

# COMPORTAMENTO TÉRMICO DE CARBONILOS POLIMETÁLICOS COM LIGAÇÕES Fe-Fe, Fe-Hg E Hg-Hg CONTENDO BASES DE LEWIS

Osvaldo de Lazaro Casagrande Junior\*

Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS - Av. Bento Gonçalves, 9500 - 91501-970 - Porto Alegre - RS

Antonio Eduardo Mauro

Instituto de Química de Araraquara - Universidade Estadual Paulista - UNESP - CP 355 - 14800-900 - Araraquara - SP

Recebido em 9/10/95; aceito em 16/2/96

**THERMAL BEHAVIOUR OF POLYMETALLIC METAL CARBONYLS WITH Fe-Fe, Fe-Hg AND Hg-Hg BONDS CONTAINING LEWIS BASES.** The thermal behaviour of polymetallic metal carbonyls containing Fe-Fe, Fe-Hg and Hg-Hg bonds and Lewis bases, such as  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{L})_2]$  ( $\text{L} = 1,10\text{-phenanthroline}, 2,2'\text{-bipyridine}$ ),  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2]$  and  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2(\text{L})_2]$  ( $\text{L} = 1,10\text{-phenanthroline}, 2\text{-quinolinethiol}$ ), have been investigated by thermal analysis (TG). Thermal studies give evidence that the thermal decomposition mechanisms and starting temperatures are strongly influenced by the Lewis bases. The thermal decompositions under synthetic air yielded, in all cases, the final solid product  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  which presence was confirmed by X-ray powder diffraction technique.

**Keywords:** polymetallic metal carbonyls; thermal analysis; Lewis bases.

## INTRODUÇÃO

Os metal carbonilas contendo ligações metal-metal são uma classe de compostos que desperta grande interesse na comunidade científica, tanto pelos seus aspectos estruturais quanto pela sua reatividade com substratos orgânicos com capacidade  $\sigma$ - ou  $\pi$ -doadora<sup>1,2</sup>. As técnicas usualmente empregadas no estudo e na caracterização destes compostos são a espectroscopia na região do infravermelho, difração de Raios-X de monocristais e ressonância magnética nuclear ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ). Entretanto, outros métodos aplicados na sua caracterização vêm sendo utilizados, destacando-se dentre estes a análise termogravimétrica (TGA). O uso da termogravimetria, aplicada ao estudo do comportamento térmico de compostos organometálicos e de coordenação, vem crescendo substancialmente nas últimas duas décadas<sup>3-10</sup>. Este método tem sido de extrema valia considerando as informações que fornece a respeito das etapas de decomposição<sup>11,12</sup> e a influência que os ligantes orgânicos exercem sobre a estabilidade dos compostos organometálicos. Além destes aspectos, a análise termogravimétrica viabiliza o estudo da influência que a taxa de aquecimento e atmosfera empregada nas termodecomposições<sup>9</sup> (inerte, redutora, oxidante) exercem sobre a composição do produto final (partículas e/ou ligas metálicas, óxidos, sais inorgânicos). Estes estudos tem sido de extrema importância na produção de partículas metálicas e óxidos metálicos<sup>13</sup>, os quais são extensivamente utilizados como catalisadores em diversos processos catalíticos<sup>14</sup>.

Considerando estes aspectos e como parte de nossos estudos sobre metal carbonilas, realizamos um estudo térmico de alguns compostos metal carbonilas contendo ligações Fe-Fe, Fe-Hg e Hg-Hg e bases de Lewis, utilizando a análise termogravimétrica, sendo os produtos oriundos das termodecomposições caracterizados por difração de raios-X (método do pó).

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiais e Métodos

Todas as sínteses foram efetuadas sob atmosfera de  $\text{N}_2$  empregando a técnica de Schlenk. Os solventes foram purificados

e secos segundo métodos específicos<sup>15</sup>. Os compostos  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{L})_2]$ <sup>16</sup> ( $\text{L} = 1,10\text{-fenantrolina}$  (1),  $2,2'\text{-bipiridina}$  (2)) e  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2]$ <sup>17</sup> (3) foram preparados segundo métodos descritos na literatura. O teor de ferro nos compostos foi determinado espectrofotometricamente mediante a técnica de absorção atômica, realizada num espectrômetro de absorção atômica da Intralab - modelo AA1475. O teor de nitrogênio foi determinado pelo método de Kjeldhal. Os espectros de absorção no infravermelho foram registrados no espectrofotômetro Nicolet 730 SX-FT, na região de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , em pastilha de KBr. As curvas termogravimétricas foram obtidas sob fluxo dinâmico de ar sintético ( $5.0\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ ) em um equipamento Perkin-Elmer, modelo TGS-2, utilizando-se uma massa de 7-9 mg de amostra e taxa de aquecimento ( $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro horizontal HGZ4/B equipado com um contador proporcional e discriminador de altura. O arranjo BRAGG-BRETANO foi adotado utilizando radiação  $\text{CoK}\alpha$  submetido a 36 KV e velocidade de varredura de  $2\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### Síntese dos compostos



Em um frasco Schlenk, sob  $\text{N}_2$ , foi adicionado 0,30 g (0,47 mmoles) do composto 3 solubilizado em  $70\text{ cm}^3$  de acetona. Posteriormente adicionou-se a esta solução, lentamente e com agitação, 0,18 g (0,92 mmoles) de 1,10-fenantrolina solubilizada em  $15\text{ cm}^3$  de acetona. Observou-se que a medida que se conduzia a adição, a solução que inicialmente apresentava uma coloração amarela clara tornava-se turva e de coloração laranja. Após 2 h de reação houve a precipitação de um composto de coloração rosa, o qual foi filtrado em filtro de placa sinterizada, lavado com éter e seco sob vácuo. Rend. 0,35 g (75%). Análise Elementar, encontrado: N 5,5%, Fe 5,2%;  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{FeHg}_2\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$ , MM 1000,39, requer: N 5,6%, Fe 5,6%; IV (KBr):  $3050(\text{w})$ ,  $3007(\text{w})$ ,  $2987(\text{w})\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-H arom}}$ );  $2042(\text{s})$ ,  $1973(\text{s})$ ,  $1954(\text{s})\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CO}}$ );  $1611(\text{m})\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-N}}$ );  $1514(\text{s})$ ,  $1428(\text{s})\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-C}}$ );  $852(\text{m})$ ,  $730(\text{m})\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{anel arom}}$ );  $637(\text{s})$ ,  $626(\text{s})$ ,  $614(\text{s})$ ,  $604(\text{s})\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{M-CO}}$ ).



\*E-mail: osvaldo@if.ufrgs.br

Uma massa de 0,20 g (0,31 mmoles) do complexo **3**, solubilizada em 60 cm<sup>3</sup> de acetona, foi transferida para um frasco Schlenk, sob N<sub>2</sub>. A esta solução adicionou-se, lentamente e sob agitação, 0,10 g (0,63 mmoles) de 2-quinolinatiol (qn-SH) solubilizado em 10 cm<sup>3</sup> de acetona. A reação processou-se por 2 h, havendo a formação de uma solução amarela escura e límpida, a qual foi concentrada até o aparecimento de um composto amarelo limão, o qual foi lavado com éter e seco sob vácuo. Rend. 0,23 g (77%). Análise Elemental, encontrado: N 2,7%, Fe 5,5%; C<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>FeHg<sub>2</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, MM 962,42, requer: N 2,9%, Fe 5,8%; IV(KBr): 3213(w) cm<sup>-1</sup> (ν<sub>N-H</sub>); 3069(w), 3029(w), 2958(w) cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-H arom.</sub>); 2049 (s), 1975(s), 1958(s) cm<sup>-1</sup> (ν<sub>CO</sub>); 1624(m) cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-N</sub>); 1587(s) cm<sup>-1</sup>, 1411(s) (ν<sub>C-C</sub>); 1101(s) cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-S</sub>); 640 (s), 623 (s) 606(s), 598(s) cm<sup>-1</sup> (δ<sub>M-CO</sub>).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise termogravimétrica aplicada ao estudo térmico dos carbonilos polimetálicos 1-5 tem como objetivo verificar a influência que diferentes tipos de ligantes orgânicos, coordenados aos centros metálicos, exercem na estabilidade térmica e no processo de decomposição destes compostos.

A curva TG do composto **1** (Fig. 1) mostra que este é estável até a temperatura de 40°C ocorrendo a partir desta, e em duas etapas, a saída dos grupos CO concomitantemente à pirólise das moléculas de phen e oxidação dos átomos de ferro, formando Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como produto final o qual foi confirmado pelo difratograma de raios-X (padrão 15-615)<sup>18</sup>.

O composto **2**, quando submetido ao aquecimento, apresenta uma abrupta perda de massa à temperatura de 48°C (Fig. 1), a qual é atribuída à saída, numa única etapa, dos 8 grupos CO. Na etapa subsequente ocorre a queima das moléculas de bipy e oxidação dos átomos de ferro, conduzindo também à formação de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Os carbonilos de ferro trinucleares **1** e **2**, mostram um comportamento térmico diferenciado, fato este atribuído principalmente ao tipo de ligante coordenado aos átomos de ferro, apesar das moléculas de phen e bipy apresentarem um mesmo modo de coordenação. Estes resultados concordam com aqueles obtidos por métodos espectroscópicos<sup>16</sup> e eletroquímicos<sup>19</sup> e a soma de todos estes leva-nos a concluir que o comportamento diferenciado apresentado por estes compostos está vinculado principalmente aos aspectos estruturais dos ligantes, em vista da maior rigidez estrutural apresentada pela 1,10-fenantrolina (phen) em relação à 2,2'-bipiridina (bipy).

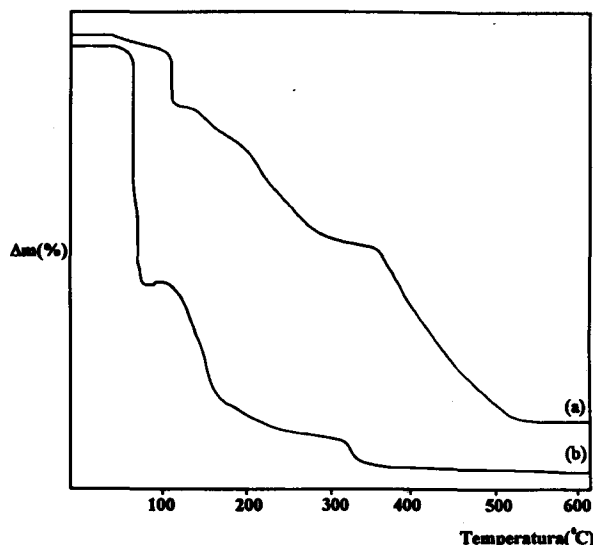
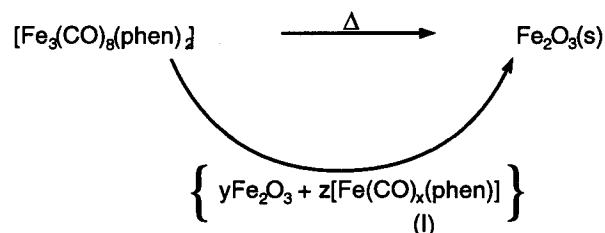


Figura 1. Curvas TG dos carbonilos trinucleares a) [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>8</sub>(phen)<sub>2</sub>] (**1**); b) [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>8</sub>(bipy)<sub>2</sub>] (**2**).

As temperaturas iniciais de decomposição (Tab. 1), refletem a alta instabilidade destes compostos, as quais são, possivelmente, justificadas pelos seus aspectos estruturais<sup>16</sup> e pelo fato destes apresentarem os átomos de ferro em baixo estado de oxidação.

Baseado no comportamento térmico é possível especular que no caso da termodecomposição do composto **1**, com o aumento da temperatura, ocorre a formação de um composto intermediário (I) o qual contém ainda moléculas de CO coordenadas ao átomo de ferro e por tratar-se de uma espécie instável, acaba por se decompor gerando óxido de ferro, como sugerido abaixo:



Na termodecomposição de **2**, a formação de um intermediário (I) análogo àquele sugerido na termodecomposição de **1**, não é detectável. Este fato deve-se possivelmente à incapacidade da bipy estabilizar este intermediário e/ou à alta velocidade de formação e decomposição deste intermediário que inviabilizariam sua detecção nestas condições experimentais.

Os resultados obtidos das curvas TG (Δm, composição do produto final) na termodecomposição dos compostos 4-5 estão em concordância com os resultados de análise elemental (Fe, N), indicando desta forma a coordenação de um ligante orgânico para cada átomo de Hg, isto é, a existência de espécies do tipo [Fe(CO)<sub>4</sub>(HgCl)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] (L = phen, qn-SH) (Fig. 2), de modo análogo ao composto [Fe(CO)<sub>4</sub>(HgSCN)<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>]<sup>14</sup>, obtido através da reação do composto [Fe(CO)<sub>4</sub>(HgSCN)<sub>2</sub>] com phen. É interessante ressaltar que no caso do composto **5**, a análise do espectro IV (ver parte experimental) sugere que a qn-SH se encontra coordenada ao átomo de mercúrio sob a forma tautomérica de tioamida e de modo monodentado, via átomo de enxofre (Fig. 2).

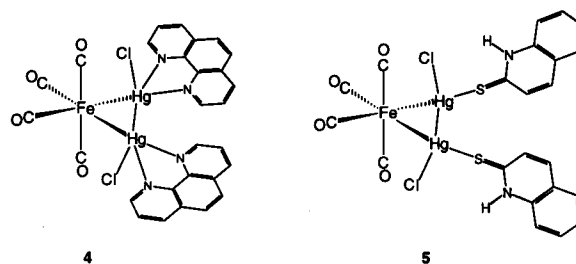


Figura 2. Estruturas propostas para os carbonilos heterometálicos [Fe(CO)<sub>4</sub>(HgCl)<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>] (**4**) e [Fe(CO)<sub>4</sub>(HgCl)<sub>2</sub>(qn-SH)<sub>2</sub>] (**5**).

As curvas TG (Fig. 3) dos compostos 3-5 evidenciam que os mesmos apresentam temperatura inicial de decomposição de 140, 110 e 130 °C, respectivamente. As duas primeiras etapas são atribuídas, por cálculos estequiométricos, à saída dos 4 grupos CO e dos átomos de cloro na forma de Cl<sub>2</sub>. A etapa posterior sugere a volatilização de Hg, a pirólise dos ligantes orgânicos (phen, qn-SH) e a oxidação do ferro, resultando na formação de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, confirmado pelo difratograma de raios-X. O comportamento térmico dos compostos 4-5 indica que a coordenação de bases de Lewis aos átomos de mercúrio promove

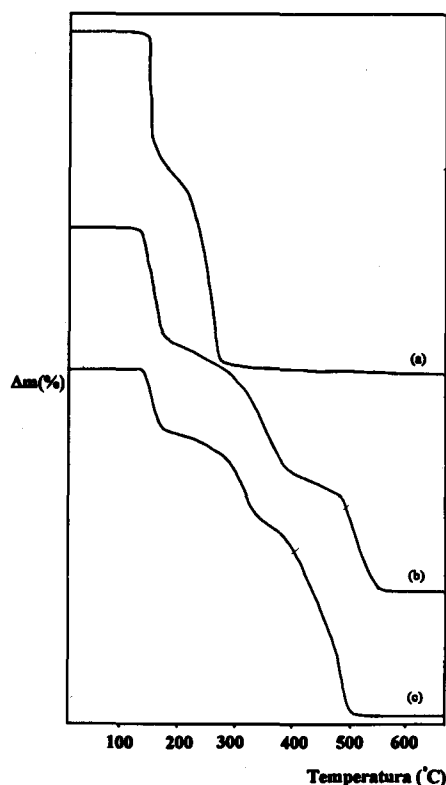
**Tabela 1.** Dados de Análise termogravimétrica (TGA) para os compostos polimetálicos  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{phen})_2]$  (1);  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{bipy})_2]$  (2)  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2]$  (3) ;  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2(\text{phen})_2]$  (4) ;  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2(\text{qn-SH})_2]$  (5).

	Etapa	$T_i$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta m^a$ (%)
1	( 7,16 mg) <sup>b</sup>			
	1	40	105	10,93
	2	105	527	58,76 (69,69)
2	(8,10 mg) <sup>b</sup>			
	1	48	72	31,25
	2	72	581	35,07 (66,32)
3	(7,61 mg) <sup>b</sup>			
	1	140	148	28,25
	2	148	272	59,13 (87,38)
4	(7,83 mg) <sup>b</sup>			
	1	110	168	11,49
	2	168	550	80,45 (91,94)
5	(7,37 mg) <sup>b</sup>			
	1	130	165	16,27
	2	165	500	74,62 (90,89)

<sup>a</sup>Massa total perdida é mostrada em parenteses

<sup>b</sup>Massa inicial

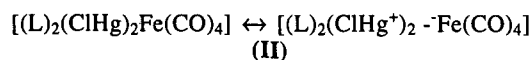
uma desestabilização térmica dos complexos, já que os mesmos apresentam temperatura inicial de decomposição menor que seu precursor 3.



**Figura 3.** Curvas TG para os carbonilos heterometálicos a)  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2]$  (3); b)  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2(\text{phen})_2]$  (4); c)  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2(\text{qn-SH})_2]$  (5).

Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos pelos espectros IV, que mostram um decréscimo na frequência de

estiramento  $\nu_{\text{CO}}$  (Tabela 2) dos derivados 4-5 em comparação ao precursor 3. A coordenação da phen e qn-SH aos átomos de mercúrio conduz a uma maior carga negativa sobre o fragmento  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  e conseqüentemente há um aumento na população dos orbitais  $\pi^*$  CO, sugerindo que estes ligantes estabilizam um híbrido iônico ressonante (II), ocasionando uma menor interação Fe-Hg e maior interação Fe-CO. Além disso, observa-se que a coordenação de bases de Lewis aos átomos de mercúrio causa um aumento na distância de ligação Hg-Hg<sup>20,21</sup>. Neste sentido, o derivado 4, que apresenta menor frequência média de estiramento ( $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ ) (Tabela 2), em virtude do maior caráter básico da phen, proporciona uma menor força de ligação Hg-Hg e Fe-Hg em relação aos compostos 3 e 5, o que pode explicar sua menor estabilidade térmica.



**Tabela 2.** Frequências de estiramento  $\nu_{\text{CO}}$  e  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) para os compostos  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2]$  (3);  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2(\text{phen})_2]$  (4);  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2(\text{qn-SH})_2]$  (5).

Composto	$\nu_{\text{CO}}$	$\bar{\nu}_{\text{CO}}$
3	2085(m); 2035(s); 2005(s)	2041,6
4	2042(m); 1973(s); 1954(s)	1989,7
5	2049(m); 1975(s); 1958(s)	1994,0

Desta forma, os resultados obtidos através da análise termogravimétrica e espectroscopia na região do infravermelho sugerem que quando os compostos 3-5 são submetidos à termodecomposição, a primeira etapa deste processo deve envolver possivelmente o rompimento da ligação Hg-Hg que gera por conseqüência a instabilidade da metal carbonila.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o auxílio financeiro concedido pelo CNPq e à professora doutora Marisa S. Crespi (Departamento de Química Analítica - IQAr - UNESP) pelas medidas das curvas termogravimétricas.

## REFERÊNCIAS

1. Elschenbroich, C.; Salzer, A.; *Organometallic, A Concise Introduction*; VCH Publishers: New York, 1992, p 220.
2. Yamamoto, A.; *Organotransition Metal Chemistry, Fundamental Concepts and Application*; A Wiley-Interscience Publication: London, 1986.
3. Langfelderová, H.; Jorík, V.; Cervená, J.; *J. Therm. Anal.* **1993**, *39*, 489.
4. Chan, H. S. O.; Hor, T. S. A.; Lusty, J. R.; Lim, K. H.; Chiam, C. S. M.; *J. Therm. Anal.* **1988**, *34*, 121.
5. Hor, T. S. A.; Chan, H. S. O.; *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *160*, 53.
6. Hor, T. S. A.; Chan, H. S. O.; Leong, Y. P.; *Thermochim. Acta* **1989**, *145*, 179.
7. Hor, T. S. A.; Chan, H. S. O.; Lee, H. K.; Doshi, S. D.; Leong, Y. P.; Lian, W. T.; Phang, L. T.; Sim, M. M.; Tan, M. M.; *Thermochim. Acta* **1990**, *167*, 57.
8. Jóna, E.; Horváth; I. Kubranová, M.; Jorík, V.; *J. Therm. Anal.* **1993**, *39*, 187.
9. Román, P.; Beitia, J. I.; Luque, A.; Guzmán-Miralles, C.; *Polyhedron* **1994**, *13*, 2819.
10. Lumme, P. O.; Knuuttila, H.; *Polyhedron* **1995**, *14*, 1553.
11. Hor, T. S. A.; Chan, H. S. O.; Chiam, C. S. M.; Lim, K. H.; *Thermochim. Acta* **1988**, *128*, 175.
12. Hor, T. S. A.; Phang, L. T.; *Thermochim. Acta* **1991**, *178*, 287.
13. Srinivasam, R.; Keogh, R. A.; Milburn, D. R.; Davis, B. H.; *J. Catal.* **1995**, *153*, 123.
14. Moulijn, J. A.; van Leeuwen, P. W. N. M.; van Santen, R. A.; *Catalysis*; Elsevier: Amsterdam, 1993, 79, p 23.
15. Assumpção, R. M. V.; Morita, T.; *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*, Edgar Buncher: São Paulo, 1968.
16. Casagrande, O. L. Jr; Mauro, A. E.; de Jesus, M. F. F.; *Quim. Nova* **1994**, *17*, 365.
17. Hock, H.; Stuhlmann, H., *Chem. Ber.* **1928**, *62*, 2097.
18. Powder Diffraction File of the joint Committee on Powder Diffraction Standards, published by the International Center of Diffraction Data, Swarthmore, PA 19081, 1982.
19. Casagrande, O. L. Jr.; Mauro, A. E.; Nogueira, V. M., *Eclética Química* **1995**, *20*, 27.
20. Mauro, A. E.; Pulcinelli, S. H.; Santos, R. H. A.; Gambardella, M. T. P.; *Polyhedron* **1992**, *11*, 799.
21. Mauro, A. E.; Francisco, R. H. P.; Santos, R. H. A.; Gambardella, M. T. P.; *Polyhedron* **1987**, *6*, 1273.