

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.27 São Paulo 2002

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000100017>

COMPORTAMENTO TÉRMICO DE COMPOSTO CICLOPALADADOS BINUCLEARES CONTENDO AZO-LIGANTES ANIÔNICOS.

Eduardo Tonon de ALMEIDA^{*,**}

Antonio Eduardo MAURO^{*}

Anderson Martinez SANTANA^{*}

RESUMO: No presente trabalho é descrita a investigação do comportamento térmico de uma nova série de complexos ciclopaladados, obtidos a partir de reações do azido-complexo $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-N}_3)]_2$ (**1**) (dmba = *N,N*-dimetilbenzilamina) com os azo-ligantes aniônicos pirazolato (pz), imidazolato (imz) e 3,5-dimetil-pirazolato (3,5-dmpz). Os compostos binucleares $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-pz})]_2$ (**2**), $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-imz})]_2$ (**3**) e $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-3,5-dmpz})]_2$ (**4**) foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e ^1H e análise termogravimétrica. O produto final de decomposição térmica, paládio metálico, foi caracterizado pela difratometria de raios-X, método do pó.

PALAVRAS-CHAVE: ciclopaladado; análise térmica; pirazolato; imidazolato; 3,5-dimetil-pirazolato.

Introdução

Os ciclometalados representam uma importante classe de compostos organometálicos e são formados pela ativação da ligação C-H, principalmente em ligantes orgânicos heterosubstituídos, por metais de transição¹¹. O interesse crescente por esta classe de complexos é devido às suas potencialidades reacionais que levam à formação de uma variedade de compostos com ampla diversidade estrutural¹⁴, bem como por suas várias aplicações, tais como em síntese orgânica¹⁵, como metalomesogênicos na obtenção de cristais líquidos¹², em óptica não linear⁵, como catalisadores em meio homogêneo⁷, entre outras. Nos últimos anos, ciclometalados de paládio(II),

conhecidos também como ciclopaladados, foram empregados com sucesso na área médica, como espécies antitumorais⁴. Por outro lado, complexos de coordenação contendo fragmentos pirazólicos e imidazólicos também foram descritos na literatura e revelaram uma rica variedade reacional e estrutural, com muitas aplicações importantes¹³. Entretanto, poucos artigos científicos foram encontrados mostrando a interação de ciclometalados com estes azo-ligantes. No presente trabalho é descrita a investigação do comportamento térmico de uma nova série de complexos ciclopaladados, obtidos a partir de reações do azido-complexo $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-N}_3)]_2$ (**1**) (dmba = N,N-dimetilbenzilamina) com os azo-ligantes aniônicos pirazolato (pz), imidazolato (imz) e 3,5-dimetilpirazolato (3,5-dmpz). Os compostos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e ^1H e análise termogravimétrica. O produto final de decomposição térmica, paládio metálico, foi caracterizado pela difratometria de raios-X, método do pó.

Experimental

Instrumental

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram medidos nos espectrofotômetros *Nicolet 730 SX-FT* e *Impact 400* no intervalo espectral de 4000-400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , utilizando pastilhas de KBr.

Análise elementar

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

Análise térmica

Para a obtenção das curvas TG/DTA foi empregado um equipamento SDT 2960 da *TA Instruments*, com razão de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$.

Difratometria de raios-X

Os difratogramas de raios-X foram medidos num difratômetro HORIZONTAL HGZ4/B (G.D.R), equipado com um contador proporcional e discriminador de alto pulso, utilizando-se de uma câmara de Debye-Scherrer com radiação de CuK_α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) configurado com 34 kV e 20 mA. Os picos foram identificados usando uma base de dados da ASTM¹⁰.

Preparação dos Compostos

Todas as reações foram realizadas à temperatura ambiente e os reagentes, todos de grau analítico, foram empregados sem purificação prévia. Os solventes foram purificados segundo métodos descritos na literatura⁹.

O ciclopaladado dimérico $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-N}_3)]_2$ (**1**) foi preparado conforme procedimentos descritos

na literatura³.

Síntese dos ciclopaladados [Pd(dmba)(m-X)]₂ [X= pz (2), imz(3) e 3,5-dmpz(4)]

Em três erlenmeyers contendo individualmente 0,18 mmol do ciclopaladado [Pd(dmba)(m-N₃)]₂, parcialmente solubilizado em 20,0 mL de acetona adicionou-se lentamente, sob agitação, a cada um dos frascos, uma solução contendo 0,36 mmol de NaOH em 2,0 mL de água destilada juntamente com 0,36 mmol dos respectivos azo-ligantes. As suspensões permaneceram sob agitação por 30 min., originando-se soluções incolores e límpidas. Elas, então, foram concentradas sob pressão reduzida e, sem aquecimento, a ¾ dos seus volumes iniciais, havendo a precipitação, devido a adição de pentano, de dois compostos brancos, nas soluções contendo os ligantes pirazolato e imidazolato, respectivamente, e um sólido amarelo na solução contendo o 3,5-dimetil-pirazolato. Os complexos formados foram filtrados, lavados com água previamente destilada, éter e pentano e secos sob vácuo. Os compostos foram recristalizados em uma mistura 1:1 de diclorometano-pentano. Os rendimentos foram de 90 % (2), 80 % (3) e 80 % (4). As análises elementares de C,H e N dos novos complexos estão em concordância com as fórmulas estruturais propostas, e os resultados são mostrados na [Tabela 1](#).

Tabela 1. Análise Elementar dos compostos 2-4.

Complexo	% C	% H	% N	% Pd*
	Enc.(Calc.)	Enc.(Calc.)	Enc.(Calc.)	Enc.(Calc.)
[Pd(dmba)(μ-pz)] ₂	46,67(46,84)	5,15(4,91)	13,28(13,65)	34,86(34,59)
[Pd(dmba)(μ-imz)] ₂	46,26(46,84)	5,05(4,91)	13,42(13,65)	34,35(34,59)
[Pd(dmba)(μ-3,5-dmpz)] ₂	50,35(50,08)	5,93(5,70)	12,77(12,52)	31,79(31,70)

* Dados obtidos a partir das curvas TG.

Resultados e discussão

As reações entre o ciclopaladado [Pd(dmba)(m-N₃)]₂ (1) e os sais de sódio de pirazolato (pz), imidazolato (imz) e 3,5-dimetil-pirazolato (3,5-dmpz), na razão molar 1:2, originaram espécies contendo dois grupos azólicos coordenados em ponte entre duas unidades contendo um dmba e um átomo de paládio, [Pd(dmba)], conforme é mostrado no esquema 1.

Espectros no IV e de RMN

A espectroscopia de absorção na região do IV é de suma importância na caracterização dos complexos obtidos. O espectro no IV do composto precursor (1) mostra uma banda em 2058 cm⁻¹ e outra em 1357 cm⁻¹, referentes aos modos vibracionais n_{as}(N₃) e n_s(N₃), respectivamente, além das bandas características da dmba^{2,8}.

De um modo geral, os espectros no IV dos compostos 2-4 apresentam as mesmas alterações significativas em relação ao espectro de (1), como a ausência de bandas referentes aos estiramentos n_{as}(N₃) e n_s(N₃), assim como a presença de bandas relativas aos grupos pirazólicos e imidazólico,

evidenciando a total substituição dos grupos azida (N_3) pelos azo-ligantes, como mostrado na [Tabela 2](#). Além disso, a ausência das bandas características dos modos n (N-H) e d (N-H) confirmam a desprotonação destes azo-ligantes^{13,8}.

Tabela 2. Frequências vibracionais nos espectros no IV (cm^{-1}) para os compostos 2 – 4

Composto	$\nu(C-H)_{ar-dmba}$	$\delta(C-H)_{ar-dmba}$	$\nu(C-H)_{az}$	$\nu(\text{anel no plano})_{az}$
[Pd(dmba)(μ -pz)] ₂	3048(w)	740(m)	3116(w)	1173(w)
[Pd(dmba)(μ -imz)] ₂	3053(w)	743(m)	3156(w)	1641(w)
[Pd(dmba)(μ -3,5-dmpz)] ₂	3050(w)	742(m)	3128(w)	1161(w)

ar- aromático; dmba-N,N-dimetilbenzilamina; az-azo-ligante; w –fraco; m-média.

Os espectros de RMN de 1H e $^{13}C\{^1H\}$ dos ciclopaladados **2-4** apresentam os sinais característicos do ligante dmba e dos grupos pirazólicos e imidazólico, em concordância com os dados fornecidos pelos espectros no IV².

Análise termogravimétrica

Apesar de possuírem as mais variadas aplicações, tais como materiais líquido-cristalinos, catalisadores, na área médica como agentes antitumorais, entre outras, são raros os casos da aplicação da análise térmica na investigação de ciclometalados. Reconhecendo a importância de informações sobre o comportamento térmico para tais aplicações, nos propusemos a desenvolver a presente pesquisa. Os resultados mostraram claramente a influência dos azo-ligantes na temperatura inicial de decomposição térmica dos compostos, e também como nas etapas das termodecomposições.

Os principais dados fornecidos pela análise das curvas TG/DTA, referentes às termodecomposições dos compostos **2-4**, são dadas na [Tabela 3](#). Estas curvas foram obtidas em um fluxo de ar sintético seco e estão ilustradas na [Figura 1](#). Foi verificado em todos os casos a formação de Pd metálico [ASTM card file 5-0686]¹⁰, como resíduo final das termodecomposições.

Tabela 3 – Principais dados termoanalíticos resultantes das curvas TG/DTA dos ciclopaladados.

COMPOSTO CICLOPALADADO	Etapa	T.inicial (°C)	T.final (°C)	$\Delta m(\%)$	Picos Endo (°C)	Picos Exo (°C)
[Pd(dmba)(μ -pz)] ₂ (2)	1	193	226	-21,72	204	-
	2	226	253	-10,91	295	-
	3	253	296	-21,46	-	-
	4	296	814	+5,10	-	810
	5	814	945	-16,15	-	-
	Resíduo	945	-	34,86	-	-
[Pd(dmba)(μ -imz)] ₂ (3)	1	220	264	-32,49	318	-
	2	264	331	-32,47	-	-
	3	331	804	+4,35	-	-
	4	804	904	-5,04	-	828
	Resíduo	904	-	34,35	-	-
[Pd(dmba)(μ -3,5-dmpz)] ₂ (4)	1	182	198	-19,99	198	-
	2	198	204	-14,16	287	-
	3	204	275	-19,86	-	-
	4	275	790	+4,65	-	780
	5	790	955	-18,85	-	-
	Resíduo	955	-	31,79	-	-

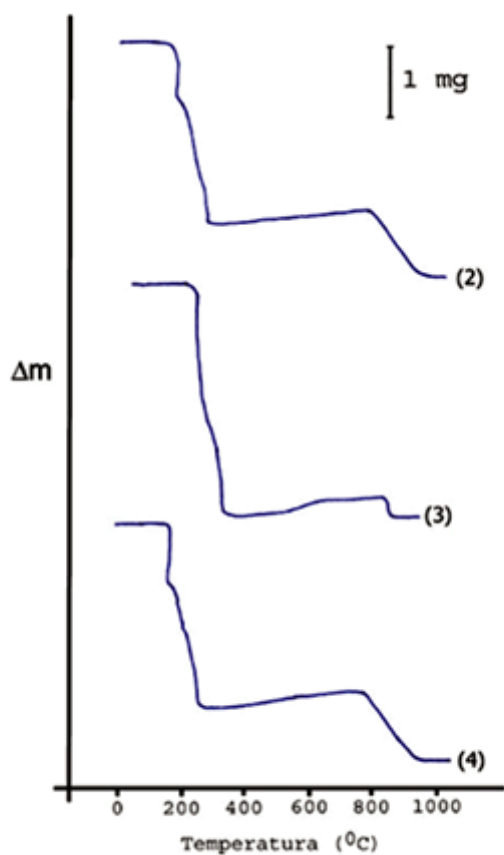


Figura 1 - Curvas TG dos ciclopaladados [Pd(dmba)(μ -pz)]₂ (2), [Pd(dmba)(μ -imz)]₂ (3) e [Pd(dmba)(μ -3,5-dmpz)]₂ (4).

Foram realizadas diversas tentativas da obtenção de curvas TG para o complexo **(1)** sob as mesmas condições experimentais dos complexos **2-4**, porém, este ciclometalado demonstrou uma instabilidade térmica elevada, com a ocorrência de explosões em todas elas¹.

A decomposição térmica de **(2)** ocorre em cinco etapas consecutivas. A primeira perda de massa, entre 193-226 °C, corresponde à saída de um grupo dmba. A segunda etapa, no intervalo de 226-253 °C, é atribuída à perda de um dos dois íons pirazolatos. A terceira etapa consiste na perda do outro grupo dmba e ocorre no intervalo de temperatura de 253-296 °C. Na quarta etapa, verifica-se um gradativo ganho de uma molécula de O₂, proveniente provavelmente da atmosfera dinâmica de ar sintético, no intervalo de temperatura entre 296-814 °C. Finalmente a última etapa, 814-945 °C, refere-se à perda do segundo íon pirazolato, bem como a perda da molécula de O₂ obtida na etapa anterior. Observa-se uma massa constante acima de 945 °C, referente ao resíduo final, o qual foi identificado como Pd metálico. A curva de **(3)** indica perda de massa em quatro estágios consecutivos. Observa-se no intervalo de 220-264 °C a perda de um dmba e um íon imidazolato. Entre 264-331 °C ocorre uma segunda perda de massa atribuída à eliminação do segundo grupo dmba e do outro íon imidazolato, da mesma forma que na etapa anterior. As duas etapas seguintes, observadas no intervalo de 331-804 °C e 804-904 °C, consistem no ganho gradativo de uma molécula de O₂, terceira etapa, seguida pela eliminação desta molécula, quarta etapa. Atingida a temperatura de 904 °C, verifica-se a presença do resíduo de Pd⁰. As curvas TG/DTA do complexo **(4)** são similares às curvas do complexo **(2)**, como era esperado, pois o composto **(4)** é um derivado pirazólico simples, apresentando dois grupos metilas nas posições 3 e 5. Nota-se que a presença destas duas metilas influenciaram no comportamento térmico do complexo **(4)**, cujas etapas de perda de massa ocorrem em temperaturas inferiores àquelas verificadas na curva TG/DTA do complexo **(2)**, conforme mostrado na [Tabela 3](#).

Um fato observado é que estes complexos contendo azo-ligantes levaram à formação de apenas Pd metálico como resíduo final, diferentemente do comportamento térmico apresentado por outros ciclopaladados explorados pelo nosso grupo de pesquisa, e descritos em trabalhos anteriores⁶, que revelaram ganho oxigênio e formação do resíduo óxido de paládio em suas decomposições térmicas. Este fato é explicado pelo uso do equipamento TGS-2 da *Perkin Elmer* que não permitia atingir temperaturas superiores a 900 °C, com segurança e boa resolução, em comparação com o equipamento SDT 2960 da *TA-Instruments*.

Considerando a temperatura inicial do processo de decomposição térmica, é possível estabelecer a seguinte ordem relativa de estabilidade térmica: $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-imz})]_2 > [\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-pz})]_2 > [\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-3,5-dmpz})]_2$, na qual são claramente evidenciadas a influência dos ligantes azólicos.

Conclusão

No presente trabalho constatou-se a influência dos grupos pirazólicos e imidazólico no comportamento térmico da série de compostos ciclopaladados do tipo $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-X})]_2$, sendo

X= pz (**2**), imz (**3**) e 3,5-dmpz (**4**). Além disso, observou-se uma concordância entre os dados espectroscópicos e termogravimétricos. Estes estudos serão de grande valia notadamente para as aplicações dos compostos **2-4**, como por exemplo, na área médica, considerando que drogas de baixo custo possuem boa estabilidade térmica e podem ser armazenadas à temperatura ambiente, transportadas sob a influência da luz solar, bem como um duradouro prazo de validade.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Católica de Brasília – UCB, CAPES, CNPQ e FAPESP pelo suporte financeiro.

ALMEIDA, E. T., MAURO, A. E., SANTANA, A. M. Thermal behaviour of binuclear cyclopalladated compounds containing anionic azo-ligands. *Ecl. Quím. (São Paulo)*, v.27, p. , 2002.

ABSTRACT: *The present paper deals with the thermal behavior study of cyclopalladated complexes obtained from reactions of $[Pd(dmba)N_3]_2$ (**1**), $dmba = N,N$ -dimethylbenzylamine, with azole-compunds, such as, the anionic ligands pyrazolate (pz), imidazolate(imz) and 3,5-dimethylpyrazolate (3,5-dmpz). The characterization of the binuclear complexes $[Pd(dmba)(m-pz)]_2$ (**2**), $[Pd(dmba)(m-imz)]_2$ (**3**) and $[Pd(dmba)(m-3,5-dmpz)]_2$ (**4**) was carried out by elemental analysis, IR and NMR spectroscopy. Their thermal behaviour has been investigated and the final product was identified by X-ray powder diffractometry which showed the formation of Pd(0) as final decomposition product.*

KEYWORDS: *cyclopalladated; thermal analysis; pyrazolate; imidazolate; 3,5-dimethylpyrazolate.*

Referências

- 1 ALMEIDA, E.T.; MAURO, A. E.; ANANIAS, S.R. Comportamento térmico de compostos ciclopalladados mono e dinucleares contendo difosfinas. *An. Assoc. Bras. Quím.*, v. 50, p.34-39 , 2001. [[Links](#)]
- 2 ALMEIDA, E.T.; SANTANA, A.M.; MAURO, A.E.; SANTOS, R.H.A. Crystal and molecular structure of pyrazolic cyclopalladated compounds. A ser submetido. [[Links](#)]
- 3 CAIRES, A.C.F.; MAURO, A.E.; SANTOS, R.H.A.; GAMBARDELLA, T.P.; LECHAT, J.R. Synthesis and crystal structure of the novel cyclopalladated complex di(m,N-Sh²-quinoline-2-thiolate)-bis[(N,N-dimethylbenzylamine-C²,N) palladium(II)]. *Gazz. Chim. Ital.*, v.123, p.495-498, 1993. [[Links](#)]
- 4 CAIRES, A.C.F.; ALMEIDA, E.T.; MAURO, A.E.; HEMERLY, J.P.; VALENTINI, S.R. Síntese e atividade citotóxica de alguns azido-ciclopalladados estabilizados com ligantes bifosfínicos. *Quim.*

Nova, v. 22, p.329-334, 1999. [[Links](#)]

5 CARUSO,U.; DI MATOLA, A.; PANUNZI, B.; ROVIELLO,A.; SIRIGU,A. Side chain organometallic polymers containing cyclopalladated potentially second order nonlinear optical active fragments as pendants. *Polymer*, v.42, p.3973-3980, 2001. [[Links](#)]

6 DE LUCCA NETO, V.A.; MAURO, A.E.; CAIRES, A.C.F.; ANANIAS, S.R.; ALMEIDA, E.T. Synthesis characterization and thermal behaviour of cyclopalladated compounds of the type $[Pd\{C_6H_4CH_2N(CH_3)_2\}(m-X)]_2$ (X=Cl,NCO,SCN,CN). *Polyhedron*, v.18, p.413-417, 1999. [[Links](#)]

7 HERRMANN,W.A.; BÖHM, V.P.W.; REINSINGER, C.P. Application of palladacycles in Heck type reactions. *J. Organomet. Chem.*, v. 576, p.23-41, 1999. [[Links](#)]

8 NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman spectroscopy of inorganic and coordination compounds*. New York: Wiley Interscience, 1986. [[Links](#)]

9 PERRIN,D.D.; ARMAREGO,W.L.F.; PERRIN, D.P. Purification of laboratory chemicals. 2nd.ed. Oxford: Pergamon Press,1983. [[Links](#)]

10 Powder Diffraction File of the Joint Committee on Powder Diffraction Standards, published by the International Center of Diffraction Data, Swarthmore, PA 19081.1982 ; Berry, L.G.1967.Powder Diffraction File (*Sects. 1-5, 6-10*) Joint Committee on Diffraction Standards (JCDS), 2nd ed., Philadelphia. [[Links](#)]

11 RYABOV, A.D. Mechanisms of intramolecular activation of C-H bonds in transition-metal complexes. *Chem. Rev.*, v.90, p.403-424,1990. [[Links](#)]

12 SACCOMANDO, D.J.; BLACK, C.; CAVE, G.W.V.; LYDON, D.P.; ROURKE, J.P. Chiral cyclopalladated liquid crystals from amino acids. *J. Organomet. Chem.* v. 601, p. 305-310, 2000. [[Links](#)]

13 SADIMENKO, A.P.; BASSON, S.S. Organometallic complexes of heterocycles II. Complexes of pyrazoles. *Coord. Chem. Rev.*, v.147, p.247-297,1996. [[Links](#)]

14 SANTANA, A.M.; MAURO, A.E.; DE ALMEIDA, E.T.; DE GODOY NETTO, A.V.; KLEIN, S.I.; SANTOS, R.H.A.; ZÓIA, J.R. 1,3-dipolar cycloaddition of CS₂ to the coordinated azide in the cyclopalladated $[Pd(bzan)(m-N_3)]_2$. Crystal and molecular structure of di(m-N,S-1,2,3,4-thiazotriazole-5-thiolate) bis[(benzylideneaniline-C²,N)palladium(II)]. *J.Coord. Chem.*, v. 53, p.163172, 2001. [[Links](#)]

15 VON ZELEWSKY, A. Stereoselective synthesis of coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.*, v.192, p.811-825, 1999. [[Links](#)]

Recebido em 25.02.2002.

Aceito em 19.03.2002.

*Departamento de Química Geral e Inorgânica – Instituto de Química – UNESP – 14801-970 – Araraquara – SP – Brasil.

** Curso de Química – UCB – Águas Claras – 72030-170 – Taguatinga – Brasília – DF – Brasil.