

Complexos halogenometil-dialogeno-índio(III), X_2InCH_2X ($X = Br$, **1a**; $X = I$, **1b**): coordenação simultânea de ligantes duros e moles.

Cloviseppe* (PQ), Fabiano Molinos de Andrade (PG), Melina de Azevedo Mello (IC), Railander Alves Barcellos (PG), Robert Allan Burrow (PQ), Rubia Mara Siqueira da Silva (PG).
*peppe@quimica.ufsm.br

Laboratório de Materiais Inorgânicos, Depto. de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, Brasil.

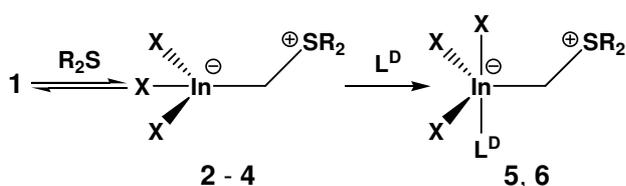
Palavras Chave: índio, complexos halogenometílicos, complexos metiletos de dialquilsulfônio.

Introdução

A estabilidade surpreendente dos compostos **1**, aliada à habilidade destes coordenarem-se independentemente com ligantes duros (L^D) e moles (L^M) através de seus dois diferentes sítios eletrofílicos¹⁻⁵ sugerem que complexos halogenometílicos de índio sejam materiais de partida para obtenção de novos arranjos metal-orgânicos (*metal organic frameworks* - MOF's), que vêm sendo intensamente estudados nos últimos anos para aplicação em catálise, no armazenamento de combustíveis e em reações de reconhecimento iônico e molecular⁶. Neste sentido, investigamos condições para preparar adutos de **1** com estrutura geral $X_3(L^D)InCH_2L^M$ usando sulfetos, R_2S , como L^M e DMSO e Ph_3PO como L^D .

Resultados e Discussão

Três novos complexos de trialeto de índio com metiletos de dialquilsulfônio, $X_3InCH_2SR_2$ ($X = Br$, $R = CH_3$, **2**; $X = I$, $R = CH_3$, **3**; $X = I$, $R = CH_2Ph$, **4**), foram preparados, conforme Esquema 1, por adição de R_2S à solução do correspondente **1**, preparado a partir de InX e CH_2X_2 .



Esquema 1. Preparação dos complexos $X_3InCH_2SR_2$ e $X_3(L^D)InCH_2SR_2$.

Monocristais de **2**, **3** e **4** foram obtidos em solução de acetona e etanol fornecendo compostos analiticamente puros com rendimento de 70 a 84%. Adicionando DMSO ou Ph_3PO a uma solução de **2** em éteres cíclicos (THF e 1,4-Dioxano) obtivemos $Br_3(L^D)InCH_2S(CH_3)_2$ ($L^D = DMSO$, **5**; $L^D = Ph_3PO$, **6**) em 60 e 92% de rendimento, respectivamente, após recristalização em mistura de acetona-clorofórmio. Com os compostos **3** e **4** não foram obtidos produtos similares.

Espectroscopia de RMN mostra os ligantes metiletos de dialquilsulfônio ligados aos centros metálicos de índio(III) por singletos observados entre 2,60 e 2,86 ppm, como tipicamente encontrado para ilidas de índio(III)¹⁻⁵.

As estruturas cristalinas dos compostos **2 - 6** foram determinadas através de Difração de Raios-X em monocristal. Todas as estruturas contêm moléculas distintas, sem interações intermoleculares significativas. Nos compostos **2 - 4**, o átomo de índio está coordenado por três átomos de halogênio e um ligante CH_2SR_2 . Nesses compostos, a estereoquímica ao redor do átomo de índio é tetraédrica distorcida.

Nos compostos **5** e **6**, a estereoquímica ao redor do átomo de índio é bipiramidal trigonal distorcida, com as posições equatoriais ocupadas por dois átomos de bromo e um ligante CH_2SR_2 , enquanto as posições apicais estão ocupadas por um átomo de bromo e a molécula L^D .

Conclusões

Foram sintetizados três novos complexos, $X_3InCH_2SR_2$, a partir de **1**. Também foram determinadas as características dos ligantes capazes de coordenar no centro metálico de **2 - 4** para gerar compostos de estrutura geral $X_3In(L)CH_2SR_2$. Nós esperamos utilizar estas informações da química de coordenação de **1** em reações com ligantes bidentados para sintetizar novos MOF's de índio, uni e bidimensionais.

Agradecimentos

CNPq.

¹ Annan, T. A.; Tuck, D. G.; Khan, M. A.; Peppe, C. *Organometallics* **1991**, *10*, 2159.

² Felix, L. D.; de Oliveira, C. A. F.; Kross, R. K.; Peppe, C.; Brown, M. A.; Tuck, D. G.; Hernandes, M. Z.; Longo, E.; Sensato, F. R. *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *603*, 203.

³ de Souza, A. C.; Peppe, C.; Rian, Z. G.; Tuck, D. G. *Organometallics*, **1993**, *8*, 3354.

⁴ Peppe, C.; Nobrega, J. A.; Hernades, M. Z.; Longo, R. L.; Tuck, D. G. *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *626*, 68.

⁵ de Andrade, F. M.; Massa, W.; Peppe, C.; Uhl, W. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 1294.

⁶ Samanamú, C. R.; Richards, A. F. *Polyhedron*, **2007**, *26*, 923.