

SÍNTESE E EMPREGO DO CICLOMETALADO [Pd(dmba)(N₃)(PPh₃)] EM PROCESSOS CATALÍTICOS ENVOLVENDO A N-CARBONILAÇÃO REDUTIVA DE NITROARENOS A CARBAMATOS E NA SÍNTESE DE DERIVADOS DA URÉIA

Antonio Carlos Fávero Caires

Centro Interdisciplinar de Investigação Bioquímica, Universidade de Mogi das Cruzes,
Av. Dr. Cândido Xavier de Almeida e Souza, 200, 08780-210 Mogi das Cruzes - SP, Brasil

Antonio Eduardo Mauro*, Antonio Carlos Moro, Alexandre de Oliveira Legendre e Sandra Regina Ananias

Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, CP 355,
14801-970 Araraquara - SP, Brasil

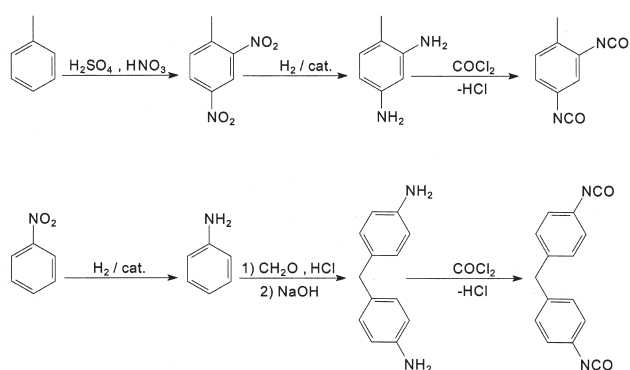
Recebido em 28/7/05; aceito em 20/10/05; publicado na web em 18/4/06

SYNTHESIS OF [Pd(dmba)(N₃)(PPh₃)] AND ITS USE IN CATALYTIC PROCESSES INVOLVING THE REDUCTIVE N-CARBONYLATION OF NITROARENES TO CARBAMATES AND IN THE SYNTHESIS OF UREA DERIVATIVES. This work deals with the use of the cyclometallated compound [Pd(dmba)(N₃)(PPh₃)] in homogeneous catalytic processes comprising the reductive N-carbonylation of nitrobenzene and *p*-nitrotoluene to ethyl-phenylcarbamate and ethyl-4-methylphenylcarbamate, respectively. The cyclopalladated compound was also employed in the synthesis of urea derivatives by reacting *p*-nitrotoluene and *m*-nitrotoluene, respectively, with *p*-toluidine and *m*-chloroaniline.

Keywords: cyclopalladated compound; homogeneous catalytic process; reductive N-carbonylation.

INTRODUÇÃO

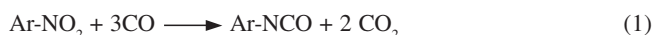
A ativação do monóxido de carbono por compostos de metais de transição tem despertado muito interesse nos últimos anos¹⁻³. Assim, complexos de metais do grupo VIII, da primeira e segunda séries, são empregados como catalisadores em uma ampla variedade de reações envolvendo CO, que resultam na geração de importantes matérias-primas industriais¹⁻⁴. Uma delas, os isocianatos, são utilizados na produção de borrachas de uretanas, fibras e couro sintético¹⁻². O método industrial de síntese de isocianatos consiste na hidrogenação catalítica de nitroarenos a aminoarenos, e posterior fosgenação de aminas² conforme ilustrado no Esquema 1.



Esquema 1. Reações envolvidas na produção industrial de isocianatos

Este método, entretanto, apresenta uma série de desvantagens: uso de fósforo altamente venenoso e inflamável, formação de grande quantidade de ácido clorídrico, como sub-produto, tornando o meio reacional muito ácido com o tempo e, finalmente, o elevado

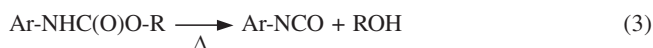
consumo de energia elétrica^{2,5}. Objetivando substituí-lo, a N-carbonilação redutiva de nitroarenos tem recebido significativa atenção, mediante o emprego de catalisadores de ródio, paládio e platina, conforme ilustrado na Equação 1. Neste processo de carbonilação direta emprega-se um solvente não reativo com o isocianato, sendo este diretamente isolado do meio reacional.



Esta reação aparentemente simples é, na realidade, uma transformação complexa, composta de várias etapas e, apesar de ser termodinamicamente muito favorável, $\Delta H^\circ = -128,8 \text{ Kcal mol}^{-1}$, requer a presença de catalisadores para ocorrer. Quando realizada em meio alcoólico, a carbonilação se processa sob condições brandas, conforme a Equação 2².



Os produtos são arilcarbamatos, que podem ser facilmente convertidos nos correspondentes isocianatos por pirólise⁶.



Aliado ao nosso interesse na classe de compostos ciclometalados⁷, uma das metas do presente trabalho trata do emprego do [Pd(dmba)(N₃)(PPh₃)], juntamente com trifenilfosfina, cloreto de estanho(IV) e trietilamina, na N-carbonilação redutiva do nitrobenzeno e do *p*-nitrotolueno, em etanol, originando os respectivos arilcarbamatos.

Uma outra classe de compostos, de enorme interesse industrial em decorrência de seus usos agroquímicos e farmacêuticos, são as uréias N,N'-substituídas^{4,8}, geralmente preparadas por reações de isocianatos ou fósforo com aminas ou nitro compostos, na presença de compostos de metais de transição^{2,9}.

Quando a reação (1) é realizada na presença de amina em ex-

*e-mail: mauro@iq.unesp.br

cesso, obtêm-se uréias². Os seus mecanismos de formação ainda são bastante discutidos, mas sabe-se serem fortemente dependentes dos ligantes, da densidade eletrônica e estereoquímica em torno do átomo metálico^{4,10}.

As uréias são provavelmente formadas pela condensação da respectiva amina com o isocianato originado cataliticamente, conforme a Equação 4.



Novamente, com a utilização do mesmo sistema catalítico, execução feita à trifenilfosfina, que não foi empregada neste caso, resultaram uréias N,N'-substituídas, mediante interações entre nitroarenos e aminas. Foram investigadas reações entre *p*-nitrotolueno e *p*-toluidina e entre *m*-nitrotolueno e *m*-cloroanilina. A exemplo dos arilcarbamatos, houve bons rendimentos nessas reações. Em todos os processos catalíticos investigados os produtos foram isolados e caracterizados por técnicas de RMN e espectroscopia no IV.

PARTE EXPERIMENTAL

O monóxido de carbono utilizado nas reações catalíticas, procedente da Oxigênio do Brasil, continha pureza mínima de 99,9% e foi utilizado sem nenhuma purificação. Os reagentes, todos de grau analítico, também foram empregados sem purificação prévia e os produtos, depois de isolados, são estáveis ao ar e à umidade.

Sínteses

O composto [Pd(dmba)(μ-N₃)₂] (**1**), dmba = N,N-dimetilbenzilamina foi preparado segundo procedimento descrito na literatura¹¹ e o [Pd(dmba)(N₃)(PPh₃)] (**2**) pela clivagem do dímero (**1**) com trifenilfosfina.

[Pd(dmba)(N₃)(PPh₃)] (**2**)

Uma massa de 0,226 g (0,400 mmol) do composto [Pd(dmba)(μ-N₃)₂] foi parcialmente dissolvida em 30 mL de acetona. Adicionou-se nesta suspensão 0,210 g (0,800 mmol) de trifenilfosfina e manteve-se a reação por 30 min sob agitação constante. A acetona foi então removida por destilação à pressão reduzida e o sólido amarelo resultante foi recristalizado em tolueno. Foram obtidos 0,196 g do composto [Pd(dmba)(N₃)(PPh₃)]. Rendimento: 90%. Análise elementar: % calc. (% enc.): C: 59,4 (59,2); H: 4,90 (4,70); N: 10,2 (9,80). Ponto de fusão: 117 °C. RMN de ¹H em CDCl₃, ppm: PPh₃ δ = 7,64-7,73 m, δ = 7,34-7,51 m; dmba (aromáticos) δ = 7,00 d (J_{H-H} = 8 Hz), δ = 6,84 t (J_{H-H} = 7 Hz), δ = 6,28-6,45 m; (-N-CH₂-) δ = 4,05 s, δ = 4,06 s; (-N-CH₃) δ = 2,84 s, δ = 2,85 s.

N-carbonilação redutiva de nitroarenos a carbamatos

Nestas reações foram utilizados 0,109 g (0,200 mmol) do ciclometalado [Pd(dmba)(N₃)(PPh₃)], 40,0 mmol do nitroareno (ArNO₂), 1 mL (7,2 mmol) de trietilamina (NEt₃), 0,47 mL (4,0 mmol) de SnCl₄, 0,210 g (0,800 mmol) de trifenilfosfina e 20 mL de etanol (EtOH).

A mistura constituída de etanol, trietilamina e nitroareno foi transferida para uma autoclave, que foi fechada e purgada com nitrogênio. Posteriormente, introduziu-se o ciclometalado de paládio dissolvido em 10 mL de etanol e, finalmente, adicionou-se o SnCl₄. Introduziu-se, então, monóxido de carbono (CO) até a pressão atingir 60 bar. A mistura foi aquecida a 140 °C, sob agitação magnética, por 4 h. Deixou-se, a seguir, a autoclave esfriar até à temperatura ambiente pela retirada do banho de aquecimento, que foi feito

com glicerina. Os produtos da reação foram isolados e investigados por técnicas de RMN e IV.

N-carbonilação redutiva do nitrobenzeno a etil-fenilcarbamato

Uma vez aberta a autoclave, filtrou-se a mistura reacional para a eliminação de paládio metálico formado durante o processo (0,016 g; 0,15 mmol). Ao filtrado adicionou-se pentano para a precipitação de outros resíduos sólidos (0,822 g, oriundos em sua maior parte do cloreto de estanho (IV)), que foram separados por filtração. O filtrado resultante foi submetido à evaporação, à pressão reduzida, para a eliminação do pentano, do etanol e da trietilamina. Restaram, então, no balão de evaporação, os produtos formados na reação catalítica, a maior parte da trifenilfosfina e o nitrobenzeno que não reagiu. A trifenilfosfina foi precipitada pela adição de uma mistura água/etanol (4:1) e posteriormente eliminada por filtração (0,158 g; 0,602 mmol). O filtrado foi submetido novamente à evaporação, à pressão reduzida, para a eliminação da água e do etanol. A mistura amarela oleosa resultante, composta do nitrobenzeno que não reagiu e dos produtos da reação catalítica, foi separada por destilação à pressão reduzida. O produto principal, caracterizado como etil-fenilcarbamato, destilou a 118-120 °C (4 mm Hg), como um óleo amarelo. Esse composto foi recristalizado em éter, dando origem a cristais brancos aciculares. Foram obtidos 5,87 g (35,6 mmol) deste sólido e recuperados 2,00 mmol do nitrobenzeno. Foram gerados 2,4 mmol de anilina no processo, estimados por diferença.

N-carbonilação redutiva do *p*-nitrotolueno a etil-4-metilfenilcarbamato

O método de separação seguido foi igual ao descrito anteriormente. Foram recuperados 0,018 g (0,17 mmol) de paládio metálico, 0,632 g de resíduos sólidos, 0,201 g (0,766 mmol) de trifenilfosfina e 3 mmol de *p*-nitrotolueno. O produto principal, caracterizado como etil-4-metilfenilcarbamato, destilou à pressão reduzida (67 °C; 1 mm Hg) como um óleo amarelo. O composto foi recristalizado em etanol, originando cristais brancos em forma de agulhas. Foram obtidos 6,19 g (34,5 mmol) deste sólido e recuperados 3,0 mmol de *p*-nitrotolueno. Foram formados 2,6 mmol de *p*-toluidina no processo, estimados por diferença.

Síntese de derivados da uréia

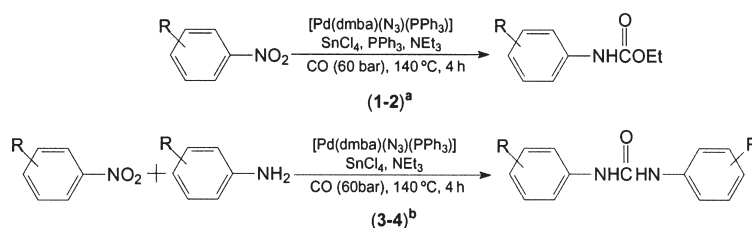
Empregou-se nestas reações 0,108 g (0,200 mmol) do ciclometalado [Pd(dmba)(N₃)(PPh₃)], 20,0 mmol do nitroareno (ArNO₂), 20,0 mmol da amina (ArNH₂), 0,24 mL (2,0 mmol) de SnCl₄, 0,5 mL (3,6 mmol) de trietilamina e 20 mL de dioxano como solvente. A adição dos compostos na autoclave seguiu a mesma ordem e metodologia descritas na N-carbonilação redutiva. Utilizou-se uma pressão inicial de CO de 60 bar. A reação foi conduzida sob agitação constante a 140 °C por 4 h em banho de glicerina. Os produtos foram isolados e caracterizados por técnicas de RMN e IV.

Síntese da N,N'-bis(4-metilfenil)uréia

Reagiu-se *p*-toluidina com *p*-nitrotolueno e, após a abertura da autoclave, o produto da reação encontrava-se parcialmente cristalizado, sendo isolado por filtração. Pela evaporação do solvente, à pressão reduzida, obteve-se do filtrado o restante do sólido formado. O composto foi recristalizado em etanol, obtendo-se 3,31 g (13,8 mmol) de um produto cristalino em forma de agulhas, caracterizado como N,N'-bis(4-metilfenil)uréia. Foram recuperados 0,017 g de paládio metálico e 0,690 g (6 mmol) de *p*-toluidina.

Síntese de uréias assimétricas

Objetivando a síntese de uma uréia assimétrica, reagiu-se *m*-

Tabela 1. Sumário das reações de carbonilação efetuadas

Reação	Solvente	Substrato	Produto	mmol	(%)
1	Etanol	Nitrobenzeno	Etil-fenilcarbamato	35,6	89
2	Etanol	<i>p</i> -Nitrotolueno	Etil-4-metilfenilcarbamato	34,4	86
3	Dioxano	<i>p</i> -Nitrotolueno <i>p</i> -Toluidina	N,N'-bis(4-metilfenil)uréia	13,8	69
4	Dioxano	<i>m</i> -Nitrotolueno	(N-I-clorofenil-N'- <i>m</i> -toluil)uréia	3,26	40
		<i>m</i> -Cloroanilina	N,N'-bis(<i>m</i> -clorofenil)uréia	2,42	32
			N,N'-bis(<i>m</i> -toluil)uréia	2,48	28

cloroanilina com *m*-nitrotolueno. O sólido cristalino formado foi isolado e purificado como descrito anteriormente. Foram obtidos 2,12 g deste produto, cuja análise espectroscópica mostrou tratar-se de uma mistura de três uréias distintas.

A Tabela 1 resume as reações de carbonilação realizadas.

Técnicas experimentais

Os espectros no IV foram obtidos na região de 4000-400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹, usando a técnica de pastilha em KBr, em um espectrofotômetro Nicolet modelo 730 FT. Os espectros de RMN foram obtidos em um espectrômetro Bruker modelo AC-200, utilizando-se CDCl₃ como solvente para o ciclometalado de paládio e DMSO-*d*₆ no caso das uréias e dos carbamatos. Nos espectros de RMN de ¹H e ¹³C utilizou-se TMS como padrão interno, enquanto o espectro de RMN de ³¹P foi obtido em relação ao trimetilfosfito como padrão externo. A análise elementar do [Pd(dmba)(N₃)(PPh₃)] (**2**) foi realizada na Central Analítica da Universidade de São Paulo (USP-SP). As reações catalíticas foram feitas em uma autoclave de aço inox de 150 mL de volume interno, possuindo uma válvula de admissão de CO, uma válvula de purga, um sistema para injeção de líquidos, um manômetro e uma válvula de segurança, que permite operar até a pressão de 100 bar. Externamente, esta autoclave contém um sistema que permite a circulação de um banho quente de glicerina. A agitação foi feita magneticamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O composto [Pd(dmba)(N₃)(PPh₃)] (**2**), ao contrário do dímero de partida, [Pd(dmba)(μ-N₃)₂] (**1**), é muito solúvel em solventes orgânicos usuais e foi isolado em forma cristalina. O seu espectro de absorção na região do infravermelho apresenta uma banda de absorção intensa em 2032 cm⁻¹, atribuída ao modo vibracional¹² ν_{as} N₃, havendo uma diminuição de energia desta vibração após a quebra do dímero pela trifenilfosfina, pois a mesma ocorre em 2059 cm⁻¹ no espectro de (**1**). O seu espectro de RMN de ¹³C, em CDCl₃, mostra seis sinais referentes aos átomos de carbono aromáticos da dmba coordenada ao paládio em δ = 122,0; 124,0; 125,0; 134,0; 147,6; e 149,7, confirmando a reação de ciclometalação. O carbono do grupo (-N-CH₂-) apresenta um sinal em δ = 72,0 e o do grupo (-N-CH₃) em δ = 50,0. Os sinais em δ = 130,0; 131,0 e 157,5 correspondem aos carbonos da trifenilfosfina¹³. Pelo fato do

monômero [Pd(dmba)(N₃)(PPh₃)] (**2**) possuir características estruturais adequadas, ele foi empregado nos processos catalíticos.

Obtenção dos carbamatos

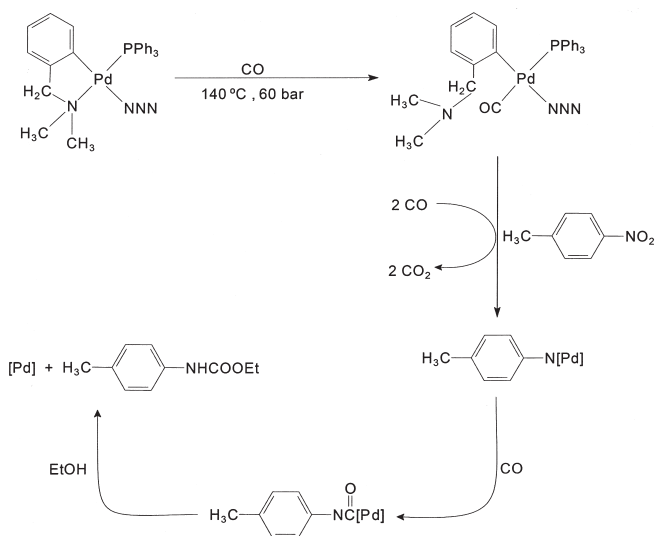
Nas reações de síntese dos carbamatos empregou-se o sistema [Pd(dmba)(N₃)(PPh₃)]/SnCl₄/NEt₃/PPh₃, nas condições otimizadas por Watanabe¹⁴ em reações catalisadas por complexos de platina. O cloreto de estanho(IV) é um co-catalisador efetivo para complexos de platina em reações de hidroformilação¹⁵. Estudos anteriores indicaram que este ácido de Lewis promove inserção migratória de monóxido de carbono na ligação metal-carbono¹⁶ ou na ligação metal-nitrogênio gerando, neste caso, o complexo aril isocianato¹⁴. Temperaturas reacionais típicas situam-se na faixa entre 120 e 200 °C, enquanto as pressões normalmente ficam entre 40 e 100 bar². Constatou-se^{14,15} a influência dos ligantes contendo átomo de fósforo(III) nestes sistemas, sendo que a trifenilfosfina foi aquele que conduziu a maiores rendimentos por atuar na inserção do monóxido de carbono em um grupo alquil ou aril, produzindo acil ou aroil complexos¹⁷. Com o emprego do sistema mencionado anteriormente, contendo o ciclometalado, obteve-se o etil-fenilcarbamato (35,6 mmol) e o etil-4-metilfenilcarbamato (34,5 mmol). No primeiro caso o rendimento foi de 89%, com 95% de transformação do substrato. Dados de RMN de ¹H indicaram a formação de 2,4 mmol (6%) de anilina no processo. No segundo caso foi obtido um rendimento de 86% do produto, com 92% de transformação do substrato. Foram formados 2,6 mmol (6,5%) de *p*-toluidina no processo.

O espectro de absorção na região do infravermelho do etil-fenilcarbamato mostra duas bandas, intensas, atribuídas¹² aos modos vibracionais ν(NH) em 3318 cm⁻¹ e ν(C=O) em 1732 cm⁻¹. No espectro de RMN de ¹H do etil-fenilcarbamato, contaminado com a anilina gerada no processo, observam-se os sinais de ressonância em δ = 1,26 (m) (CH₃) e 4,20 (m) (CH₂); 6,98-7,40 (aromáticos). Nota-se, ainda, um sinal fraco em δ = 2,11 (NH) e outros sinais de menor intensidade na região de δ = 6,98-7,40 atribuídos à anilina formada na reação. No espectro de RMN de ¹³C do etil-fenilcarbamato há sinais em δ = 14,3 (CH₃); 61,0 (CH₂); 116,7; 123,2; 126,7 e 132,0 (4 sinais de carbonos aromáticos) e 153,9 (C=O)¹³. A anilina mostra sinais de menor intensidade em δ = 114,7; 119,4; 126,6 e 137,9. Muito embora o produto da reação catalítica (etil-fenilcarbamato) tenha sido isolado posteriormente na forma pura,

incluíram-se os dados da contaminação com a anilina, para ressaltar a geração da mesma no processo catalítico.

O espectro vibracional na região do infravermelho do etil-4-metilfenilcarbamato apresenta bandas de absorção $\nu(\text{NH})$ em 3305 cm^{-1} e $\nu(\text{C}=\text{O})$ em 1640 cm^{-1} . No seu espectro de RMN de ^1H há sinais em $\delta = 1,32$ (m) (CH_3); 4,86 (m) (CH_2); 7,46 (m) (aromáticos); 8,76 (s) (NH). No espectro de RMN de ^{13}C verificam-se sinais de ressonância em $\delta = 16,3$ (CH_3 -etil); 20,3 (CH_3 -Ar); 58,1 (CH_2); 118,2-137,2 (4 sinais de carbonos aromáticos) e 152,9 ($\text{C}=\text{O}$)¹³.

Apesar do emprego de um composto ciclometalado, o [Pd(dmab)(N₃)(PPh₃)], estruturalmente muito diferente daquele utilizado por Watanabe¹³ por conter uma ligação σ Pd-C, acredita-se que o mecanismo da reação seja similar ao proposto pelo referido autor, cabendo ainda vários outros estudos para sua confirmação. Assim, o Esquema 2 traz, a título ilustrativo, as possíveis etapas da síntese do etil-4-metilfenilcarbamato. A reação ocorre via quebra da ligação Pd-N do anel ciclometalado, há coordenação de CO ao paládio e formação de um nitreno intermediário, originado por desoxigenação do nitroareno pelo monóxido de carbono. Este nitroareno é posteriormente carbonilado com o auxílio do SnCl_4 , que promove a inserção de CO nas ligações Pd-N.



Esquema 2. Etapas propostas para a síntese do etil-4-metilfenilcarbamato. Em [Pd] os demais ligantes coordenados ao paládio são omitidos por questão de clareza

Obtenção das uréias

Sabe-se que reações entre nitro-compostos e aminas, produzindo uréias, quando catalisadas por compostos de platina², sofrem grande influência do sistema empregado. Ou seja, quando o complexo de platina é utilizado com cloreto de estanho(IV) e trietilamina, obtêm-se produtos em altos rendimentos, mas a ausência dos mesmos diminui drasticamente o rendimento da reação catalítica. A temperatura ideal, segundo a literatura², é de 140 °C, sendo observado a 100 °C um decréscimo acentuado no rendimento da reação.

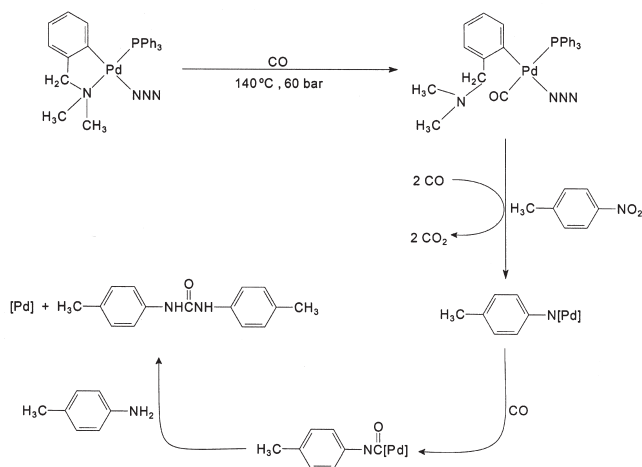
Nas sínteses de derivados da uréia empregou-se o mesmo sistema catalítico descrito para os carbamatos, exceção feita à trifetilfosfina que não foi utilizada neste caso. Na reação entre *p*-toluidina e *p*-nitrotolueno obteve-se a *N,N'*-bis(4-metilfenil)uréia com 69% de rendimento e foram recuperados 6,0 mmol de *p*-

toluidina, que não reagiram, indicando que a reação foi seletiva, uma vez que toda a *p*-toluidina que não deu origem ao produto de catálise foi recuperada.

No espectro vibracional na região do infravermelho da *N,N'*-bis(4-metilfenil)uréia aparecem bandas atribuídas aos modos vibracionais¹² $\nu(\text{NH})$ em 3304 cm^{-1} e $\nu(\text{C}=\text{O})$ em 1640 cm^{-1} . No espectro de RMN de ^1H notam-se sinais em $\delta = 2,22$ (s) (CH_3); 7,20 (m) (aromáticos) e 8,51 (s) (NH). No seu espectro de RMN de ^{13}C há sinais de ressonância em $\delta = 20,4$ (CH_3); 118,2-137,3 (4 sinais de carbonos aromáticos) e 157,7 ($\text{C}=\text{O}$)¹³.

O processo de carbonilação envolvendo *m*-cloroanilina e *m*-nitrotolueno resultou em 2,12 g de produto, cuja análise espectroscópica evidenciou uma mistura de três uréias distintas. Uma estimativa feita por RMN de ^1H dessa mistura indicou as seguintes proporções: 40% de $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NHCONHC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ (A), 32% $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NHCONHC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ (B) e 28% de $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NHCONHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (C). Esta estimativa considerou os quatro sinais dos grupos NH, sendo que dois deles ($\delta = 8,66$ e 8,87) apresentaram a mesma integral de área e foram atribuídos à uréia (A). O sinal de NH em campo mais baixo ($\delta = 8,97$) foi assinalado à uréia (B), devido ao efeito de desproteção magnética causado pelos átomos de cloro. Um outro sinal de NH, $\delta = 8,58$ foi associado à uréia (C). A uréia (A) apresentou, ainda, o sinal do grupo CH_3 -Ar em $\delta = 2,28$ e a (C) em $\delta = 3,38$. No espectro de RMN de ^{13}C da mistura há três sinais distintos de carbonos carbonílicos em $\delta = 152,4$ (C), 152,5 (A) e 152,7 (B), indicando a presença de três uréias distintas. Os sinais de grupos CH_3 -Ar de (A) e (C) ocorrem em $\delta = 21,2$.

São vários os caminhos envolvidos na síntese de uréias *N,N'*-substituídas² a partir de reações entre aminoarenos, nitroarenos e monóxido de carbono, catalisadas por complexos de paládio(II). Um desses é mostrado no Esquema 3, ilustrando as etapas de síntese da *N,N'*-bis(4-metilfenil)uréia, empregando-se o [Pd(dmab)(N₃)(PPh₃)] como catalisador.



Esquema 3. Etapas propostas para a síntese da *N,N'*-bis(4-metilfenil)uréia. Em [Pd] os demais ligantes coordenados ao paládio são omitidos por questão de clareza

Inicialmente ocorre a ruptura da ligação Pd-N do ciclometalado. A seguir, o nitrotolueno é coordenado ao metal e um nitreno intermediário resulta por desoxigenação com CO. A inserção de CO no complexo nitreno leva ao composto, [Pd]CONPh, que reage com a anilina para formar a uréia.

A rota apresentada satisfaz a estequiometria da reação 5, a seguir:



Quer nas sínteses dos arilcarbamatos como das uréias N,N'-substituídas, verificou-se a formação de paládio metálico no processo catalítico. Segundo Giannoccaro⁹, isto ocorre nas reações empregando CO, qualquer que seja o complexo de paládio utilizado.

CONCLUSÃO

A utilização do organometálico [Pd(dmba)(N₃)(PPh₃)] em alguns processos catalíticos de carbonilação em fase homogênea, seguindo condições pré-estabelecidas na literatura para complexos de coordenação, comprovou a sua atividade nas reações investigadas. O composto [Pd(dmba)(N₃)(PPh₃)] foi empregado na N-carbonilação redutiva do nitrobenzeno e do *p*-nitrotolueno, em etanol, originando etil-fenilcarbamato e etil-4-metilfenilcarbamato, respectivamente, e também na síntese de uréias mediante reações entre *p*-nitrotolueno e *m*-nitrotolueno com *p*-toluidina e *m*-cloroanilina, respectivamente. Uma ampla perspectiva foi aberta no sentido de se investigar esses processos em outras condições de temperatura e pressão de CO, na presença ou não de ativadores e promotores de inserção de monóxido de carbono nas ligações Pd-C e Pd-N. Além do [Pd(dmba)(N₃)(PPh₃)], outros ciclometalados poderão ser utilizados e outros processos catalíticos deverão ser investigados.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, à CAPES e FAPESP pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- Ragaini, F.; Cenini, S.; Gasperini, M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *161*, 31; Milani, B.; Anzilutti, A.; Vicentini, L.; Sessanta, O.; Santi, A.; Zangrando, E.; Geremia, S.; Mestroni, G.; *Organometallics* **1997**, *16*, 5064; Santi, R.; Romano, A. M.; Panella, F.; Mestroni, G.; Sessanta O Santi, A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *144*, 41; Paul, F.; Fischer, J.; Ochsenein, P.; Osborn, J. A.; *Organometallics* **1998**, *17*, 2199; Anderson, S. A.; Root, T. W.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *220*, 247; Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J.; *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2527.
- Paul, F.; *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 269; Skupinska, J.; Karpinska, M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *161*, 69; Li, Q.; Wang, J.; Dong, W.; Kang, M.; Wang, X.; Peng, S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *212*, 99; Funakawa, A.; Yamanaka, I.; Takenaka, S.; Otsuka, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5346; Toochinda, P.; Chuang, S. S. C.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 1192.
- Ling, G.; Chen, J.; Lu, S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *202*, 23; Ryan, A. J.; Stanford, J. L. Em *Comprehensive Polymer Science*; Allen, G., Bevington, J. C., eds.; Pergamon: New York 1989, vol.5, p. 427; Kato, T.; Suzuki, K.; Takahashi, J.; Kamoshita, K.; *Journal of Pesticide Science* **1984**, *9*, 489.
- Ragaini, F.; Cenini, S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *109*, 1.
- Ragaini, F.; Ghitti, A.; Cenini, S.; *Organometallics* **1999**, *18*, 4925; Braunstein, P.; *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1927; Aresta, M.; Quaranta, E.; *Chemtech.* **1997**, *27*, 32.
- Butler, D. C. D.; Alper, H.; *Chem. Commun.* **1998**, *23*, 2575; Haynes, A.; Maitlis, P. M.; Morris, G. E.; Sunley, G. J.; Adams, H.; Badger, P. W.; Bowers, C. M.; Cook, D. B.; Elliott, P. I. P.; Ghaffar, T.; Green, H.; Griffin, T. R.; Payne, M.; Pearson, J. M.; Taylor, M.J.; Vickers, P. W.; Watt, R. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2847.
- Caires, A. C. F.; de Almeida, E. T.; Mauro, A. E.; Hermely, J. P.; Valentini, S. R.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 329; Ananias, S. R.; Mauro, A. E.; Lucca Neto, V. A.; *Transition Met. Chem.* **2001**, *26*, 570; Santana, A. M.; Mauro, A. E.; de Almeida, E. T.; Santos, R. H. A.; Zóia, J. R.; *J. Coord. Chem.* **2001**, *53*, 163; Ananias, S. R.; Mauro, A. E.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 764; Ananias, S. R.; Santana, A. M.; Mauro, A. E.; Lucca Neto, V. A.; de Almeida, E.T.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 53; Ananias, S. R.; Mauro, A. E.; Zutin, K.; Picchi, C. M. C.; Santos, R. H. A.; *Transition Met. Chem.* **2004**, *29*, 284.
- Mei, J.; Yang, Y.; Xue, Y.; Lu, S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *191*, 135; Yang, Y.; Lu, S.; *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4845; Chen, J.; Ling, G.; Lu, S.; *Tetrahedron* **2003**, *59*, 8251.
- Giannoccaro, P.; *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, 271; McCusker, J. E.; Qian, F.; McElwee-White, L.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *159*, 11.
- Satchell, D. P. N.; Satchell, R. S.; *Chem. Soc. Rev.* **1975**, *4*, 231; Werner, K. V.; Beck, W.; *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3947.
- Caires, A. C. F.; Mauro, A. E.; Santos, R. H. A.; Gambardella, T. P.; Lechat, J. R.; *Gazz. Chim. Ital.* **1993**, *123*, 495.
- Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., Wiley: New York, 1986.
- Silverstein, R. M.; Basslerk, G. C.; Morrill, T. C.; *Spectrometry Identification of Organic Compounds*, 4th ed., Wiley: New York, 1981.
- Watanabe, Y.; Tsuji, Y.; Takeuchi, R.; Suzuki, N.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 3348; Watanabe, Y.; Tsuji, Y.; Kondo, T.; Takeuchi, R.; *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4451; Watanabe, Y.; Tsuji, Y.; Takeuchi, R.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 3011.
- Hayashi, T.; Kawabata, Y.; Isoyama, T.; Ogata, I.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 3438; Rocha, W. R.; *THEOCHEM* **2004**, *677*, 133; Kim, W. B.; Park, E. D.; Lee, J. S.; *Appl. Catal. A* **2003**, *242*, 335; Skupinska, J.; Karpinska, M.; *Appl. Catal., A* **2004**, *267*, 59; Temkin, O. N.; Bruk, L. G.; *Kinet. Catal.* **2003**, *44*, 601.
- Butts, S. B.; Strauss, S. H.; Holt, E. M.; Stimson, R. E.; Alcock, N. W.; Shriver, D. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5093.
- Pignolet, L. H.; *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes*, Plenum Press: New York, 1983; Ragaini, F.; Cognolato, C.; Gasperini, M.; Cenini, S.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2886.