Síntese e Análise Estrutural de Clusters Derivados de Cd(SePh)2.

Rafael Stieler* (PG), Bárbara Tirloni (PG), Ernesto S. Lang (PQ).

* rafaelstieler@hotmail.com

LMI - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97.105-900, Santa Maria, RS.

Palavras chave: Clusters, cádmio, selênio, difração de raios-X.

Introdução

A síntese e o desenvolvimento de novos clusters metálicos, principalmente organocalcogenetos metálicos (II-IV), desperta grande interesse devido ao seu potencial uso na ciência de novos materiais. As propriedades químicas e físicas destes compostos estão intimamente ligadas com sua forma e tamanho. Portanto, a pesquisa envolvendo a determinação de suas estruturas cristalinas é de fundamental importância. 1,2

Resultados e Discussão

Neste trabalho estamos apresentando os resultados da síntese e análise estrutural dos compostos $[Cd(PhSe)(PCy_3)X]_2$ onde X= Br (1) e I (2), Cy= C_6H_{11} , Ph= C_6H_5 (figura 1).

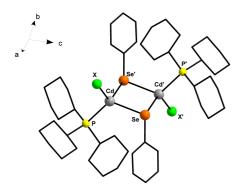


Figura 1. Projeção dos compostos $[Cd(PhSe)(PCy_3)X]_2$ X= Br (1) e I (2). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor vizualização da molécula. (')= 1-x, 2-y, 1-z.

A reação para a obtenção dos compostos 1 e 2 ocorre segundo a estequiometria abaixo (Eq. 1):

$$Cd(SePh)_2 + CdX_2 + 2PCy_3 \longrightarrow [Cd(PhSe)(PCy_3)X]_2$$
 (Eq. 1)
(X= Br, I)

Analisando resultados descritos anteriormente, podemos propor que a síntese destes compostos baseia-se na formação de um intermediário químico do tipo REMX (R= alquil, aril; E= Se, Te; M= Hg, Cd; X= halogênio) (Eq. 2).3,4

$$Cd(SePh)_2 + CdX_2 \longrightarrow PhSeCdX$$
 (Eq. 2)

Embora muitos trabalhos já tenham descrito o uso desta metodologia para a síntese de *clusters* derivados de Hg²⁺, não encontramos referências sobre o uso de derivados de Cd²⁺ para a síntese destes compostos.⁵

A adição de co-ligantes é fator extremamente importante para a estabilização destes intermediários, interferindo no tempo de existência destes e na formação do produto final (Eq. 3).

$$\begin{array}{c} \mathsf{PCy_3} \\ | \\ \mathsf{PhSeCdX} + \mathsf{2PCy_3} \longrightarrow & \mathsf{PhSeCdX} \\ | \\ | \\ \mathsf{PCy_3} \end{array} \tag{Eq. 3}$$

Os compostos 1 e 2 são isoestruturais. A principal diferença está relacionada com a ligação Br-Cd de 2,5381(8) Å para 1, e I-Cd igual a 2,7181(7) Å para 2, o que está de acordo com a soma dos raios covalentes dos correspondentes halogênios. A geometria de coordenação dos átomos de cádmio nos dois compostos é tetraédrica distorcida, levando-se em conta que os ângulos situam-se na faixa de 92,25(2)° a 120,78(3)°, e as distâncias de ligações Se-Cd na faixa de 2,6785(7) Å à 2,7487(9) Å. A ligação P-Cd é de 2,5730(14) Å e 2,5663(3) Å para 1 e 2, respectivamente.

Conclusões

Estes resultados demonstram a possibilidade do uso de *bis*-(fenilseleneto) de cádmio em reações de redistribuição, tornando esta metodologia promissora para a síntese sistemática de novos *clusters*.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e à Fapergs pelo financiamento via PRONEX (Proc. 0408175).

¹ DeGroot, M. W.; Taylor, N. J.; Corrigan, J. F. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5447.

² Alivissatos, A. J. Phys. Chem. **1996**, 100, 13226.

³ Lang, E. S.; Lopez, E. M. V.; Burrow, R. A.; ZAN, R. A.; Gatto, C. C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2*, 331.

⁴ Lang, E. S.; Dias, M. M.; Santos, S. S.; Vázquez-López, E. M.; Abram, U. Z. Anorg. Allg. Chem. **2004**, 630, 730.

⁵ Back, D. F.; de Oliveira, G. N. M.; Burrow, R. A.; Castellano, E. E.; Abram, U.; Lang, E. S. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2356.