Estrutura e Reatividade de Novos Complexos de Fenilmercúrio(II) com 4,6-Dimetilpirimidina-2-tiona

Danilo U. Martins (IC)[1], Sebastião S. Lemos[*] (PQ)[1], Victor M. Deflon (PQ)[2], Javier Elena (PQ)[3]

sslemos@unb.br

1 LAQIP - Instituto de Química – Universidade de Brasília, 70919-970 Brasília - DF.
2 Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos – SP
3 Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo, 13560-970, São Carlos – SP.

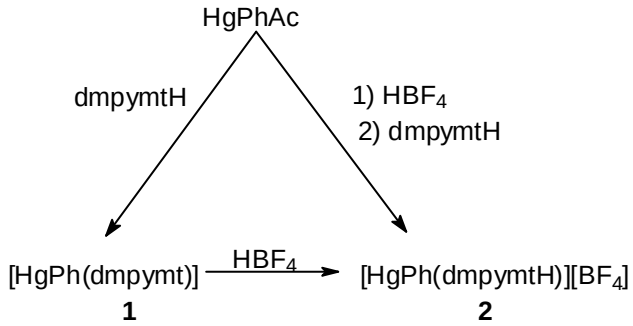
Palavras Chave*: Fenilmercúrio(II), Ligantes heterocíclicos, Estrutura molecular, RMN de ^{199}Hg*

Introdução

O cátion fenilmercúrio(II), $HgPh^+$, apresenta elevada afinidade por agentes complexantes que contêm o enxofre como átomo doador. O heterociclo aromático 2,4-dimetilpirimidina-2(1H)-tiona (dmpymtH) forma complexos bastante estáveis com o fenilmercúrio(II), tanto na sua forma neutra (dmpymtH) quanto na sua forma aniônica ($dmpymt^-$).

Resultados e Discussão

Os complexos [HgPh(dmpymt)] **1** e $[HgPh(dmpymtH)][BF_4]$ **2** foram preparados no solvente acetonitrila, conforme o esquema abaixo:



(Ph = fenila; Ac =acetato)

Os complexos são estáveis tanto no estado sólido quanto em soluções de acetonitrila ou DMSO e foram caracterizados por meio de microanálise de CHNS, espectroscopia de infravermelho, RMN de ^{1}H, ^{13}C{^{1}H} e ^{199}Hg{^{1}H}. O complexo **2** apresenta um único pico no espectro de RMN de ^{199}Hg{^{1}H} com deslocamento químico (δ) -1080 ppm (dimetilsulfóxido) e -1105 ppm (acetonitrila). A reação do composto HgPhAc com o HBF_4(aq), em acetonitrila, fornece $HgPhBF_4$ (δ -1460,8), o qual reage subsequentemente com dmpymtH fornecendo o composto **2.** O complexo **1** apresenta um único pico em -1012 ppm (dimetilsulfóxido). Esses resultados são coerentes com o átomo de mercúrio(II) dicoordenado[1], embora possíveis interações com o solvente não podem ser descartadas.

Os cristais incolores de **2**·H_2O, de onde um deles foi selecionado para difração de raios X, foram obtidos por meio da evaporação lenta de uma solução de acetonitrila. Sistema cristalino monoclínico, grupo espacial $P2_1/n$, Z = 4, R_1 = 0,0462, wR_2 = 0,0861 e S = 1,049. Conforme mostra a figura 1, o átomo de Hg central encontra-se linearmente coordenado aos átomos S e C6, apresentando ligeira distorção da linearidade, com Hg–S = 236,7(2) pm, Hg–C6 = 207,1(6) pm e S–Hg–C6 = 177,3(2) º. Uma interação do átomo de Hg com o átomo de nitrogênio N1 é evidenciada pela distância Hg–N1 = 2,893(4) pm. Ligações de hidrogênio são verificadas entre os átomos N2 e O1w, assim como entre O1w e átomos de flúor de unidades BF_4^- distintas.

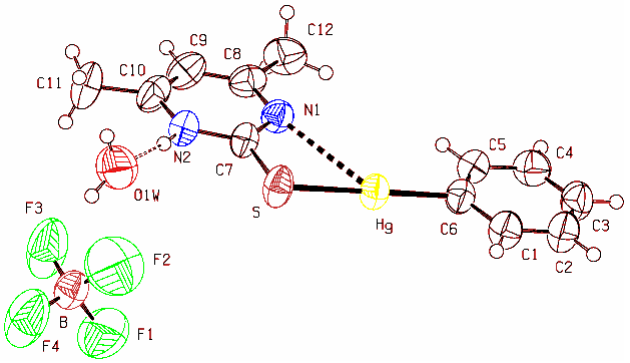


Figura 1. Estrutura de **2**·H_2O (ORTEP, 50 %).

Conclusões

O cátion $HgPh^+$ estabelece uma ligação covalente com o átomo de enxofre do ligante dmpymtH (C–Hg–S). Adicionalmente, o átomo de Hg(II) estabelece uma interação secundária com o átomo de nitrogênio imínico, resultando um complexo com o átomo de Hg(II) tricoordenado.

Agradecimentos

FINEP-CT INFRA 0970/01.

---

[1] Lobana, T. S., Sánchez, A., Casas, J. S., Castiñeiras, A., Sordo, J., García-Tasende, M. S. *Polyhedron* **1998**, 17, 3701.