

Clivagem de ciclopaladados por tiouréia: investigação espectroscópica e termoanalítica da série [Pd(dmba)(X)tu] (X = Cl, N₃, NCO)

Antonio Carlos Moro^{1*} (PG), Antonio Eduardo Mauro¹ (PQ), Sandra Regina Ananias² (PQ)

¹Depto. de Química Geral e Inorgânica – IQ – UNESP, R. Prof. Francisco Degni, S/N, CEP 14800-900, Araraquara-SP

²Depto. de Análises Clínicas – FCFAR – UNESP, R. Expedicionários do Brasil, 1621, CEP 14801-902, Araraquara-SP
Palavras Chave: ciclopaladado, tiouréia, IV, RMN, TG

Introdução

Os complexos ciclometalados constituem indubitavelmente, uma das áreas mais avançadas, atualmente, da química organometálica¹ e se destacam por suas relevantes aplicações como: agentes anti-tumorais¹, catalisadores homogêneos², em síntese orgânica², na obtenção de cristais líquidos³ e sensores químicos⁴. Por seu lado, os complexos contendo tiouréia e seus derivados suscitam aplicações na área tecnológica como catalisadores⁵ e na biológica como fungicidas⁶. Na área médica, saliente-se a atuação da tiouréia como redutora da nefrotoxicidade dos complexos quimioterápicos⁷ de Pt (II). Este trabalho apresenta uma investigação via espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C, bem como um estudo termoanalítico, mediante análise das curvas TG/DTA, dos compostos [Pd(dmba)(X)tu], nos quais dmba = N,N-dimetilbenzilamina; X = Cl (**1**), N₃ (**2**) e NCO (**3**); tu = tiouréia.

Resultados e Discussão

As reações dos ciclopaladados diméricos [Pd(dmba)(μ-X)]₂, X = Cl, N₃, NCO, com tiouréia na razão molar 1:2 ocorrem facilmente, formando as espécies [Pd(dmba)(X)tu] [X = Cl (**1**), N₃ (**2**) e NCO (**3**)]. Os dados de análise elementar dos compostos **1-3** estão em concordância com as fórmulas propostas. Nos espectros no IV de **1-3** observam-se além das bandas do ligante dmba, outras em 3414-3172 (νNH), 1455-1443 (νCN), 1099-1084 (νCS) cm⁻¹ as quais são referentes a tu S-coordenada, bem como aquelas em 2037 cm⁻¹ e 2218 cm⁻¹ atribuídas ao ν_{as} da azida e νCN do cianato, respectivamente, sendo características do modo de coordenação terminal destes pseudo-haletos⁸. O νPdCl em 427 cm⁻¹ indica a coordenação terminal do cloro ao centro metálico. Nos espectros de RMN de ¹H, em DMSO-D₆, de **1-3** além dos sinais de ressonância atribuídos a dmba, notam-se dois sinais largos referentes a tu: δ = 7,66; 8,49 (sl) **1**; 7,67; 8,36 (sl) **2**; 7,68; 8,37 (sl) **3**. Com relação aos espectros de RMN de ¹³C, em

30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

DMSO-D₆, o sinal atribuído ao carbono quaternário da tiouréia⁹ é observado em 179,0 ppm, ocorrendo no espectro do ligante livre em 183,9 ppm. Esta observação demonstra a redução da ordem de ligação C=S, a qual concorda com a coordenação do ligante ao Pd(II) via átomo de enxofre. Considerando a temperatura inicial de termodecomposição dos complexos, a partir das curvas TG, sugere-se a ordem de estabilidade térmica **1** > **3**. O resíduo Pd(0) obtido de **1** e a mistura de Pd(0) e PdO oriunda de **3** foram identificados por difração de raios-X, método do pó.

Conclusões

A análise dos complexos **1-3** via espectroscopia vibracional na região do infravermelho sugere a coordenação terminal dos ligantes Cl, N₃, NCO, confirmando a clivagem dos dímeros pela tiouréia. Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C confirmam a presença do ligante dmba e da tiouréia coordenada via átomo de enxofre. Os dados termoanalíticos forneceram informações sobre a composição, estabilidade e decomposição térmica dos compostos **1** e **3**.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP, CNPq e Capes pelo suporte financeiro.

¹ Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2527.

² Caires, A. C. F.; Mauro, A. E.; Ananias, S. R.; Moro, A. C.; Legendre, A. O. *Quim. Nova*, **2006**, *29*, 750.

³ Saccomando, D. J.; Black, C.; Cave, G. W. V.; Lydon, D. P.; Rourke, J. P. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 305.

⁴ Rogers, C. W.; Wolf, M. O. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233*, 341.

⁵ Miao, H.; Yang, Z. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1765.

⁶ Criado, J. J.; Fernández, E. R.; García, E.; Hermosa, M. R.; Monte, E. *J. Inorg. Biochem.* **1998**, *69*, 113.

⁷ Fuks, L.; Sadlej-Sosnowska, N.; Samochocka, K.; Starosta, W. *J. Mol. Struct.* **2005**, *740*, 229.

⁸ Nakamoto, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. New York: Wiley Interscience, 1986.

⁹ Ahmad, S.; Isab, A. A.; Ashraf, W. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 816.

