

Reações Entre S-benzilditiocarbazato com Derivados de 1,3-Dicetonas. Síntese de Complexos com Organoestânicos.

Gerimário F. de Sousa^{a,*} (PQ), Victor M. Deflon^a (PQ), Javier Ellena^b (PQ). *gfreitas@unb.br

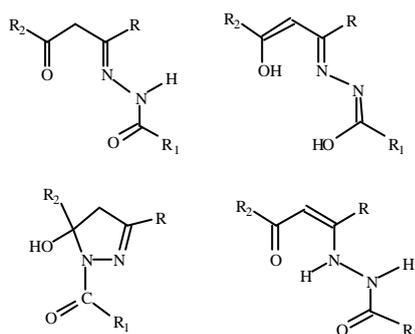
^a Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70919-970 Brasília-DF

^b Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970 São Carlos-SP.

Palavras Chave: Ligantes multidentados, Complexos organoestânicos, Raios X.

Introdução

1,3-Dicetonas e seus derivados constituem uma importante classe de ligantes de coordenação onde o seu tautomerismo ceto-enólico tem sido muito estudado. Derivados da hidrazida do ácido benzóico com 1,3-dicetonas podem existir em várias formas isoméricas distintas onde as principais estão mostradas abaixo. Uma revisão da literatura revela controvérsias da real forma isomérica presente em solução e também no estado sólido nesta classe de compostos [1–3].



Em vista dessas observações, resolvemos investigar com mais detalhes as sínteses e aspectos estruturais dos ligantes resultantes da preparação entre derivados de 1,3-dicetonas com S-benzilditiocarbazato. O modo de coordenação desses ligantes com estanho(IV) também foi estudado. Foram utilizadas as espectroscopias Mössbauer, IV, RMN (¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn) e cristalografia de raios X no estudo dos composto em foco.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra as estruturas dos ligantes 3,5-dimetil-1-(S-benzilditiocarbazato)pirazol (L1) e 4-fenil-2,4-butanodiona(S-benzilditiocarbazato) (L2). L1 é oriundo de uma reação, em metanol, onde ocorre condensação de duas moléculas de água – originando um composto aromático derivado do pirazol – enquanto que na formação de L2 ocorre eliminação de somente uma molécula de água.

Os espectros de infravermelho dos ligantes L1 e L2 apresentaram, respectivamente, bandas intensas em 1580 e 1628 cm⁻¹ atribuídas a ν(C=N). A absorção

a menores frequências indica a presença do anel aromático pirazol. Os sinais dos prótons

C7H₂ e C11H presentes no ligante L1 apareceram no espectro de RMN-¹H como singletos a 4,2 e 5,9 ppm, respectivamente. Já no ligante L2 como duplete de duplete (3,2 ppm) e duplete de quarteto (4,3 ppm). O complexo derivado do ligante L2, [Ph₂Sn(L2)], possui geometria bipirâmide trigonal distorcida na qual o ligante está O,N,O-coordenado com as ligações axiais O–Sn–S medindo 162,1(2)° e as equatoriais C–Sn–C 114,5(4)°.

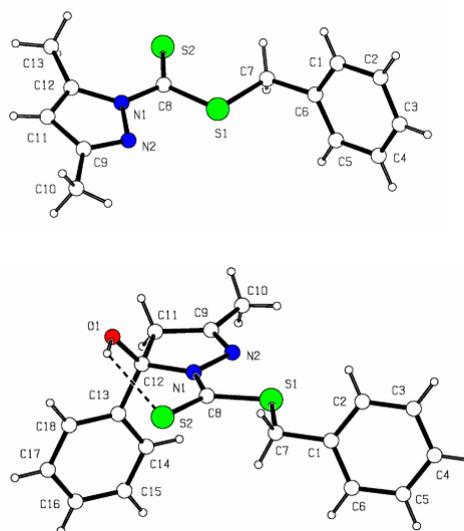


Figura 1. Estruturas dos ligantes L1 e L2.

Conclusões

A nossa proposta para a não aromatização – com perda de uma molécula de água – do anel de cinco membros do derivado L2 é devida a efeitos estéricos entre os grupos volumosos fenila e S-benzilditiocarbazato. As reações de complexação dos organoestânicos Me₂SnCl₂ e Ph₂SnCl₂ com L2 levou à formação de organometálicos nos quais o ligante está O,N,O-coordenado. Na complexação há quebra da ligação N1–C12 do ligante.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos de fomento: CNPq, FAPESP e FINEP (Infra n° 097/01).

¹ Joshi, K. C.; Bohra, R. e Joshi, B. S. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 598.

² Vakimovich, S. I e Nicolaev, V. N. *Zh. Org. Khim.* **1983**, *19*, 880.

³ Sacconi, L. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *275*, 249.