

Obtenção de Cristais Polimórficos a partir de derivados organometálicos de Sn(IV) com dmio e dmit.

Carolina X. A. Silva (IC)¹, Glaucio B. Ferreira (PG)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.

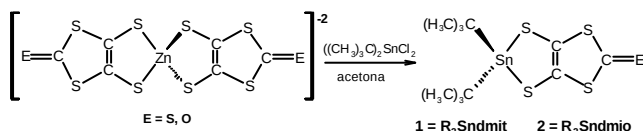
Palavras Chave: dmit, dmio, estruturas cristalinas.

Introdução

Diversas estruturas cristalinas de compostos do tipo $R_2Sn(dmit)$ (1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato) e $R_2Sn(dmio)$ (1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato) foram determinadas por Wardell e colaboradores¹. Estas estruturas caracterizam-se por apresentarem associações intermoleculares dando origem a arranjos bi e tridimensionais no estado sólido. Além disso, foi observado que as condições experimentais de cristalização podem levar a formação de cristais polimórficos. Este fato foi observado na obtenção de monocristais do composto $Et_2Sn(dmit)$ ², ou seja, variando-se o tipo de solvente pode-se obter a forma ortorrômbica ou a forma monoclinica. Neste trabalho, relatamos a obtenção de duas formas cristalinas distintas para o composto $(t\text{-but})_2Sn(dmio)$.

Resultados e Discussão

Os compostos com $(t\text{-but})_2Sn(dmit)$ **1** e $(t\text{-but})_2Sn(dmio)$ **2** foram preparados baseando-se no método descrito na literatura².



Os compostos foram obtidos com rendimentos de 50 a 60% e purificados em metanol. Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos de $R_2Sn(dmit)$, $R_2Sn(dmio)$ e do respectivo R_2SnCl_2 ($R = di\text{-}t\text{-butil}$), foram obtidos em pastilha de CsI entre 4000 e 150 cm^{-1} . As principais vibrações do $R_2Sn(dmit)$ foram 1447, 1026, 895, 463 e 327 cm^{-1} ($\nu C=C$, $\nu C=S$, $\nu C-S$, $\sigma C-S$ e $\nu Sn-S$) e do $R_2Sn(dmio)$ foram 1600, 1465, 886, 466 e 329 cm^{-1} ($\nu C=O$, $\nu C=C$, $\nu C-S$, $\sigma C-S$ e $\nu Sn-S$). O composto **1** foi cristalizado numa mistura $Et_2O/CHCl_3$. A partir da cristalização do composto **2** em $MeOH/CHCl_3$ obtêve-se cristais ortorrômbicos, enquanto que a partir de $Et_2O/CHCl_3$ formaram-se cristais monoclinicos. 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 do estanho com os quelatos dmit e dmio. Mesmo com a presença do

grupo volumoso ter-butil, os compostos apresentaram interações intermoleculares $Sn \cdots S(\text{tiona})$ e $Sn \cdots O(\text{ona})$, constituindo uma esfera penta-coordenada para o átomo de estanho. A diferença fundamental entre as espécies polimórficas é a formação de uma cadeia polimérica linear na fase ortorrômbica **2a**, enquanto que na espécie monoclinica **2b** as unidades estão associadas na forma de tetrâmeros.

Tabela 1. Algumas distâncias de ligações (Å) para as estruturas **(1)**, **(2a)** e **(2b)**.

	Sn-S	Sn-C	Sn---X
2a	2,442 – 2,513	2,178 – 2,198	2,684 – 2,827
2b	2,435 – 2,488	2,129 – 2,190	2,723 – 2,733
(1)	2,445 – 2,533	2,196 – 2,209	2,979 – 3,084

Figura 1. Estruturas das unidades moleculares.

	Sist. Crist.	Grupo	R1
(2a)	Ortorrômbico	$P2_12_12_1$	0.087
(2b)	Monoclínico	$I2/a$	0.110

Conclusões

Os resultados da análise estrutural confirmaram a obtenção de novas espécies de diorgano estanhos, com características polimórficas.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPERJ

¹S.S.S.V. Doidge-Harrison, R. A. Howie, J. T.S. Irvine, G. M. Spencer, J. L. Wardell, J. H. Aupers, *J. Organomet. Chem.* 516, 199, **1996**. ²A. M. Gillian, R. A. Howie, J. M. S. Skakle, J. L. Wardell, S. M. S. V. Wardell. *J. Organomet. Chem.* 627, 189, **2001**.