

# Eclética Química

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

Eclet. Quím. vol.22 São Paulo 1997

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46701997000100007>

**Compostos heterometálicos. Interação do tricarbonil com ligação W-Hg, [WCl(CO)<sub>3</sub>(bipy)(HgCl)], com tiouréias.**

Tereza KAZUKO MURAOKA\*

Antonio Eduardo MAURO\*\*

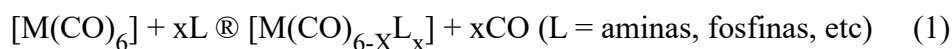
Vânia MARTINS NOGUEIRA\*\*

Paula Silvia HADDAD\*\*

**RESUMO:** Foram efetuadas reações entre o heterometálico [WCl(CO)<sub>3</sub>(bipy)(HgCl)], (bipy = 2,2'-bipiridina) e tiouréias que levaram à formação de compostos do tipo [WCl(CO)<sub>3</sub>(bipy)(HgCl)L] [L = tiouréia (tu); N-metiltiouréia (mtu); N,N-dimetiltiouréia (dmtu)]. Os espectros de absorção no infravermelho mostram que a esfera de coordenação do tungstênio mantém-se inalterada e que as tiouréias encontram-se ligadas ao átomo de mercúrio através do átomo de enxofre. **PALAVRAS-CHAVE :** Heterometálico; tricarbonil; tiouréia; infravermelho.

## Introdução

Os carbonilmetais do grupo VI, [M(CO)<sub>6</sub>] (M= Cr,Mo,W) têm sido extensivamente estudados, já que um ou mais grupos CO podem ser facilmente substituídos, tanto por via térmica como fotoquímica,<sup>1-5</sup> por uma grande variedade de bases de Lewis (equação 1), resultando, em geral, produtos muito estáveis.



Compostos com ligação metal-metal<sup>6,7,8</sup> podem ser obtidos diretamente por interações dos carbonilos do grupo VI, ou de seus derivados, contendo bases de Lewis (como aminas e fosfinas), com sais ou complexos de metais de transição. Estes polimetálicos suscitam atenção, em especial

por seus aspectos estruturais, e pela possível aplicação catalítica, decorrente dos efeitos de ativação cooperativos dos diferentes centros metálicos nos substratos.

Em prosseguimento aos nossos estudos sobre carbonilos heterometálicos efetuou-se reações entre tiouréias e  $[\text{WCl}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})]$ , uma espécie heptacoordenada de tungstênio apresentando ligação W-Hg, a exemplo<sup>7</sup> do  $[\text{MoCl}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})]$ . Os compostos resultantes foram investigados por espectroscopia de absorção no infravermelho.

## Experimental

### Sínteses e análises

As sínteses dos compostos do tipo  $[\text{WCl}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})\text{L}]$  ( L= tiouréia (tu); N-metiltiouréia (mtu); N,N-dimetiltiouréia (dmtu) ] foram efetuadas sob atmosfera de  $\text{N}_2$ , ao abrigo de luz, em vidraria tipo Schlenk. Foram misturados 0,43 moles de  $[\text{WCl}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})]$  com 0,86 moles das tiouréias, em 15ml de acetona, deixando-se em agitação por 15 minutos. Os sólidos formados, de coloração marrom-avermelhada, foram filtrados, lavados com acetona e éter etílico, e secos sob vácuo. Os produtos apresentaram baixa solubilidade em acetona, clorofórmio e tetrahydrofurano.

A caracterização analítica dos derivados foi feita através de micro-análise de C, H e N.  $[\text{WCl}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})(\text{tu})]$  requer : 21,77% C; 1,57% H; 7,25% N, encontrado: 21,47% C; 1,89% H; 7,38% N.  $[\text{WCl}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})(\text{mtu})]$  requer : 22,47% C; 1,89% H; 7,12% N, encontrado: 23,08% C; 2,06% H; 6,87% N.  $[\text{WCl}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})(\text{dmtu})]$  requer: 24,01% C; 2,02% H; 6,99% N, encontrado: 24,09% C; 1,97% H; 6,99% N.

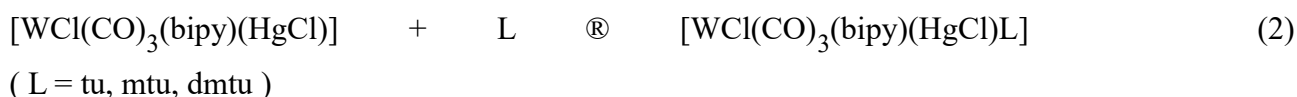
*Espectros de Absorção no Infravermelho.* Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro 730-FT, da Nicolet, empregando-se a técnica da emulsão em nujol entre placas de CsI.

### Resultados e discussão

Em trabalhos anteriores investigamos alguns carbonilos heterometálicos<sup>9,10,11</sup> como o  $[\text{HgFe}(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}_2(\text{SO}_4)]$  e  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgSCN})_2]$ . Posteriormente observamos que este último, uma espécie polimérica, cuja estrutura foi determinada por difração de raios X, reage com o-fenantrolina (phen) formando o  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgSCN})_2(\text{phen})_2]$ , um monômero, no qual o ligante nitrogenado acha-se coordenado aos átomos de mercúrio.<sup>12</sup> Um estudo relacionado ao anterior foi então desenvolvido, envolvendo reações de  $[\text{WCl}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})]$  com a tiouréia (tu), N-metiltiouréia (mtu) e N,N-dimetiltiouréia (dmtu). A escolha dessas bases de Lewis decorre de várias razões, como por exemplo a capacidade das mesmas em se ligarem a centros metálicos via átomos de nitrogênio ou enxofre. Pretendia-se verificar se os grupos metila ligados ao nitrogênio iriam exercer algum efeito sobre a forma de coordenação dessas moléculas. De outra parte, o interesse atual em cromóforos metal-enxofre de sistemas biológicos requer, para ser melhor compreendido,

informações adicionais a respeito da ligação metal-enxofre em moléculas mais simples.

Na interação entre  $[\text{WCl}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})]$  e tiouréias há duas possibilidades reacionais. Uma envolve a coordenação das moléculas de tiouréias ao átomo de tungstênio, com o consequente deslocamento de um grupo CO, resultando na formação de espécies dicarbonílicas. Outra seria a ligação daquelas moléculas ao mercúrio, mantendo-se portanto intacto o sistema tricarbonílico (equação 2).



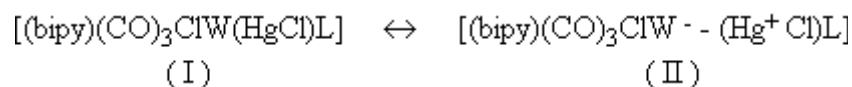
Os espectros de absorção no infravermelho dos produtos, na região dos estiramentos CO ( $n=1800$  -  $2.100 \text{ cm}^{-1}$ ), a mais importante no estudo de carbonilmetais, apresentam três bandas ([Tabela 1](#)), atribuídas aos modos normais de estiramento CO. A semelhança com o composto de partida indica que a simetria local ao redor do átomo de tungstênio mantém-se inalterada.

Tabela 1 - Frequência de estiramento  $\nu_{\text{CO}}$  e frequência média de estiramento  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$  para o  $[\text{WCl}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})]$  e  $[\text{WCl}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})\text{L}]$

Compostos	$\nu_{\text{CO}}$ ( cm-1)			$\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (cm-1)
$[\text{WCl}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})]$	1980 vs	1900 vs	1876 vs	1919
$[\text{WCl}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})(\text{tu})]$	1936 vs	1928 vs	1823 vs	1896
$[\text{WCl}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})(\text{mtu})]$	1940 vs	1926 vs	1824 vs	1897
$[\text{WCl}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})(\text{dmtu})]$	1940 vs	1926 vs	1824 vs	1897

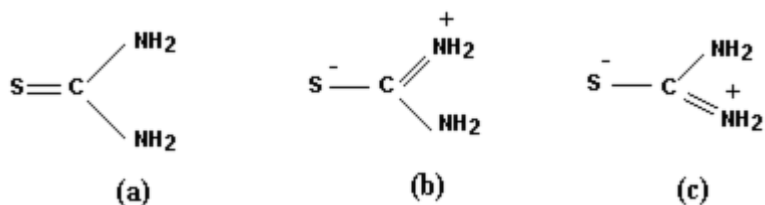
vs = muito forte

Nota-se, nos produtos, um deslocamento das frequências médias de estiramentos CO,  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ , para valores menores, em relação ao composto de partida. Isto indica que, na série  $[\text{WCl}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})\text{L}]$  estudada, a densidade eletrônica dos orbitais  $p^*$  foi aumentada, levando a uma diminuição da ordem de ligação CO e, por conseguinte, da frequência média de estiramento  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ . Pode-se, então, sugerir que, nestes derivados, as tiouréias auxiliam na estabilização da forma de ressonância (II), que apresenta uma maior interação W-CO e menor interação W-Hg. Ou seja, a polaridade da ligação metal-metal deve ser maior nos compostos do tipo  $[\text{WCl}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})\text{L}]$ .



Os compostos  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgSCN})_2]$  e  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgSCN})_2(\text{phen})]$ , cujas distâncias de ligação Hg-Fe são, respectivamente, 2,506 e 2,556 Å mostram que a ligação intermetálica é enfraquecida pela coordenação de outros ligantes aos átomos de mercúrio.<sup>11,12</sup>

A tiouréia e seus derivados são ligantes que apresentam natureza ambidentada, isto é, podem coordenar-se a um metal através dos átomos de nitrogênio, e também pelo átomo de enxofre.<sup>13</sup> A estrutura eletrônica de nitrogênio, e também pelo átomo de enxofre.<sup>13</sup> A estrutura eletrônica da tiouréia pode ser representada por um híbrido de ressonância das estruturas canônicas a, b e c, cada qual com contribuição aproximadamente igual.



Se a coordenação ocorre através do átomo de enxofre, as contribuições das estruturas eletrônicas (a) e (b) aumentam. Isto significa que a ordem de ligação CS diminui, e conseqüentemente há um decréscimo na frequência de estiramento  $\nu_{CS}$ , S, e um aumento na frequência de estiramento  $\nu_{CN}$ , sem mudança considerável na frequência de estiramento  $\nu_{NH}$ . Por outro lado se a coordenação se faz via átomo de nitrogênio, a contribuição da estrutura (a) aumenta. Assim efeitos opostos podem ser esperados, que resultam num aumento da frequência de estiramento  $\nu_{CS}$  e decréscimo nas frequências de estiramento  $\nu_{CN}$  e  $\nu_{NH}$ .

Os espectros IV dos três complexos com tiouréia apresentam grande semelhança, e a coordenação das tiouréias ocorre, provavelmente, através do átomo de enxofre. Assim, é verificado que as frequências vibracionais de estiramento  $\nu_{NH}$ , situadas na região entre 3380-3100  $\text{cm}^{-1}$  nas tiouréias livres não se alteram quando estas se encontram nos complexos  $[\text{WCl}(\text{bipy})(\text{CO})_3(\text{HgCl})\text{L}]$  (Tabela 2).

Tabela 2 - Frequência de estiramento  $\nu_{NH}$  das tiouréias livres e coordenadas

	tiouréias livres			tiouréias coordenadas		
tu, $\nu_{NH}$ (cm-1)	3380	3280	3175	3375	3280	3180
mtu, $\nu_{NH}$ (cm-1)	3350	3266	3180	3350	3270	3180
dmtu, $\nu_{NH}$ (cm-1)	3275 - 3100			3280 - 3100		

Notamos, também, a exemplo de outros autores,<sup>14</sup> que as bandas fortes atribuídas aos  $\nu_{CS}$ , presentes em 1.080, 980 e 1.030  $\text{cm}^{-1}$ , nos espectros da tu, mtu e dmtu, respectivamente, têm suas intensidades apreciavelmente diminuídas nos complexos  $[\text{WCl}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})\text{L}]$ , em decorrência da ligação Hg-S. As próprias frequências médias de estiramento CO,  $\nu_{CO}$ , idênticas nos três derivados, reforçam que a coordenação sempre ocorre através do átomo de enxofre. Se a coordenação fosse pelo nitrogênio, devido às diferentes basicidades deste átomo na série tu, mtu, dmtu, as frequências de estiramentos,  $\nu_{CO}$  observadas certamente apresentariam valores distintos.

O presente trabalho mostra, portanto, que os grupos metila não exercem qualquer influência sobre o modo de coordenação das tiouréias. Sugere-se que os compostos  $[W(CO)_3(bipy)(HgCl)L]$  são espécies heptacoordenadas de tungstênio, com o mercúrio tricoordenado.

### Agradecimento

Os autores agradecem ao CNPq, à Capes e à Fapesp pelos auxílios concedidos.

KAZUKO MURAOKA, T., MAURO, A. E., MARTINS NOGUEIRA, V., HADDAD, P. S. Heterometallic compounds. Interaction of the tricarbonyl containing W-Hg bond,  $[WCl(CO)_3(bipy)(HgCl)]$ , with thioureas. *Ecl.Quím.(São Paulo)*, v.22, p.75-82, 1997.

**ABSTRACT:** Reactions of  $[WCl(CO)_3(bipy)(HgCl)]$ , [ $bipy = 2,2'$ -bipyridine], with thioureas were performed giving compounds of the type  $[WCl(CO)_3(bipy)(HgCl)L]$ , [ $L =$  thiourea (tu); N-methylthiourea (mtu); N,N-dimethylthiourea (dmtu)] in which the coordination sphere of the tungsten atom remained unchanged. The coordination of the thioureas to mercury atom was proved to occur, in accord to infrared spectra, through the sulphur atom.

**KEYWORDS:** Heterometallic; tricarbonyl; thiourea; infrared spectroscopy.

### Referências bibliográficas

- 1 HOR, T. S. A. Facile syntheses of mixed-ligand tricarbonyl complexes of chromium, molybdenum and tungsten. *Inorg.Chim.Acta*, v.128, p.L3, 1987. [ [Links](#) ]
- 2 \_\_\_\_\_. Convenient syntheses of some group 6 phosphine and pyridine substituted penta and tetra-carbonyls and isolation of singly bridging 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene dimetal decacarbonyl complexes. *Inorg.Chim.Acta*, v.143, p.3, 1988. [ [Links](#) ]
- 3 ALYEA, E.C., GOSSAGE, R.A., MALITO, J., MUNIR, Z.A. Correlations of carbonyl stretching frequencies and  $^{31}P$  and  $^{95}Mo$  NMR parameters for fac- $[Mo(CO)_3(bipy)(PR_3)]$  complexes. *Polyhedron*, v.9, p.1059, 1990. [ [Links](#) ]
- 4 ADAMS,H., BARLEY,N.A., HEMPSTEAD, P.D., MORRIS,M.J., RILEY, S., BEDDOES, R.L.,COOK,E.S. Cyclopentadienone complexes of molybdenum. Synthesis of carbonyl, acetonitrile, phosphine and phosphido - bridged derivatives. *J.Chem.Soc.Dalton.Trans.*, v.1, p.91, 1993. [ [Links](#) ]
- 5 UENG, C.H., HWANG, I.L. Molybdenum carbonyl derivatives containing eight-and nine-membered diphosphine chelating rings: The synthesis of  $[Mo(CO)_4(dpppe)]$  ( $dpppe = Ph_2P(CH_2)_5PPh_2$ ) and  $[Mo(CO)_4(dppe)]$  ( $dppe = Ph_2P(CH_2)_2PPh_2$ ) and crystal structure of the latter. *Inorg.Chim.Acta*, v.218, p.9, 1994. [ [Links](#) ]
- 6 EDGAR, K., JOHNSON, B. F. G., LEWIS, J., WILD, S. B. Chemistry of Polynuclear

compounds, Part XI. Some Lewis-base adducts of mercuric halides and stannic chloride with substituted metal carbonyls of chromium, molybdenum, tungsten, and iron. *J. Chem. Soc. (A)*, v.11, p.2851, 1968. [ [Links](#) ]

7 BROTHERTON, P. D., EPSTEIN, J. M., WHITE, A. H., WILD, S. B., Crystal structure of (2,2'-bipyridine)tricarbonyl-chloro-(chloromercury)molybdenum (II). *Aust. J. Chem.*, v.27, p.2667, 1974. [ [Links](#) ]

8 PFEFFER, M., FISCHER, J., MITSCHLER, A., RICARD, L. Synthesis of new heteropolymetallic compounds with carbonylmetallate anions as bridges between two palladium atoms: X-ray crystal structure of  $[\{PdNMe_2CH_2C_6H_4\}_{2m} - \{Co(CO_4)\}_m Cl]$  and  $\{PdNMe_2CH_2C_6H_4\}_{2m} - \{Mo(CO_3)(h-C_5H_5)\}_m Cl]$ . *J. Am. Chem. Soc.*, v.102, p.6338, 1980. [ [Links](#) ]

9 MAURO, A. E., HASE, Y., SALA, O. Vibrational spectra and analyses of  $MFe(CO_4)$  (M = Cd, Hg). *J. Molec. Struct.*, v.48, p.199, 1978. [ [Links](#) ]

10 MAURO, A. E., MANCINI, M. N. G. Compostos polinucleares: Estudo espectroscópico de carbonil com ligação ferro-mercúrio e de seu aduto com tiouréia. *Ecl. Quim.*, v.13, p.63, 1988. [ [Links](#) ]

11 MAURO, A. E., SANTOS, R. H. A., GAMBARDELLA, M. T. P., FRANCISCO, R. H. P., Synthesis and solid-state structural characterization of bis (thiocyanatemercury)tetracarbonyliron. *Polyhedron*, v.6, p.1273, 1987. [ [Links](#) ]

12 MAURO, A. E., PULCINELLI, S. H., SANTOS, R. H. A., GAMBARDELLA, M. T. P. Synthesis and structures studies of bis(1,10-phenanthroline)thiocyanatemercury)tetracarbonyliron. *Polyhedron*, v.11, p.799, 1992. [ [Links](#) ]

13 NAKAMOTO, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley Interscience, New York, 1970. [ [Links](#) ]

14 YAMAGUCHI, A., PENLAND, R. B., MIZUSHIMA, S., LANE, T. J., CURRAN, C., QUAGLIANO, J. V. Infrared absorption spectra of inorganic coordination complexes. Infrared studies of some metal thiourea complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, v.80, p.527, 1958. [ [Links](#) ]

Recebido em 25.2.1997.

Aceito em 8.4.1997.

\* FEFIARA - Federação das Faculdades Isoladas de Araraquara - Rua Voluntários da Pátria, 1309 - 24802-320 - Araraquara - SP - Brasil.

\*\* Departamento de Química Geral e Inorgânica - Instituto de Química - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP - Brasil.