

Geraldo M. de Lima e Carlos A. L. Filgueiras*

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, CP 702, 31270-901 Belo Horizonte – MG, Brasil

Recebido em 30/6/10; aceito em 8/9/10; publicado na web em 25/10/10

STANNYLENES: ORGANOMETALLIC COMPOUNDS OF TIN (II) Σ -BONDED TO ORGANIC GROUPS. This article provides a short review of the chemistry of stannylenes and their derivatives, including the preparation, spectroscopic properties, molecular structure and reactivity of the various species. The organometallic chemistry of Sn(II) is far less explored than that of its much more common Sn(IV) counterpart. Organometallics of main group metals have become increasingly important in recent years, which prompted us to present an overview of the situation regarding the case of Sn(II).

Keywords: Sn(II) organometallics; stannylenes; unsaturated Sn–Sn bonds.

INTRODUÇÃO

Na química organometálica do estanho tem predominado o estudo dos compostos de Sn(IV) do tipo R_nSnCl_{4-n} . No que diz respeito ao Sn(II) destaca-se sua química de coordenação, como se pode ver em vários exemplos da literatura.¹ A química organometálica de Sn(II) é bem menos comum. Isto se deve à maior sensibilidade à umidade e ao oxigênio dos complexos organometálicos de Sn(II), o que torna mais complicada a tarefa de manipulação. Na química aqui discutida destacam-se técnicas de caracterização como difração de raios X, espectroscopia de RMN de ^{119}Sn , em solução e no estado sólido, e espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn . Neste artigo pretende-se mostrar alguns aspectos interessantes da química dos compostos de Sn(II), nos quais o centro metálico se encontra coordenado a grupos orgânicos através de ligações σ (com alto percentual de caráter iônico), diferentemente dos compostos ciclopentadienilícos ou pseudo-ciclopentadienilícos de Sn(II), cujas ligações Sn(II)–Cp são resultantes de combinações frontais e paralelas entre os orbitais do centro metálico e do anel orgânico.²

No que diz respeito a ligações químicas, a classe dos organometálicos de Sn(II) pode ser dividida em duas famílias distintas: aqueles que apresentam ligações Sn–R do tipo π , ou seja, os estanocenos (Figura 1a) e aqueles cuja ligação Sn–R é de natureza σ , os estanilenos SnR_2 (Figura 1b) e os estanatos SnR_3^- (Figura 1c). Os estanilenos são análogos aos carbenos $:CR_2$, enquanto os estanocenos não possuem equivalência na química orgânica.³ A Figura 1 mostra um exemplo de cada uma dessas classes de compostos.

Neste artigo serão abordados apenas os estanilenos,⁴ fazendo-se uma retrospectiva cronológica do desenvolvimento da química dos compostos organometálicos de Sn(II).

COMPLEXOS DE SN(II) COM LIGAÇÃO SN–C

Características estruturais e algumas propriedades espectroscópicas

Existem poucos exemplos de compostos com formulação SnR_2 . Embora sejam termodinamicamente estáveis, sua manipulação exige cuidados especiais devido à extrema sensibilidade à umidade e ao oxigênio. Além disto, se o grupo R não for suficientemente volumoso

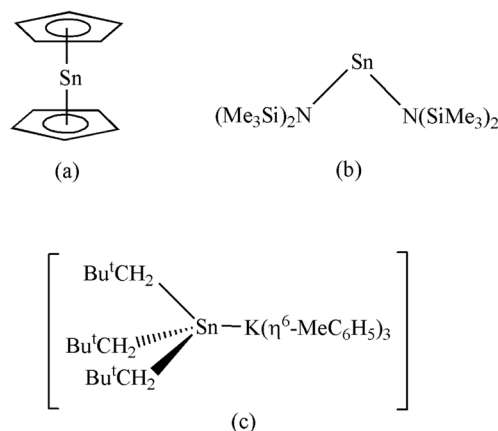


Figura 1. Exemplos de estanocenos (a), estanileno (b) e estanato (c)

ocorrerá a formação de oligômeros ou polímeros, $(-SnR_2-SnR_2-SnR_2-)_n$. Os estanilenos existem na forma de monômeros ou, no máximo, dímeros.

A mesma estratégia sintética empregada na preparação de estanocenos pode ser utilizada na síntese dos estanilenos.² Eles são normalmente obtidos através da reação química, numa atmosfera de argônio ou nitrogênio, entre um organolítio ou reagente de Grignard apropriado com $SnCl_2$ anidro, recém-sublimado,⁵ em éter etílico ou thf seco, numa temperatura de $-78^\circ C$ (obtida pelo uso de um banho de gelo seco em acetona). O complexo $[(Sn\{CH(SiMe_3)_2\}_2)_2]$, Figura 2, descrito pelo grupo de M. F. Lappert, foi o primeiro exemplo estável desta classe de substância.⁶ Desde então Lappert se tornou um dos expoentes mundiais no desenvolvimento da química organometálica de Si(II), Ge(II), Sn(II) e Pb(II). O complexo $[(Sn\{CH(SiMe_3)_2\}_2)_2]$ apresenta-se no estado sólido como um dímero, cuja ligação química Sn–Sn foi por muitos anos motivo de discussão acadêmica, se seria um exemplo de ligação dupla entre metais representativos ou algum outro tipo de ligação química ainda não descrita.⁶

Resultados obtidos em experimentos de difração de raios X mostraram uma ligação Sn–Sn bastante longa, 2.768(1) Å, valor muito próximo daqueles encontrados em compostos com fórmula molecular $R_3Sn-SnR_3$.⁷ O espectro de RMN de ^{119}Sn no estado sólido exibe um sinal em δ 692 com constante de acoplamento $^1J(^{117}Sn-^{119}Sn)$ igual a 1340 Hz, Tabela 1. Em solução surgem evidências de uma mudança estrutural de dímero para monômero, principalmente devido à ausência do acoplamento hiperfino observado no estado sólido no espectro de RMN

*e-mail: calfilgueiras@gmail.com

#Artigo em homenagem ao Prof. Hans Viertler

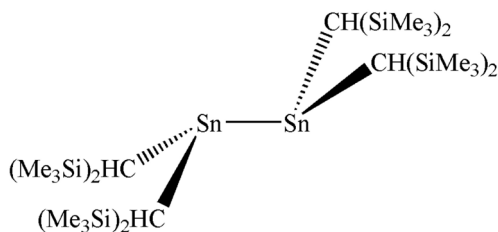


Figura 2. Estrutura do composto $[(\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_2]$

de ^{119}Sn . Por ser um material com baixo ponto de fusão e sublimável foi possível realizar experimentos de difração de elétrons no estado gasoso. Observou-se então que nessa condição este complexo tem forma monomérica com uma estrutura na forma de V e um ângulo C–Sn–C de 97° .⁸

Um segundo exemplo dimérico análogo só foi obtido em 1995. O complexo $[(\text{Sn}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2)_2]$, Figura 3, de cor preta e bastante pirofórico em contato com o ar, foi isolado da reação entre $[\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ e $[\text{Li}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ em pentano.⁹

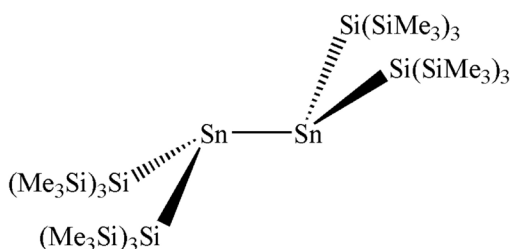


Figura 3. Estrutura do composto $[(\text{Sn}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2)_2]$

Embora nenhum dos experimentos de RMN de ^{119}Sn numa faixa de temperatura de -60 a 30°C se tenha mostrado conclusivo, os resultados de difração de raios X foram satisfatórios e revelaram uma estrutura dimérica com comprimento da ligação Sn–Sn de $2.8247(6)$ Å.⁹

Outro dímero, $[\text{Sn}\{\text{C}_6\text{H}(\text{Bu}^t-2)(\text{Me}_3-4,5,6)\}_2]$, Figura 4, obtido na forma de cristais vermelhos escuros, foi preparado através da reação entre SnCl_2 e $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}(\text{Bu}^t-2)(\text{Me}_3-4,5,6))$.¹⁰

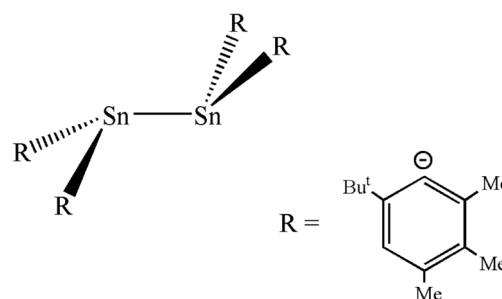


Figura 4. Estrutura do complexo $[(\text{Sn}\{\text{C}_6\text{H}(\text{Bu}^t-2)(\text{Me}_3-4,5,6)\}_2)_2]$

Numa temperatura de 100°C observou-se no espectro de RMN de ^{119}Sn um sinal agudo em δ 1401. Ao se resfriar a solução ocorreu um alargamento do sinal até que, à temperatura ambiente, a ressonância de ^{119}Sn foi observada em δ 1330. Ao se resfriar ainda mais a solução o deslocamento químico desapareceu completamente.¹⁰ Segundo nossa interpretação, possivelmente o que ocorreu foi um processo dinâmico relacionado a um equilíbrio dímero/monômero, que ocorre em solução, característico da maioria dos estanilenos. Em temperatura alta a cinética de interconversão é tão rápida que se observa apenas um sinal no espectro de RMN de ^{119}Sn , que não pode ser atribuído a nenhuma das formas presentes em solução. Um abaixamento de temperatura torna a troca mais lenta e o sinal se alarga, até que finalmente desaparece completamente. Ao se resfriar ainda mais o sistema dois novos sinais, atribuídos individualmente ao dímero e ao monômero, surgem no espectro. Normalmente ao se sobrepor os espectros, observa-se que o singlete do início se posiciona no ponto médio entre as duas absorções correspondentes ao dímero e ao monômero. Desta forma, é razoável concluir que os experimentos de RMN de ^{119}Sn com o complexo $[(\text{Sn}\{\text{C}_6\text{H}(\text{Bu}^t-2)(\text{Me}_3-4,5,6)\}_2)_2]$ foram finalizados antes que se completasse todo o processo. Se a solução tivesse sido resfriada ainda mais é possível que estes sinais individuais tivessem sido observados. Experimentos de difração de raios X revelaram a estrutura dimérica com um longo contato Sn–Sn, $2.910(1)$ Å.^{11,12}

Tabela 1. Dados selecionados de raios X (distância de ligação/Å e ângulo/°) e RMN de ^{119}Sn (δ (298 K)) para alguns estanilenos contendo ligação Sn–C

Composto	Ligação Sn–Sn	Ligação Sn–C	Ângulo C–Sn–C	RMN de ^{119}Sn	RMN-MAS de ^{119}Sn	Ref
$[(\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_2]$	2.768(1)	2.207(5)	109.2(2)	725, 740	692 ($^1J_{\text{Sn-Sn}}$ 1340 Hz)	6-8
$[(\text{Sn}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2)_2]$	2.825(6)	2.667(11) ^c	120.46(4) ^d	-	-	9
$[(\text{Sn}\{\text{C}_6\text{H}(\text{Bu}^t-2)(\text{Me}_3-4,5,6)\}_2)_2]$	2.910(1)	2.272, 2.204 ^e	114.5 ^e	1331	-	10
$[\text{Sn}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\}_2]$	-	2.377(7), 2.346(6), 2.334(6) ^a	114 ^b	134	-	13
$[\text{Sn}\{\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}(\text{Me}-8)\}_2]$	-	2.231 ^c	93.8(5)	178	-	14
$[\text{Sn}\{\text{C}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_3-2,4,6\}_2]$	-	2.281 ^c	98.3(1)	723 ($^1J_{\text{Sn-F}}$ 240 Hz)	-	16
$[(\text{Sn}\{\text{C}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_3-2,4,6\}_2)_2]$	3.639(1)	2.284(1)	-	-	-	16
$[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Pr}^i-2,4,6)_2]$	-	-	-	427	-	18
$[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Bu}^t-2,4,6)_2]$	-	2.261 ^c	103.6(1)	950.6, 1120.1	-	18
$[\text{SnC}(\text{SiMe}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]$	-	2.221 ^c	86.7(2)	2323	-	19
$[\{4\text{-Bu}^t-2,6\text{-}\{\text{O}=\text{P}(\text{OPr}^i)_2\}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Sn}\}\text{C}_5\text{H}_4\text{I}_2\text{Fe}]$	-	2.191(2), 2.241(2)	91.80(7)	117 ($^2J_{\text{Sn-P}}$ 92 Hz)	-	20
$[\{4\text{-Bu}^t-2,6\text{-}\{\text{O}=\text{P}(\text{OPr}^i)_2\}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Sn-W}(\text{CO})_5\}\text{C}_5\text{H}_4\text{I}_2\text{Fe}]$	-	2.139(6), 2.195(5)	102.1(2)	88 ($^2J_{\text{Sn-P}}$ 108 Hz) ($^1J_{\text{Sn-W}}$ 1099 Hz)	-	21
$[\{4\text{-Bu}^t-2,6\text{-}\{\text{O}=\text{P}(\text{OPr}^i)_2\}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Sn}\}\text{C}_5\text{H}_4\text{I}_2\text{Fe.Cr}(\text{CO})_4]$	-	2.183 ^c	98.2(1), 99.0(1)	320 ($^2J_{\text{Sn-P}}$ 129 Hz)	-	21
$\text{K}(\text{thf})_6[\text{ArSn}\equiv\text{SnAr}]$	-	2.8123(9)	95 ^{e,f}	-	-	22

^a Existem 3 diferentes moléculas na cela unitária; ^b medidas feitas através do programa C3D; ^c ligação Sn–Si; ^d ângulo Si–Sn–Si; ^e valores médios; ^f nesse caso Sn–Sn–C

De acordo com a literatura, a ligação dupla Sn=Sn é diferente do que se conhece para as ligações C=C. As ligações químicas R–Sn–R são feitas através da interação entre os orbitais do ligante e dois orbitais sp^2 do metal. O terceiro orbital sp^2 acomoda o par de elétrons não ligantes do Sn(II). O orbital p_z vazio situa-se perpendicularmente ao plano descrito pelos orbitais híbridos sp^2 . A interação Sn...Sn entre cada fragmento SnR_2 se dá através de uma doação eletrônica do par não ligante de um orbital sp^2 de um fragmento para o orbital p_z vazio do outro fragmento, Figura 5. Desta forma, não existe de fato uma ligação química de natureza σ entre os metais.

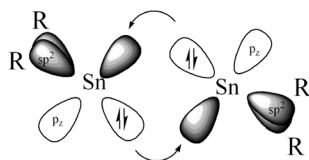


Figura 5. Esquema de ligação nos compostos diméricos de Sn(II) do tipo $R_2Sn=SnR_2$

Organometálicos monoméricos de Sn(II) só puderam ser obtidos utilizando-se ligantes com átomos laterais doadores de elétrons, N, O e/ou S. O composto $[Sn\{C(SiMe_3)_2C_5H_4N-2\}_2]$, Figura 6, foi obtido como um sólido alaranjado, sensível à umidade e ao ar, através da reação de $SnCl_2$ com $Li[C(SiMe_3)_2C_5H_4N-2]$.⁶

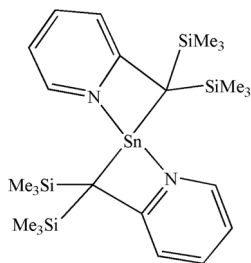


Figura 6. Estrutura do composto $[Sn\{C(SiMe_3)_2C_5H_4N-2\}_2]$

Estudos por difração de raios X confirmaram a natureza monomérica do composto da Figura 6, no qual se observa, além da ligação Sn–C, uma coordenação extra Sn–N que possivelmente impede a dimerização. A subsequente reação deste composto com outro equivalente de $SnCl_2$ em éter etílico ou thf leva à formação do composto $[Sn\{C(SiMe_3)_2C_5H_4N-2\}Cl]$, Figura 7, o qual pode ser utilizado na obtenção de outros derivados de Sn(II).⁶

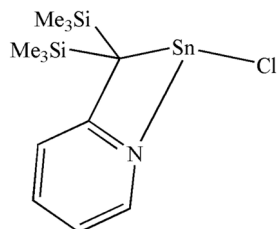


Figura 7. Estrutura do complexo $[Sn\{C(SiMe_3)_2C_5H_4N-2\}Cl]$

Por exemplo, cita-se a reação do complexo da Figura 7 com $Li\{N(SiMe_3)_2\}$, levando à formação do produto $[Sn\{C(SiMe_3)_2C_5H_4N-2\}\{N(SiMe_3)_2\}]$, em que o Cl é substituído pelo grupo amideto.¹³

Através de experimentos de espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn postulou-se uma forma monomérica para o complexo

$[Sn\{C_6H_3(CF_3)_2-2,6\}_2]$.¹⁴ No início da década de 90 um derivado análogo, $[Sn\{C_6H_2(CF_3)_3-2,4,6\}_2]$, foi obtido e estruturalmente caracterizado, confirmando os resultados anteriores, Figura 8.

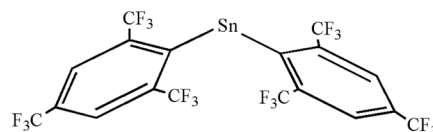


Figura 8. Estrutura do complexo $[Sn\{C_6H_2(CF_3)_3-2,4,6\}_2]$

Neste último derivado, a menor distância Sn–Sn é estimada em 6.31 Å e o ângulo C–Sn–C em 98.1°. Observam-se ainda interações Sn–F em 2.807(4), 2.681(4), 2.663(4) e 2.833(4) Å, respectivamente.¹⁵ O espectro de RMN de ^{119}Sn mostrou um multipletto de 13 linhas centrado em δ 723, devido ao acoplamento $^{119}Sn-^{19}F$.

O complexo $[Sn\{C_6H_2(CF_3)_3-2,4,6\}_2]$ dimeriza-se ao ser sublimado, formando uma nova espécie, $[Sn\{C_6H_2(CF_3)_3-2,4,6\}_2]_2$, que apresentou uma longa distância Sn–Sn, 3.639 Å.¹⁶

Outro estanileno monomérico, $[Sn\{C_6H_2(CMe_3)_3-2,4,6\}_2]$, bastante similar ao anterior, foi preparado reagindo-se $[Sn\{N(SiMe_3)_2\}_2]$ com $Li[C_6H_2(CMe_3)_3-2,4,6]$. O produto foi isolado como um sólido vermelho bastante sensível ao ar e à umidade, no qual o contato Sn–Sn mais próximo é de 8.84 Å.^{11,17} Dois sinais foram observados no espectro de RMN de ^{119}Sn em δ 950 e 1120 numa relação de 4:1, os quais podem ser atribuídos a um equilíbrio dinâmico entre a espécie monomérica e dimérica, como já mencionado. Estes sinais coalescem num sinpleto em δ 980 após aquecimento até 50 °C. O processo não é reversível, uma vez que nenhuma mudança se observa no espectro após resfriamento da solução.¹⁷ Desta forma, conclui-se que possivelmente uma nova espécie se forma.

Para o produto $[SnC(SiMe_3)_2(CH_2)_2C(SiMe_3)_2]$, Figura 9, a menor distância Sn–Sn e o ângulo C–Sn–C são, respectivamente, 7.14 Å e 87°.¹⁸

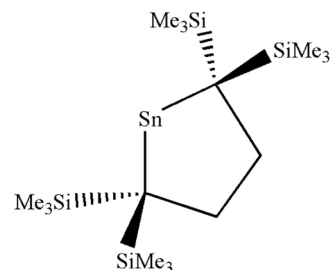


Figura 9. Estrutura do complexo $[SnC(SiMe_3)_2(CH_2)_2C(SiMe_3)_2]$

Na espécie da Figura 9 o espectro de RMN de ^{119}Sn mostrou um sinal agudo e intenso em δ 2323, que corresponde a um monômero, já que não se observa nenhum equilíbrio dímero–monômero.

Reatividade de estanilenos contendo ligação Sn–C

Reações de substituição e adição

Como o Sn(II) possui um par de elétrons não ligante, existem vários exemplos de compostos nos quais a espécie $:SnR_2$ se coordena a um centro metálico como resultado de reações de substituição (i) e/ou adição (ii).



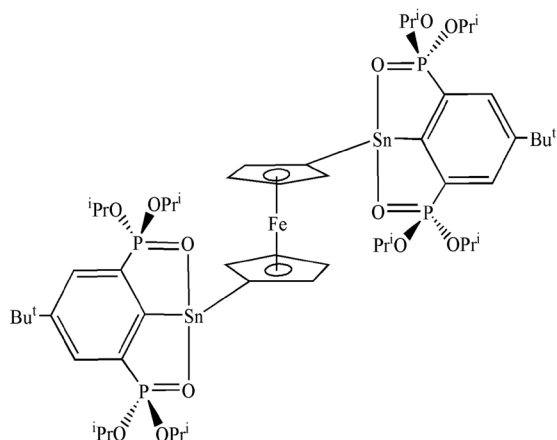


Figura 10. Estrutura do complexo $[(4\text{-Bu}^t\text{-2,6-}\{O=P(OPr^i)\}_2C_6H_2Sn)C_5H_4]_2Fe$

Mostra-se a seguir um exemplo bastante interessante. A reação do estanileno heteroléptico $[4\text{-Bu}^t\text{-2,6-}\{O=P(OPr^i)\}_2C_6H_2Sn]Cl^{19}$ com $[Fe(C_5H_4Li)_2]$ levou à formação de um derivado heterometálico, $[(4\text{-Bu}^t\text{-2,6-}\{O=P(OPr^i)\}_2C_6H_2Sn)C_5H_4]_2Fe$,²⁰ Figura 10.

Os comprimentos das ligações Sn–C no composto da Figura 10 não diferem muito daqueles observados em compostos análogos, Tabela 1. Experimentos de RMN de ^{119}Sn revelam um deslocamento químico em δ 117, com acoplamentos de segunda ordem $^{31}P\text{-}^{119}Sn$ em torno de 90 Hz.

O complexo da Figura 10 reage com $W(CO)_6$ e $Cr(CO)_4(C_7H_8)$ $\{C_7H_8 = \text{norbornadieno}\}$, respectivamente, levando à formação de derivados tetrametálicos, Figura 11.

O derivado contendo ligação Sn(II)– $W(CO)_5$ apresenta deslocamento químico no espectro de ^{119}Sn em δ 88 com os acoplamentos $^1J\{^{185}W\text{-}^{119}Sn\}$ e $^2J\{^{31}P\text{-}^{119}Sn\}$ de 1099 e 108 Hz, respectivamente. O sinal de ^{119}Sn no segundo complexo surge em δ 320, com acoplamento $^2J\{^{31}P\text{-}^{119}Sn\}$ de 129 Hz. Reações químicas semelhantes têm sido feitas para se obter complexos heterometálicos, nos quais outros metais de transição são coordenados pelo estanho. Os exemplos existentes na literatura, embora relativamente numerosos, ainda estão aquém das inúmeras possibilidades que se apresentam.²¹

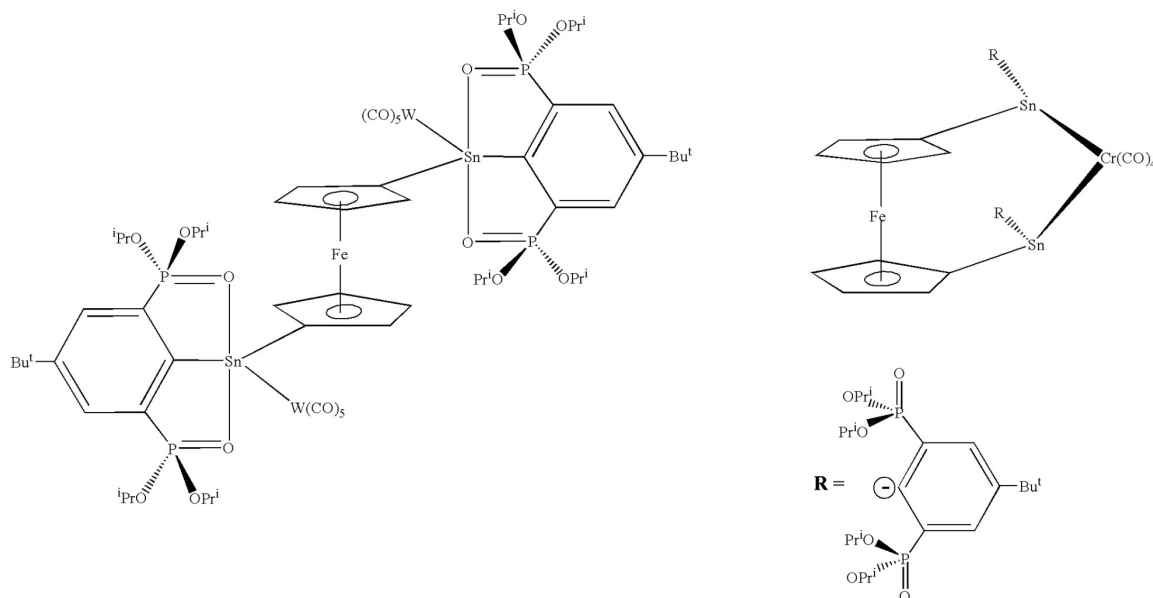


Figura 11. Estrutura dos complexos tetrametálicos derivados do $[(4\text{-Bu}^t\text{-2,6-}\{O=P(OPr^i)\}_2C_6H_2Sn)C_5H_4]_2Fe$

Reações de redução

Embora derivados nos quais dois átomos de estanho se encontrem triplamente ligados estejam fora do foco deste artigo, vale a pena mencioná-los, não só por serem preparados por meio de reações de redução de estanilenos heterolépticos, $RSnCl$, mas principalmente devido à descoberta desta fascinante e rara forma de ligação entre membros mais pesados dos metais representativos. No final da década de 90 observou-se que além de C, N, etc, outros elementos representativos, tais como gálio e germânio, apresentavam capacidade de efetuar ligações triplas.²² A mesma propriedade foi posteriormente detectada para silício, estanho e chumbo. Ao se efetuar a redução do estanileno, $ArSnCl$ $\{Ar = -C_6H_3-2,6(2,4,6\text{-tris-Pr}^i\text{-}C_6H_2)\}$ em thf com espelho de potássio, ocorreu a formação de um composto iônico inédito. Este se forma pela interação eletrostática entre um ânion radical $[ArSn\equiv SnAr]^-$ e um íon K^+ , solvatado por seis moléculas de thf, Figura 12.

O sinal no espectro de EPR do complexo da Figura 12 próximo de $g = 2.0069$, além de ser condizente com a existência de um elétron desemparelhado na molécula, apresenta um acoplamento hiperfino de ^{117}Sn e ^{119}Sn . Estes resultados e a estequiometria do produto foram confirmados ao se obter os dados cristalográficos. O comprimento de ligação Sn•Sn de 2.8123(9) é surpreendentemente semelhante aos observados nas ligações Sn=Sn e Sn–Sn, previamente descritas. Observa-se, então, que o balanço de carga desta espécie só é possível se o número de oxidação dos estanhos for +1 e 0, respectivamente. Compostos neutros do tipo $R\cdot M\cdot R$ $\{onde M=Si(I), Ge(I), Sn(I) e Pb(I)\}$ foram preparados de maneira análoga e com ligantes volumosos apropriados. Importantes aspectos teóricos e experimentais a respeito da natureza destas ligações intermetálicas foram recentemente revisados na literatura.²³

COMPLEXOS DE SN(II) DERIVADOS DE AMIDETOS ORGÂNICOS

Características estruturais e algumas propriedades espectroscópicas

O grupo dos amidetos de Sn(II) agrega o maior número de estanilenos com estruturas autenticadas por difração de raios X. Eles

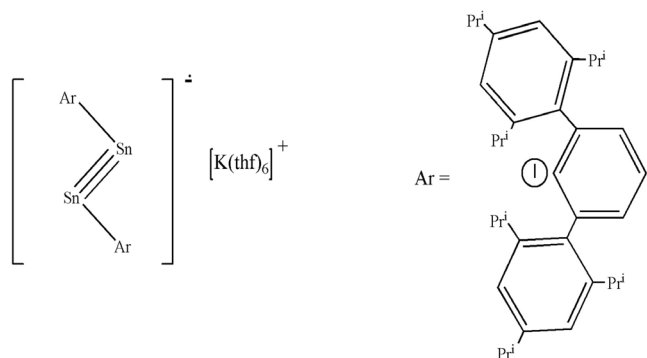


Figura 12. Estrutura do complexo $K(thf)_6[ArSnSnAr]$

são normalmente preparados pela reação entre $SnCl_2$ e amideto de lítio, em Et_2O , em temperaturas inferiores a $0\text{ }^\circ\text{C}$.²⁴ Tais compostos são normalmente isolados como sólidos sensíveis ao ar e à umidade. A difração de raios X mostra que estes derivados são monoméricos e também adotam a geometria na forma de V, Figura 13. A distância Sn–N varia de 1.99(2) Å, $[Sn\{NH(C_6H_2Bu^t-2,4,6)\}_2]$, a 2.491 Å, $[Sn\{\mu-(NSiMe_3)_2PPh_2\}_2]$.²⁵

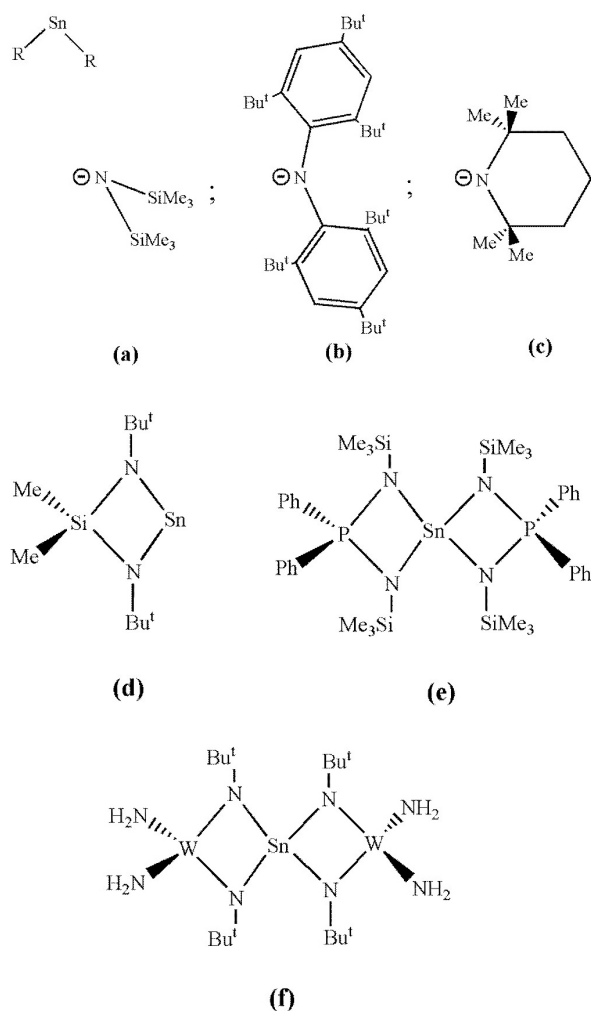


Figura 13. Estrutura dos complexos (a) $[Sn\{N(SiMe_3)_2\}_2]$; (b) $[Sn\{NCMe_2(CH_2)_3CMe_2\}_2]$; (c) $[Sn\{NH(2,4,6\text{-tris-tert-Butil-C}_6\text{H}_2)\}_2]$; (d) $[Sn\{\mu-(NBu^t)_2SiMe_2\}_2]$; (e) $[Sn\{\mu-(NSiMe_3)_2PPh_2\}_2]$ e (f) $[Sn\{\mu-(NBu^t)_2W(NH_2)_2\}_2]$ ²⁴

A maioria dos amidetos de Sn(II) conhecidos apresenta o sinal de RMN de ^{119}Sn próximo de δ 700, Tabela 2.

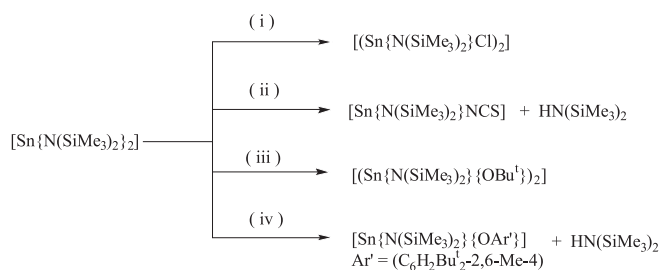
Tabela 2. Dados selecionados de raios X (distância de ligação/Å e ângulo/ $^\circ$) e RMN de ^{119}Sn (δ (298 K)) para alguns estanilenos contendo ligação Sn–N

Complexo	distância Sn–N	ângulo N–Sn–N	^{119}Sn NMR	Ref.
$[Sn\{N(SiMe_3)_2\}_2]$	2.09(1), 2.09 ^a	96, 104.7(2) ^a	776	25
$[Sn\{NCMe_2(CH_2)_3CMe_2\}_2]$	2.091(8)	73.2(4)	684	25
$[Sn\{NH(2,4,6\text{-tris-Bu}^t\text{-C}_6\text{H}_2)\}_2]$	1.99(2)	89.6(6)	-	25
$[Sn\{\mu-(NBu^t)_2SiMe_2\}_2]$	2.102 ^b	109.7	749	25
$[Sn\{\mu-(NSiMe_3)_2PPh_2\}_2]$	2.233 ^b , 2.491 ^b	-	-	25
$[Sn\{\mu-(NBu^t)_2W(NH_2)_2\}_2]$	2.290(5), 2.289(5)	-	-839	24

^a Difração de elétrons na fase gasosa. ^b Comprimento médio de ligação

Reatividade de estanilenos contendo ligação Sn–N

Além das características estruturais, os amidetos estanosos são excepcionais como materiais de partida para a preparação de outros derivados, Esquema 1.



Condições de reação:
(i) $SnCl_2/thf$; (ii) $Sn(SCS)_2/Et_2O$; (iii) $(Cu(OBu^t))_2/n\text{-hexano}$; (iv) $HOAr/tolueno$;

Esquema 1. Reações químicas do $[Sn\{N(SiMe_3)_2\}_2]$

A partir do complexo $[(Sn\{N(SiMe_3)_2\}Cl)_2]$,²⁶ Esquema 1, podem-se obter outros derivados heteroléticos de Sn(II), $SnRR'$. Em reações do complexo de partida com $[C_6H_4-1,4-\{(Me_3Si)NLi\}_2]$ ²⁷ ou $[C_6H_{10}-1,4-\{(Me_3Si)NLi\}_2]$ ²⁸ obtiveram-se $[(SiMe_3)_2N-Sn-\mu-\{1,4-N(SiMe_3)-C_6H_4\}]$ ²⁹ e $[1,4-\{(SiMe_3)_2\}_2N-Sn-\mu-\{1,4-N(SiMe_3)-C_6H_{10}\}]$, respectivamente.²⁷

Ao se tratar $[Sn\{\mu-(NBu^t)_2SiMe_2\}]$ com HCl seco preparou-se o complexo mononuclear $[Sn\{\mu-(NBu^t)_2SiMe_2\}Cl]$, Figura 14.³⁰

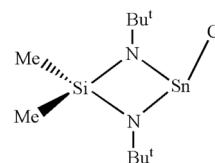


Figura 14. Estrutura do complexo $[Sn\{\mu-(NBu^t)_2SiMe_2\}Cl]$

Reagindo-se o complexo da Figura 14 com $Sn(OBu^t)Cl$ forma-se um produto de adição por uma reação ácido-base de Lewis $[Sn_2\{\mu-(NBu^t)_2SiMe_2\}(OBu^t)Cl]$, Figura 15.³¹

Também se prepararam outros derivados (Figura 13) semelhantes àquele da Figura 15, como $[(Sn\{NCMe_2(CH_2)_3CMe_2\}Cl)]$, $[(Sn\{NCMe_2(CH_2)_3CMe_2\}F)_2]$, $[Sn\{(pz)_2BH_2\}Cl]$ {pz = pirazolil}.³²

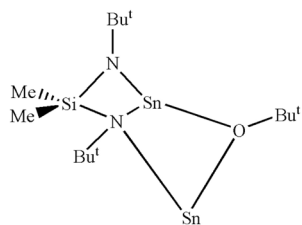


Figure 15. Estrutura do complexo $[Sn_2\{\mu-(NBu^t)_2SiMe_2\}\{OBu^t\}Cl]$

COMPOSTOS DE SN(II) DERIVADOS DE ALCÓXIDOS ORGÂNICOS

A literatura relata alguns derivados de Sn(II) contendo grupos alcóxido, obtidos a partir de reações do $[Sn\{N(SiMe_2)_2\}_2]$ com um álcool. A maioria, cuja estrutura foi determinada por difração de raios X, apresenta estrutura dimérica com dois grupos alcóxido terminais e dois em ponte, com átomos de oxigênio coordenando os dois átomos de estanho.³³ Quando o grupo orgânico tem substituintes volumosos, de forma a evitar dimerização, obtém-se um complexo monomérico, cuja estrutura não se diferencia muito daquela dos amidetos, Figura 16.

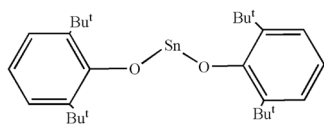


Figura 16. Estrutura do complexo $[Sn\{OC_6H_3(Bu^t-2,6)\}_2]$

O principal interesse nesta classe de compostos relaciona-se à possibilidade de se obter derivados heterometálicos a partir de reações de adição com alcóxidos de outros metais representativos,³⁴ ou mesmo de transição.³⁵ Pelo fato de serem materiais com baixo ponto de fusão e sublimáveis, são excelentes precursores em procedimentos de CVD (deposição de vapor químico), cujo objetivo neste caso é gerar materiais semicondutores na forma de óxidos mistos.³⁶

Alguns silóxidos de Sn(II) têm também sido relatados na literatura como, por exemplo, $[Ca\{Sn(\mu-OSiMe_2Bu^t)_3\}_2]$ ou $[Bu^t_3SiONa]$ e $[Bu^t_2PhSiONa]$.^{37,38}

Ao finalizar, queremos enfatizar que a química organometálica do Sn(II) teve seu início na década de 70 do século passado, mas só ganhou corpo nos anos 90. Seu progresso desde então tem sido considerável, criando uma nova visão da química do elemento estanho como um todo, augurando desenvolvimentos novos e insuspeitados para esta área da ciência.

REFERÊNCIAS E NOTAS

- de Lima, G. M.; Porto, A. O.; Neto, J. L.; Doriguetto, A. C.; Ardisson, J. D.; Ellena, J.; *J. Mol. Structure* **2006**, 782, 110; Bitzer, R. S.; Teles, W. M.; Abras, A.; Ardisson, J. D.; Filgueiras, C. A. L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, 16, 963.
- de Lima, G. M.; *Quim. Nova* **2001**, 24, 526.
- Wilkinson, G.; Stone, F. G. A.; Abel, E. W., eds.; *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 1st ed., Pergamon Press: Oxford, 1982, vol. 3, p. 1043.
- Alguns autores utilizam este termo para nomear todos os compostos do tipo SnR_2 , inclusive os estanocenos; outros empregam o termo para se referir apenas aos compostos do tipo SnR_2 contendo ligação Sn – C do tipo σ . Este formalismo será adotado neste artigo.
- Este procedimento é feito colocando-se $SnCl_2$ num tubo de quartzo fechado em uma das extremidades e conectado a uma linha de vácuo.

O $SnCl_2$ deve ser aquecido utilizando-se uma pistola de secagem, numa temperatura entre 350 a 500 °C. Após a operação, o $SnCl_2$ deve ser transferido para um tubo Schlenk sem que haja contato com ar e mantido indefinidamente em atmosfera de N_2 ou ar seco.

- Davidson, P. J.; Lappert, M. F.; *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1974**, 895.
- Jolly, B. S.; Lappert, M. F.; Engelhardt, L. M.; Raston, C. L.; White, A. H.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 337; Jolly, B. S.; Lappert, M. F.; Engelhardt, L. M.; White, A. H.; Raston, C. L.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2653.
- Goldberg, D. E.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Thomas, K. M.; Thorne, A. J.; Fjeldberg, T.; Haaland, A.; Schilling, B. E. R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2387.
- Klimkhammer, K. W.; Schwarz, W.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, 34, 1334.
- Weidenbruch, M.; Kilian, H.; Peters, K.; von Schnering, H. G.; Marsmann, H.; *Chem. Ber.* **1995**, 128, 983.
- Zilm, K. W.; Lawless, G. A.; Merrill, R. M.; Millar, J. M.; Webb, G. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7236.
- Masamune, S.; Sita, L. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6390.
- Jastrzebski, J. T. B. H.; van der Schaaf, P. A.; Boersma, J.; van Koten, G.; Heijdenrijk, D.; Goubitz, K.; de Ridder, D. J. A.; *J. Organomet. Chem.* **1989**, 367, 55.
- Bigwood, M. P.; Corvan, P. J.; Zuckerman, J. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7643.
- Grützmaier, H.; Pritzkow, H.; Edelmann, F. T.; *Organometallics* **1991**, 10, 21.
- Lay, U.; Pritzkow, H.; Grützmaier, H.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 260.
- Weidenbruch, M.; Schlaefke, J.; Schafer, A.; Peters, K.; von Schnering, H. G.; Marsmann, H.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, 33, 1846.
- Kira, M.; Yauchibara, R.; Hirano, R.; Kabuto, C.; Sakurai, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7785.
- Mehring, M.; Löw, C.; Schürmann, M.; Uhlig, F.; Jurkschat, K.; Mahieu, B.; *Organometallics* **2000**, 19, 4613.
- Henn, M.; Schürmann, M.; Mahieu, B.; Zanell, P.; Cinquantini, A.; Jurkschat, K.; *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 1560.
- Krause, J.; Pluta, C.; Pörschke, K. R.; Goddard, R.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1254; Veith, M.; Stahl, L.; Huch, V.; *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3278; Veith, M.; Stahl, L.; Huch, V.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 359; Veith, M.; Müller, A.; Stahl, L.; Nötzel, M.; Jarczyk, M.; Huch, V.; *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3848; Krause, J.; Haack, K. J.; Pörschke, K. R.; Gabor, B.; Goddard, R.; Pluta, C.; Seevogel, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 804; Zabula, A. V.; Pape, T.; Hepp, A.; Hahn, F. E.; *Dalton Trans.* **2008**, 43, 5886; Zabula, A. V.; Pape, T.; Hepp, A.; Hahn, F. E.; *Organometallics* **2008**, 27, 2756.
- Su, J. X.-W.; Crittendon, R. C.; Robinson, G. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5471; Simons, R. S.; Power, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11966; Pu, L. A.; Phillips, D.; Richards, A. F.; Stender, M.; Simons, R. S.; Olmstead, M. M.; Power, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11626.
- Power, P. P.; *Organometallics* **2007**, 26, 4362; Power, P. P.; *Nature* **2010**, 463, 171.
- de Lima, G. M.; Duncalf, D. J.; *Organometallics* **1999**, 18, 4884.
- Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Thorne, A. J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1587; Chorley, R. W.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Leung, W. -P.; Power, P. P.; Olmstead, M. M.; *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198, 203; Kilimann, U.; Noltemeyer, M.; Edelmann, F. T.; *J. Organomet. Chem.* **1993**, 443, 35.
- Chorley, R. W.; Hitchcock, P. B.; Jolly, B. S.; Lappert, M. F.; Lawless, G. A.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1302.
- Chorley, R. W.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1451.

28. McGeary, M. J.; Cayton, R. H.; Folting, K.; Huffman, J. C.; Caulton, K. G.; *Polyhedron* **1992**, *11*, 1369.
29. Braunschweig, H.; Chorley, R. W.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1311.
30. Braunschweig, H.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Pierssens, L. J. -M.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 1157.
31. Veith, M.; Jarczyk, M.; Huch, V.; *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 347.
32. Veith, M.; Huch, V.; Lisowsky R.; Horein, P.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *569*, 43.
33. Barnhart, D. M.; Clark, D. L.; Watkin, J. G.; *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1994**, *50*, 702; McGeary, M. J.; Cayton, R. H.; Folting, K.; Huffman, J. C.; Caulton, K. G.; *Polyhedron* **1992**, *11*, 1369.
34. Veith, M.; Kneip, S. J.; Jungmann, A.; Hufner, S.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1507; Veith, M.; Hill, S.; Huch, V.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1495.
35. Hollingsworth, N.; Horley, G. A.; Mazhar, M.; Mahon, M. F.; Molloy, K. C.; Haycock, P. W.; Meyers, C. P.; Critchlow, G. W.; *Appl. Organomet. Chem.* **2006**, *20*, 687.
36. Veith, M.; *Z. Phys. Chem.* **2008**, *222*, 287.
37. de Lima, G. M.; Duncalf, D. J.; *Main Group Met. Chem.* **2000**, *23*, 8.
38. Lerner, H. W.; Scholz, S.; Bolte, M.; *Organometallics* **2002**, *21*, 3927.