

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DOS COMPLEXOS $[\text{PdX}_2(\text{PhTU})\text{PPh}_3]$ , $\text{X}=\text{Cl}, \text{NCO}, \text{SCN}, \text{N}_3$ .

Iolanda Santana Klein, Antônio Eduardo Mauro, Antônio Carlos Moro. – Química - Bacharelado em Química - Departamento de Química Geral e Inorgânica - Instituto de Química – Campus de Araraquara.

As tiouréias substituídas têm despertado interesse pelas suas aplicações, entre as quais as atividades antibacterianas [1], antifúngicas [2] e antivirais, destacando-se a atividade anti-HIV [3]. Como ligantes a metais de transição são versáteis, possuindo três sítios de coordenação: o átomo de enxofre do grupo CS e os átomos de nitrogênio dos grupos  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}$  ou  $\text{NRR}'$  (no qual  $\text{R}=\text{R}'$ = grupos alquil ou aril). O interesse em complexos de platina (II) e paládio (II) contendo ligantes N e S doadores tem por objetivo a síntese de drogas antitumorais tendo toxicidade reduzida em relação à cisplatina e compostos análogos.

Após a preparação com sucesso os compostos  $[\text{PdX}_2(\text{MeTU})\text{PPh}_3]$ ,  $\text{X}=\text{Cl}, \text{N}_3, \text{NCO}, \text{SCN}$  e  $\text{MeTU}$  = metiltiouréia, [4], resolveu-se estender a série para a N-feniltiouréia, PhTU. Para essas sínteses, a sequência de reações proposta era:

$[\text{PdCl}_2(\text{NCCH}_3)_2] + \text{PhTU} + \text{PPh}_3 + 2\text{AX} \rightarrow [\text{Pd}(\text{X})_2(\text{PhTU})(\text{PPh}_3)] + 2\text{CH}_3\text{CN} + 2\text{AX}$ , sendo  $\text{A}=\text{Na}$  ou  $\text{K}$  e  $\text{X}=\text{N}_3$  ou  $\text{SCN}$ . É esperado que a PhTU seja mais demandante estericamente, além de apresentar um substituinte cujo efeito indutivo é o de retirar elétrons, ao contrário da MeTU. Tais efeitos poderiam, em princípio, produzir compostos de paládio com propriedades diferenciadas daqueles obtidos originalmente. De fato, na preparação dos compostos da MeTU, separou-se dois isômeros de coordenação do  $[\text{PdCl}_2(\text{MeTU})\text{PPh}_3]$ . A principal característica daquele contendo a tiouréia N-coordenada é a presença de uma banda de intensidade média a forte em  $1326\text{ cm}^{-1}$ , que perde intensidade, ou desaparece, no composto S-coordenado. O complexo ainda mantém, a  $632\text{ cm}^{-1}$ , a banda atribuída a  $\pi_{\text{C}=\text{S}}$ , que aparece no ligante livre em  $636\text{ cm}^{-1}$ ; no possível isômero S-coordenado, essa banda decresceu em frequência por  $20\text{ cm}^{-1}$ . Acompanhando essas características espectrais, os dois isômeros mostraram ser diferentes fisicamente, pois enquanto um fundia (S-coordenado), o outro se decompunha sob aquecimento (N-coordenado), e, ainda, suas cores variaram de amarelo para laranja, respectivamente. [4].

As reações de síntese envolveram, como antes, o precursor  $[\text{PdCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ , dissolvido em acetona, e as quantidades estequiométricas de  $\text{X}^-$  ( $\text{X}^- = \text{SCN}, \text{NCO}$  e  $\text{N}_3$ ), trifenilfosfina e feniltiouréia,

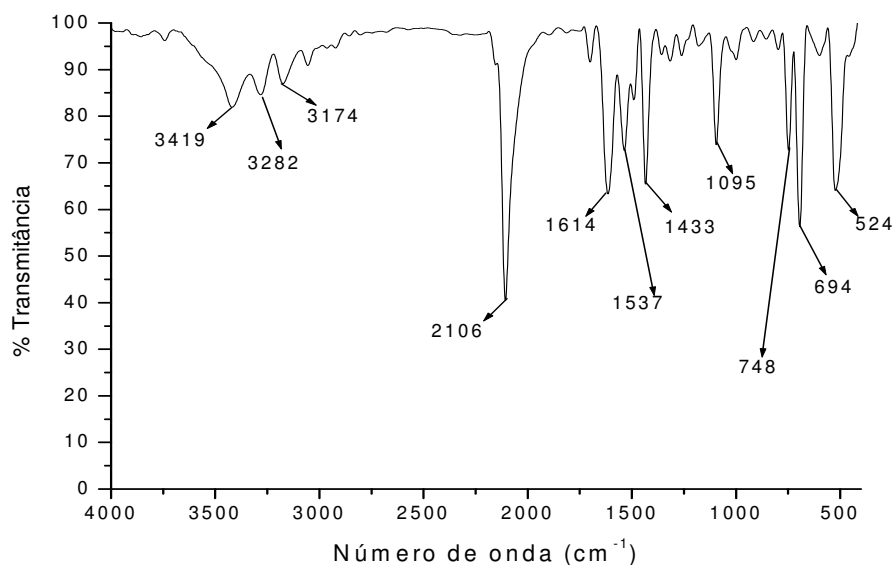


Figura 1: Espectro no IV do  $[\text{Pd}(\text{SCN})_2(\text{S-PhTU})\text{PPh}_3]$ .

os dois últimos dissolvidos juntos em uma mistura de metanol e acetona. Assim sendo, a solução laranja-amarelada contendo o complexo  $[\text{Pd}(\text{SCN})_2(\text{PhTU})\text{PPh}_3]$  foi filtrada do cloreto de sódio formado, e o sólido laranja sendo obtido após a concentração da solução em um roto-evaporador. O composto funde entre 130,6 e 132,7 °C, e seu espectro na região do infravermelho, figura 1, mostra as bandas da trifenilfosfina coordenada em 1701 (harmônica, X-sensitiva), 1095 (Q) e 524 (Y,  $\text{cm}^{-1}$ ). Observa-se ainda a banda em 2106  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento CN do pseudo-haleta. coordenado terminalmente ao paládio através do átomo de nitrogênio [5]. O modo de coordenação da PhTU no novo composto  $[\text{Pd}(\text{SCN})_2(\text{PhTU})\text{PPh}_3]$  é do tipo S-coordenada.

As interações das misturas pseudo halogênio, trifenilfosfina e PhTU com  $[\text{PdX}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  ( $\text{X}^- = \text{NCO}$  e  $\text{N}_3$ ), mostraram ser mais intrigantes. Após o procedimento padrão de separação e purificação das amostras, os derivados de cor amarela ( $\text{X}^- = \text{NCO}$ ) e marrom alaranjado ( $\text{X}^- = \text{N}_3$ ) mostraram pontos de fusão em regiões típicas de misturas. Por exemplo, enquanto que o cianato complexo fundiu parcialmente a cerca de 108 °C, mostrando um segundo intervalo de fusão acima de 131 °C, os possíveis complexos contendo azidas coordenadas fundiram em 88 e 116 °C. O mais intrigante é que ambas as misturas apresentaram espectros no infravermelho cujos detalhes não permitiram inferir a existência de mais de um composto nas misturas. O espectro no infravermelho da mistura de complexos de fórmula mínima  $[\text{Pd}(\text{NCO})_2(\text{PhTU})\text{PPh}_3]$  é mostrado na Figura 2.

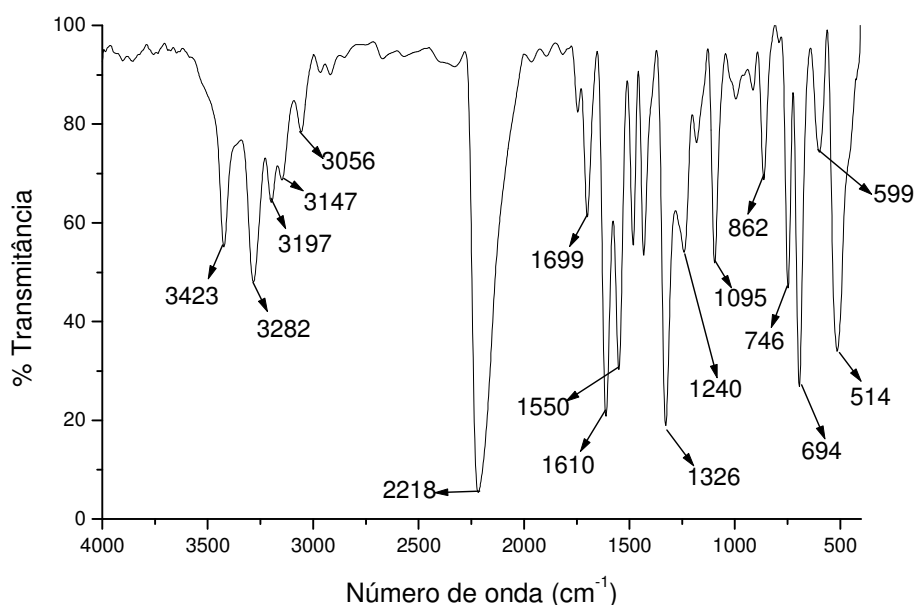


Figura 2: Espectro no IV do  $[\text{Pd}(\text{NCO})_2(\text{PhTU})\text{PPh}_3]$ .

As características do espectro da mistura  $[\text{Pd}(\text{NCO})_2(\text{PhTU})\text{PPh}_3]$  parecem indicar somente a existência do isômero N-coordenado, pela intensidade das bandas em 1326 e 599  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas a  $\nu_{\text{anel-NC=S}} + \nu_{\text{asC=C}}$  e  $\nu_{\text{asC=C}} + \nu_{\text{NH}} + \nu_{\text{C=S}}$ . Entretanto, como as bandas relativas a estes estiramentos apenas perdem em intensidade em relação ao espectro no IV de um composto S-coordenado [4], era provável que o espectro do segundo isômero estaria superposto pelo do N-coordenado. A partir desta suposição, a síntese do composto foi alterada: ao precursor foi adicionado primeiro a tiouréia e o cianato, a mistura agitada por 1 hora. A fosfina foi adicionada e a solução resultante agitada por mais 1 hora, gerando uma solução escura, que por evaporação produziu um sólido preto. Este sólido foi dissolvido no mínimo de clorofórmio e extraído várias vezes com pentano. A solução de clorofórmio foi evaporada resultando num sólido cujo espectro mostrou as características de  $[\text{Pd}(\text{NCO})_2(\text{S-PhTU})\text{PPh}_3]$ , figura 3. A intensidade das bandas dos espectros da figura 2 e da figura 3 parecem de fato indicar que o espectro no IV de uma mistura de compostos S-coordenado e N-coordenado iria, de fato, mostrar apenas o espectro do composto N-coordenado, superposto. É interessante ainda notar que a banda para o estiramento  $\nu_{\text{CN}}$  do composto S-coordenado situa-se em uma região mais alta em energia do que a do composto N-coordenado; entretanto, o rendimento da reação para a obtenção do composto S-coordenado é muito baixo, sugerindo que nas condições

originais, o composto N-coordenado seja favorecido, mesmo que o seu isômero de coordenação seja evidenciado pela medida de ponto de fusão.

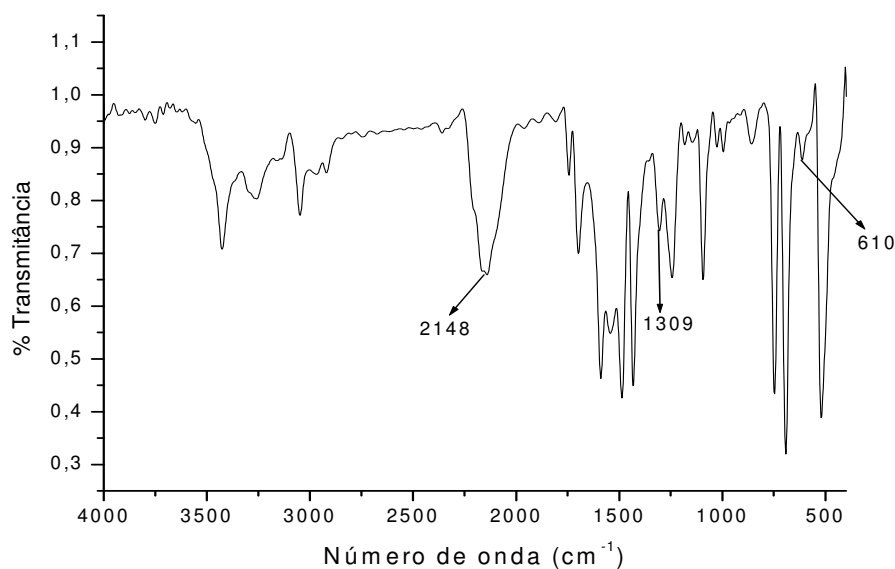


Figura 3: Espectro no IV do  $[\text{Pd}(\text{NCO})_2(\text{S-PhTU})\text{PPh}_3]$ .

O mesmo procedimento sequencial de adição dos reagentes foi empregado na tentativa de obtenção do segundo isômero dos complexos contendo azida. Segundo o processo original, o produto obtido, de cor marrom-alaranjado, mostrou o espectro mostrado na figura 4, indicativo de um composto N-coordenado, pela intensidade da banda em  $1326\text{ cm}^{-1}$ . O composto funde em 88 e 116 °C.

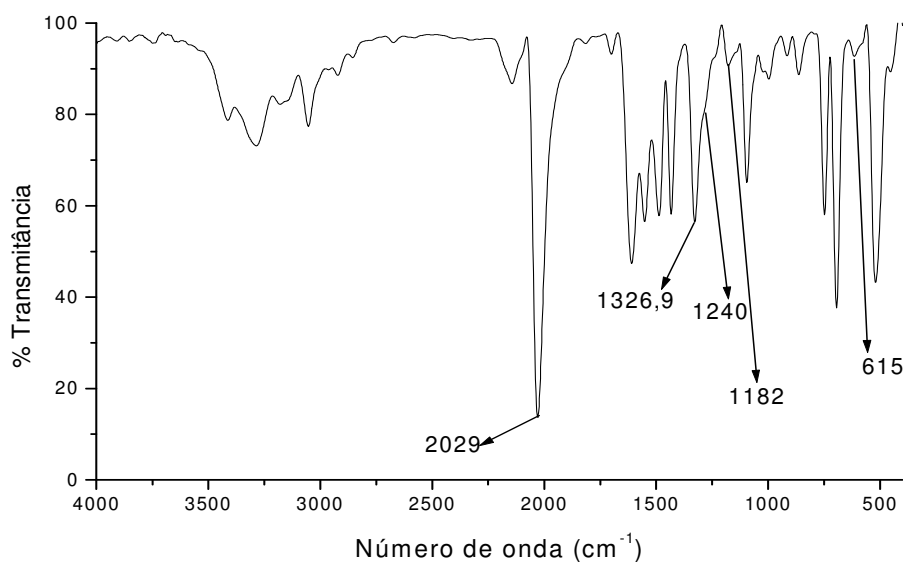


Figura 4: Espectro no IV do  $[\text{Pd}(\text{N}_3)_2(\text{N-PhTU})\text{PPh}_3]$ .

Na adição sequencial, a solução final marrom foi evaporada e o sólido marrom-escuro foi lavado com água e depois éter. Este composto apresentou ponto de fusão em 89°C, e seu espectro no IV mostrou as características esperadas para o composto S-coordenado, figura 5.

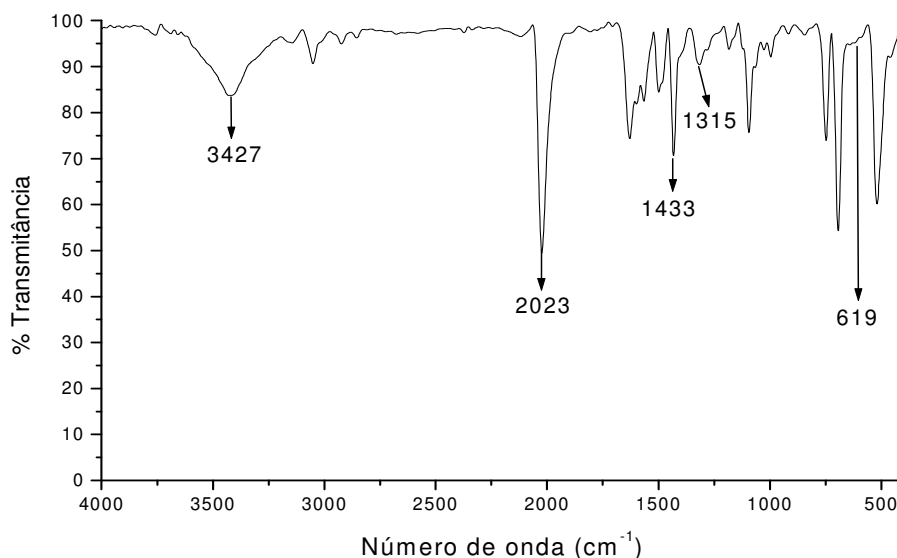


Figura 5: Espectro no IV do  $\text{Pd}(\text{N}_3)_2(\text{S-PhTU})\text{PPh}_3$ .

A existência de dois isômeros suscitou o interesse em verificar o modo de coordenação da feniltiouréia na ausência da trifenilfosfina. Assim, uma alíquota da mistura do precursor com a tiouréia e a azida da reação anterior foi removida antes da adição da fosfina, evaporada e o sólido resultante lavado com água e etanol. O espectro do sólido mostra que o intermediário  $[\text{Pd}(\text{N}_3)_2(\text{N-PhTU})_2]$  é definitivamente N-coordenado, o que justifica o maior rendimento deste isômero, refletido nos espectros das misturas obtidas dos complexos contendo NCO e  $\text{N}_3$ .

Este trabalho mostra que a ordem de adição dos reagentes ao precursor  $[\text{PdCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  altera o modo de coordenação da feniltiouréia ao paládio. Quando ambos os ligantes fosfina e tiouréia são adicionados ao cloro-precursor forma-se uma mistura de dois compostos de cores diferentes e pontos de fusão diferentes, um insolúvel no meio reacional e um que permanece em solução, porém com espectros no IV indistinguíveis. A adição do pseudo-haleto torna homogênea a mistura destes compostos, de onde os sólidos obtidos após os procedimentos de isolamento dos compostos, apresentam espectros no IV condizentes com a presença majoritária do isômero N-coordenado, a presença do isômero S-coordenado sendo sugerida pelos diferentes pontos de fusão das amostras dos sólidos. A síntese do intermediário  $[\text{Pd}(\text{N}_3)_2(\text{N-PhTU})_2]$  parece indicar que este ligante tende a coordenar-se preferencialmente pelo nitrogênio quando o paládio está coordenado aos pseudo-haletos que, ao contrário do íon cloreto, podem ligar-se ao metal por retro-doação  $\text{Md}\pi \rightarrow \text{L}\pi^*$ , enquanto que o cloreto só é capaz de indulgir em doações  $\text{Md}\pi \leftarrow \text{p}$ . Esta diferença de induções eletrônicas pode ser a responsável pelos diferentes modos de coordenação observados para a feniltiouréia que parecem ser dependentes da ordem de adição dos reagentes.

### Referências Bibliográficas

- [1] Kuçükgüzel, I.; Kuçükgüzel, S. G.; Rollasa S.; Kirazb, M.; Bioorg. Med. Chem. Lett., 11, 1703–1707, 2001.
- [2] Campo, R.; Criado, J.; Garcia, E.; Hermosa, M. R.; Jimenez-Sanchez, A.; Manzano, J. L.; Monte, E.; Rodriguez-Fernandez, E.; Sanz, F.; J. of Inorg. Biochem., 89, 74–82, 2002.
- [3] Venkatachalam, T. K.; Sudbeck, E. A.; Uckun, M. F.; Tetrahedron Lett., 42, 6629–6632, 2001.
- [4] Klein, I. S.; Mauro, A. E.; Moro, A. C.; Resumos, XVII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2005.
- [5] Godoy Netto, A. V. 2003. 120 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

**Bolsa:** CNPq Edital 05/2004.