Estruturas Cristalinas de Derivados Bimetálicos de Sn(IV) com DMIT e DMIO

Carolina X. A. Silva (IC)[1], Laila C. Cortas (IC)[1], Glaucio B. Ferreira (PG)[1], Jairo Bordinhão (PQ)[1], R. Alan Howie (PQ)[2], Nadia M. Comerlato (PQ)[1], James L. Wardell (PQ)[1]* *j.wardell@abdn.ac.uk*

1-Departamento de Química Inorgânica – Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro;
2-Department of Chemistry, University of Aberdeen, Meston Walk, Old Aberdeen, AB24 3UE, Scotland.

Palavras Chave: *dmit, dmio, estruturas cristalinas.*

Introdução

A química de coordenação dos ligantes dmit (1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato) e dmio (1,3-ditiola-2-ona-4,5-ditiolato) têm sido objeto de muitos estudos nos últimos 20 anos, principalmente em função da propriedade de condutividade esupercondutividade elétricas, encontradas em alguns complexos de transição do grupo do níquel[1].

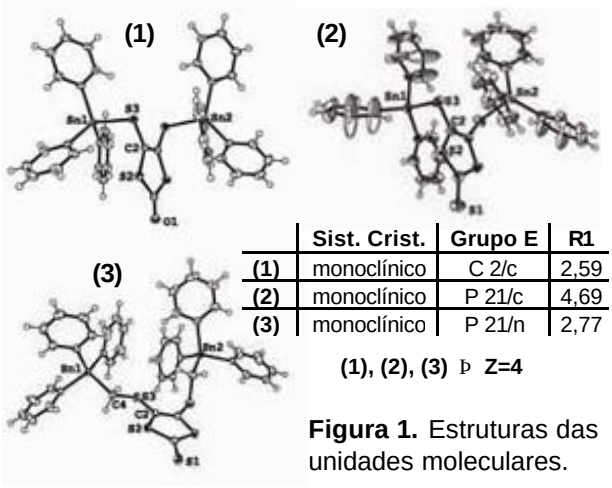
Nos últimos anos nosso grupo já publicou várias estruturas cristalinas de bis e trisquelatos do dmit e dmio com elementos representativos dos grupos 13, 14 e 15[2]. No entanto, o composto $(Ph_3Pb)_2$dmit é o único exemplo de um derivado bimetálico, onde o dmit atua como ligante em ponte entre os grupamentos organometálicos[3]. Sendo assim, iniciamos um novo trabalho dedicado à síntese de compostos análogos de Sn(IV), dos quais já apresentamos em trabalhos anteriores os seus métodos de síntese e a caracterização espectroscópica. Assim, o objetivo deste trabalho foi a elucidação estrutural por difração de raios-X de monocristal desta nova classe de compostos.

Resultados e Discussão

Os compostos R_2dmio (R = Ph_3Sn, **1**) e R_2dmit (Ph_3Sn **2**, e Ph_3SnCH_2 **3**) foram preparados e caracterizados através de métodos espectroscópicos pelo nosso grupo de pesquisa[4,5].

Os monocristais foram obtidos através de recristalização em MeOH/$CHCl_3$, gerando blocos amarelos para **1** e **2**, e vermelho para **3**. Os dados cristalográficos foram obtidos num difratômetro Bruker SMART 1000CDC a 120K. A resolução inicial das estruturas e os refinamentos foram realizados utilizando os programas SHELXS-97 e SHELXL-97, respectivamente.

Os estudos cristalográficos confirmaram a coordenação em ponte tanto para o dmit quanto para o dmio. Além disso, as ligações C-Sn-C e C-Sn-S em torno dos centros metálicos de Sn(IV) geraram uma coordenação tetraédrica distorcida como observado na figura 1 e na tabela 1. Vários complexos aniônicos do tipo $[M(dmit)_2]^-$ (M = Sb(III), Bi(III) e In(III)[2] apresentam fortes interações intermoleculares do tipo M-S e π-π, no entanto os parâmetros estruturais dos compostos **1-3** indicaram que os compostos são essencialmente espécies moleculares, sem existência de fortes interações intermoleculares S---S, S---O ou Sn---S. Foram observadas,somente, fracas interações C-H---π, C-H---O e π---π, que poderiam ser responsáveis pela orientação espacial dos grupamentos orgânicos ligados aos átomos de Sn(IV).



	Sist. Crist.	Grupo E	R1
(1)	monoclínico	C 2/c	2,59
(2)	monoclínico	P 21/c	4,69
(3)	monoclínico	P 21/n	2,77

(1), (2), (3) Þ Z=4

Figura 1. Estruturas das unidades moleculares.

Tabela 1. Distâncias (Å) e ângulos de ligações (º) para as estruturas **(1)**, **(2)** e **(3)**.

	Sn-S	Sn-C	C=E[1]	CSnS	RSCC[2]
(1)	2,446	2,130 (Ph)	1,211 (O)	106,1	92,6
			1,349 (C)		92,6
(2)	2,459	2,133 (Ph)	1,655 (S)	98,6	83,2
			1,345 (C)		84,0
(3)	===	2,133 (Ph)	1,647 (S)	107,8	-167,2
		2,170 (CH)	1,357 (C)		75,1

[1] E= O, S ou C, [2] R = PhSn ou $PhSnCH_2$

Conclusões

Os resultados da análise estrutural dos compostos 1, 2 e 3 confirmaram a obtenção de novas espécies bimetálicas de Sn(IV), com características essencialmente moleculares.

Agradecimentos

CNPQ-PIBIC; CAPES.

[1] Pullen, A. E.; Olk, R. M. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *188*, 211.[2] Ávila, B.M.F.; et alli. *Inorg. Chem. Acta.* **2004**, *357*, 1487.[3] Harrison, S. M. V. et alli. *Polyhedron* **1996**, *15*, 1807.[4] Bordinhão, J. et alli. *J.Organomet. Chem.*. **2005**, In press.[5] Cortas, L.C.;

Comerlato, N. M.; Wardell, J. L. Livro de Resumos da 28ª SBQ, Poços de Caldas, MG, 2005.