22)	125,3
C(11)-Fe(1)-C(14)	66,0(3)	C(6)-O(3)-Sn	120,0(5)
C(12)-Fe(1)-C(14)	66,4(3)	N(1)-C(5)-C(4)	121,0(7)
C(17)-Fe(1)-Sn	86,2(2)	N(1)-C(5)-C(6)	114,8(6)
C(16)-Fe(1)-Sn	90,2(2)	C(4)-C(5)-C(6)	124,1(7)
C(13)-Fe(1)-Sn	105,6(2)	C(24)-C(25)-C(21)	107,9(9)
C(15)-Fe(1)-Sn	145,6(3)	C(24)-C(25)-Fe(2)	70,8(6)
C(11)-Fe(1)-Sn	105,8(2)	C(21)-C(25)-Fe(2)	69,7(5)
C(12)-Fe(1)-Sn	86,26(19)	C(24)-C(25)-H(25)	126,0
C(14)-Fe(1)-Sn	145,4(2)	C(21)-C(25)-H(25)	126,0
O(11)-C(17)-Fe(1)	177,8(7)	Fe(2)-C(25)-H(25)	125,1
O(12)-C(16)-Fe(1)	176,9(6)	C(3)-C(4)-C(5)	117,8(8)
C(7)-O(4)-Sn	120,6(4)	C(3)-C(4)-H(4)	121,1
O(2)-C(7)-O(4)	126,8(7)	C(5)-C(4)-H(4)	121,1
O(2)-C(7)-C(1)	119,8(7)	O(22)-C(27)-Fe(2)	177,1(7)
O(4)-C(7)-C(1)	113,3(6)	O(1)-C(6)-O(3)	126,0(8)
O(21)-C(26)-Fe(2)	176,5(7)	O(1)-C(6)-C(5)	120,1(8)
N(1)-Sn-O(4)	71,78(18)	O(3)-C(6)-C(5)	113,9(6)
N(1)-Sn-O(3)	71,10(19)	C(22)-C(23)-C(24)	108,3(8)

O(4)-Sn-O(3)	142,78(17)	C(22)-C(23)-Fe(2)	70,6(4)
N(1)-Sn-Fe(1)	110,77(13)	C(24)-C(23)-Fe(2)	70,2(4)
O(4)-Sn-Fe(1)	99,69(12)	C(22)-C(23)-H(23)	125,8
O(3)-Sn-Fe(1)	95,71(12)	C(24)-C(23)-H(23)	125,8
N(1)-Sn-Fe(2)	115,32(13)	Fe(2)-C(23)-H(23)	124,9
O(4)-sn-Fe(2)	95,52(12)	C(25)-C(24)-C(23)	107,9(9)
O(3)-Sn-Fe(2)	97,79(13)	C(25)-C(24)-Fe(2)	70,5(5)
Fe(1)-Sn-Fe(2)	133,90(3)	C(23)-C(24)-Fe(2)	70,3(4)
N(1)-C(1)-C(2)	119,9(7)	C(25)-C(24)-H(24)	126,1
N(1)-C(1)-C(7)	115,8(6)	C(23)-C(24)-H(24)	126,1
C(2)-C(1)-C(7)	124,3(7)	Fe(2)-C(24)-H(24)	124,7

Tabela B.10: Parâmetros de deslocamentos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o composto **5** com os respectivos desvios padrão entre parênteses.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(14)	43(4)	82(7)	75(5)	7(4)	0(4)	4(4)
C(15)	60(5)	91(7)	60(5)	-15(5)	15(4)	-27(5)
C(13)	38(4)	68(5)	80(5)	-5(4)	18(3)	3(4)
C(11)	53(5)	52(5)	98(6)	-10(5)	18(4)	-11(4)
C(12)	48(4)	56(5)	66(5)	2(4)	13(4)	-11(3)
Fe(1)	36(5)	44(1)	45(1)	-5(4)	11(1)	-4(4)
C(17)	57(4)	52(5)	67(5)	-2(4)	16(4)	6(4)
O(11)	107(5)	39(4)	10(1)	0(3)	23(4)	9(3)
C(16)	45(4)	55(5)	51(4)	2(3)	5(3)	2(3)
O(2)	89(4)	95(5)	67(3)	-11(3)	46(3)	13(3)
O(21)	65(4)	83(5)	13(1)	21(4)	26(4)	-14(3)
O(4)	56(3)	52(3)	60(3)	-9(2)	28(2)	-5(2)
C(7)	66(5)	61(5)	48(4)	-1(4)	15(4)	9(4)
O(12)	53(3)	126(6)	69(3)	-6(3)	34(3)	1(3)
C(26)	54(4)	56(5)	64(4)	5(4)	11(4)	-3(4)
Sn	42(1)	41(1)	42(2)	-15(2)	13(1)	-3(1)

C(1)	66(5)	51(5)	45(4)	-3(3)	4(3)	12(4)
C(2)	81(6)	58(6)	62(5)	-12(4)	3(4)	20(4)
C(21)	72(6)	73(7)	87(6)	-23(5)	31(5)	7(5)
N(1)	70(4)	41(4)	39(3)	-2(3)	12(3)	-5(3)
Fe(2)	44(1)	49(1)	50(1)	49(4)	10(1)	2(4)
C(3)	98(7)	42(5)	93(6)	-10(5)	-11(5)	9(5)
C(22)	65(5)	95(7)	74(5)	19(5)	35(5)	31(5)
O(3)	52(3)	66(4)	58(3)	-2(3)	20(2)	-15(2)
C(5)	56(4)	46(5)	56(4)	0(3)	-1(3)	-10(3)
C(25)	98(8)	72(7)	11(1)	32(6)	49(6)	40(6)
C(4)	90(6)	44(5)	71(5)	7(4)	-4(5)	-18(4)
C(27)	83(5)	58(5)	48(4)	-1(4)	8(4)	-14(4)
C(6)	64(5)	64(6)	55(4)	15(4)	1(4)	-22(4)
O(22)	174(7)	93(6)	60(4)	-15(3)	16(4)	-28(4)
C(23)	41(4)	95(7)	12(1)	22(6)	26(5)	1(4)
O(1)	82(4)	86(5)	100(4)	20(4)	17(3)	-42(3)
C(24)	56(6)	12(1)	97(7)	27(7)	10(5)	26(6)

Apêndice C

Participação em Congresso e Publicações



(a)



(b)

Figura C.1: Comprovantes de participação (a) e apresentação de trabalho (b) no XXVI Congresso Latinoamericano de Química – 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (2004).