

Obtenção de um novo ligante do tipo ditiolato a partir da oxidação do 1,2-ditiola-3-tiona-4,5-ditiolato (dmt)

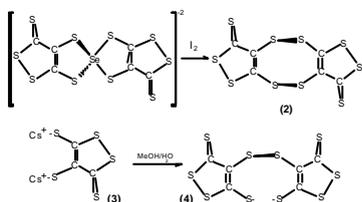
Laila de Castro Cortas (IC), Glaucio B. Ferreira(PG), Jairo Bordinhão(PQ), James L. Wardell(PQ), Nadia M. Comerlato(PQ)* . nadia@iq.ufrj.br

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Palavras Chave: dmt, estrutura cristalina

Introdução

O ligante 1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato tem sido utilizado na preparação de novos condutores moleculares, principalmente na forma de compostos de coordenação do tipo $[M(dmit)_2]^{-n}$. O sal de sódio Na_2dmit , que é o precursor mais utilizado na preparação destes complexos, é muito reativo frente ao oxigênio do ar, no entanto apresenta boa estabilidade térmica. Porém, após o refluxo de uma solução do Na_2dmit em dimetilformamida obtêm-se a espécie isomérica 1,2-ditiola-3-tiona-4,5-ditiolato (dmt)¹. O ligante dmt pode ser isolado sob a forma do complexo estável de zinco, $[NEt_4]_2[Zn(dmt)_2]$ (**1**), como também sob a forma de espécie mais reativa, Cs_2dmt (**3**). Na literatura é descrita uma reação do complexo $[PPh_4]_2[Se(dmt)_2]$ com I_2 gerando o macrociclo (**2**)². Neste trabalho, nós descrevemos a obtenção de um novo composto (**4**), resultado da oxidação parcial dos grupos tiolato do Cs_2dmt com a formação de uma nova ligação S-S.



Resultados e Discussão

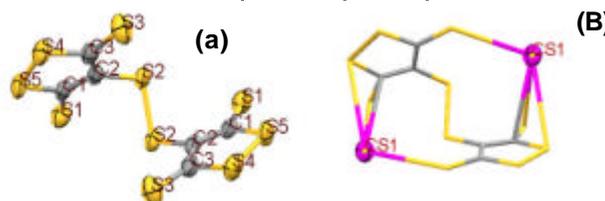
O sal Cs_2dmt (**3**) foi obtido sob a forma de um sólido marrom com rendimento de 69%. O composto (**4**) foi obtido durante o processo de cristalização de (**3**) numa mistura $MeOH/H_2O$, sob atmosfera de argônio. Foram obtidos cristais amarelos com 63% de rendimento. Os compostos (**3**) e (**4**) foram caracterizados por espectroscopia IV e para (**4**) foi possível determinar a sua estrutura molecular através de difração de raios-X de monocristal. A análise vibracional dos espectros no infravermelho dos compostos (**3**) e (**4**) em comparação aos compostos Me_2dmt (**5**) ou $[NEt_4]_2[Zn(dmt)_2]$ (**1**)^{3,4} sugeriram a existência de um efeito de ressonância eletrônica entre as ligações C=C/C-C e C=S de (**3**) e (**4**). Enquanto os espectros de (**1**) e (**5**) apresentaram duas bandas de $\nu_{C=C/C-C}$ em 1387/1244 e 1317/1265 cm^{-1} , respectivamente, os compostos (**3**) e (**4**) apresentam somente uma banda em 1277 e 1294 cm^{-1} . Os dados cristalográficos foram obtidos num

difratômetro Kappa CCD. A resolução inicial das estruturas e os refinamentos foram realizados utilizando os programas SHELXS-97 e SHELXL-97, respectivamente. A comparação entre alguns parâmetros de ligação de K_2dmt ⁵, Me_2dmt ⁴ e (**4**) é apresentada na tabela 1. Como observado para o K_2dmt , o composto (**4**) também apresenta interação entre o íon metálico e o átomo S1.

Figura 1. Estrutura do (**4**): a) unidade aniônica e b) estrutura mostrando a interação com o Cs^+ .

Tabela 1. Distancias de ligação (Å) dos compostos

Sist. Crist.	Grupo	R1	Z
ortorrômbico	Pbcn	0.027	8



K_2dmt ⁵, Me_2dmt ⁵ e (**4**).

	C=C/C-C	C=S	C-S	S-S	M ⁺ ---S
Me_2dmt	1,372 1,430	1,645	1,726 1,754	2,065	=====
K_2dmt	1,420	1,696	1,739 1,721	2,067	3,182 3,748
(4)	1,402 1,410	1,686 1,686	1,750 1,775	2,083 2,107*	3,625 3,680

* Ligação S-S', M = K ou Cs

Conclusões

As variações observadas no espectro vibracional foram coerentes com as observações estruturais, em especial para as ligações C=C e C-C, comprovando a diferença entre a espécie dimérica e monomérica do dmt, também o estudo cristalográfico permitiu confirmar a oxidação parcial do dmt.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPERJ

¹ Olk, R-M.; Ph.D. Thesis, Leipzig, **1985**. ² Singh, J.D.; Singh, H.; *Polyhedron* **1993**, 12, 2849. ³ Steimecke, G.; Sieler, H.-J.; Kirmse, R.; Dietzsch, W.; Hoyer, E.; *Phosphorus Sulfur* **1982**, 12, 237. ⁴ Sing, J.D.; Singh, H.B.; Das K.; Sinha, U.C.; *J. Chem. Res.* **1995**, 312, 1913. ⁵ Sieler, J.; Beyer, F.; Hoyer, E.; Andersen, L.; Lindqvist, O; *Acta Chem. Scand. A.* **1985**, 39, 153.