

Clivagem dos ciclopaladados diméricos $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-X})]_2$ (dmba = N,N-dimetilbenzilamina; X = Cl, N₃, NCO) por tiouréia

A. C. Moro¹, A. E. Mauro¹, S. R. Ananias¹

² Departamento de Química Geral e Inorgânica – Instituto de Química – Unesp - CEP 14801-970 – Araraquara – SP – Brasil.

Resumo: Ciclopaladados diméricos do tipo $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-X})]_2$ (dmba = N,N-dimetilbenzilamina; X = Cl, N₃, NCO) reagem com tiouréia (tu), à temperatura ambiente, resultando espécies mononucleares do tipo $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{X})(\text{tu})]$. Todos os compostos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopias no IV e de RMN de ¹H e com base nessas técnicas as estruturas, desses compostos, foram propostas. Os espectros de absorção no infravermelho mostraram que a coordenação da tiouréia, ao paládio, ocorre através do átomo de enxofre. O anel ciclometalado foi confirmado através da espectroscopia de RMN de ¹H.

Palavras-chave: Ciclopaladados; pseudo-haletos; tiouréia; espectroscopia.

Introdução

Os ciclometalados constituem um importante tópico da química organometálica a se considerar o número expressivo de publicações tratando do assunto [1-11]. Estes compostos são formados pela ativação da ligação C-H, principalmente em ligantes orgânicos heterosubstituídos, por metais de transição [5-8]. No que concerne aos ciclopaladados, desde a síntese dos primeiros complexos a partir do azobenzeno, uma grande variedade dos mesmos tem sido preparada, pela variação dos átomos doadores: N, P, As, O; do tamanho do anel: cinco, seis ou mais membros; e da natureza do grupo que contenha o átomo de carbono [7]. Recentemente, o interesse sobre esta classe de complexos intensificou-se pelas várias e significativas aplicações encontradas. Entre estas destacam-se seus usos em sínteses orgânicas [9], catálise [10], agentes anti-tumorais [2], fotoquímica [11], na síntese de materiais líquido-cristalinos [3] e como unidades básicas na construção de macromoléculas [7].

No que concerne à coordenação a metais, a tiouréia e seus derivados constituem uma importante classe de ligantes moleculares, por apresentarem natureza ambidentada, ou seja, podem se

coordenar a um metal através dos átomos de nitrogênio ou enxofre [12]. Complexos

de coordenação contendo a tiouréia, encontram-se descritos na literatura, com praticamente todos os metais de transição [12-14]; contudo, não há relatos mostrando a interação de ciclometalados com este ligante. Tais fatos motivaram o interesse no emprego desta molécula neste trabalho, o qual contemplou as reações da tiouréia com os ciclopaladados $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-X})]_2$ (X = Cl, N₃, NCO) levando à formação dos produtos $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{X})(\text{tu})]$. Estes compostos foram caracterizados por ponto de fusão, análise elementar, IV e RMN de ¹H.

Procedimento Experimental

Todos os reagentes foram obtidos comercialmente e utilizados sem purificação prévia. O dímero $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-Cl})]_2$ (**1**) (dmba = N,N-dimetilbenzilamina) foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito na literatura [15]. O mesmo foi utilizado, neste trabalho, como composto de partida para as sínteses das espécies $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-X})]_2$, nas quais X = N₃ (**2**), NCO (**3**)

[4,6]. Todas as sínteses foram realizadas, à temperatura ambiente em erlenmeyer de 50 mL.

Preparação dos ciclopaladados [Pd(dmba)(X)(tu)] [X = Cl (4), N₃ (5), NCO (6)]

Inicialmente, adicionou-se 0,10g (0,18 mmols) dos complexos [Pd(dmba)(m-X)]₂ [X = Cl (1), N₃ (2), NCO (3)] em 10 mL de clorofórmio, obtendo-se soluções amarelas. Em seguida, adicionou-se nestas soluções, sob agitação, 0,027g (0,35 mmols) de tiouréia solubilizada em 5 mL de metanol. As misturas reacionais permaneceram sob agitação constante por 1h. Após este período ori-

ginou-se um sólido branco [Pd(dmba)(Cl)(tu)] (4) que foi separado por filtração; enquanto os sólidos amarelos [Pd(dmba)(N₃)(tu)] (5) e [Pd(dmba)(NCO)(tu)] (6) resultaram da evaporação do solvente. Os sólidos foram lavados várias vezes com pentano, secos sob vácuo, obtendo-se os seguintes rendimentos: 40 % para (4), 85 % para (5) e 83 % para (6). Intervalo de fusão para (4): 152,7-154,3 °C. Ponto de decomposição: ≥ 138,6 °C para (5) e ≥ 138,5 °C para (6).

A caracterização analítica dos compostos foi feita através da análise elementar de C, H e N. Os dados obtidos por esta técnica estão de acordo com as fórmulas propostas, e são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1- Análise elementar dos compostos 4-6.

Complexo	% C Enc. (Calc.)	% H Enc. (Calc.)	% N Enc. (Calc.)
[Pd(dmba)(Cl)(tu)]	33,5 (34,1)	4,54(4,58)	12,0(11,9)
[Pd(dmba)(N ₃)(tu)]	32,9(33,5)	4,50(4,50)	23,5(23,4)
[Pd(dmba)(NCO)(tu)]	35,9(36,8)	4,55(4,50)	14,7(15,6)

Instrumental

Os intervalos de fusão ou decomposição dos compostos foram medidos utilizando-se um aparelho Mettler, modelo PF2.

As análises do teor de carbono, nitrogênio e hidrogênio foram realizadas em um equipamento EAGER-200 CHNSO-CE.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram medidos no espectrofotômetro Nicolet FT-IR Impact 400, na região de 4000-400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹, empregando-se a técnica de pastilha em KBr.

Os espectros de RMN de ¹H foram obtidos num espectrômetro multinuclear Bruker, modelo AC-200, utilizando-se dimetilsulfóxido deuterado para a dissolução das amostras. Como padrão interno para ¹H empregou-se tetrametilsilano (TMS).

Resultados e Discussão

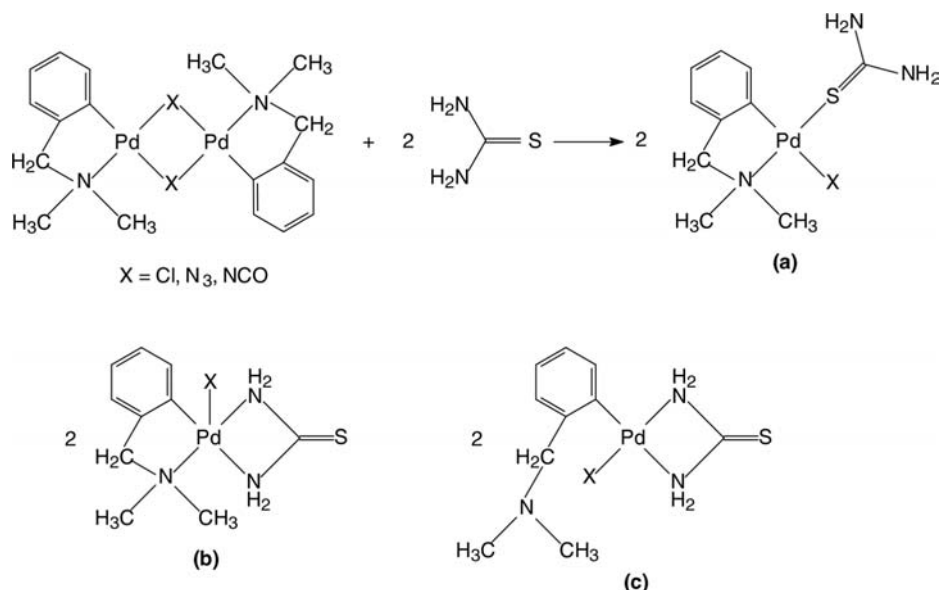
As reações dos ciclopaladados diméricos [Pd(dmba)(m-X)]₂ (X = Cl, N₃, NCO) com tiouréia na razão molar 1:2 ocorreram facilmente, formando as espécies [Pd(dmba)(X)(tu)] (X = Cl, N₃, NCO), mostradas no Esquema 1. As análises elementares destes compostos estão de acordo com as fórmulas propostas.

Na interação entre os dímeros [Pd(dmba)(m-X)]₂ (X = Cl, N₃, NCO) e a tiouréia há três possibilidades reacionais. Uma, que efetivamente foi observada neste trabalho, envolve a coordenação do ligante ao paládio, através do átomo de enxofre, resultando na formação de compostos quadrado planares (a), Esquema 1. Outra seria oriunda da ligação da tiouréia ao metal, através dos átomos de nitrogênio e caso o anel ciclometalado fosse mantido, haveria a forma-

ção de compostos pentacoordenados, cuja geometria ao redor do centro metálico é de uma pirâmide de base quadrada (b). Finalmente, na coordenação pelos átomos de nitrogênio poderia ocorrer o rompimento do anel ciclometalado resultando numa estru-

tura quadrado planar (c).

Os complexos foram caracterizados através das espectroscopias no IV e de RMN de ^1H e os dados obtidos, por estas técnicas, são apresentados a seguir.



Esquema 1

Espectroscopias no IV e de RMN

Os espectros de absorção na região do IV foram de suma importância na caracterização dos compostos obtidos, visto que os modos vibracionais dos grupos pseudo-haletos, da dmmba e da tiouréia são bastante característicos, permitindo uma identificação clara de seus modos de coordenação aos metais [4,16].

O estiramento ν_{as} Pd-Cl, observado em 330 cm^{-1} no espectro de $[\text{Pd}(\text{dmmba})(\text{m-Cl})_2]$ (**1**), não é notado em $[\text{Pd}(\text{dmmba})(\text{m-N}_3)_2]$ (**2**) e $[\text{Pd}(\text{dmmba})(\text{m-NCO})_2]$ (**3**), confirmando a substituição do Cl em ponte pelo N_3 e NCO, respectivamente. As bandas referentes à coordenação da azida em (**2**) são observadas em $2059, \nu_{\text{as}} \text{N}_3$; $1288, \nu_s \text{N}_3, \text{cm}^{-1}$ e as do cianato, no espectro de (**3**), em $2175, \nu \text{CN}$; $1287, \nu \text{CO}$; $683, \text{d NCO}, \text{cm}^{-1}$; todas indicativas de coordenação em ponte [4,5] dos referidos pseudo-haletos.

Com relação à análise dos complexos $[\text{Pd}(\text{dmmba})(\text{X})(\text{tu})]$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**4**), N_3 (**5**), NCO (**6**)] através da espectroscopia no IV, Figura 1, observa-se no espectro de (**4**), além das bandas características da dmmba [4], o estiramento ν_{as} Pd-Cl em

427 cm^{-1} [16], o qual confirma a coordenação terminal do haleto. As bandas referentes aos íons N_3 e NCO aparecem em $2037, \nu_{\text{as}} \text{N}_3$; $1290, \nu_s \text{N}_3$; $581, \text{d N}_3, \text{cm}^{-1}$ no espectro de (**5**) e em $2221, \nu \text{CN}$; $1302, \nu \text{CO}$; $617, \text{d NCO}, \text{cm}^{-1}$ no espectro de (**6**), respectivamente. Estes resultados confirmam a coordenação terminal dos pseudo-haletos, aos centros metálicos, bem como a ligação do cianato via átomo de nitrogênio [1,2].

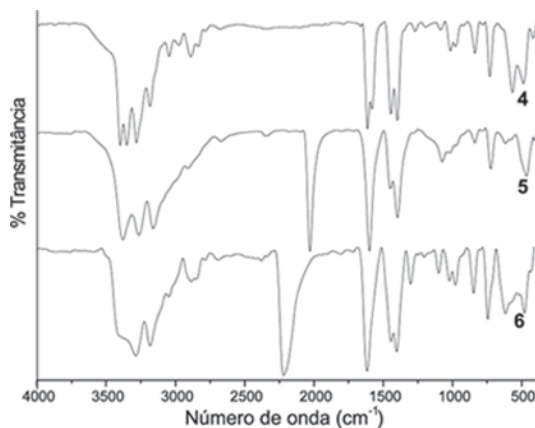


Figura 1- Espectros no IV dos compostos 4-6.

Outras bandas foram observadas no espectro de absorção na região do IV, dos compostos **4-6**, e atribuídas ao ligante tiouréia, Tabela 2. Nota-se na região de 3400-3190 cm^{-1} , bandas bem definidas referentes aos modos vibracionais n NH, as quais indicam a ausência de ligações hidrogênio [16]. Cabe salientar que tal tipo de interação existe no retículo cristalino

da tiouréia livre e que o seu desaparecimento nos complexos **4-6** explica os maiores valores observados para o modo n NH em seus espectros [17]. A banda forte atribuída ao estiramento n CS, em 1079 cm^{-1} , no espectro da tiouréia, tem sua intensidade apreciavelmente diminuída nos complexos **4-6**, em decorrência da forte ligação Pd-S [13].

Tabela 2- Principais frequências, em cm^{-1} , da tiouréia (tu) observadas nos espectros no IV dos compostos **4-6**.

Compostos	νNH	νCN	νCS
tiouréia	3382 s, 3278 s, 3175 s	1466 m	1079 s
[Pd(dmba)(Cl)(tu)]	3410 s, 3287 s, 3190 s	1453 m	1094 w
[Pd(dmba)(N ₃)(tu)]	3400 s, 3276 s, 3172 s	1455 m	1084 w
[Pd(dmba)(NCO)(tu)]	3414 s, 3286 s, 3183 s	1443 m	1099 w

s = forte; m = média; w = fraca.

Com base nos dados da espectroscopia IV propõe-se a coordenação da tiouréia ao metal através do átomo de enxofre como ilustrado na estrutura (a), Esquema 1.

Devido à baixa solubilidade dos compostos [Pd(dmba)(X)(tu)] [X = Cl (**4**), N₃ (**5**), NCO (**6**)] em solventes orgânicos como clorofórmio,

diclorometano, acetona, água, entre outros, utilizou-se como solvente dimetilsulfóxido deuterado para obter os seus espectros de RMN de ¹H. A Tabela 3 apresenta os principais deslocamentos químicos, em ppm, observados no espectro de RMN de ¹H dos ligantes dmba, tiouréia e dos compostos **1, 4-6**.

Tabela 3- Principais deslocamentos químicos, em ppm, observados no espectro de RMN de ¹H dos ligantes dmba, tiouréia e dos compostos **1, 4-6**.

Compostos	$\delta(-\text{N}-\text{CH}_2-)$	$\delta[-\text{N}(\text{CH}_3)_2]$	δ aromáticos	δ (N-H)
dmba	3.38 s	2.10 s	7.27 m	
[Pd(dmba)(μ -Cl)] ₂	4.02 s	2.69 s, 2.48 s	7.01 m	
tiouréia				7.06 sl
[Pd(dmba)(Cl)(tu)]	3.94 s	2.67 s, 2.50 s	6.94 m	7.23 s
[Pd(dmba)(N ₃)(tu)]	3.96 s	2.87 s	6.94 m	7.11 s
[Pd(dmba)(NCO)(tu)]	3.92 s	2.64 s, 2.49 s	6.94 m	7.11 s

s = singlete; m = multiplete; sl = sinal largo.

Além dos deslocamentos químicos referentes à coordenação da dmmba, a qual constitui o anel ciclometalado, os espectros de RMN de ^1H dos compostos **4-6** apresentaram um sinal de ressonância na região de $\delta = 7.11-7.23$ atribuído ao grupo NH_2 da tiouréia, muito próximo ao da tiouréia livre ($\delta = 7.06$). Este fato indica fortemente a coordenação do ligante, ao paládio, através do átomo de enxofre [14], pois caso houvesse algum átomo de nitrogênio coordenado ao metal, um grande deslocamento químico seria notado.

Conclusão

A clivagem dos dímeros $[\text{Pd}(\text{dmmba})(\text{m-X})]_2$, pelo ligante ambidentado tiouréia permite três possibilidades reacionais, levando à formação de compostos, cujos arranjos estruturais estão mostrados, Esquema 1. Contudo, apenas a estrutura (**a**),

proposta para os complexos **4-6**, mostra-se coerente com os dados oriundos das espectroscopias no IV e de RMN de ^1H . Os complexos sintetizados serão futuramente empregados, na obtenção de espécies polinucleares heterometálicas, via reações com compostos de Mn^{2+} , Cu^{2+} ; visto que a tiouréia e os pseudo-haletos ainda apresentam sítios de coordenação disponíveis para novas ligações.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Capes e CNPq pelo apoio financeiro e ao Grupo de Química de Coordenação e Organometálicos (IQ-UNESP/Araraquara) pelas sugestões.

Recebido em: 21/10/03

Aceito em: 14/11/03

A. C. Moro, A. E. Mauro, S. R. Ananias. Cleavage of the dimers cyclopalladated $[\text{Pd}(\text{dmmba})(\text{m-X})]_2$ (dmmba = N,N-dimethylbenzylamine; X = Cl, N_3 , NCO) by thiourea.

Abstract: Reactions of $[\text{Pd}(\text{dmmba})(\text{m-X})]_2$ (dmmba = N,N-dimethylbenzylamine; X = Cl, N_3 , NCO) with thiourea (tu), were performed at room temperature, giving compounds of the type $[\text{Pd}(\text{dmmba})(\text{X})(\text{tu})]$. All compounds were characterized by elemental analyses, I. R. and ^1H NMR spectroscopies. The infrared spectra showed that the coordination of thiourea to palladium occurred through the sulphur atom. The cyclometallated ring was confirmed by ^1H NMR spectroscopy. Taking into account these techniques the structures of these compounds were proposed as being monomers with a square-planar coordination geometry around the palladium atom.

Keywords: Cyclopalladated; pseudo-halides; thiourea; spectroscopy.

Referências

- [1] S. R. Ananias, A. E. Mauro, V. A. Lucca Neto, *Trans. Met. Chem.* 26 (2001) 570.
- [2] A. C. F. Caires, E. T. Almeida, A. E. Mauro, J. P. Hemerly, S. R. Valentini, *Quím. Nova* 22 (1999) 329.
- [3] D. J. Saccomando, C. Black, G. W. V. Cave, D. P. Lydon, J. P. Rourke, *J. Organomet. Chem.* 601 (2000) 305.
- [4] V. A. Lucca Neto, A. E. Mauro, A. C. F. Caires, S. R. Ananias, *Polyhedron* 18 (1998) 413.
- [5] E. T. Almeida, A. E. Mauro, A. M. Santana, *Ecl. Quím.* 27 (2002) 201.
- [6] A. C. F. Caires, A. E. Mauro, R. H. A. Santos, T. P. Gambardella, J. R. Lechat, *Gazz. Chim. Ital.* 123 (1993) 495.
- [7] B. J. O'keefe, P. J. Steel, *Organometallics* 22 (2003) 1281.
- [8] S. R. Ananias, A. E. Mauro, V. M. Nogueira, P. S. Haddad, E. T. Almeida, *Ecl. Quím.* 26 (2001) 87.
- [9] S. B. Wild, *Coord. Chem. Rev.* 166 (1997) 291.
- [10] A. Bose, C. R. Saha, *J. Mol. Catal.* 49 (1989) 271.
- [11] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, P. A. Grustch, M. Santhanam, C. Kotal, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1987) 8153.
- [12] T. K. Muraoka, A. E. Mauro, V. M. Nogueira, P. S. Haddad, *Ecl. Quím.* 22 (1997) 75.
- [13] R. Yamaguchi, R. B. Perland, S. Mizushima, T. J. Lane, C. Curran, J. V. Quagliano, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 527.
- [14] S. Ahmad, A. A. Isab, W. Ashraf, *Inorg. Chem. Commun.* 5 (2002) 816.
- [15] A. C. Cope, E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 909.
- [16] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley Interscience, New York, 1986.
- [17] C. K. Lam, T. C. W. Mak, *Tetrahedron* 56 (2000) 6657.