

Síntese e caracterização estrutural de carboniloxocomplexos hepta-coordenados de metais do grupo VI com o ligante 1,4,6-trimetilpirimidina-2-tiona.

Viviane A. S. Falcomer (PG)¹, Sebastião S. Lemos* (PQ)¹, Gleison A. Casagrande (PG)², Ernesto S. Lang (PQ)², Robert A. Burrow (PQ)².
sslemos@unb.br

1. LAQIP - Instituto de Química – Universidade de Brasília, Brasília - DF.

2. LMI – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS.

Palavras Chave: pirimidinationa, oxocomplexos, carbonila, Mo(IV), W(IV)

Introdução

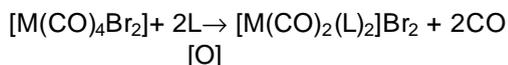
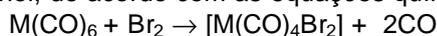
As carbonilas metálicas do grupo VI são conhecidos precursores sintéticos para compostos organometálicos, são usados em síntese orgânica e como catalisadores industriais.

Esferas de coordenação de molibdênio contendo enxofre como átomo doador é também encontrada em catálises industriais bem como em centros ativos de numerosas oxiredutases¹.

Este trabalho relata a síntese e caracterização estrutural dos primeiros oxocomplexos dos metais Mo(IV) e W(IV) contendo ligantes mistos carbonila e tmpymt. Os compostos foram caracterizados por infravermelho (i.v.), p. f., microanálises, RMN de ¹H e difratometria de raios X em monocristal.

Resultados e Discussão

Os complexos [MO(CO)₂(tmpymt)₂]Br₂, onde M = W (**1**) ou Mo (**2**) foram preparados pela reação dos respectivos precursores [M(CO)₄Br₂] com tmpymt, em analogia com outros exemplos descritos², em diclorometano com 2 h de refluxo, e recristalizado em etanol, de acordo com as equações químicas:



A reação forma supostamente o produto M(II), muito reativo com O₂. Embora a reação tenha sido conduzida em atm. de N₂, ele reage com O₂ residual dando o produto M(IV). Tentativas de isolar o produto M(II) estão sendo realizadas.

O [WO(CO)₂(tmpymt)₂]Br₂ (**1**) é estável ao ar no estado sólido, forma cristais alaranjados com ponto de fusão 196-203°C. Cristaliza no sistema monoclinico, C2/c, a = 16,9044; b = 11,3372; c = 12,8628 (Å); Z = 6; R₁ = 0,0261; wR₂ = 0,0496 [I > 2σ (I)]. Alguns comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o composto 1 são: W–O, 2,164; W–C, 1,938; W–N, 2,195, W–S, 2,541, C–W–O, 145,42. A estrutura cristalina molecular do

[WO(CO)₂(L)₂]Br₂ revela que o ligante tmpymt atua como bidentado N-S e o átomo de tungstênio está coordenado a dois ligante trans, duas carbonilas e um átomo de oxigênio em uma geometria de cunha octaédrica. O composto **2** também forma cristais alaranjados, é isoestrutural com **1** e apresenta a = 17,0610; b = 11,3375; c = 12,8773 (Å); Z = 6; R₁ = 0,0342; wR₂ = 0,0867 [I > 2σ (I)]. Alguns comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o composto **2** são: Mo–O, 2,178; Mo–C, 1,942; Mo–N, 2,208, Mo–S, 2,552, C–Mo–O, 145,19.

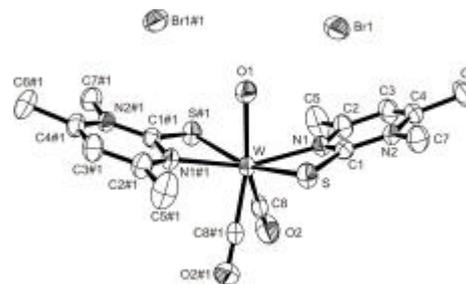


Figura 1. Estrutura cristalina molecular do [WO(CO)₂(tmpymt)₂]Br₂.

Os espectros de RMN de ¹H em DMSO-d₆ dos dois compostos estão com multiplicidade e integração condizentes com o esperado. Os espectros de i.v. apresentam bandas referentes ao ligante e às carbonilas (1922; 1829 cm⁻¹ (**1**) e 1937, 1852 cm⁻¹ (**2**)). As análises de CHNS estão condizentes com o esperado.

Conclusões

Nos complexos [MO(CO)₂(L)₂]Br₂, onde M = Mo e W, hepta-coordenados, com geometria de cunha octaédrica, o metal (IV) está ligado a duas moléculas do ligante tmpymt na forma bidentada, em posição trans, duas carbonilas e a um átomo de oxigênio.

Agradecimentos

FINEP (Projeto FINEP-CT INFRA 0970/01).

¹ D. Sellmann, B. Hadawi, F. Knoch, M. Moll *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5963.

² J. A. Broomhead, J. Bugde, W. Pienkowski, C. G. Young *Inorg. Synth.* **1989**, *25*, 157.