

Termogravimetria de compostos de Ferro(II) com ligantes α,α' -diiminas. Quantificação do número de ligantes complexados.

Aline Maria Signori^{1*}(IC), Fabio da Silva Miranda¹(PG), Norberto Sanches Gonçalves¹(PQ)
alysignori@qmc.ufsc.br.

1- Laboratório de Estrutura e Espectroscopia Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Cep-88040-900, CP.476.

Palavras Chave: α,α' -diiminas, termogravimetria, TCML.

Introdução

Nem sempre é possível obter uma boa fórmula mínima de complexos através apenas da análise elementar, pois inúmeros fatores afetam a estequiometria, como: água de coordenação e cristalização, estado de oxidação do metal facilmente variável (no nosso caso o Fe(II) que pode ser oxidado a Fe(III)), contra-íons diferentes. Diante deste problema a análise termogravimétrica é uma excelente ferramenta para auxiliar na dedução da fórmula mínima e consequentemente no número de ligantes complexados.

Os ligantes α,α' -diiminas possuem grandes valores de constante de associação com Fe(II) e são conhecidos por formarem complexos de transferência de carga de cores intensas. O controle do número de ligantes sobre o metal é uma importante estratégia sintética para modular as propriedades ópticas e eletrônicas, como também nanoestruturação.

Resultados e Discussão

Os complexos foram sintetizados na proporção 1:2 metal/ligante sob refluxo e todo o procedimento foi conduzido sob atmosfera de Argônio. Os seguintes ligantes foram usados: dpq, dppz, dpq-dTzol e dppz-SO₃ (ver Fig. 1).

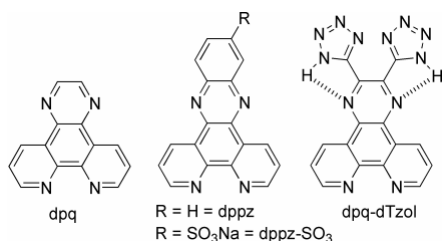


Figura 1. Ligantes.

Observamos que os compostos formados são muito reativos quando ultrapassam a temperatura de 250 °C, mesmo sendo usado nitrogênio como gás de arraste no experimento. Como podemos ver no termograma do Fe-dpq (ver Fig. 2), ocorre uma abrupta perda de massa, praticamente toda massa orgânica pertencente ao ligante é eliminada. Acreditamos que esse fato é devido à natureza retiradora desses ligantes. Para contornar esse

problema variamos a taxa de aquecimento no patamar de temperatura que ocorre a decomposição.

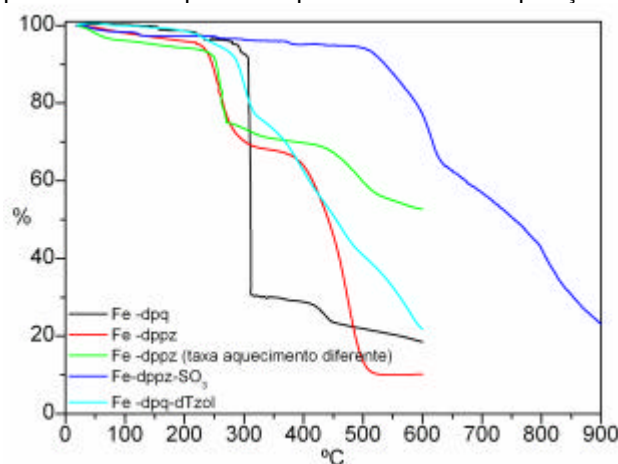


Figura 2. Termogramas.

Confrontando os termogramas com os resultados da análise de CHN, calculamos as seguintes fórmulas mínimas: FeL₃(OH₂)_n(ClO₄)₂ (n=2-3) para L= (dpq, dppz, dpq-dTzol) e FeL₂(OH₂)_nNa₂ para L= (dppz-SO₃), não descartamos também a possibilidade de formação de um tris-complexo ou mesmo de o grupo sulfônico estar diretamente complexado ao átomo de Fe(II).

Conclusões

Comparar a análise elementar com a termogravimetria é uma boa maneira de se realizar uma análise quantitativa do número de ligantes complexados sobre um centro metálico. A constatação mais importante foi a tendência nas condições de refluxo, dos ligantes α,α' -diiminas ocuparem todas as posições de coordenação, formando complexos do tipo tris-substituídos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UFSC, ao CNPq (processo 478999/2003-8), à Central de Análises e à Msc. Marly Soldi pelos TGAs.

¹Arancibia, A; et. al. *J.Coord. Chem. Soc.* **2001**, 54, 323.

² Waterland, M. R.; Gordon, K.C.; McGarvey, J.J; Jayaweera, P.M. *J. Chem. Soc. Dalton transaction* **1998**, 609.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

Motekaitis, R.J.; *NIST, Standard Reference Database, Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes, 2004, V. 8.0.*