

Associações Supramoleculares do $\text{cis-[PdCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{tu})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ Dominadas por Interações $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ e $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$

Antonio C. Moro (PG)^{1*}, Antonio E. Mauro (PQ)¹, Sandra R. Ananias (PQ)², Adelino V. G. Netto (PQ)^{1,2}, Ana P. R. Lima (PG)³, Regina H. A. Santos (PQ)³

moro@posgrad.iq.unesp.br

1- Instituto de Química de Araraquara, UNESP, Araraquara-SP, 2- Depto. Análises Clínicas – FCFAR, UNESP, Araraquara-SP, 3- Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos-SP

Palavras Chave: Química Supramolecular, Pd(II)

Introdução

Design de novas arquiteturas no estado sólido com propriedades peculiares envolvendo a auto-associação de “building blocks” moleculares via ligações intermoleculares não covalentes constitui um dos mais importantes tópicos da química atual¹. As ligações hidrogênio intermoleculares são consideradas como importantes elementos organizadores para associações moleculares pelas suas alta seletividade e caráter direcional. Cabe salientar, que as fortes ligações hidrogênio do tipo $\text{O-H}\cdots\text{O}$, $\text{N-H}\cdots\text{O}$, e $\text{N-H}\cdots\text{N}$ e as fracas $\text{C-H}\cdots\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{Cl}$) são determinantes na estabilidade da estrutura cristalina² dos compostos. Este trabalho contempla a síntese, caracterização espectroscópica e a estrutura cristalina do complexo $\text{cis-[PdCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{tu})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**1**) { PPh_3 = trifenilfosfina, tu = tiouréia}.

Resultados e Discussão

O composto **1** foi preparado pela reação entre $\text{tu/PPh}_3/[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ na razão molar 1:1:1 em uma mistura de $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (3:1). A evaporação lenta da solução de **1** resultou em cristais laranja de boa qualidade para difração de Raios-X por monocristal.

No espectro IV de **1** nota-se em $3339\text{--}3182\text{ cm}^{-1}$ e 1625 cm^{-1} bandas referentes aos modos vibracionais νNH e δNH_2 da tiouréia³, respectivamente, bem como bandas características da PPh_3 são observadas em $3056, \nu\text{CH}; 1480, 1431, 1312, \text{vanel}; \text{cm}^{-1}$. Os espectros de RMN de **1**, em solução de $\text{DMSO-}d_6$, também indicam a coordenação da tu e PPh_3 : RMN de ^1H (ppm): δ 9,75 (s, -OH), δ 8,13 (s, -NH₂), δ 7,80 (s, -NH₂), δ 7,63-7,46 (m, Ar-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ppm): δ 206,9 (C=S), δ 134,2-128,4 (C_{Ar}). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (ppm): δ 194,6.

Duas moléculas de $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{tu})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ são conectadas via ligações hidrogênicas do tipo $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ ($\text{N2}\cdots\text{Cl1 } 3.382(6)\text{ \AA}$, $\text{H2}\cdots\text{Cl1 } 2.670\text{ \AA}$, $\text{N2-H2}\cdots\text{Cl1 } 140.00^\circ$), envolvendo uma unidade Pd-Cl e um grupo NH₂ da tiouréia de cada molécula, levando à formação⁴ de um dímero $R_2^2(12)$. A unidade Pd-Cl também participa de interações fracas $\text{C-H}\cdots\text{Cl-Pd}$

($\text{C10}\cdots\text{Cl1 } 3.590(7)\text{ \AA}$, $\text{H10}\cdots\text{Cl1 } 2.810\text{ \AA}$, $\text{C10-H10}\cdots\text{Cl1 } 143.00^\circ$) com um anel fenil de um dímero vizinho.

O efeito cooperativo desses dois tipos de forças intermoleculares resulta em cadeias supramoleculares estendidas, Figura 1.

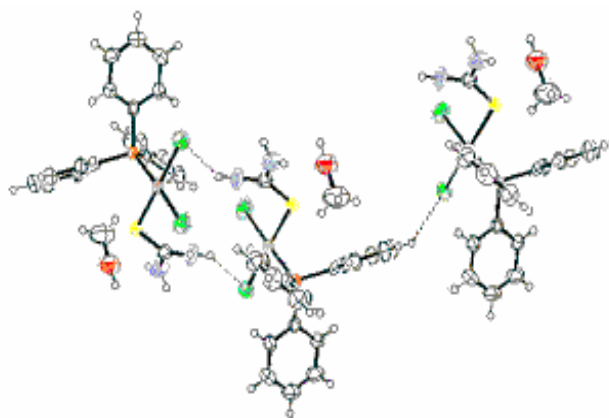


Figura 1. Empacotamento cristalino do composto $\text{cis-[PdCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{tu})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**1**)

Conclusões

Em suma, o presente trabalho mostrou que as ligações hidrogênio intermoleculares $\text{N-H}\cdots\text{Cl-Pd}$ e $\text{C-H}\cdots\text{Cl-Pd}$ desempenham uma importante função na auto-associação do complexo $\text{cis-[PdCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{tu})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$, qual seja na formação de uma cadeia polimérica monodimensional (1D).

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapesp, Capes, CNPq pelo apoio financeiro concedido.

¹ Moulton, B.; Zaworotko, M. J. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1629.

² Desiraju, G. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2311.

³ Moro, A. C.; Mauro, A. E.; Ananias, S. R. *Ecl. Quím.* **2004**, 29, 57.

⁴ Aakeroy, C. B.; Seddon, K. R. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 397.