

catena-Poli[[*N,N*-dimetilformamida- η^1 O](nitrate- η^1 O)prata(I)]- μ -1,2-Bis-(difenilfosfino)etano- η^2 P:P'] a 100 K e 293 K: efeitos da temperatura no volume do vão do solvente.

Juliano Rosa de Menezes Vicenti (PG) e Robert A. Burrow (PQ)*.

Laboratório de Materiais Inorgânicos – Departamento de Química – Universidade Federal de Santa Maria.

Palavras Chave: estrutura, dppe, dimetilformamida, prata(I), baixa temperatura

Introdução

1,2-Bis-(difenilfosfino)etano (dppe) é um ligante bastante versátil, formando complexos em que estruturas ligadas através de pontes são frequentemente encontradas, resultando muitas vezes, na criação de uma cadeia polimérica quando o átomo central é de prata. Seguindo a rota de preparação de polímeros de coordenação desenvolvida pelo nosso grupo,¹ o complexo *catena*-poli[Ag(OCNMe₂)(μ -Ph₂PCH₂CH₂PPh₂)(NO₃)], **1** foi sintetizado. A estrutura no estado sólido de **1** mostra um movimento grande do solvato, *N,N*-dimetilformamida, na temperatura ambiente. Foi feita uma análise mais aprofundada do efeito da temperatura no vão dentro do qual o solvato se situa.

Resultados e Discussão

A estrutura de **1** é polimérica, formada por pontes do ligante dppe que geram uma cadeia paralela ao eixo cristalográfico *a*, Figura 1. O centro metálico de prata possui geometria tetraédrica distorcida, consistindo de dois átomos do ligante dppe, dois átomos de oxigênio, um anion nitrato e um solvato dmf. Na temperatura ambiente, o solvato dmf mostra um movimento grande, evidenciado pelos parâmetros de deslocamento termiais exagerados e uma distância Ag–O comprida de 2,469(3) Å, Figura 2(a).

Para caracterizar melhor o movimento do dmf, o experimento de raios-X de monocristal foi refeito com resfriamento do cristal até 100 K. Neste experimento, a estrutura do **1** permanece similar à estrutura na

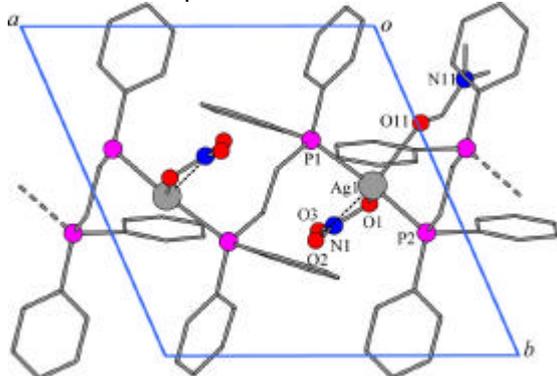


Figura 1. Estrutura polimérica do **1**.

temperatura ambiente, com exceção do solvato, que

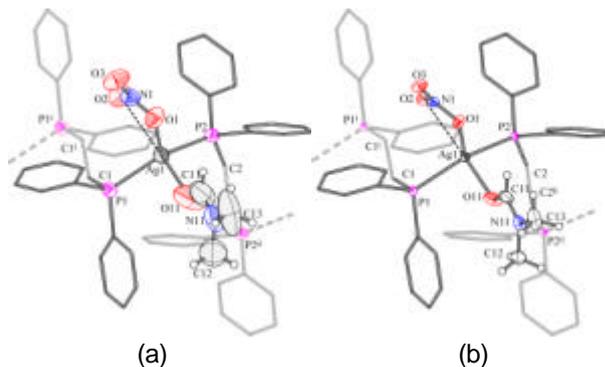


Figura 2. Desenhos do **1**, com elipsoidais de deslocamento na 50% probabilidade, na (a) 293 K e (b) 100 K. Átomos de carbono são mostrados como linhas nos ligantes de dppe.

mostra deslocamentos termiais similares aos demais átomos no complexo, e uma distância Ag–O mais curta de 2,4451(16) Å, Figura 2(b).

A análise do volume do vão do solvente nas estruturas analisadas a 100 K e 293 K com a remoção das moléculas de dmf foi realizada utilizando-se PLATON.² A 293 K, o volume do vão encontrado na unidade assimétrica é de 146 Å³, enquanto que a 100 K, é de 132 Å³ (ocorrendo um decréscimo de 9,59% no volume). A volume da molécula de dmf é 120 Å³.³ Esta redução diminui o tamanho do vão dentro do qual o solvato situa-se, restringindo seu movimento que acaba formando uma ligação mais curta e mais forte com o centro metálico.

Conclusões

O estudo realizado a diferentes temperaturas revelou que a baixas temperaturas ocorre um deslocamento termial menor da molécula do solvente dmf, fazendo com que sua ligação com o átomo de Ag(I) seja mais forte e mais curta.

Agradecimentos

CAPES – CNPQ – FAPERGS – FINEP.

¹ M.R. Siqueira, T.C. Tonetto, M.R. Rizzatti, E.S. Lang, J. Ellena e R.A. Burrow, *Inorg. Chem. Comm.*, **9**(2006), 537-540.

² A.L. Spek, *J. Appl. Cryst.*, **36**(2003), 7-13.

³ I.A. Baburin e V.A. Blatov, *Acta Crystallogr.*, **B60**(2004), 447-452.