

ANÁLISE TÉRMICA DE CARBONILOS HETERONUCLEARES COM LIGAÇÃO Fe-Hg e Hg-Hg CONTENDO BASES DE LEWIS.

J.R.Zamian, O.L.Casagrande Jr., A.E.Mauro e M.S.Crespi
Instituto de Química - UNESP - Cp. 355 Cep:14800 - Arara-
tuara.

ABSTRACT- The thermal decomposition of the compounds $[Fe(CO)_4(HgCl)_2]$ and $[Fe(CO)_4(HgCl)_2(L)_x]$ (L = phen, qnSH, x = 2; L = morf, an, x = 1) were carried out and the TG decomposition profiles indicated unequivocally that the former compound is more stable than its derivatives, where there are the coordination of organic molecules to the mercury atoms. The weight of residues and the X-ray powder difratograms confirm the formation of Fe_2O_3 .

INTRODUÇÃO

Um exame da literatura revela que a termogravimetria raramente é utilizada na caracterização de compostos organometálicos, apesar das importantes informações que ela pode fornecer. Assim dados referentes às etapas de decomposição bem como estabilidade térmica são obtidos pelas curvas Tg, sendo que este último é de extrema importância para viabilizar o emprego do composto seja num processo catalítico homogêneo ou heterogêneo.

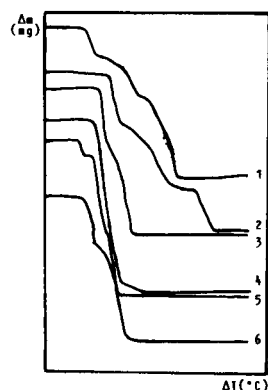
EXPERIMENTAL

Os compostos estudados por termogravimetria foram preparados pela reação, a temperatura ambiente e sob N_2 , do $[Fe(CO)_4(HgCl)_2](1,2)$ com os ligantes o-fenantrolina, 2-quinolínatiol, morfolina e anilina, utilizando acetona como solvente.

As curvas Tg foram obtidas com razão de aquecimento de $20^\circ C \text{ min}^{-1}$, velocidade de registro de 5 mm min^{-1} , fundo de escala de 10 mg (uma polegada do traço é igual a 1.0 mg), atmosfera de ar sintético e N_2 , com vazão média de $5.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e massa da amostra em torno de 6-9 mg.

Os espectros de absorção no infravermelho dos compostos sintetizados foram medidos utilizando a técnica de pastilha tendo o KBr como suporte. As principais bandas observadas são dadas a seguir[3]:

$[Fe(CO)_4(HgCl)_2]$ I.V. 2085, 2035, 2005 cm^{-1} (ν CO); $[Fe(CO)_4(HgCl)_2(\text{phen})_2]$ I.V. 3050, 3007 cm^{-1} (ν C-H arom); 2042, 1973, 1954 cm^{-1} (ν CO); 1711 cm^{-1} (ν C-N); $[Fe(CO)_4(HgCl)_2(\text{qnSH})_2]$ I.V. 3069, 3029 cm^{-1} (ν C-H arom.); 2049, 1975, 1958 cm^{-1} (ν CO); 1624 cm^{-1} (ν C-N). $[Fe(CO)_4(HgCl)_2(\text{morf})]$ I.V. 3249 cm^{-1} (ν N-H); 2079, 1991, cm^{-1} (ν CO) $[Fe(CO)_4(HgCl)_2(\text{an})]$ I.V. 3342, 3205 cm^{-1} (ν N-H) 2089, 1998 cm^{-1} (ν CO).



- 1) $[Fe(CO)_4(HgCl)_2(\text{qnSH})_2]$
- 2) $[Fe(CO)_4(HgCl)_2(\text{phen})_2]$
- 3) $[Fe(CO)_4(HgCl)_2]$
- 4) $[Fe(CO)_4(HgCl)_2]$ #
- 5) $[Fe(CO)_4(HgCl)_2(\text{an})]$ #
- 6) $[Fe(CO)_4(HgCl)_2(\text{morf})]$ #

ar sintético
N_2

Fig. 1 - Curvas Tg dos compostos estudados

Tabela I - INFORMAÇÕES REFERENTES ÀS CURVAS Tg DOS COMPLEXOS DE PARTIDA E SEUS DERIVADOS COM PHEN E QNSH.

composto	g (mg)	t ^o C	perda	ganho	Xexp	Xesp
$[Fe(CO)_4(HgCl)_2]$ 7.61 mg [#]	2.15	140-178	4CO Cl ₂ 2Hg	3/4O ₂	28.25	28.59
1/2 Fe ₂ O ₃	0.96 mg*	178-272			59.13	59.01
					12.61	12.40
$[Fe(CO)_4(HgCl)_2(\text{phen})_2]$ 7.83 mg [#]	0.90	110-168	4CO 2Hg Cl ₂ 2phen	3/4O ₂	11.49	11.20
		168-550			80.45	80.76
1/2 Fe ₂ O ₃	0.63 mg*				8.04	7.99
$[Fe(CO)_4(HgCl)_2(\text{qnSH})_2]$ 7.37 mg [#]	1.20	130-165	4CO Cl ₂	3/4O ₂	16.27	16.51
		165-500	2Hg 2qnSH		74.62	75.14
1/2 Fe ₂ O ₃	0.67 mg*				9.09	8.31
$[Fe(CO)_4(HgCl)_2]$ 8.90 mg [#]	7.34	135-245	2CO 2HgCl	3/4O ₂	82.47	82.49
		245-340	2CO		5.17	5.00
1/2 Fe ₂ O ₃	1.10 mg*				12.36	12.48
$[Fe(CO)_4(HgCl)_2(\text{morf})]$ 7.63 mg [#]	2.24	70-160	2Cl 2CO morf	3/4O ₂	29.36	29.34
		160-400	2CO 2Hg		59.50	59.66
1/2 Fe ₂ O ₃	0.85 mg*				11.00	11.14
$[Fe(CO)_4(HgCl)_2(\text{an})]$ 7.89 mg [#]	0.70	80-110	CO Cl		8.77	8.66
		110-185	HgCl 2CO		39.92	39.84
		185-240	Hg	3/4O ₂	40.56	40.61
1/2 Fe ₂ O ₃	0.84 mg*				10.25	10.89

massa inicial

* massa residual

RESULTADOS

As curvas Tg (Fig.1) e os cálculos realizados com base nestas indicam que as formulas propostas para os compostos estão corretas, concordando plenamente com os dados de micro-análise. Verifica-se a partir das curvas Tg (Tabela I) do composto $[Fe(CO)_4(HgCl)_2]$ uma grande influência da atmosfera empregada, sobre o seu mecanismo de decomposição. Cabe ressaltar que a temperatura inicial de decomposição não sofre alteração significativa.

Os derivados apresentam uma estabilidade menor que o composto de partida, já que as temperaturas iniciais de decomposição são menores. Este fato está provavelmente associado ao aumento da densidade eletrônica ao redor dos átomos de mercúrio o que se reflete num enfraquecimento das ligações Fe-Hg[4], considerando que a interação Fe--Hg se comporta como um sistema ácido-base de Lewis. Os mecanismos de decomposição daqueles compostos cujas curvas Tg foram obtidas sob O_2 sugerem inicialmente a quebra das ligações Fe-Hg seguida da perda dos grupos a eles ligados. Porém verifica-se que nas termodecomposições efetuadas sob N_2 , os mecanismos propostos sugerem inicialmente a quebra das ligações Fe-CO (Tabela 1).

A diminuição da frequência média de estiramento dos grupos CO apresentada pelos derivados concorda com uma menor transferência de densidade eletrônica do ferro para os átomos de mercúrio, o que reflete um enfraquecimento das ligações Fe-Hg e fortalecimento das ligações Fe-CO.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1- Lewis, J., et alii, J. Am. Soc. (A), (1966), 01.
- 2- Lewis, J., et alii, J. Am. Soc. (A), (1968), 1013.
- 3- Nakamoto, K., "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", second edition, Wiley Interscience, New York, pp 279-91.
- 4- Mauro, A.E. et alii, In: XII International Conference on Organometallic Chemistry, Viena, Austria, (1985), 64.

CNPq, FAPESP, FINEP E PRONAC