

**Antonio Carlos Moro**

**Espécies moleculares e supramoleculares de Pd (II) contendo  
ligantes N,S doadores: síntese e caracterização**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como parte  
dos requisitos para obtenção do título de  
Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo Mauro

**Araraquara**

**2007**

## Dados Curriculares

### 1. Dados Pessoais

Data de Nascimento: 12/03/1981

Nacionalidade: brasileira

Naturalidade: Boituva-SP

Filiação: Antonio Moro

Carmem Batistela Moro

Endereço Residencial: Rua Manoel dos Santos Freire, 263, Centro

Boituva-SP, CEP: 18550-000

Telefone: (15) 3263-1184

Avenida Arthur Bugni, 64 – Esquina, Jardim Vitória

Araraquara-SP, CEP: 14800-075

Celular: (15) 9713-6695

moro@iq.unesp.br

acmoro81@yahoo.com.br

### 2. Formação Acadêmica

Pós-Graduação em Química

Instituição: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, IQ-UNESP, Araraquara.

Nível: Mestrado.

Área de Concentração: Química Inorgânica.

Título da Dissertação: Espécies Moleculares e Supramoleculares de Pd(II) Contendo Ligantes N,S Doadores: Síntese e Caracterização.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo Mauro

Data da Defesa: 19/01/2007

Graduação em Química

Instituição: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, IQ-UNESP, Araraquara.

Curso: Licenciatura

Conclusão: 12/01/2005

### 3. Atividades Científicas

#### 3.1. Estágios na Universidade

Iniciação Científica, com bolsa CNPq/PIBIC, junto ao Grupo de Química de Coordenação e Organometálicos, IQ-UNESP, Araraquara.

Título: Pseudohaletos complexos de Pd(II): Clivagem de ciclopaladados diméricos por ligantes ambidentados..

Orientador: Prof Dr. Antonio Eduardo Mauro.

Período: agosto/ 2002 a dezembro/ 2004

Monitoria de Química Fundamental, com bolsa BITA, sob a supervisão da Profª Drª Marian Rosaly Davolos

Curso: Bacharelado em Química

Período: março/ 2002 a julho/ 2002

Estágio de Iniciação Científica junto ao Grupo de Química de Coordenação e Organometálicos, IQ-UNESP, Araraquara, sob a supervisão do Prof. Dr. Antonio Eduardo Mauro, durante o ano de 2001.

Estágio no Centro de Ciências de Araraquara, CCA-UNESP, sob a supervisão do Prof. Dr. Luiz Antonio Andrade de Oliveira.

Atuação: Monitor Voluntário do Plantão de Dúvidas, de Química - Ensino Médio.

Carga Horária: 30 horas, Ano: 2000

### 3.2. Artigos Completos Publicados em Periódicos

MORO, A. C.; WATANABE, F. W.; ANANIAS, S. R.; MAURO, A. E.; NETTO, A. V. G.; LIMA, A. P. R.; FERREIRA, J. G.; SANTOS, R. H. A. Supramolecular assemblies of cis-palladium complexes dominated by C-H...Cl interactions. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 9, p. 493-496, 2006.

CAIRES, A. C. F.; MAURO, A. E.; MORO, A. C.; LEGENDRE, A. O.; ANANIAS, S. R. Síntese e Emprego do Ciclometalado [Pd(dmba)(N<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)] em Processos Catalíticos Envolvendo a N-Carbonilação Redutiva de Nitroarenos a Carbamatos e na Síntese de Derivados da Uréia. **Química Nova**, v. 29, p. 750-754, 2006.

LUCCA NETO, V. A.; MAURO, A. E.; ANANIAS, S. R.; STEVANATO, A.; MORO, A. C. Síntese e emprego do [Pd(dmba)(NCO)(PPh<sub>3</sub>)] em processos catalíticos envolvendo a preparação de derivados da uréia e de alcoxicarbonil complexos. **Eclética Química**, v. 31, p. 75-81, 2006.

MORO, A. C.; MAURO, A. E.; ANANIAS, S. R. Clivagem dos Ciclopalladados Diméricos [Pd(dmba)(X)]<sub>2</sub> (dmba = N,N-dimetilbenzilamina; X = Cl, N<sub>3</sub>, NCO) por tiouréia. **Eclética Química**, v. 29, p. 57-61, 2004.

### 3.3. Artigos Aceitos para publicação

MORO, A. C.; MAURO, A. E.; ANANIAS, S. R.; STEVANATO, A.; LEGENDRE, A. O. Synthesis, characterization and thermal behavior of mono- and dinuclear palladium (II) compounds containing N,S donor ligands. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2007.

### 3.4. Trabalhos em Congressos e Outros Eventos

MORO, A. C.; MAURO, A. E.; ANANIAS, S. R.; NETTO, A. V. G.; LIMA, A. P. R.; SANTOS, R. H. A. Associações Supramoleculares do cis-[PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(tu).CH<sub>3</sub>OH Dominadas por Interações C-H...Cl e N-H...Cl. 29<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 19 a 22 de maio de 2006, Águas de Lindóia-SP.

STEVANATO, A.; MAURO, A. E.; ANANIAS, S. R.; MORO, A. C.; SANTANA, A. M. Síntese, Caracterização Espectroscópica e Determinação da Estrutura Cristalina e Molecular do Composto [Pd(bzan)(dppp)(SCN)].CDCl<sub>3</sub>. 29<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 19 a 22 de maio de 2006, Águas de Lindóia-SP.

MORO, A. C.; MAURO, A. E.; ANANIAS, S. R.; STEVANATO, A.; LEGENDRE, A. O. Comportamento Térmico de Complexos de Pd(II) Contendo Ligantes N,S-Doadores. V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 02 a 05 de abril de 2006, Poços de Caldas-MG.

LEGENDRE, A. O.; MORO, A. C.; CORREA, J. R. A.; MAURO, A. E.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M. Investigação do Comportamento Térmico de Espécies Heterobimetálicas Contendo Cobre (II) e Tetracianopaladato(II). V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 02 a 05 de abril de 2006, Poços de Caldas-MG.

KLEIN, I. S.; MAURO, A. E.; MORO, A. C. Síntese e Caracterização Espectroscópica dos Complexos [PdX<sub>2</sub>(Phtu)PPh<sub>3</sub>], X = Cl, NCO, SCN, N<sub>3</sub>. XVIII Congresso de Iniciação Científica, 2006.

MORO, A. C.; ANANIAS, S. R.; MAURO, A. E.; CAIRES, A. C. F. Possibilidades Reacionais dos Tioligantes 2 e 8-Quinolinatiol Frente a Complexos de Paládio(II). 28<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 30 de maio a 02 de junho de 2005, Poços de Caldas-MG .

LEGENDRE, A. O.; MAURO, A. E.; NOGUEIRA, V. M.; MORO, A. C.; SANTOS, R. H. A. Obtenção de Diferentes Complexos de Cobre(II) Contendo Azida e 1,3-Diaminopropano. 28<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 30 de maio a 02 de junho de 2005, Poços de Caldas-MG.

KLEIN, I. S.; MAURO, A. E.; MORO, A. C. Pseudo-Haletos Complexos de Pd (II) Contendo Ligantes Fósforo e Enxofre Doadores. XVII Congresso de Iniciação Científica, 2005, Araraquara-SP.

MORO, A. C.; MAURO, A. E.; ANANIAS, S. R.; STEVANATO, A.; KLEIN, I. S. Investigação via Espectroscopia no Infravermelho (IV) da Capacidade Sensora de Depósitos de Tiouréia (tu) em KBr Frente ao Benzeno. 15<sup>o</sup> Encontro Regional de Química, 10 e 11 de outubro de 2005, Ribeirão Preto-SP.

WATANABE, F. W.; MAURO, A. E.; MORO, A. C.; LIMA, A. P. R.; ANANIAS, S. R.; SANTOS, R. H. A. Palladium (II) Halide and Pseudohalides Complexes with a Chelating

Diamine Ligand: X-Ray Structure of the Supramolecular Species [PdCl<sub>2</sub>(tmeen)]. XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 08 a 11 de setembro de 2004, São Carlos-SP.

RODRIGUES, J.; MAURO, A. E.; NOGUEIRA, V. M.; MORO, A. C.; WATANABE, F. W.; SANTOS, R. H. A. Pseudohalides and Nitrate Copper (II) Complexes Containing Imidazole as N-Donor Ligand. XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 08 a 11 de setembro de 2004, São Carlos-SP.

MORO, A. C.; MAURO, A. E.; ANANIAS, S. R.; SANTOS, R. H. A.; LIMA, A. P. R.; RODRIGUES, J.; WATANABE, F. W.; LEGENDRE, A. O. Palladium(II) Pseudohalide Complexes with Triphenylphosphine and Thiourea as Ligands. X-Ray Crystal Structure of cis-[PdCl<sub>2</sub>(tu)(PPh<sub>3</sub>)].CH<sub>3</sub>OH. XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 08 a 11 de setembro de 2004, São Carlos-SP.

MORO, A. C.; MAURO, A. E.; RODRIGUES, J.; KLEIN, I. S.; ANANIAS, S. R.; LIMA, A. P. R. Pseudo-Haletos Complexos de Pd(II) Contendo Trifenilfosfina e Tiouréia como Ligantes. Determinação da Estrutura Cristalina e Molecular do cis-[PdCl<sub>2</sub>(tu)(PPh<sub>3</sub>)].CH<sub>3</sub>OH. XVI Congresso de Iniciação Científica, 04 a 10 de dezembro de 2004, Ilha Solteira-SP.

MORO, A. C.; MAURO, A. E.; MATTIOLI, M. P. D.; ANANIAS, S. R. Clivagem dos Ciclopaladados Diméricos [Pd(C<sup>2</sup>,N-dmba)(μ-X)]<sub>2</sub> (X= Cl, NCO, N<sub>3</sub>) por Tiouréia. 26<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 26 a 29 de maio de 2003, Poços de Caldas-MG.

MORO, A. C.; MAURO, A. E.; ANANIAS, S. R.; WATANABE, F. W.; RODRIGUES, J. Investigação Espectroscópica e Termoanalítica do Ciclopaladado Binuclear [Pd<sub>2</sub>(dmba)<sub>2</sub>(NCO)(8-qnS)]. XIV Encontro Regional de Química, 12 a 14 de novembro de 2003, São Carlos-SP.

RODRIGUES, J.; MAURO, A. E.; NOGUEIRA, V. M.; SANTANA, A. M.; WATANABE, F. W.; MORO, A. C. Versatilidade do Cu(II) na Construção de Estruturas Poliméricas Contendo Pseudohaletos e Ligantes Nitrogenados. XIV Encontro Regional de Química, 12 a 14 de novembro de 2003, São Carlos-SP.

MORO, A. C.; MAURO, A. E.; ANANIAS, S. R.; WATANABE, F. W. Reação de Substituição Parcial de Ligante em Ponte em Ciclopaladado Dimérico: Síntese do [Pd<sub>2</sub>(dmba)<sub>2</sub>(NCO)(8-qnS)]. XV Congresso de Iniciação Científica, 18 a 24 de outubro de 2003, Marília-SP.

MORO, A. C.; MAURO, A. E.; MATTIOLI, M. P. D.; ANANIAS, S. R. Clivagem dos Dímeros [Pd(C<sup>2</sup>,N-dmba)(μ-X)]<sub>2</sub> (X = Cl, NCO) pelo Ligante Ambidentado Tiouréia. XIV Congresso de Iniciação Científica, 22 a 27 de setembro de 2002, Presidente Prudente-SP.

### **3.5. Colaborador em Monografia**

Título: Reações de Substituição do  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ : Obtenção de Novas Espécies Contendo Trifenilfosfina e Tiouréias

Aluna: Iolanda Santana Klein

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo Mauro

Ano da Apresentação: 2006

### **3. 6. Participação em Eventos**

II Evento de Educação em Química.

Participação no mini-curso: Desenvolvendo estratégias facilitadoras para o Ensino de Química, 2004, Araraquara-SP.

XV Congresso de Iniciação Científica.

Participação na oficina: Leitura Instrumental de Textos Acadêmicos, 2003, Marília-SP.

XXXIII Semana da Química.

Participação na oficina: O cotidiano do Ensino Médio, 2003, Araraquara-SP.

XXXIII Semana da Química

Participação no curso: Células Combustíveis, 2003, Araraquara-SP.

XIV Congresso de Iniciação Científica.

Participação na oficina: Servidores e Ferramentas de Busca de Informações na Internet, 2002, Presidente Prudente-SP.

XXXII Semana da Química.

Participação no curso: Separação e Purificação de Compostos Orgânicos, 2002, Araraquara-SP.

XIII Encontro Regional de Química e XXXI Semana da Química.

Participação no curso: O ensino de química no segundo grau, 2001, Araraquara-SP.

XXX Semana da Química, XII Jornada Científica, VII Jornada Pedagógica e II Jornada da Pós Graduação e Pesquisa.

Participação no curso: Didática no Ensino Médio, 2000, Araraquara-SP.

### **4. Bolsas**

Bolsista FAPESP de mestrado, de março/ 2005 a janeiro/ 2007.

Bolsista CNPq/ PIBIC de Iniciação Científica, de agosto/ 2002 a dezembro/ 2004.

Monitor bolsista (BITA) da disciplina Química Fundamental, de março/ 2002 a julho/ 2002.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por nortear o meu caminho.

Agradeço aos meus pais Antonio e Carmem pelo amor e incentivo incondicionais, e aos meus irmãos Ernesto e Lisangela por tudo o que passamos juntos. Aos meus tios Lito e Elena, primos Cide e Eoná pela amizade e incentivo. À minha namorada Camila pelo carinho e compreensão.

Agradeço ao professor Antonio Eduardo Mauro pela orientação séria e competente, bem como pelas várias demonstrações de amizade e generosidade. Aos professores Adelino, Stanlei, Regina e Marisa pelas discussões proveitosas. À Sandra pela co-orientação deste trabalho, companherismo e paciência. À Prof<sup>a</sup> Pedrina, Prof<sup>a</sup> Vânia, Katinha, Cris, Treu, Anderson (Congo), Eduardo (Chuck), Sandra Al-Asfour, Valéria e Irene pelos bons momentos no departamento de Química Geral e Inorgânica. Aos amigos Alexandre e Pedrinho pela convivência no laboratório, como também pelas inúmeras contribuições neste trabalho. Ao pessoal do laboratório Iolanda, João Regis, Alessandra, Adriana, Rodrigo, Talita, Adriano, Audrey, Rafael, Francisco, Silmar, Patrícia Bento e Juliana pela amizade e bom humor demonstrados. Ao Nivaldo pelas medidas dos espectros de ressonância magnética nuclear.

Ao Prof. Dr. Alzir A. Batista e à Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sandra H. Pulcineli (banca examinadora) pelas várias sugestões e leitura cuidadosa deste trabalho.

Agradeço aos amigos Chico, Lidervan, André, Sugera, Daniel, Amadeu, Picachu, Fernando Cotinguiba, bem como às amigas Juliana Rodrigues e Isabele (Isa) pelo companherismo, convivência e realizações compartilhadas.

Às funcionárias da biblioteca, da seção de pós-graduação e do posto FAPESP pela atenção recebida. A todos os funcionários do IQ que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

À FAPESP pela bolsa concedida.

"Quando nada parece dar certo, vou ver o cortador de pedras martelando sua rocha talvez 100 vezes, sem que uma única rachadura apareça. Mas na centésima primeira martelada a pedra se abre em duas, e eu sei que não foi aquela que conseguiu isso, mas todas as que vieram antes"

(J. Riis)



# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>19</b>
1.1 Compostos Ciclometalados .....	19
1.2 Química Supramolecular .....	25
1.3 Arranjos Supramoleculares Mantidos por Ligações de Hidrogênio.....	27
1.4 Tiouréia.....	30
1.5 Tionas Heterocíclicas.....	33
1.6 Pseudo-haletos .....	34
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>36</b>
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>37</b>
3.1 Reagentes e Solventes Utilizados: Procedência .....	37
3.2 Métodos Instrumentais .....	38
Medidas de Ponto de Fusão ou Decomposição.....	38
Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	38
Análise Elementar .....	38
Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear .....	38
Análise Termogravimétrica.....	39
Difratometria de Raios-X (método do pó).....	39
Difratometria de Raios-X por Monocristais.....	39
3.3 Síntese dos Compostos de Partida .....	39
[Pd(dmba)( $\mu$ -Cl)] <sub>2</sub> .....	39
[Pd(dmba)( $\mu$ -N <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> .....	40
[Pd(dmba)( $\mu$ -NCO)] <sub>2</sub> .....	40
[Pd(Cl) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ].....	40
3.4 Síntese dos Novos Compostos.....	41
[Pd(dmba)(Cl)(tu)].....	41
[Pd(dmba)(N <sub>3</sub> )(tu)].....	41
[Pd(dmba)(NCO)(tu)].....	42
[Pd <sub>2</sub> (dmba) <sub>2</sub> ( $\mu$ -NCO)( $\mu$ -2-qnS)] .....	42
[Pd <sub>2</sub> (dmba) <sub>2</sub> ( $\mu$ -NCO)( $\mu$ -8-qnS)] .....	42
[Pd(8-qnS) <sub>2</sub> ].....	43
[PdCl <sub>2</sub> (tu)(PPh <sub>3</sub> ).CH <sub>3</sub> OH].....	43
[Pd(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (tu)(PPh <sub>3</sub> )].....	43
[Pd(CN) <sub>2</sub> (tu)(PPh <sub>3</sub> )]·3H <sub>2</sub> O (1) e [Pd(CN) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (2) .....	44
[Pd(SCN) <sub>2</sub> (tu)(PPh <sub>3</sub> )].....	45
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>46</b>
4.1 Compostos de Partida.....	46
4.1.1 [Pd(dmba)( $\mu$ -Cl)] <sub>2</sub> .....	46
4.1.2 [Pd(dmba)( $\mu$ -N <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> .....	48
4.1.3 [Pd(dmba)( $\mu$ -NCO)] <sub>2</sub> .....	50
4.1.4 [PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ].....	52
4.2 Considerações Sobre os Modos de Coordenação da Tiouréia.....	53
4.2.1 [Pd(dmba)(X)(tu)] (X = Cl, N <sub>3</sub> , NCO) .....	56

4.2.2	Análise Térmica dos $[Pd(dmba)(X)(tu)]$ ( $X = Cl, NCO$ ) .....	61
<b>4.3</b>	<b>Considerações Sobre os Modos de Coordenação das Tionas Heterocíclicas.....</b>	<b>64</b>
4.3.1	$[Pd_2(dmba)_2(\mu-NCO)(\mu-2-qnS)]$ .....	66
4.3.2	$[Pd_2(dmba)_2(\mu-NCO)(\mu-8-qnS)]$ .....	68
4.3.3	$[Pd(8-qnS)_2]$ .....	71
4.3.4	Análise Térmica dos complexos contendo os ligantes 2- e 8-qnS .....	72
<b>4.4</b>	<b>Compostos Contendo Ligantes Enxofre e Fósforo Doadores .....</b>	<b>76</b>
4.4.1	$[PdCl_2(tu)(PPh_3)].CH_3OH$ .....	76
4.4.2	$[Pd(N_3)_2(tu)(PPh_3)]$ .....	83
4.4.3	$[Pd(CN)_2(tu)(PPh_3)]$ (1) e $[Pd(CN)_2(PPh_3)_2]$ (2).....	84
4.4.4	$[Pd(SCN)_2(tu)(PPh_3)]$ .....	86
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>91</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>94</b>
<b>Anexos</b>	<b>.....</b>	<b>102</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Formação do anel ciclotmetado.....	19
<b>Figura 2-</b> Ativação da ligação C–H.....	19
<b>Figura 3-</b> Formação da ligação metal-aril.....	20
<b>Figura 4-</b> Algumas espécies ciclopaladadas.....	20
<b>Figura 5-</b> Estrutura molecular do $[Pd\{3,4(MeO)_2C_6H_2C(H)=NCy\}(triphos)]^+$ .....	21
<b>Figura 6-</b> Reação entre o $[Pd(bzan)(\mu-N_3)]_2$ e o $CS_2$ .....	22
<b>Figura 7-</b> Catalisadores de Pd (II): <b>a)</b> $L = OH_2(BF_4)$ ; <b>b)</b> $R^1 = CF_3$ , $R^2 = Me$ , $R^3 = OMe$ , $R^4 = H$ .....	22
<b>Figura 8-</b> Emprego do $[Pd(dmba)(N_3)(PPh_3)]$ em reações de carbonilação.....	23
<b>Figura 9-</b> Exemplo de carbonilação em meio alcóolico.....	23
<b>Figura 10-</b> Ciclopaladados com atividade anti-tumoral.....	24
<b>Figura 11-</b> Composto de partida para a síntese de materiais poliméricos e metalomesogênicos, no qual $dmf = N,N$ -dimetilformamida.....	24
<b>Figura 12-</b> Complexo de inclusão formado entre o tetrâmero e a <i>m</i> -nitroanilina.....	25
<b>Figura 13-</b> Complexo 18-coroa-6• $K^+$ , um dos primeiros complexos supramoleculares.....	25
<b>Figura 14-</b> Ciclofano transportador de droga ( <b>a</b> ); ciclofano contendo tiouréia ( <b>b</b> ).....	27
<b>Figura 15-</b> Arranjos comuns de ligações hidrogênio.....	27
<b>Figura 16-</b> Cadeia polimérica formada por ligações hidrogênio do $[Pd(SCN)_2(HdmPz)_2]_n$ .....	28
<b>Figura 17-</b> Cadeias supramoleculares unidas por ligações de hidrogênio N–H···N ( <b>A</b> ) e C–H···O ( <b>B</b> ).....	29
<b>Figura 18-</b> Espécie supramolecular formada por ligações de hidrogênio C–H···Cl–Pd.....	29
<b>Figura 19-</b> Estrutura molecular do complexo $[Pd(tu)_4]_2$ .....	30
<b>Figura 20-</b> Representação estrutural dos complexos $[Pt\{SC(=NHR)NR\}(PPh_3)_2]BPh_4$ .....	31
<b>Figura 21-</b> Síntese de flavonóides catalisada por $[PdCl_2(PPh_3)_2] / tu / dppp$ (1:1:1).....	32
<b>Figura 22-</b> Estrutura molecular do complexo $[Au(PCy_3)(tu)]Cl$ ( $PCy_3 =$ triciclohexilfosfina).....	32
<b>Figura 23-</b> Tautomerismo tiol ( <b>a</b> ) e tiona ( <b>b</b> ).....	33
<b>Figura 24-</b> Equilíbrio tautomérico exemplificado pela 2-mercaptopiridina.....	33
<b>Figura 25-</b> Principais modos de coordenação da 2-mercaptopiridina.....	34
<b>Figura 26-</b> Modos de coordenação dos pseudo-haletos azida, tiocianato e cianato.....	35
<b>Figura 27-</b> Espectro vibracional na região do IV do $[Pd(dmba)(\mu-Cl)]_2$ .....	47
<b>Figura 28-</b> Espectro de RMN de $^1H$ , em $CDCl_3$ , do composto $[Pd(dmba)(\mu-Cl)]_2$ (500 MHz).....	47
<b>Figura 29-</b> Espectro vibracional na região do IV do $[Pd(dmba)(\mu-N_3)]_2$ .....	49
<b>Figura 30-</b> Espectro de RMN de $^1H$ , em $CDCl_3$ , do composto $[Pd(dmba)(\mu-N_3)]_2$ (500 MHz).....	49
<b>Figura 31-</b> Espectro vibracional na região do IV do $[Pd(dmba)(\mu-NCO)]_2$ .....	51
<b>Figura 32-</b> Espectro de RMN de $^1H$ , em $CDCl_3$ , do $[Pd(dmba)(\mu-NCO)]_2$ (500 MHz).....	51
<b>Figura 33-</b> Espectro vibracional na região do IV do $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ . A região espectral observada corresponde a $4000-200\text{ cm}^{-1}$ .....	52
<b>Figura 34-</b> Espectro de RMN de $^1H$ , em $CDCl_3$ , do $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ (200 MHz); * = $H_2O$ .....	53
<b>Figura 35-</b> Estruturas de ressonância da tiouréia.....	53
<b>Figura 36-</b> Espectro vibracional na região do IV da tiouréia.....	54
<b>Figura 37-</b> Espectro de RMN de $^1H$ , em $DMSO-D_6$ , da tiouréia (500 MHz).....	55
<b>Figura 38-</b> Espectro de RMN de $^{13}C$ , em $DMSO-D_6$ , da tiouréia (500 MHz).....	56
<b>Figura 39-</b> Espectro vibracional na região do IV da série $[Pd(dmba)(X)(tu)]$ ( $X = Cl, N_3, NCO$ ).....	56
<b>Figura 40-</b> Espectro de RMN de $^1H$ , $DMSO-D_6$ , do composto $[Pd(dmba)(Cl)(tu)]$ (500 MHz).....	58
<b>Figura 41-</b> Espectro de RMN de $^1H$ , em $DMSO-D_6$ , do composto $[Pd(dmba)(N_3)(tu)]$ (500MHz).....	59
<b>Figura 42-</b> Espectro de RMN de $^1H$ , em $DMSO-D_6$ , do $[Pd(dmba)(NCO)(tu)]$ (500MHz).....	59
<b>Figura 43-</b> Espectro de RMN de $^{13}C$ , em $DMSO-D_6$ , do $[Pd(dmba)(N_3)(tu)]$ (500 MHz).....	61
<b>Figura 44-</b> Estrutura proposta para os compostos $[Pd(dmba)(X)(tu)]$ ( $X = Cl, N_3, NCO$ ) e esquema de numeração do anel aromático.....	61
<b>Figura 45-</b> Curvas TG, DTA e DTG dos ciclopaladados $[Pd(dmba)(X)(tu)]$ ( $X = Cl, NCO$ ).....	63
<b>Figura 46-</b> Difratoograma de raios-X, método do pó, obtido para o resíduo final da termodecomposição do $[Pd(dmba)(Cl)(tu)]$ .....	63
<b>Figura 47-</b> Difratoograma de raios-X, método do pó, do resíduo final da termodecomposição do $[Pd(dmba)(NCO)(tu)]$ .....	64

<b>Figura 48-</b> Espectro vibracional na região do IV da 2-quinolinatiol.....	65
<b>Figura 49-</b> Espectro vibracional na região do IV da 8-quinolinatiol.....	65
<b>Figura 50-</b> Estruturas moleculares dos ligantes 2-HqnS (A) e 8-HqnS (B).....	66
<b>Figura 51-</b> Espectro vibracional na região do IV do $[Pd_2(dmba)_2(\mu-NCO)(\mu-2-qnS)]$ .....	67
<b>Figura 52-</b> Espectro vibracional na região do IV, solução de $CHCl_3$ , do $[Pd_2(dmba)_2(\mu-NCO)(\mu-2-qnS)]$ ..	68
<b>Figura 53-</b> Espectro vibracional na região do IV do $[Pd_2(dmba)_2(\mu-NCO)(\mu-8-qnS)]$ .....	69
<b>Figura 54-</b> Espectro vibracional na região do IV, solução de $CHCl_3$ , do $[Pd_2(dmba)_2(\mu-NCO)(\mu-8-qnS)]$ ..	70
<b>Figura 55-</b> Espectro de RMN de $^1H$ , em $CDCl_3$ , do $[Pd_2(dmba)_2(\mu-NCO)(\mu-8-qnS)]$ (200 MHz) e esquema de numeração do ligante 8-qnS.....	71
<b>Figura 56-</b> Espectro vibracional na região do IV do $[Pd(8-qnS)_2]$ .....	72
<b>Figura 57-</b> Curvas TG, DTA e DTG dos $[Pd_2(dmba)_2(\mu-NCO)(\mu-L)]$ (L = 2-qnS, 8-qnS).....	74
<b>Figura 58-</b> Difratoograma de raios-X, método do pó, obtido para o resíduo final da termodecomposição do $[Pd_2(dmba)_2(\mu-NCO)(\mu-8-qnS)]$ .....	74
<b>Figura 59-</b> Curvas TG, DTA e DTG do $[Pd(8-qnS)_2]$ .....	75
<b>Figura 60-</b> Difratoograma de raios-X, método do pó, obtido para o resíduo final da termodecomposição do $[Pd(8-qnS)_2]$ .....	76
<b>Figura 61-</b> Espectro vibracional na região do IV do $[PdCl_2(tu)(PPh_3)].CH_3OH$ .....	77
<b>Figura 62-</b> Espectro de RMN de $^1H$ , em $DMSO-D_6$ , do $[PdCl_2(tu)(PPh_3)].CH_3OH$ (500 MHz).....	78
<b>Figura 63-</b> Espectro de RMN de $^{13}C$ , em $DMSO-D_6$ , do $[PdCl_2(tu)(PPh_3)].CH_3OH$ (500 MHz).....	79
<b>Figura 64-</b> Espectro de RMN de $^{31}P$ , em $DMSO-D_6$ , do $[PdCl_2(tu)(PPh_3)].CH_3OH$ (500 MHz).....	80
<b>Figura 65-</b> Representação ORTEP da unidade assimétrica do cloro-complexo.....	80
<b>Figura 66-</b> Cadeia Supramolecular formada por ligações de hidrogênio $N-H\cdots Cl-Pd$ e $C-H\cdots Cl-Pd$ .....	82
<b>Figura 67-</b> Espectro vibracional na região do IV do composto $[Pd(N_3)_2(tu)(PPh_3)]$ .....	83
<b>Figura 68-</b> Espectro vibracional na região do IV dos ciano-complexos <b>1</b> e <b>2</b> .....	85
<b>Figura 69-</b> Espectro vibracional na região do IV do $[Pd(SCN)_2(tu)(PPh_3)]$ .....	87
<b>Figura 70-</b> Proposta de ligações de hidrogênio intermoleculares entre o grupo $NH_2$ da tu e o nitrogênio do tiocianato.....	88
<b>Figura 71-</b> Espectro de RMN de $^1H$ , em $DMSO-D_6$ , do $[Pd(SCN)_2(tu)(PPh_3)]$ (500 MHz).....	89
<b>Figura 72-</b> Espectro de RMN de $^{13}C$ , em $DMSO-D_6$ , do $[Pd(SCN)_2(tu)(PPh_3)]$ (500 MHz).....	90
<b>Figura 73-</b> Estrutura proposta para o composto $[Pd_2(dmba)_2(\mu-NCO)(\mu-2-qnS)]$ .....	92
<b>Figura 74-</b> Estrutura proposta para o composto $[Pd(8-qnS)_2]$ .....	92
<b>Figuras anexas</b> .....	102
<b>Figura I-</b> Espectro de RMN de $^{13}C$ , em $DMSO-D_6$ , do $[Pd(dmba)(Cl)(tu)]$ (200 MHz).....	102
<b>Figura II-</b> Espectro de RMN de $^{13}C$ , em $DMSO-D_6$ , do $[Pd(dmba)(NCO)(tu)]$ (200MHz).....	102

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Procedência dos reagentes e solventes utilizados.....	37
<b>Tabela 2-</b> Principais modos vibracionais, em $\text{cm}^{-1}$ , observados no espectro vibracional na região do infravermelho de azido complexos.....	48
<b>Tabela 3-</b> Intervalos de freqüências observados para as diferentes coordenações do ligante cianato, em $\text{cm}^{-1}$ .....	50
<b>Tabela 4-</b> Freqüências dos $\nu\text{NH}$ , $\nu\text{CN}$ e $\nu\text{CS}$ , em $\text{cm}^{-1}$ , da tu livre e coordenada.....	57
<b>Tabela 5-</b> Dados de RMN de $^1\text{H}$ (ppm), $\text{DMSO-D}_6$ , da série $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{X})(\text{tu})]$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{NCO}$ ).....	60
<b>Tabela 6-</b> Principais dados termoanalíticos oriundos das curvas TG/DTA dos $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{X})(\text{tu})]$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{NCO}$ ).....	62
<b>Tabela 7-</b> Freqüências, $\text{cm}^{-1}$ , dos modos vibracionais dos ligantes 2-HqnS e 8-HqnS.....	64
<b>Tabela 8-</b> Freqüências dos modos vibracionais mais importantes do ligante 8-qnS.....	72
<b>Tabela 9-</b> Dados das curvas TG/DTA dos $[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-L})]$ ( $\text{L} = 2\text{-qnS}, 8\text{-qnS}$ ).....	73
<b>Tabela 10-</b> Dados termoanalíticos oriundos das curvas TG/DTA do $[\text{Pd}(8\text{-qnS})_2]$ .....	75
<b>Tabela 11-</b> Dados obtidos por espectroscopia no IV, $\text{cm}^{-1}$ , referentes aos compostos tu, $\text{PPh}_3$ e cloro-complexo.....	77
<b>Tabela 12-</b> Principais distâncias de ligação interatômicas (Å) e ângulos ( $^\circ$ ) para o $[\text{PdCl}_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ .....	81
<b>Tabela 13-</b> Distâncias de ligação (Å) e ângulos ( $^\circ$ ) referentes às ligações de hidrogênio.....	82
<b>Tabela 14-</b> Dados obtidos dos espectros no IV, $\text{cm}^{-1}$ , referentes aos compostos tu, $\text{PPh}_3$ e azido-complexo.....	84
<b>Tabela 15-</b> Dados obtidos por espectroscopia no IV, $\text{cm}^{-1}$ , dos compostos 1 e 2, tu e $\text{PPh}_3$ .....	86
<b>Tabela 16-</b> Dados obtidos dos espectros no IV, $\text{cm}^{-1}$ , dos compostos tu, $\text{PPh}_3$ e $[\text{Pd}(\text{SCN})_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)]$ .....	87

## RESUMO

Este trabalho contempla a preparação de novas espécies de paládio (II), ciclometaladas ou não, a partir dos precursores  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-X})_2]$  ( $\text{dmba} = \text{N,N-dimetilbenzilamina}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{NCO}$ ) e  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ . Os complexos  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{X})(\text{tu})]$  ( $\text{tu} = \text{tiouréia}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{NCO}$ ) foram obtidos via clivagem dos ciclopaladados diméricos  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-X})_2]$  pelo ligante tiouréia, bem como os compostos  $[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-L})]$  ( $\text{L} = 2\text{-qnS} = 2\text{-quinolinatiolato}$ ;  $\text{L} = 8\text{-qnS} = 8\text{-quinolinatiolato}$ ) mediante substituição parcial do cianato em ponte pelos ligantes 2-qnS e 8-qnS, respectivamente. Os dados oriundos da investigação espectroscópica dos mesmos segundo as técnicas de espectroscopia vibracional na região do IV, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  permitiram diagnosticar o modo de coordenação dos ligantes  $\text{dmba}$ , tiouréia, 2-quinolinatiolato, 8-quinolinatiolato e pseudo-haletos ao paládio. Tais dados, juntamente com outros da literatura e analíticos, confirmaram os monômeros  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{X})(\text{tu})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{NCO}$ ) e os compostos binucleares  $[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-L})]$  ( $\text{L} = 2\text{-qnS}, 8\text{-qnS}$ ). Realizou-se, também, a investigação do comportamento térmico dos ciclopaladados  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{X})(\text{tu})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{NCO}$ ) e  $[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-L})]$  ( $\text{L} = 2\text{-qnS}, 8\text{-qnS}$ ), via obtenção das curvas TG/DTA. A análise térmica permitiu o estabelecimento da ordem de estabilidade, bem como confirmou a estequiometria dos compostos. Outros complexos de Pd (II) investigados, neste trabalho, foram  $[\text{Pd}(\text{X})_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{CN}, \text{NCS}$ ) obtidos via reação entre os ligantes tiouréia e trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) e o composto  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ . Obteve-se também a espécie  $[\text{Pd}(8\text{-qnS})_2]$  da reação entre o cloro composto  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  e o tioligante 8-qnS. Os dados provenientes da investigação destes compostos mediante a espectroscopia vibracional na região do IV permitiram diagnosticar a coordenação dos ligantes ao centro metálico. O comportamento em solução dos complexos  $[\text{Pd}(\text{X})_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)]$ , nos quais  $\text{X} = \text{Cl}, \text{NCS}$ , foi investigado via espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}$ . Realizou-se, também, a caracterização térmica do composto  $[\text{Pd}(8\text{-qnS})_2]$  segundo as técnicas termoanalíticas TG/DTA. A resolução estrutural do cloro-complexo  $\text{cis-}[\text{PdCl}_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ , realizada via difração de raios-X por monocristal, também é contemplada neste trabalho. Esta investigação forneceu várias informações, salientando-se a natureza supramolecular desta espécie.

Palavras-Chave: ciclopaladados, tiouréia, quinolinatiol, química supramolecular

## ABSTRACT

This main goal of this work was to synthesize new compounds from the  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-X})]_2$  ( $\text{dmba} = \text{N,N-dimethylbenzylamine}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{NCO}$ ) e  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  precursors. The reactions between  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-X})]_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{NCO}$ ) and thiourea (tu), occurred by cleavage of the dimeric cyclopalladated, leading to the compounds  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{X})(\text{tu})]$ . The dinuclear species  $[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-L})]$  ( $\text{L} = 2\text{-qnS}, 8\text{-qnS}$ ) were obtained by reactions between  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-NCO})]_2$  precursor and 2-qnS and 8-qnS ligands. From IR data, it was evidenced the terminal coordination of the  $\text{N}_3$  and NCO groups in  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{X})(\text{tu})]$  complexes, whereas in the complexes of the type  $[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-L})]$  the NCO, 2-qnS and 8-qnS ligands were found in their bridging forms. The results obtained from  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR signals showed significant shifts related to the free ligands, indicating their coordination to Pd. The thermoanalytical data, from TG and DTA curves, for the  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{X})(\text{tu})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{NCO}$ ) and  $[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-L})]$  species are described. The main objectives of the thermal analysis of these compounds is to enlight the influence of the thioligands (tu, 2-qnS and 8-qnS) in the initial decomposition temperature, as well as to propose decomposition steps. Mononuclear species of general formulae  $[\text{Pd}(\text{X})_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{CN}, \text{NCS}$ ) were also synthesized by reacting  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  precursor with ligands (tu,  $\text{PPh}_3$  and pseudohalides). From IR data, it was evidenced the S-monodentate coordination of the thiourea molecule in  $[\text{Pd}(\text{X})_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)]$ . The solution behavior of complexes  $[\text{Pd}(\text{X})_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{NCS}$ ) was investigated by  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR spectra. The crystal and molecular structure of  $\text{cis-}[\text{PdCl}_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  were determined by X-ray diffraction of monocrystals. This study showed that the  $\text{N-H}\cdots\text{Cl-Pd}$  and  $\text{C-H}\cdots\text{Cl-Pd}$  hydrogen bonds play an important role in the self-assembly this *cis*-palladium complex as building blocks. The compound  $[\text{Pd}(8\text{-qnS})_2]$  was obtained by reactions between  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  and 8-qnS group. Regarding to the IR spectrum this complex, the 8-quinolinethiolate groups are coordinated to the palladium atom in the chelating mode. The TG and DTA curves showed that the thermal decomposition of the  $[\text{Pd}(8\text{-qnS})_2]$  occurs in four consecutive steps.

Key-words: cyclopalladated, thiourea, quinolinethiol, supramolecular chemistry

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IV = infravermelho

RMN = ressonância magnética nuclear

TG/ DTA = termogravimetria / análise térmica diferencial

TMS = tetrametilsilano

$\text{CDCl}_3$  = clorofórmio deuterado

$\text{DMSO-D}_6$  = dimetilsulfóxido deuterado

$\text{N}_3$  = azida

NCO = cianato

CN = cianeto

NCS = tiocianato

dmba = N,N-dimetilbenzilamina

tu = tiouréia

2-qnS = 2-quinolinatiolato

8-qnS = 8-quinolinatiolato

$\text{PPh}_3$  = trifenilfosfina

Me = metila ( $\text{CH}_3$ )

Ph = fenila ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )

$G^a_d(n)$  = notação cristalográfica referente às ligações de hidrogênio na qual:

G refere-se ao tipo de ligação hidrogênio

a = número de átomos aceptores

d = número de átomos doadores

n = número de átomos que constitui o anel.



## LISTA DE SÍMBOLOS

$\nu$  = estiramento

$\delta$  = deformação angular referente à absorção na região do infravermelho ou, deslocamento químico referente à ressonância magnética nuclear

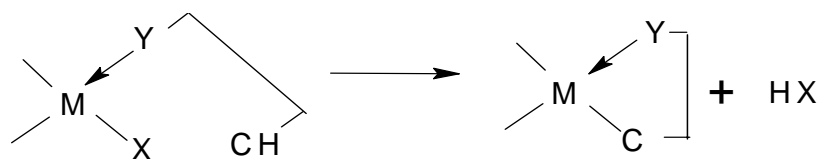
$\beta$  = deformação angular no plano

$\mu$  = referente à coordenação ponte do ligante, ou seja, entre os centros metálicos

## 1 INTRODUÇÃO

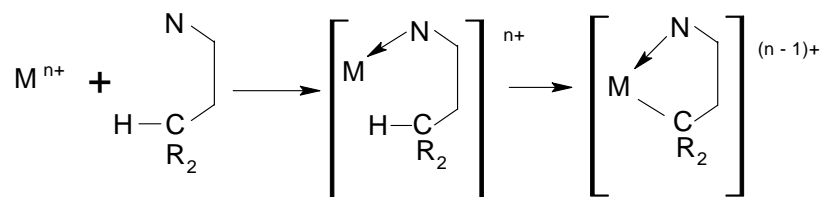
### 1.1 Compostos Ciclometalados

Os compostos ciclometalados constituem um importante tópico da química organometálica a se considerar o número expressivo de publicações tratando do assunto [1-3]. Os ciclometalados são assim designados por possuírem em sua estrutura um anel com uma ligação de coordenação entre um metal de transição M e um átomo doador de elétrons Y pertencente aos grupos 15 ou 16 da tabela periódica e uma ligação covalente metal-carbono [1-3], Figura 1. A ligação M-C é formada pela ruptura intramolecular de uma ligação C-H de um complexo de coordenação  $M \rightarrow Y$ .

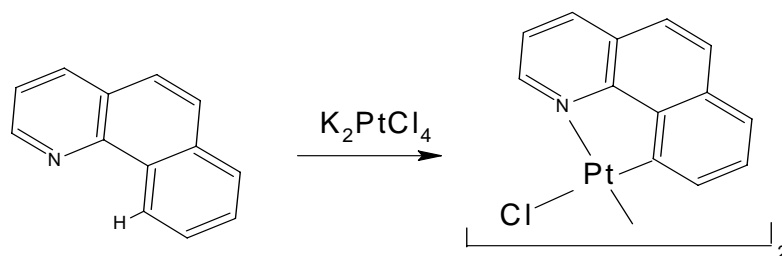


**Figura 1-** Formação do anel ciclometalado.

A ativação de uma ligação C-H é o método mais comum de preparação de complexos ciclometalados. A reação processa-se por meio de um ataque eletrofílico ao átomo de carbono envolvido na ligação M-C, representada na Figura 2, sendo o caminho mais utilizado na preparação da ligação metal-aril, Figura 3 [3, 4].

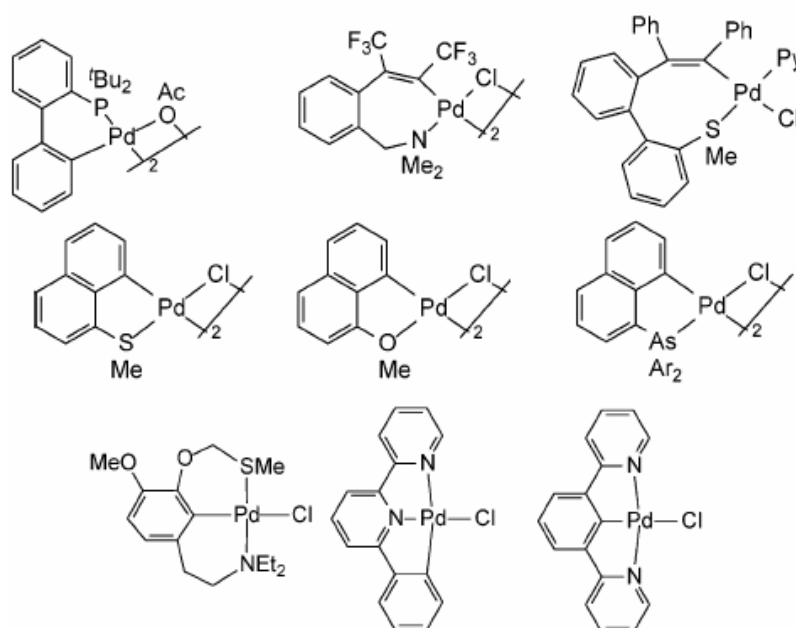


**Figura 2-** Ativação da ligação C-H.



**Figura 3-** Formação da ligação metal-aril.

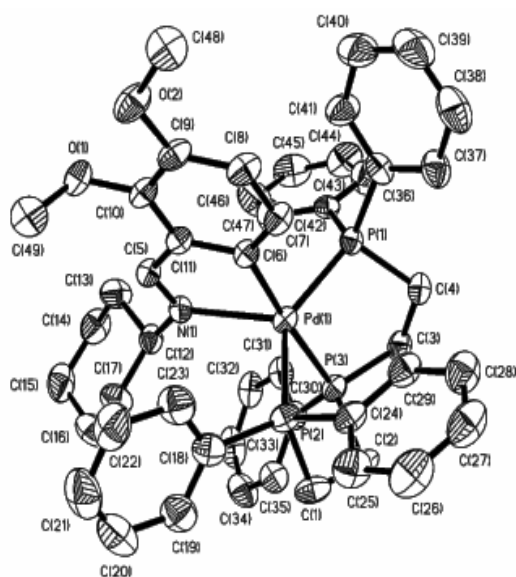
No que concerne aos ciclopaladados, desde a síntese dos primeiros complexos a partir do azobenzeno, um grande número dos mesmos foram preparados, pela modificação dos átomos doadores: N, P, As, O, Se ou S; do tamanho do anel: cinco, seis ou mais membros; e da natureza do grupo que contém o átomo de carbono [1-4], os quais são exemplificados na Figura 4. Entre as possíveis aplicações destes complexos destacam-se seus usos em sínteses orgânicas [5], catálise [6-8], na área médica como agentes anti-tumorais [9-11], fotoquímica [12], na síntese de materiais líquido-cristalinos [13] e como unidades básicas na construção de macromoléculas [14].



**Figura 4-** Algumas espécies ciclopaladadas.

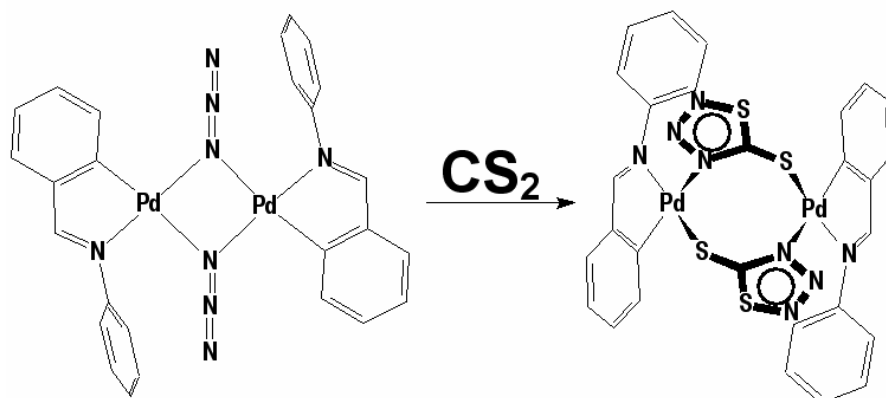
A Figura 4 apresenta uma tendência observada para a maior parte dos compostos de Pd (II), ou seja a geometria quadrado-planar ao redor do centro metálico. No entanto, os

complexos pentacoordenados também são descritos na literatura [15]. Geralmente, estes estudos têm como objetivo esclarecer as propriedades cinéticas em reações de substituição de ligantes em solução [15]. Neste contexto, uma estratégia adotada para a formação das espécies pentacoordenadas consiste na reação entre um dímero ciclopaladado e ligantes polidentados adequados, como por exemplo fosfinas tri ou tetradentadas. A Figura 5 exibe a estrutura molecular do complexo catiônico  $[\text{Pd}\{3,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C(H)=NCy}\}(\text{triphos})]^+$  (Cy = ciclohexil; triphos = bis(2-difenilfosfinaetilen)fenilfosfina). No mesmo o Pd apresenta diferentes geometrias de coordenação quando no estado sólido ou em solução, as quais são bipirâmide trigonal ou pirâmide de base quadrada, respectivamente [15].



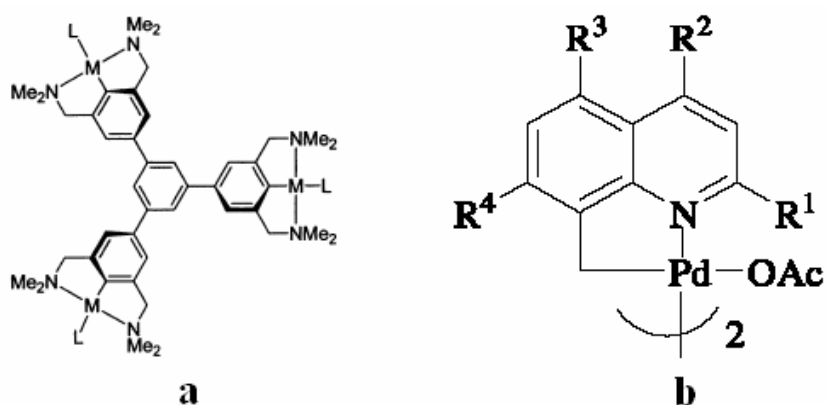
**Figura 5-** Estrutura molecular do  $[\text{Pd}\{3,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C(H)=NCy}\}(\text{triphos})]^+$ .

Ciclopaladados contendo os grupos azidas em ponte reagem com  $\text{CS}_2$  mediante cicloadição 1,3-dipolar formando anéis heterocíclicos de cinco membros entre os átomos de Pd (II). Esta reação é de suma importância para a preparação destes complexos, visto ser inacessível mediante outras rotas sintéticas. Geralmente os mesmos são instáveis e via térmica ou fotoquímica decompõem-se facilmente em compostos isotiocianatos [16]. Santana et al estudaram [16] a interação entre o dímero  $[\text{Pd}(\text{bzan})(\mu\text{-N}_3)]_2$  (bzan = N-benzilidenoanilina) e o dissulfeto de carbono, Figura 6, resultando um composto dimérico contendo as unidades  $[\text{Pd}(\text{bzan})]$  conectadas por dois ligantes aniônicos N,S-1,2,3,4-tiazol-5-tiolato, com uma geometria de coordenação quadrado-planar ao redor dos átomos de Pd (II).



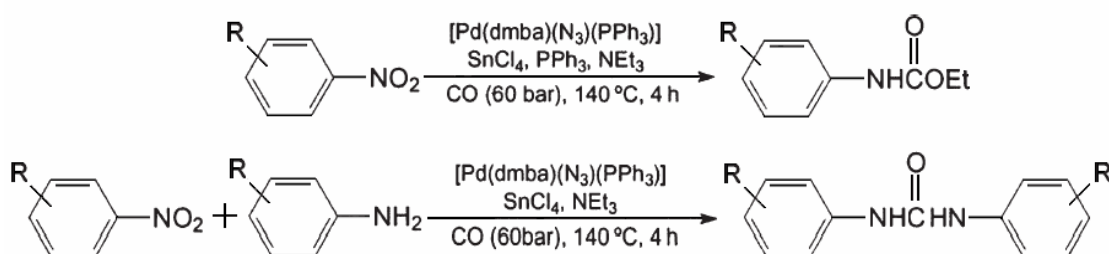
**Figura 6-** Reação entre o  $[\text{Pd}(\text{bzan})(\mu\text{-N}_3)]_2$  e o  $\text{CS}_2$ .

Atualmente uma variedade de organopaladados contendo fosfinas, fosfitos, carbenos, iminas, heterociclos, tioéteres e oximas tem sido utilizada em processos catalíticos. A maior parte destes compostos apresenta uma ou mais ligações  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-Pd}$ , Figura 7a [6], e relatos da utilização de complexos que contenham ligações  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-Pd}$  são raros, Figura 7b [7].



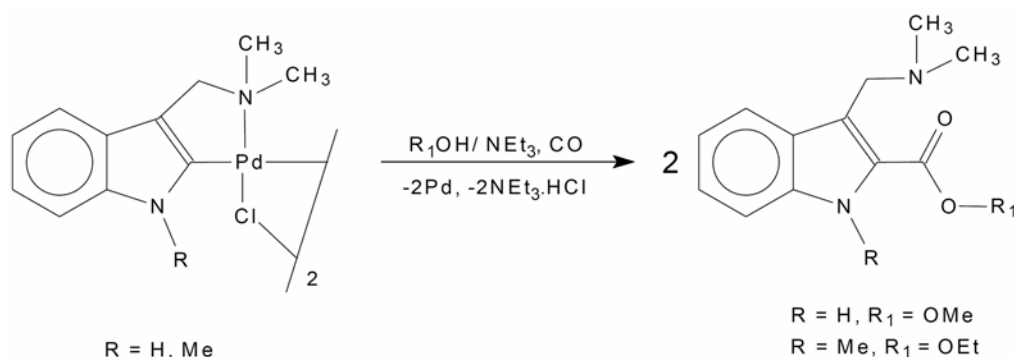
**Figura 7-** Catalisadores de Pd (II): **a)**  $\text{L} = \text{OH}_2(\text{BF}_4)$ ; **b)**  $\text{R}^1 = \text{CF}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^3 = \text{OMe}$ ,  $\text{R}^4 = \text{H}$ .

Significativa atenção tem recebido a N-carbonilação reductiva de nitroarenos, mediante o emprego de catalisadores de ródio, paládio e platina, com a finalidade de eliminar a etapa de fosgenação na síntese de importantes matérias-primas industriais. Neste contexto, cabe salientar que o monômero ciclopaladado  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{N}_3)(\text{PPh}_3)]$  (dmba = N,N-dimetilbenzilamina) demonstrou bom desempenho na N-carbonilação de nitroarenos a carbamatos e na síntese de uréias substituídas [8], Figura 8.



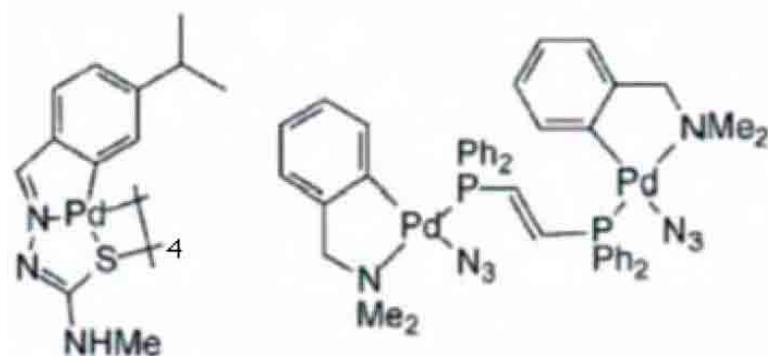
**Figura 8-** Emprego do [Pd(dmba)(N<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)] em reações de carbonilação.

A carbonilação à pressão atmosférica, em álcoois, de complexos ciclopaladados de gramina (N,N-dimetil-1-indol-3-metanamina) e 1-metilgramina permitiu isolar os correspondentes N,N-dimetil-2-metoxicarbonil-1H-indol-3-metanamina e N,N-trimetil-2-etoxicarbonil-1H-indol-3-metanamina, com altos rendimentos [17], Figura 9. Esta reação provavelmente ocorre via quebra da ponte Pd-Cl existente no dímero, seguida de coordenação e inserção do monóxido de carbono na ligação Pd-C e posterior ataque nucleofílico pelo álcool à função carbonil do intermediário acilpaládio (II), gerando o produto final [17].



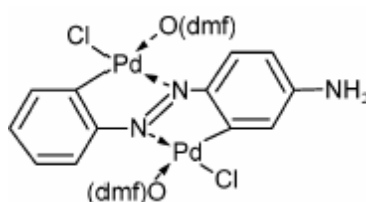
**Figura 9-** Exemplo de carbonilação em meio alcóolico.

Uma gama de ciclopaladados [9-11] foi recentemente utilizada com sucesso, como espécies com atividade citotóxica, pois além de serem complexos estáveis o suficiente para permitir uma ação eficaz da droga no organismo em concentrações muito baixas, também possuem uma citotoxicidade consideravelmente menor que os compostos análogos de platina [11]. A Figura 10 apresenta dois complexos que exibiram considerável atividade anti-tumoral.



**Figura 10-** Ciclopladados com atividade anti-tumoral.

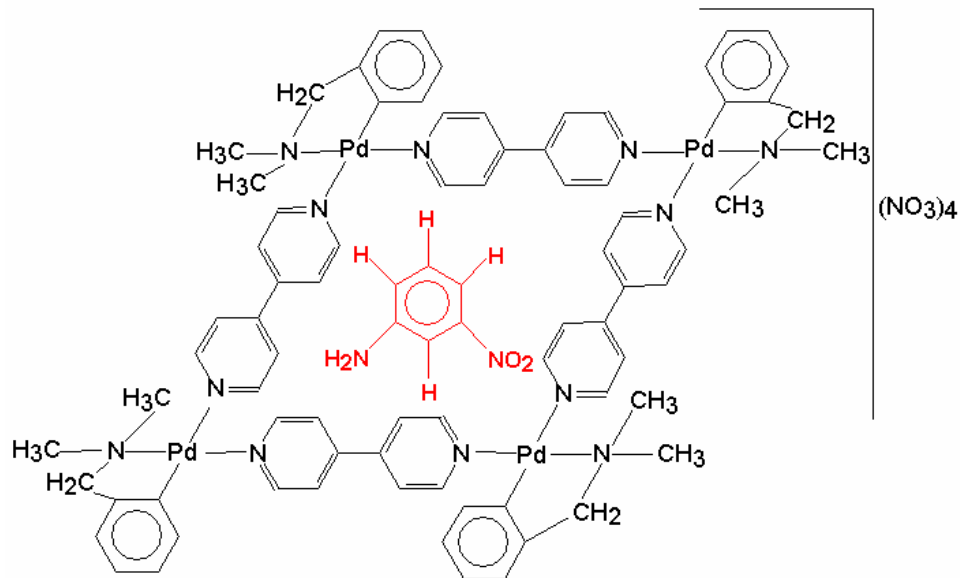
Os compostos organometálicos são empregados na síntese de materiais líquido-cristalinos, denominados metalomesogênicos, merecendo especial atenção, neste particular, os ciclopladados devido ao fato dos mesmos apresentarem a configuração eletrônica  $d^8$  e, conseqüentemente, uma geometria quadrado-planar favorável à formação de espécies calamíticas ou discóticas [13, 18]. Neste contexto, complexos orto-metalados de paládio (II), como aquele da Figura 11, despertam grande interesse como unidades básicas na construção de polímeros organometálicos e como materiais metalomesogênicos, devido às suas propriedades eletrônicas e estruturais [19].



**Figura 11-** Composto de partida para a síntese de materiais poliméricos e metalomesogênicos, no qual dmf = N,N-dimetilformamida.

Outra utilização relevante dos ciclometalados de Pt (II) e Pd (II), refere-se às espécies nanoscópicas discretas, os quadrados supramoleculares [20, 21]. Cada centro metálico, no tetrâmero, possui dois sítios de coordenação ocupados pelo anel ciclometalado, e outros dois ocupados por ligantes bidentados rígidos, lineares, isto é, contendo sítios coordenantes com uma orientação relativa de  $180^\circ$  entre eles, como a 4,4'-bipiridina, Figura 12 [18]. A cavidade destes quadrados supramoleculares possibilita a formação de compostos de inclusão do tipo hóspede-hospedeiro, nos quais muitas moléculas orgânicas atuam como hóspedes. Cabe

salientar, a capacidade dos mesmos quanto à selecionar um tipo particular de moléculas dentro de miríades de outras [20].

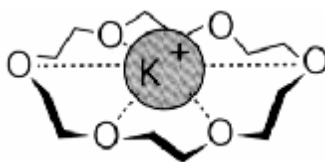


**Figura 12-** Complexo de inclusão formado entre o tetrâmero e a m-nitroanilina.

A seguir são expostos alguns aspectos sobre a química supramolecular.

### 1.2 Química Supramolecular

Os primeiros receptores supramoleculares, denominados éteres coroa, reconheciam os mais simples dos substratos – íons individuais de metais alcalinos. No complexo, o anel adota uma conformação em “zig-zag” que lembra uma coroa, como ilustrado na Figura 13. A descoberta dos éteres coroa por Pedersen, em 1967, e as pesquisas de Cram e Lehn, estabeleceram um novo campo da Química, envolvendo interações específicas e altamente seletivas, que garantiram a Lehn o prêmio Nobel em Química no ano de 1987 [22, 23].



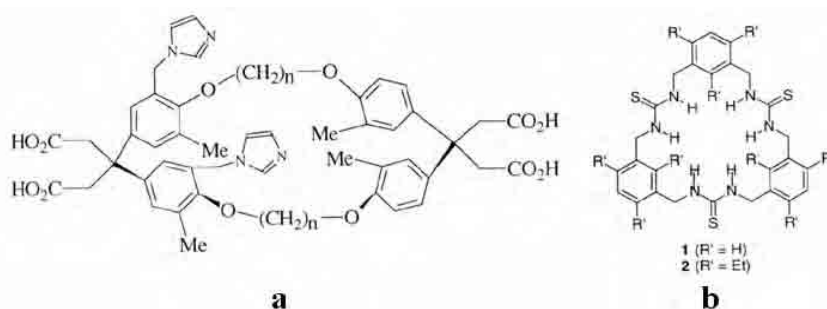
**Figura 13-** Complexo 18-coroa-6•K<sup>+</sup>, um dos primeiros complexos supramoleculares.



A química supramolecular, como tem sido chamada, é melhor descrita através das palavras de Jean-Marie Lehn: é a química da ligação intermolecular, referente à estrutura e função das entidades formadas pela associação de duas ou mais espécies químicas [23]. A ligação intermolecular pode ser estabelecida através de par iônico, interação hidrofóbica ou hidrofílica, hóspede-hospedeiro, ligação de hidrogênio e interações  $\pi$ - $\pi$  entre anéis orgânicos unidos [20].

Muitos sistemas biológicos, como enzimas e anticorpos, participam de reações com elevada seletividade pela formação de complexos não-covalentes com o substrato. Em tais complexos, o substrato está acomodado dentro da cavidade da enzima para maximizar o contato com a sua superfície. Esse encaixe complementar ocorre em sítios múltiplos, apropriadamente localizados e orientados, que são adequados para propiciar as interações [23]. Esta especificidade e precisão apresentados pelos sistemas biológicos são derivados de um reconhecimento molecular altamente direcionado apresentado pelos componentes estruturais [22, 23].

No que concerne aos compostos de inclusão ou hóspede-hospedeiro, uma aplicação relevante é a utilização dos mesmos em sistemas transportadores de drogas, visto que as moléculas hospedeiras possuem cavidades hidrofílicas ou hidrofóbicas [23]. Assim, um ciclofano solúvel em água, mas que possua cavidade hidrofóbica permite carregar moléculas insolúveis em meio aquoso via complexação, Figura 14a. Os ciclofanos são macrociclos ou macropolímeros tridimensionais receptores, constituídos por anéis condensados conectados através de cadeias lineares [23]. Na Figura 14b observa-se um ciclofano que apresenta cavidade hidrofílica, contendo três tiouréias conectadas por anéis benzênicos, o qual atua como receptor para os ânions  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  e  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , visto que estabelece ligações de hidrogênio entre os grupos NH das tiouréias e os oxigênios do  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ou do  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  [24].

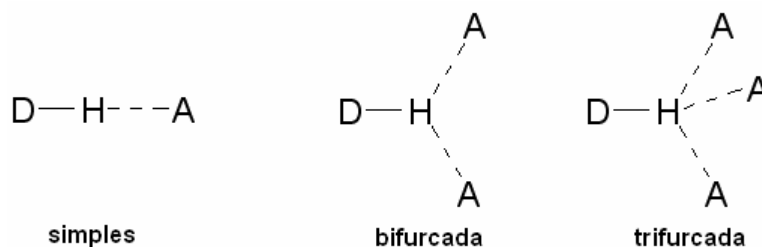


**Figura 14-** Ciclofano transportador de droga (a); ciclofano contendo tiouréia (b).

O design de novas arquiteturas envolvendo a auto-associação de blocos de montagem moleculares dentro de sofisticadas supramoléculas, via ligações intermoleculares não covalentes, constitui um dos tópicos atuais mais importantes da química [25].

### **1.3 Arranjos Supramoleculares Mantidos por Ligações de Hidrogênio**

As ligações de hidrogênio ocorrem entre átomos, moléculas ou íons (cátions ou ânions) no estado gasoso, líquido, sólido ou em fases supercríticas. Estas interações podem ser simples (envolvendo somente um doador e um aceptor), bifurcada (três centros) ou trifurcada (quatro centros), Figura 15. No tocante à interação simples, o arranjo mais comum, na qual D-H é mais curta do que H...A, o elemento D atua na ligação hidrogênio como um doador e o elemento A como um aceptor [26].

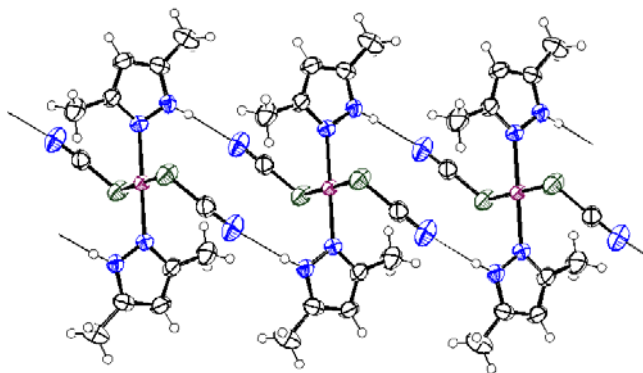


**Figura 15-** Arranjos comuns de ligações hidrogênio.

As ligações de hidrogênio são consideradas como os elementos organizadores mais fortes em associações moleculares devido suas altas seletividades e caráter direcional [25].

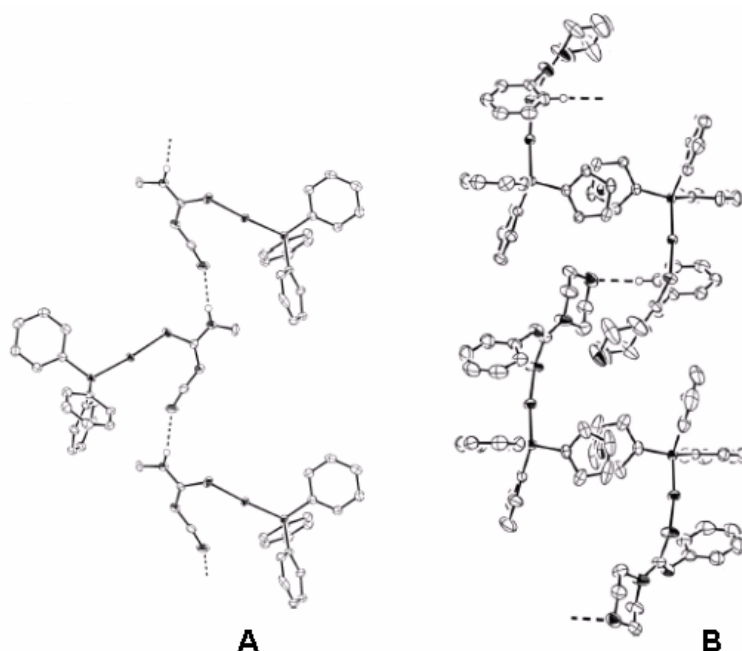
Desta forma, podem ser utilizadas para projetar racionalmente e na automontagem de arranjos estendidos em uma, duas ou três dimensões [27-29].

A Figura 16 apresenta o polímero de coordenação 1-D  $[\text{Pd}(\text{SCN})_2(\text{HdmPz})_2]_n$  (HdmPz = 3,5-dimetilpirazol), mantido por ligações de hidrogênio, no qual a auto-organização ocorre via reconhecimento molecular entre o nitrogênio pirrólico e o nitrogênio do tiocianato ( $\text{NH}\cdots\text{N}$ ) [30].



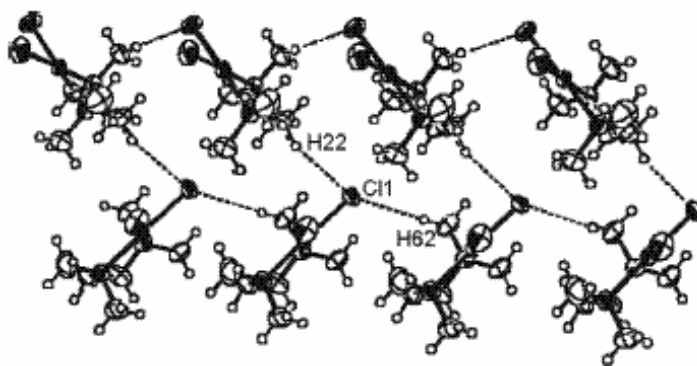
**Figura 16-** Cadeia polimérica formada por ligações de hidrogênio do  $[\text{Pd}(\text{SCN})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ .

As ligações de hidrogênio fortes do tipo  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  e  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ , bem como as forças fracas  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{X}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{Cl}$ ) são determinantes na estabilidade da estrutura cristalina. Neste contexto, a Figura 17 apresenta as associações supramoleculares dos complexos  $[\text{Au}\{\text{SC}(=\text{NCN})\text{NHMe}\}(\text{PPh}_3)]$  (**A**) e  $[\text{Au}_2\{\text{SC}(=\text{NPh})\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{O}\}_2(\text{dppf})]$  (**B**), dppf = bis(difenilfosfina)ferroceno, nos quais as tiouréias substituídas atuam como ligantes aniônicos. Em **A** cada espécie conecta-se à espécie adjacente via interações fortes  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ . No arranjo **B** observa-se a cadeia supramolecular originada por forças fracas  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ . Em ambas associações os ligantes fosfínicos não participam das ligações intermoleculares [31].



**Figura 17-** Cadeias supramoleculares unidas por ligações de hidrogênio N–H $\cdots$ N (A) e C–H $\cdots$ O (B).

Moro e Watanabe investigaram a auto-associação do  $[\text{PdCl}_2(\text{tmen})]$  (tmen = N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina) formando as cadeias 1-D infinitas em zigzag mantidas por interações C–H $\cdots$ Cl–Pd, envolvendo um cloro da unidade Cl–Pd e um átomo de hidrogênio metílico do ligante tmen de uma espécie  $[\text{PdCl}_2(\text{tmen})]$  adjacente. Cada cadeia unidimensional conecta-se à cadeia vizinha por ligações C–H $\cdots$ Cl–Pd, aumentando para 2-D a dimensão da espécie supramolecular [25], Figura 18.



**Figura 18-** Espécie supramolecular formada por ligações de hidrogênio C–H $\cdots$ Cl–Pd.

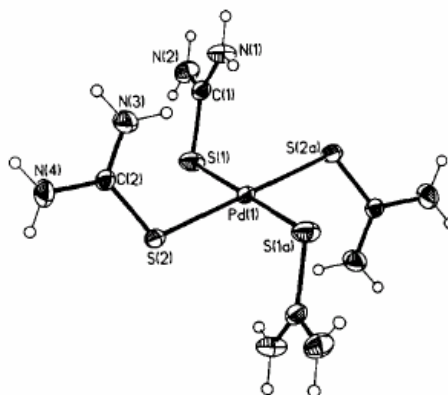
Quanto à tiouréia, esta forma compostos de inclusão, também denominados clatratos, com muitas substâncias. Os mesmos foram descritos pela primeira vez por Angla em 1949 [32]. Estes compostos têm sido obtidos com uma gama de moléculas orgânicas [32], como também com alguns carbonilmetais [33] e ânions [34]. A existência dos clatratos é determinada pela formação de um retículo cristalino hexagonal mantido por uma extensa rede de ligações de hidrogênio do tipo  $\text{NH} \cdots \text{S}$  [32, 33], conferindo aos compostos o formato de “colméias”.

A seguir são mostrados aspectos relevantes sobre os ligantes tiouréia, 2-qnSH e 8-qnSH.

### 1.4 Tiouréia

O ligante tiouréia apresenta natureza ambidentada, isto é, pode coordenar-se a um metal mediante átomos de nitrogênio, como também pelo enxofre [2, 35]. Com relação ao paládio (ácido de Lewis), sua coordenação comumente ocorre via átomo de enxofre (base de Lewis), sendo ambos átomos moles de acordo com o princípio de Pearson [36].

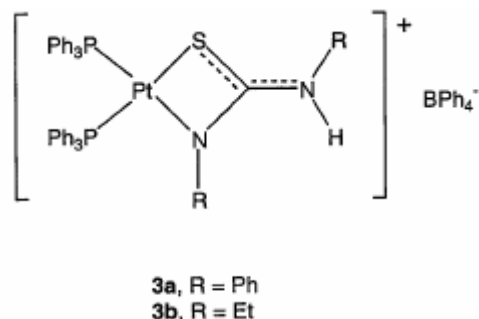
Na Figura 19 observa-se a estrutura molecular [37], determinada por difração de raios-X por monocristal, do composto  $[\text{Pd}(\text{tu})_4]\text{I}_2$ , no qual tu = tiouréia. Assim, nota-se claramente que as moléculas de tiouréia estão ligadas ao paládio (II), via átomos de enxofre, conferindo uma disposição quadrado planar ao redor do centro metálico.



**Figura 19-** Estrutura molecular do complexo  $[\text{Pd}(\text{tu})_4]\text{I}_2$ .

Os complexos  $[\text{Pt}\{\text{SC}(=\text{NHR})\text{NR}\}(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4$ , nos quais  $\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}$ , que apresentam a coordenação dos alquil e aril derivados de tiouréia na forma iônica também são citados na

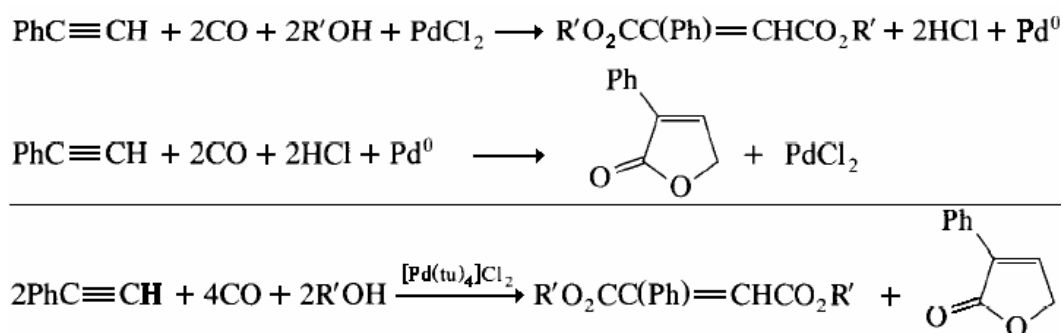
literatura [38], como mostra a Figura 20. Ressalte-se o metalociclo formado via coordenação N,S-bidentada do tioligante ao Pt (II).



**Figura 20-** Representação estrutural dos complexos  $[Pt\{SC(=NHR)NR\}(PPh_3)_2]BPh_4$ .

A investigação dos complexos contendo tiouréia e seus derivados suscita aplicações nas áreas tecnológica como catalisadores [37, 39, 40] e biológica como fungicidas [41]. Na área médica, saliente-se a atuação da tiouréia como redutora da nefrotoxicidade dos complexos quimioterápicos de Pt (II) [42, 43].

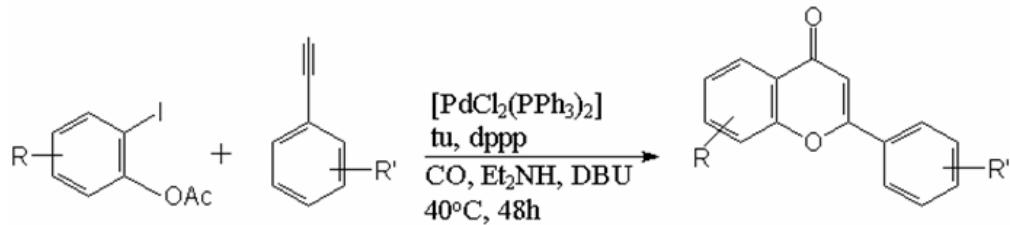
Gabriele et al descreveram a tiouréia como o ligante mais eficiente para reações de carbonilação sob condições suaves [40]. Na Equação, a seguir, observa-se a combinação estequiométrica dos processos de carbonilação oxidativo e redutivo à temperatura ambiente, utilizando-se o fenilacetileno como substrato, atmosfera de CO, sob ação catalítica do complexo  $[Pd(tu)_4]Cl_2$ .



**Equação** - Ação catalítica do complexo  $[Pd(tu)_4]Cl_2$  em processos de carbonilação.

Neste particular, uma grande variedade de flavonóides foi preparada empregando-se o sistema  $[PdCl_2(PPh_3)_2]$  / tu / dppp (1:1:1) como catalisador, sendo dppp = 1,3-

bis(difenilfosfina)propano. Os flavonóides foram obtidos pela ciclização carbonilativa [39] de o-acetoxidobenzenos com arilacetilenos, Figura 21.

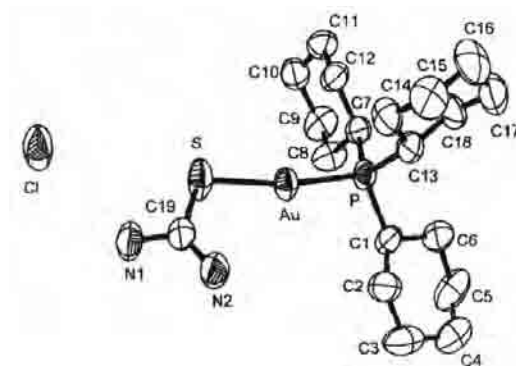


**Figura 21-** Síntese de flavonóides catalisada por  $[PdCl_2(PPh_3)_2]$  / tu / dppp (1:1:1).

A atividade anti-fúngica de complexos metálicos de Cu (II), Ni (II) e Pt (II), contendo tiouréias derivadas de  $\alpha$ -aminoácidos, frente aos fungos patogênicos do morango e do açúcar da beterraba constitui-se numa outra importante aplicação [41].

Quanto à utilização da tiouréia na área médica, destaca-se a habilidade desta molécula em remover a Pt (II) da ligação cruzada Pt(II)–DNA sem nenhuma quebra da molécula do DNA [42]. Isto justifica-se, visto que a limitação do quimioterápico cisplatina, além de vários outros efeitos, é a nefrotoxicidade, a qual resulta da inativação das enzimas devido à interação Pt–enzima [43].

A síntese de complexos de Au (I) com ligantes contendo enxofre e fósforo doadores têm sido estimulada pelas propriedades anti-artríticas apresentadas por alguns compostos de ouro como miocrisina, solganol e auranofina [44], os quais são medicamentos tradicionais no tratamento da artrite reumatóide. Neste contexto, obteve-se uma série de compostos, do tipo  $[Au(PR_3)(tu)]Cl$  no qual R = alquila ou arila, Figura 22 [44].

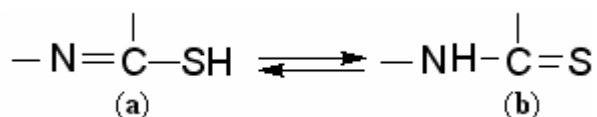


**Figura 22-** Estrutura molecular do complexo  $[Au(PCy_3)(tu)]Cl$  ( $PCy_3$  = triciclohexilfosfina).

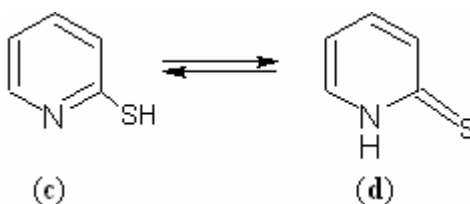
### 1.5 Tionas Heterocíclicas

A combinação de um grupo tiol exocíclico e uma molécula heterocíclica contendo nitrogênio, oxigênio, enxofre, gera uma classe de ligantes com um considerável potencial de coordenação, conhecida como tionas heterocíclicas. Um fator importante a se considerar é o equilíbrio tautomérico existente nas mesmas e em particular qual tautômero está presente, em solução, antes da formação da ligação metal-ligante [4, 45].

Um aspecto comum para todas as tionas heterocíclicas contendo nitrogênio é a existência do tautomerismo tiol (**a**) e tiona (**b**), conforme mostra a Figura 23, estando ilustrado pela 2-mercaptopiridina nas estruturas representadas para as formas tiol (**c**) e tioamida (**d**), mostradas na Figura 24 [4, 45, 46].



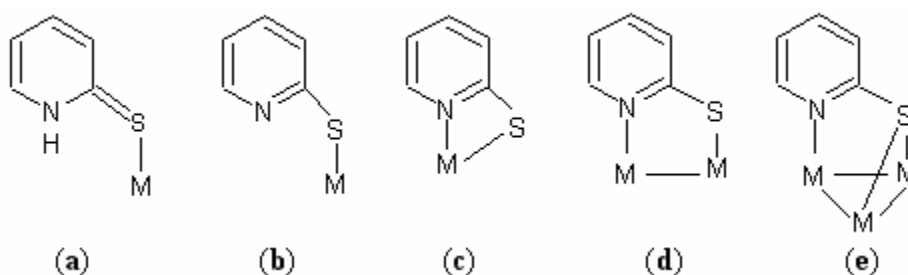
**Figura 23-** Tautomerismo tiol (a) e tiona (b).



**Figura 24-** Equilíbrio tautomérico exemplificado pela 2-mercaptopiridina.

O comportamento químico do ligante 2-quinolinatiol é semelhante ao do 2-mercaptopiridina. Assim, dependendo das condições empregadas nas reações, principalmente do pH da solução, a 2-mercaptopiridina pode se coordenar a metais de transição como ligante neutro (pysH), ou como sua base conjugada (pys<sup>-</sup>) [47], Figura 25. A coordenação do ligante neutro ao metal pelo átomo de enxofre (**a**) é predominante. Contudo, o íon tiolato é muito versátil, exibindo vários modos de ligação ao átomo metálico: S-monodentado (**b**), como quelato N,S-doador (**c**). Existe ainda a possibilidade do ânion pys<sup>-</sup> atuar em ponte, com os átomos de N e S ligados a centros metálicos adjacentes (**d**) e (**e**) [45-48].





**Figura 25-** Principais modos de coordenação da 2-mercaptopiridina.

As reações com tions heterocíclicas têm atraído considerável interesse, devido às suas relevâncias em sistemas biológicos e pela similaridade desses ligantes com os nucleotídeos tiolato [47].

### **1.6 Pseudo-haletos**

O termo pseudo-halogênio foi introduzido em 1925 e refere-se à forma molecular de compostos como cianogênio  $(\text{CN})_2$  e ditiocianogênio  $(\text{SCN})_2$ . Também pode ser aplicado às moléculas como o  $\text{N}_2\text{O}_4$  ou  $(\text{SCSN}_3)_2$ . Em paralelo ao termo pseudo-halogênio há outros: pseudo-haleto, grupo pseudo-halogênio e derivados pseudo-halogenados. Enquanto o termo pseudo-haleto refere-se ao ânion, a designação de grupo pseudo-halogênio é utilizada para se referir aos mesmos quando covalentemente ligados às moléculas orgânicas [49].

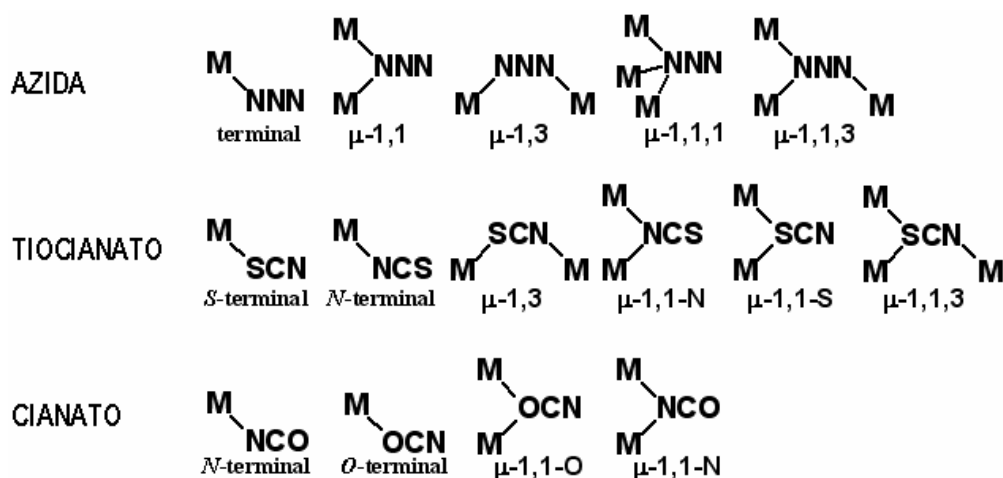
Os principais pseudo-haletos são os seguintes íons: azida  $(\text{N}_3^-)$ , cianato  $(\text{OCN}^-)$  e seu isômero o fulminato  $(\text{CNO}^-)$ , tiocianato  $(\text{NCS}^-)$ , cianeto  $(\text{CN}^-)$ , selenocianato  $(\text{NCSe}^-)$ , cianamida  $(\text{N}(\text{CN})_2^-)$  e triclanometanida  $(\text{C}(\text{CN})_3^-)$  [50].

A designação destes íons como pseudo-haletos decorre de semelhanças entre as propriedades dos mesmos com aquelas dos haletos autênticos. Entre essas destacam-se: alta eletronegatividade; formação de sais pouco solúveis com Ag (I), Hg (I) e Pb (I); formação de complexos; formação de pseudo-halogênios  $(\text{X}_2)$  através de emprego de agente oxidante apropriado [50].

Apesar da similaridade, três diferenças são marcantes entre os pseudo-haletos e os haletos, a saber: os ácidos constituídos por haletos são mais fortes do que os dos pseudo-haletos; a insaturação dos pseudo-haletos a qual lhes confere acentuada propriedade como

agentes complexantes e a reatividade destes íons, possibilitando a formação de novas espécies coordenadas ao centro metálico [50].

Na química inorgânica os íons azida ( $\text{NNN}^-$ ), tiocianato ( $\text{NCS}^-$ ) e cianato ( $\text{NCO}^-$ ) constituem diversos sais e na química de coordenação são conhecidos compostos contendo estes pseudo-haletos com praticamente todos os metais de transição. Os mesmos coordenam-se nos modos terminal ou ponte originando espécies monoméricas ou poliméricas [51, 52]. Quando em ponte, podem atuar como ligantes *end-on* ( $\mu-1,1$ ) ou *end-to-end* ( $\mu-1,3$ ), Figura 26.



**Figura 26-** Modos de coordenação dos pseudo-haletos azida, tiocianato e cianato.

Com relação ao grupo cianeto, os dois modos de coordenação mais comuns são o modo C-terminal ou ponte ( $\mu_2\text{-CN}$ ), os quais são decorrentes do fato bem conhecido que o íon  $\text{CN}^-$  possui um par de elétrons nos átomos de carbono e nitrogênio [53]. O ligante  $\text{CN}^-$  atua como um doador- $\sigma$  pela doação de densidade eletrônica para o metal, bem comoceptor- $\pi$  mediante acomodação de densidade eletrônica oriunda do metal. A doação- $\sigma$  tende a aumentar a frequência do  $\nu\text{CN}$ , visto que a densidade eletrônica é removida de um orbital  $\sigma$ , fracamente antiligante, enquanto a retrodoação- $\pi$  tende a reduzir a frequência do  $\nu\text{CN}$ , pois há transferência de densidade eletrônica para o orbital antiligante  $2p\pi^*$ . Com relação à molécula isoeletrônica CO, o grupo  $\text{CN}^-$  é melhor doador- $\sigma$  e piorceptor- $\pi$  [52].

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos:

- Síntese, caracterização espectroscópica e comportamento térmico de novos ciclopaladados mediante a clivagem dos dímeros  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-X})]_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{NCO}$ ) por tiouréia ou substituição parcial do NCO em ponte no  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-NCO})]_2$  pelos íons 2 e 8-quinolinatiolato (2 e 8-qnS).
- Preparação e investigação espectroscópica dos pseudo-haletos complexos  $[\text{PdX}_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{CN}, \text{NCS}$ ; tu = tiouréia e  $\text{PPh}_3$  = trifenilfosfina), contendo ligantes enxofre e fósforo doadores.
- Síntese, caracterização espectroscópica e termoanalítica da espécie mononuclear  $[\text{Pd}(8\text{-qnS})_2]$  obtida via reação entre o composto  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  e o tioligante 8-qnS.

### 3 METODOLOGIA

#### **3.1 Reagentes e Solventes Utilizados: Procedência**

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho têm grau de pureza P.A., foram utilizados nas sínteses sem purificação prévia e encontram-se listados na Tabela 1.

**Tabela 1-** Procedência dos reagentes e solventes utilizados.

<b>Compostos</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Procedência</b>
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	Merck
Clorofórmio	CHCl <sub>3</sub>	Merck
Diclorometano	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Merck
Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Merck
Acetonitrila	CH <sub>3</sub> CN	Mallinckrodt
Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	Merck
Trietilamina	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	Carlo Erba
Hidróxido de Sódio	NaOH	Mallinckrodt
Cloreto de Lítio	LiCl	J. T. Baker
N,N'-dimetilbenzilamina	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N	Fluka AG
Cloreto de Paládio	PdCl <sub>2</sub>	Degussa S.A.
Cianato de Potássio	KOCN	Riedel-de Haën
Azida de Sódio	NaN <sub>3</sub>	Riedel-de Haën
Tiocianato de Potássio	KNCS	Riedel-de Haën
Cianeto de Potássio	KCN	Merck
Tiouréia	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS	Merck
2-Quinolinatiol	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NS	Aldrich
8-Quinolinatiol	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NS	Aldrich
Trifenilfosfina	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Merck

### **3.2 Métodos Instrumentais**

#### ***Medidas de Ponto de Fusão ou Decomposição***

Os intervalos de fusão ou decomposição dos compostos foram medidos utilizando-se o aparelho modelo MQAPF-301 da Micro Química.

#### ***Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho***

Todos os compostos foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho utilizando-se o espectrofotômetro Nicolet FT-IR Impact 400, com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , empregando-se a técnica de pastilha em KBr. Exceção feita ao espectro do  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  o qual foi registrado no espectrofotômetro Nicolet modelo 730 FT-IR, na região de 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando CsI para diluir e suportar a amostra. Para as medidas dos espectros em solução dos compostos  $[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-2-qns})]$  e  $[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-8-qns})]$  utilizou-se uma cela de cloreto de sódio com caminho óptico de 1 mm e clorofórmio como solvente.

#### ***Análise Elementar***

As análises do teor de carbono, nitrogênio e hidrogênio foram realizadas no analisador automático EA 1110 CHNS-O, da CE-Instruments.

#### ***Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear***

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}$  foram obtidos num espectrômetro multinuclear Bruker modelo AC-200, ou Varian modelo Inova-500 “multi 65”, utilizando-se clorofórmio ou dimetilsulfóxido deuterados para a dissolução das amostras. Como padrões internos para  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  empregou-se tetrametilsilano (TMS) e para  $^{31}\text{P}$  empregou-se o trifenilfosfato como padrão externo.

### **Análise Termogravimétrica**

As curvas TG/DTA foram obtidas na termobalança SDT2960 TA-Instruments em cadinhos de  $\alpha$ -alumina, a uma razão de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de  $25\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ . Utilizou-se 4-8 mg de amostra.

### **Difratometria de Raios-X (método do pó)**

Os difratogramas de raios-X foram medidos num difratômetro D5000 Siemens, utilizando-se radiação de  $\text{CuK}_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,54\text{ \AA}$ ) monocromatizada por cristal de grafite, configurado com 40 KV e 30 mA, entre  $5$  e  $70^{\circ}$ . Os picos foram identificados por meio de uma base de dados da ASTM.

### **Difratometria de Raios-X por Monocristais**

Os dados foram coletados no difratômetro automático CAD4, ENRAF-NONIUS utilizando-se a radiação  $\text{K}_{\alpha}$  (Mo) ( $\lambda = 0,71073\text{ \AA}$ ) monocromatizada por um cristal de grafite, no modo  $\omega$ - $2\theta$ , pertencente ao Departamento de Química e Física Molecular do IQ/ USP-São Carlos. As estruturas molecular e cristalina foram determinadas pela pós-graduanda Ana P. R. Lima, sob orientação da Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Regina H. A. Santos.

## **3.3 Síntese dos Compostos de Partida**

### ***[Pd(dmba)( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub>***

Uma massa de 2,00 g (11,3 mmols) de cloreto de paládio (II) foi parcialmente solubilizada, sob aquecimento, em 200 mL de metanol. Nesta solução adicionou-se 0,96 g (22,6 mmols) de cloreto de lítio. A mistura permaneceu sob agitação e aquecimento até que a solução ficasse marrom avermelhada e límpida. A solução foi então filtrada e após o resfriamento houve a adição, sob agitação, de 1,7 mL (11,3 mmols) de N,N-dimetilbenzilamina (dmba). Posteriormente adicionou-se, lentamente e sob agitação, 2,0 mL (14,4 mmols) de trietilamina em 10 mL de metanol. A solução foi mantida sob agitação por 8h, havendo a formação de um sólido amarelo, que foi filtrado, lavado com metanol e éter etílico e seco sob vácuo. Após a recristalização do sólido em acetona como solvente e água como agente

precipitante obteve-se uma massa de 2,85 g do produto, equivalente a aproximadamente 90% de rendimento. Análise elementar: Calc. % (enc.): C: 39,1(39,4); H: 4,30(4,20); N: 5,10(5,00). Intervalo de decomposição: 158,6 -160,9 °C.

### ***[Pd(dmba)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>***

Foram adicionados 1,47 g (2,66 mmols) de [Pd(dmba)( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub> em 100 mL de acetona. À suspensão resultante, mantida sob agitação constante, foi adicionada uma solução de azida de sódio em acetona (5,32 mmol/20 mL). Após ½ h, houve a precipitação de um sólido amarelo levemente esverdeado, que foi separado por filtração. Este sólido foi lavado com água e pentano e seco sob vácuo. Obteve-se uma massa de 1,35 g, correspondente a 90 % de rendimento. Análise elementar: Calc. % (enc.): C: 37,3(38,1); H: 4,3(4,6); N: 19,3(19,8). Ponto de decomposição  $\geq$  186,3 °C.

### ***[Pd(dmba)( $\mu$ -NCO)]<sub>2</sub>***

Inicialmente foram colocados 0,35 g (0,630 mmols) de [Pd(dmba)( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub> em 20 mL de metanol e 10 mL de acetona. Nesta suspensão adicionou-se, sob agitação, 0,100 g (1,27 mmols) de cianato de potássio solubilizado em 10 mL de metanol e 5 mL de acetona. A mistura permaneceu sob agitação por ½ h, finda a qual o complexo amarelo claro formado foi filtrado, lavado com éter etílico e seco sob vácuo. Após a recristalização do sólido em diclorometano como solvente e posterior precipitação com pentano, obteve-se uma massa de 0,35 g do produto, correspondente a aproximadamente 98 % de rendimento. Análise elementar: Calc. % (enc.): C: 42,5(42,9); H: 4,28(4,48); N: 9,91(9,50). Intervalo de decomposição: 155,6 – 156,2 °C.

### ***[Pd(Cl)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]***

Foram colocados 2,00 g (11,3 mmols) de PdCl<sub>2</sub> em 40 mL de acetonitrila (MeCN). A suspensão foi agitada vigorosamente e aquecida a 100 °C. A solução resultante marrom avermelhada e límpida foi mantida sob agitação por 1 h, havendo a formação de um sólido amarelo, o qual foi filtrado, lavado com éter etílico e seco sob vácuo. Após a

recristalização do sólido utilizando diclorometano como solvente, e posterior precipitação com pentano, obteve-se uma massa de 2,52 g do produto, correspondente a aproximadamente 85 % de rendimento. Análise elementar: Calc. % (enc.): C: 18,5(18,0); H: 2,34(2,49); N: 10,8(10,4). Ponto de decomposição: > 134,5 °C.

### **3.4 Síntese dos Novos Compostos**

Todas as reações foram efetuadas em um erlenmeyer de 50 mL.

#### ***[Pd(dmba)(Cl)(tu)]***

Primeiramente, adicionou-se 0,10 g (0,18 mmols) de [Pd(dmba)( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub> em 10 mL de clorofórmio, obtendo-se uma solução amarela. Em seguida, adicionou-se nesta solução, sob agitação, 0,027 g (0,36 mmols) de tiouréia solubilizada em 5 mL de metanol. Observou-se, imediatamente, a formação de uma suspensão amarelo-clara, que permaneceu sob agitação magnética por 1 h, finda a qual, obteve-se um sólido branco fibroso que foi separado por filtração, lavado várias vezes com pentano e seco sob vácuo. Obteve-se uma massa de 0,053 g do produto correspondente a aproximadamente 42 % de rendimento. Análise elementar: Calc. % (enc.): C: 34,1(33,5); H: 4,58(4,54); N: 11,9(12,0). Intervalo de fusão: 152,7-154,3 °C.

#### ***[Pd(dmba)(N<sub>3</sub>)(tu)]***

Primeiramente, adicionou-se 0,10 g (0,18 mmols) de [Pd(dmba)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> em 10 mL de diclorometano, obtendo-se uma solução amarela. Em seguida, adicionou-se nesta solução, sob agitação, 0,027 g (0,35 mmols) de tiouréia solubilizada em 5 mL de metanol. A mistura reacional permaneceu sob agitação constante por 1h. Após este período o solvente foi removido por evaporação obtendo-se um sólido amarelo, o qual foi lavado com pentano e seco sob vácuo. Obteve-se uma massa de 0,11 g do produto correspondente a aproximadamente 87 % de rendimento. Análise elementar: Calc. % (enc.): C: 33,5(32,9); H: 4,50(4,50); N: 23,4(23,5). Ponto de decomposição  $\geq$  138,6 °C.



***[Pd(dmba)(NCO)(tu)]***

Inicialmente, adicionou-se 0,10 g (0,18 mmols) de [Pd(dmba)( $\mu$ -NCO)]<sub>2</sub> em 10 mL de clorofórmio, obtendo-se uma solução. Nesta solução, sob agitação, adicionou-se 0,027 g (0,35 mmols) de tiouréia em 5 mL de metanol. Manteve-se a mistura sob agitação magnética por 1 h, finda a qual, a solução resultante foi filtrada obtendo-se uma solução amarela, o solvente foi evaporado até quase a secura quando então, adicionou-se pentano para a total precipitação do sólido amarelo. Este foi lavado várias vezes com pentano, seco em um dessecador e colocado sob atmosfera de nitrogênio. Obteve-se uma massa de 0,099 g do produto, correspondente a aproximadamente 80 % de rendimento. Análise elementar: Calc. % (enc.): C: 36,8(36,4); H: 4,50(4,55); N: 15,6(15,4). Ponto de decomposição  $\geq$  138,5 °C.

***[Pd<sub>2</sub>(dmba)<sub>2</sub>( $\mu$ -NCO)( $\mu$ -2-qnS)]***

Inicialmente, adicionou-se 0,105 g (0,18 mmols) de [Pd(dmba)( $\mu$ -NCO)]<sub>2</sub> em 10 mL de clorofórmio, obtendo-se uma solução. Nesta solução, sob agitação constante, adicionou-se 0,0300 g (0,18 mmols) de 2-quinolinatiol solubilizada em 2 mL de acetona e 5 mL de clorofórmio. Obteve-se uma solução vermelha que permaneceu sob agitação por ½ h. Após este período a solução foi filtrada e o solvente evaporado até o início da precipitação, adicionando pentano para a total precipitação. O sólido vermelho obtido foi lavado com pentano e seco sob vácuo. Após a recristalização, em acetona como solvente e pentano como agente precipitante, obteve-se uma massa de 0,0870 g do produto, correspondente a 70 % de rendimento. Análise elementar: Calc. % (enc.): C: 49,2(49,0); H: 4,43(4,41); N: 8,20(8,24). Intervalo de fusão: 158,0-160,0 °C.

***[Pd<sub>2</sub>(dmba)<sub>2</sub>( $\mu$ -NCO)( $\mu$ -8-qnS)]***

Primeiramente, adicionou-se 0,10 g (0,18 mmols) de [Pd(dmba)( $\mu$ -NCO)]<sub>2</sub> em 10 mL de diclorometano, obtendo-se uma solução. Em seguida, nesta solução, sob agitação constante, adicionou-se 0,035 g (0,18 mmols) de 8-quinolinatiol solubilizada em 10 mL de diclorometano. A mistura resultante permaneceu sob agitação por 1 h, finda a qual a solução vermelho-amarelada formada foi filtrada. Isolou-se um sólido amarelo pela evaporação do solvente seguida pela adição de pentano, por fim o sólido foi seco sob vácuo. Após a recristalização, em clorofórmio como solvente e pentano como agente precipitante, obteve-se uma massa de

0,085 g do produto, correspondente a aproximadamente 70 % de rendimento. Análise elementar: Calc. % (enc.): C: 49,2(49,6); H: 4,43(4,35); N: 8,20(7,98). Intervalo de fusão: 130,0-133,0 °C.

### **[Pd(8-qnS)<sub>2</sub>]**

Em um erlenmeyer de 50 mL adicionou-se 0,065 g (0,25 mmol) de [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] em 5 mL de acetona, obtendo-se uma solução laranja. Nesta, sob agitação, adicionou-se uma solução contendo 0,10 g (0,50 mmol) de 8-quinolatiol em 10 mL de acetona juntamente com 0,020 g (0,50 mmol) de NaOH em 6 gotas de água, obtendo-se uma suspensão vermelha. Manteve-se a mistura reacional sob agitação constante por 1½h, finda a qual um sólido vermelho foi separado por filtração, lavado com água, acetona, pentano e seco sob vácuo. Obteve-se uma massa de 0,085 g do produto, correspondente a aproximadamente 80 % de rendimento. Análise elementar: Calc. % (enc.): C: 50,6(50,3); H: 2,84(2,94); N: 6,56(6,44). Ponto de decomposição ≥ 242 °C.

### **[PdCl<sub>2</sub>(tu)(PPh<sub>3</sub>)].CH<sub>3</sub>OH**

Inicialmente, adicionou-se 0,10 g (0,38 mmol) de [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] em 10 mL de clorofórmio, obtendo-se uma suspensão laranja. Nesta suspensão, sob agitação, adicionou-se simultaneamente 0,030 g (0,38 mmol) de tiouréia e 0,10 g (0,38 mmol) de trifetilfosfina solubilizadas em 10 mL de uma mistura CHCl<sub>3</sub>/MeOH (1:1). Manteve-se a mistura reacional sob agitação constante por 1h, finda a qual, a solução resultante foi filtrada obtendo-se uma solução amarela. O solvente foi evaporado até quase a secura quando então, adicionou-se pentano para a total precipitação do sólido amarelo, o qual foi lavado com pentano e seco sob vácuo. Obteve-se uma massa de 0,15 g do produto, correspondente a aproximadamente 70 % de rendimento. Análise elementar: Calc. % (enc.): C: 43,8(43,7); H: 4,24(4,14); N: 5,12(5,23). Ponto de fusão: 148 °C.

### **[Pd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(tu)(PPh<sub>3</sub>)]**

Primeiramente, adicionou-se 0,10 g (0,38 mmol) de [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] em 10 mL de acetona, obtendo-se uma solução laranja. Nesta solução, sob agitação, adicionou-se

simultaneamente 0,030 g (0,38 mmol) de tiouréia e 0,10 g (0,38 mmol) de trifenilfosfina solubilizadas em 10 mL de uma mistura acetona/metanol (1:1) obtendo-se uma suspensão amarela. Em seguida, adicionou-se nesta suspensão, sob agitação; 0,050 g (0,76 mmol) de azida de sódio solubilizada em 5 mL de metanol e 4 gotas de água obtendo-se uma solução amarela. Manteve-se a mistura reacional sob agitação constante por 1h, finda a qual, a solução resultante foi filtrada, o solvente foi evaporado até quase a secura quando então, adicionou-se pentano para a total precipitação do sólido amarelo, o qual foi lavado com pentano e seco sob vácuo. Obteve-se uma massa de 0,126 g do produto, correspondente a aproximadamente 62 % de rendimento. Análise elementar: Calc. % (enc.): C: 43,1 (42,2); H: 3,63 (3,49); N: 21,2 (20,5). Ponto de decomposição  $\geq 201$  °C.

***[Pd(CN)<sub>2</sub>(tu)(PPh<sub>3</sub>)]·3H<sub>2</sub>O (1) e [Pd(CN)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2)***

Inicialmente, adicionou-se 0,10 g (0,38 mmol) de [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] em 10 mL de acetona, obtendo-se uma solução laranja. Nesta solução, sob agitação, adicionou-se simultaneamente 0,03 g (0,38 mmol) de tiouréia e 0,10 g (0,38 mmol) de trifenilfosfina solubilizadas em 6 mL de uma mistura acetona/metanol (1:1), obtendo-se uma suspensão laranja. Em seguida adicionou-se nesta suspensão, sob agitação, 0,05 g (0,76 mmol) de cianeto de potássio solubilizado em 5 mL de metanol e 3 gotas de água, obtendo-se uma nova suspensão de cor amarela. Manteve-se a mistura reacional sob agitação constante por 1h, finda a qual o sólido branco **2** em suspensão foi separado por filtração, lavado com uma mistura acetona/metanol (1:1) e seco sob vácuo. A solução amarela resultante foi concentrada quase à secura quando então, adicionou-se pentano para a total precipitação do sólido amarelo **1**, o qual foi lavado com metanol e pentano e seco sob vácuo, obtendo-se uma massa de 0,093 g do produto, deste composto **1**, correspondente a aproximadamente 50 % de rendimento. Análise elementar: Calc. % (enc.): C: 45,8 (45,6); H: 4,58 (4,61); N: 10,2 (10,2). Ponto de fusão: 114-115 °C. Com relação ao produto **2**, obteve-se uma massa de 0,033 g, correspondente a aproximadamente 50 % de rendimento. Análise elementar: Calc. % (enc.): C: 66,8(66,5); H: 4,44(4,39); N: 4,10(4,08). Ponto de decomposição  $\geq 245$  °C.

***[Pd(SCN)<sub>2</sub>(tu)(PPh<sub>3</sub>)]***

Inicialmente, adicionou-se 0,10 g (0,38 mmol) de [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] em 10 mL de acetona, obtendo-se uma solução laranja. Nesta solução, sob agitação, adicionou-se simultaneamente 0,03 g (0,38 mmol) de tiouréia e 0,10 g (0,38 mmol) de trifenilfosfina solubilizadas em 10 mL de uma mistura acetona/metanol (1:1), obtendo-se uma suspensão laranja. Em seguida adicionou-se nesta suspensão, sob agitação, 0,075 g (0,77 mmol) de tiocianato de potássio solubilizado em 5 mL de metanol e 3 gotas de água, obtendo-se uma solução laranja. Manteve-se a mistura reacional sob agitação constante por 1h, finda a qual o solvente foi evaporado quase à secura, quando adicionou-se pentano para a total precipitação do sólido laranja que foi filtrado, lavado com água, pentano e seco sob vácuo. Obteve-se uma massa de 0,083 g do produto, correspondente a aproximadamente 40 % de rendimento. Análise elementar: Calc. % (enc.): C: 45,0 (44,3); H: 3,42 (3,46); N: 9,99 (9,11). Intervalo de fusão: 131-132 °C.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Compostos de Partida

Todos os compostos foram caracterizados por espectroscopia no IV, RMN de  $^1\text{H}$ , análise elementar e medida do ponto de fusão.

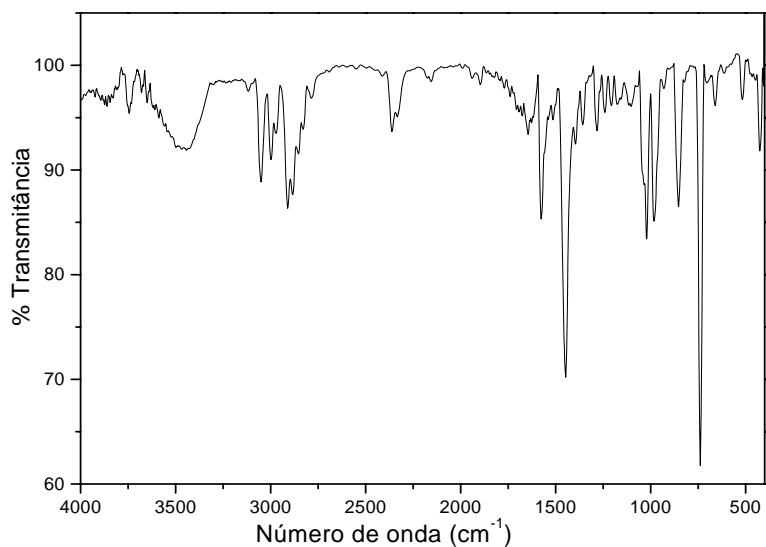
#### 4.1.1 $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})]_2$

Este composto ciclometalado é muito empregado em sínteses orgânicas e muitos estudos sobre sua caracterização e usos encontram-se na literatura [2, 54, 55]. O mesmo foi utilizado, neste trabalho, como material de partida para a síntese dos compostos  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-X})]_2$  ( $\text{X} = \text{N}_3, \text{NCO}$ ) e  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{Cl})(\text{tu})]$  ( $\text{tu} = \text{tiouréia}$ ).

O dímero em questão foi sintetizado pelo método descrito por Cope e Friedrich [56] com pequenas modificações, sendo a principal delas, a troca da água pelo metanol, utilizado como solvente na síntese do intermediário  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$  [18]. Obteve-se um composto amarelo, cristalino, estável ao ar e solúvel em solventes orgânicos clorados.

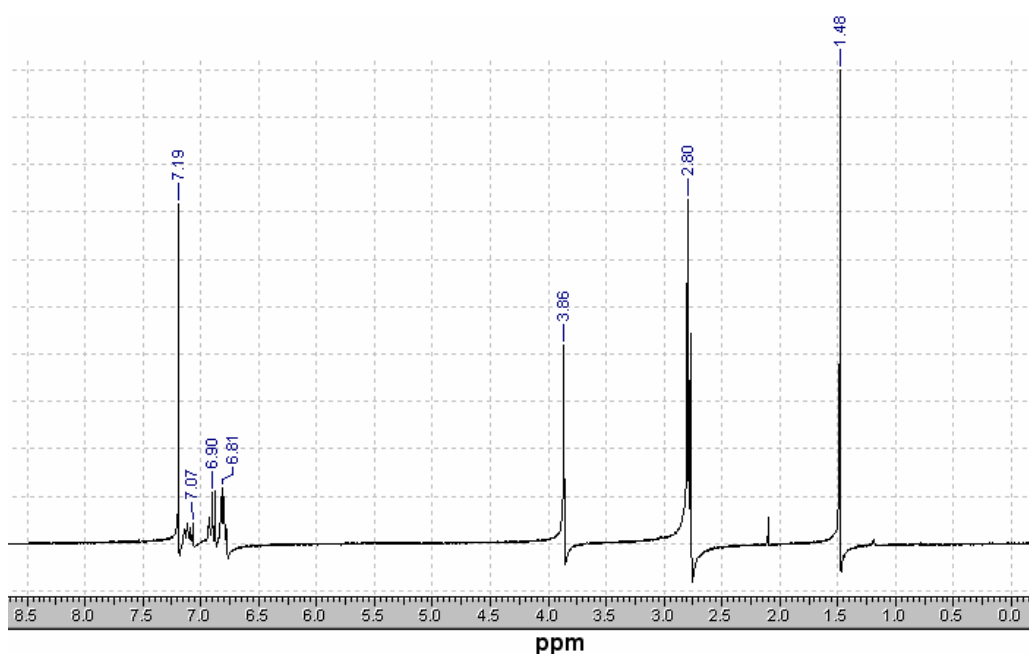
O espectro no IV, Figura 27, apresenta na região de alta frequência uma banda em  $3051\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CH}_{\text{anel}}$ ), bem como outras em  $2910\text{ cm}^{-1}$  e  $2857\text{ cm}^{-1}$ , as quais são atribuídas aos modos vibracionais  $\nu\text{CH}$  dos grupos alifáticos ( $-\text{N}-\text{CH}_3$ ) e ( $-\text{N}-\text{CH}_2-$ ), respectivamente, da *dmba* ligada ao paládio, através de uma ligação  $\sigma\text{C-Pd}$  e pela coordenação do nitrogênio,  $\text{N-Pd}$ . No ligante livre estes modos vibracionais  $\nu\text{CH}$  ocorrem em  $3031\text{ cm}^{-1}$ ,  $2942\text{ cm}^{-1}$  e  $2772\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Em  $1445\text{ cm}^{-1}$ , o espectro do complexo, mostra uma banda referente à deformação angular  $\delta\text{CH}$ , do grupo ( $-\text{N}-\text{CH}_2-$ ), sendo que no ligante livre, esta banda é observada em  $1495\text{ cm}^{-1}$ . Uma banda,  $\nu\text{CC}$ , do anel aromático ligado ao átomo de paládio surge em  $1574\text{ cm}^{-1}$ . A vibração  $\nu\text{CN}$  ocorre em  $1399\text{ cm}^{-1}$ . Na região de frequência menor, em  $737\text{ cm}^{-1}$ , observa-se uma banda forte de deformação angular  $\delta\text{CH}$ , característica de sistemas aromáticos orto-substituídos [4].

Em  $330\text{ cm}^{-1}$ , observa-se o estiramento  $\nu_{\text{as}}\text{Pd-Cl}$ , característico para este composto [52], ou seja, com os átomos de cloro atuando em ponte entre os dois centros metálicos  $[\text{Pd}(\text{II})]$ .



**Figura 27-** Espectro vibracional na região do IV do  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})]_2$ .

Na Figura 28 é apresentado o espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , em  $\text{CDCl}_3$ , deste composto. Dois singletes são observados em  $\delta = 3,86$  ppm ( $-\text{N-CH}_2-$ );  $2,80$  ppm [ $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], estando estes dados em concordância com os da literatura [55, 56]. Os hidrogênios aromáticos apresentam deslocamentos químicos na faixa de  $6,81$ - $7,11$  ppm.



**Figura 28-** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , em  $\text{CDCl}_3$ , do composto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})]_2$  (500 MHz).

#### 4.1.2 [Pd(dmba)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

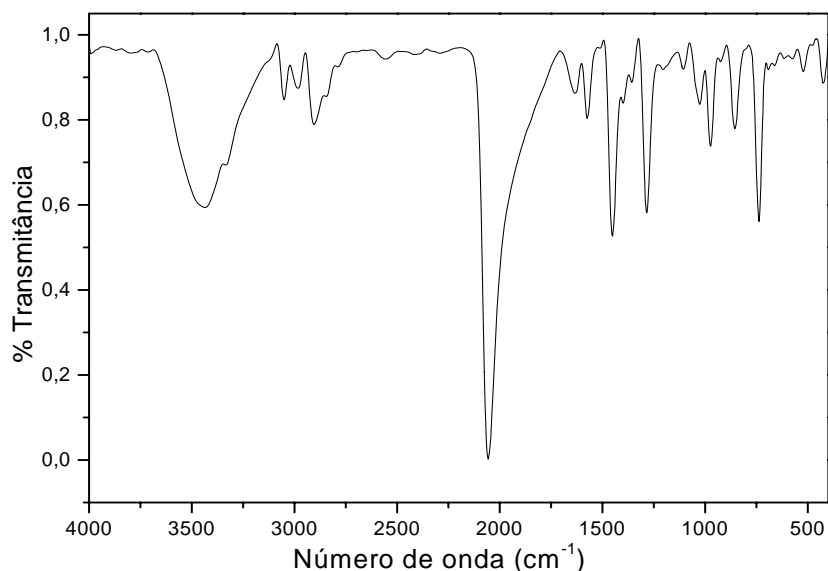
Este composto é amarelo e estável ao ar. O mesmo foi obtido através da reação entre o dímero [Pd(dmba)( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub> e a azida de sódio na razão molar 1:2.

De modo geral, complexos contendo o grupo azida em ponte entre dois átomos metálicos, com a coordenação ocorrendo pelo mesmo átomo de nitrogênio [2, 16], apresentam vibrações  $\nu_{as}N_3$  na faixa de 2070 cm<sup>-1</sup> a 2050 cm<sup>-1</sup>. Por outro lado, quando a coordenação se faz pelos dois nitrogênios terminais [57], o  $\nu_{as}N_3$  ocorre em frequências maiores que 2070 cm<sup>-1</sup>. Bandas abaixo de 2050 cm<sup>-1</sup> são características das azidas terminais [2, 11]. O estiramento simétrico do grupo azida,  $\nu_sN_3$  ocorre próximo a 1300 cm<sup>-1</sup> [50]. A Tabela 2 apresenta os modos vibracionais de azido complexos e seus respectivos valores encontrados no espectro vibracional na região do infravermelho.

**Tabela 2-** Principais modos vibracionais, em cm<sup>-1</sup>, observados no espectro vibracional na região do infravermelho de azido complexos.

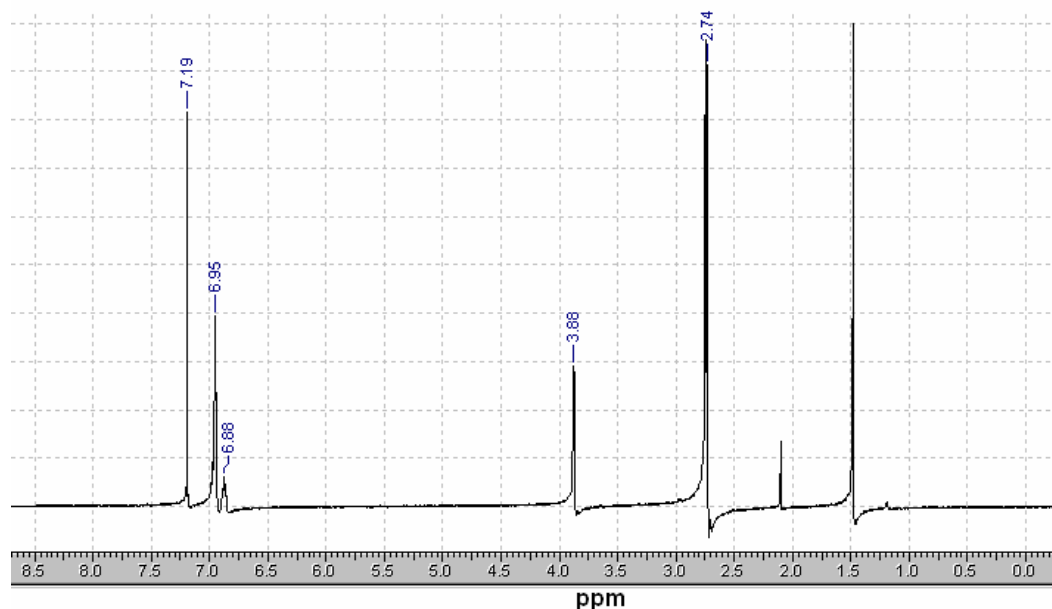
Coordenação	$\nu_{as}N_3$	$\nu_sN_3$	$\delta$ (N-N-N)
NNN <sup>-</sup> (iônico)	2041	1344	500-700
M-NNN	2050-2030	1280-1350	500-700
M-NNN-M	2100-2070	1280-1350	500-700
M-N-M	2050-2070	1280-1350	500-700
N			
N			

Com relação à análise do dímero [Pd(dmba)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mediante espectroscopia no IV, Figura 29, observam-se além das bandas da dmba, coordenada ao paládio, já descritas em 4.1.1, os estiramentos referentes ao pseudo-haleta. Em 2059 cm<sup>-1</sup> há uma banda intensa atribuída ao  $\nu_{as}N_3$  e em 1288 cm<sup>-1</sup> uma outra banda, de menor intensidade, referente ao  $\nu_sN_3$ . Ambas evidenciam a coordenação da azida em ponte [4, 52].



**Figura 29-** Espectro vibracional na região do IV do  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-N}_3)]_2$ .

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  do complexo, Figura 30, mostra um singlete, em  $\delta = 2,74$  ppm referente aos grupos  $[-\text{N}(\text{CH}_3)_2]$  da dmba ligada ao paládio, e um singlete em  $\delta = 3,88$  ppm do grupo  $(-\text{N}-\text{CH}_2-)$ . No ligante livre estes dois sinais ocorrem em  $\delta = 2,21$  ppm e  $\delta = 3,39$  ppm [56]. Isto indica que esses hidrogênios sofreram uma desproteção magnética após a coordenação e um conseqüente deslocamento para campos mais baixos [4].



**Figura 30-** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , em  $\text{CDCl}_3$ , do composto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-N}_3)]_2$  (500 MHz).



#### 4.1.3 [Pd(dmba)( $\mu$ -NCO)]<sub>2</sub>

O íon cianato pode se coordenar a metais através do átomo de oxigênio, nitrogênio ou por ambos; sendo a coordenação pelo nitrogênio dominante. Experimentalmente as frequências fundamentais para o íon cianato ocorrem em 2165,  $\nu$ CN; 637, 628,  $\delta$ NCO e duas bandas em 1301 e 1207  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas aos modos normais  $\nu$ CO, utilizando matriz de KI [50].

Um resumo das principais frequências observadas para os diferentes tipos de coordenação do íon cianato é mostrado na Tabela 3.

**Tabela 3-** Intervalos de frequências observados para as diferentes coordenações do ligante cianato, em  $\text{cm}^{-1}$ .

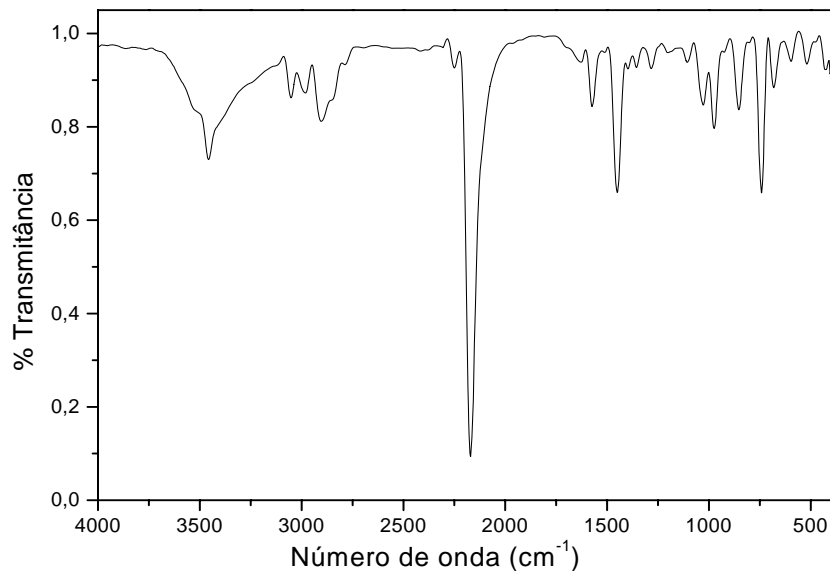
Coordenação	$\nu$ CN	$\nu$ CO	$\delta$ (N-C-O)
NCO <sub>(iônico)</sub>	2165	1301, 1207	637, 628
M-NCO	2240-2190	1350-1320	640-590
M-OCN	2240-2200	1300-1070	630-590
M-N-M C O	2200-2150	1340-1300	660-610

Considerando os dados apresentados na tabela anterior pode-se sugerir os modos de coordenação do cianato. Para complexos contendo o pseudo-haleta coordenado observam-se bandas de  $\nu$ CN e  $\nu$ CO deslocadas para frequências maiores quando comparadas com as do ligante livre; para compostos contendo o cianato coordenado através do átomo de nitrogênio a banda de  $\nu$ CO é deslocada para frequência maior do que a observada para a coordenação pelo átomo de oxigênio [18, 50].

Conhecendo as formas de coordenação do íon cianato e sabendo que este constitui-se em uma sonda na interpretação dos espectros vibracionais na região do infravermelho, sintetizou-se o dímero [Pd(dmba)( $\mu$ -NCO)]<sub>2</sub>.

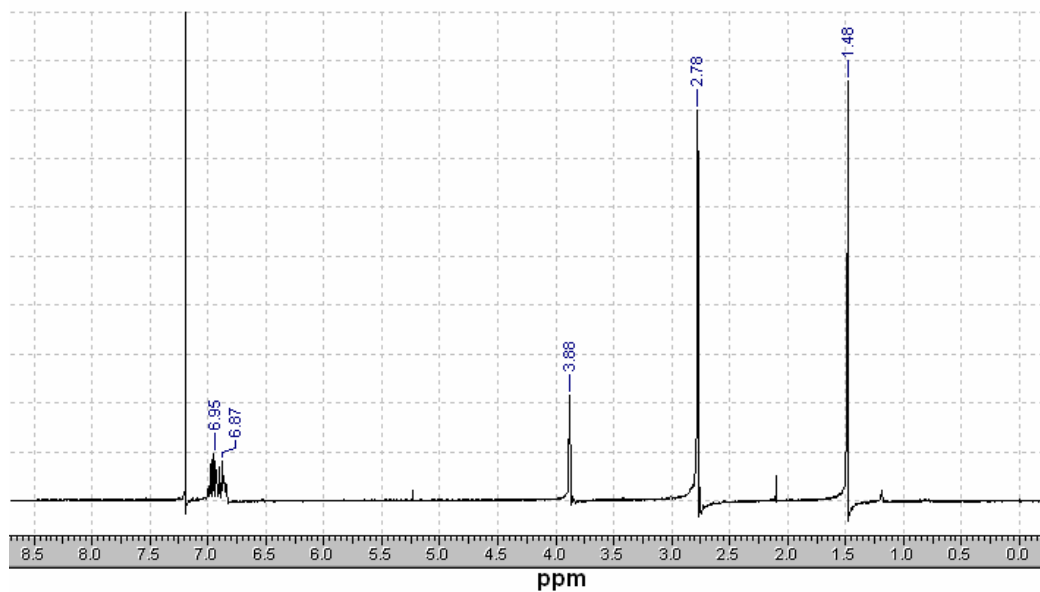
No espectro no IV do [Pd(dmba)( $\mu$ -NCO)]<sub>2</sub>, Figura 31, notam-se além das bandas da dmba, outras em 2170 e 1281  $\text{cm}^{-1}$  referentes aos estiramentos  $\nu$ CN e  $\nu$ CO, respectivamente, do pseudo-haleta. As deformações  $\delta$ NCO são observadas em 681 e 597  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>. Estes dados confirmam a coordenação do cianato em ponte através do átomo de nitrogênio [55].



**Figura 31-** Espectro vibracional na região do IV do [Pd(dmba)(μ-NCO)]<sub>2</sub>.

O espectro de RMN de <sup>1</sup>H em CDCl<sub>3</sub> do complexo, Figura 32, apresenta além dos deslocamentos químicos dos hidrogênios aromáticos [55], os seguintes sinais (ppm): 3,88 (-N-CH<sub>2</sub>-); 2,78 [-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

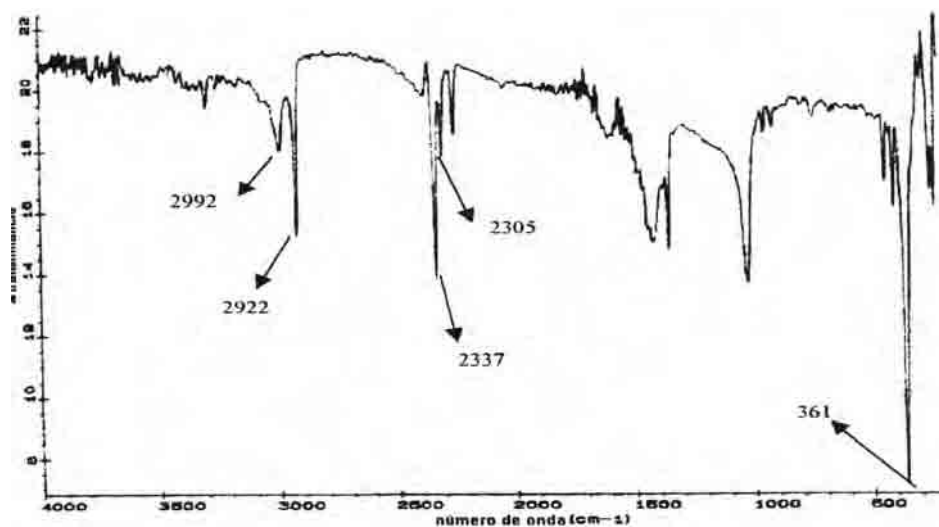


**Figura 32-** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H, em CDCl<sub>3</sub>, do [Pd(dmba)(μ-NCO)]<sub>2</sub> (500 MHz).

#### 4.1.4 [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]

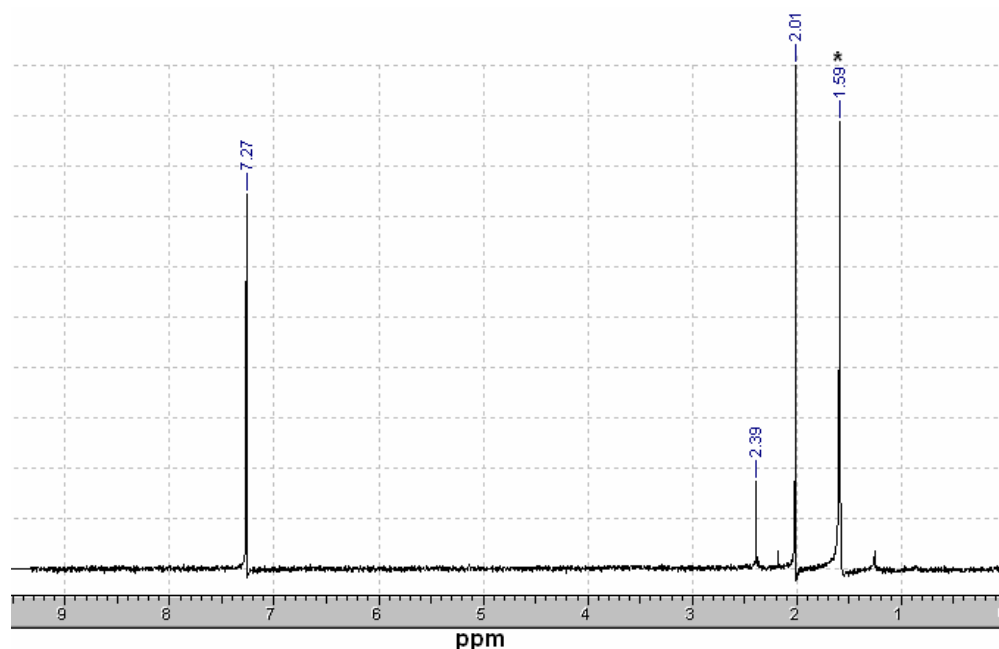
O composto [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região do IV, RMN de <sup>1</sup>H, análise elementar e medida do ponto de decomposição. Embora o complexo já seja conhecido seus dados são apresentados a seguir, pois o mesmo foi utilizado neste trabalho como precursor na obtenção de novas espécies.

O espectro vibracional na região do infravermelho desse complexo, Figura 33, mostra bandas em 2337 e 2305 cm<sup>-1</sup> referentes ao  $\nu$ CN, uma atribuída ao estiramento simétrico  $\nu$  C≡N da nitrila e outra resultante da combinação da deformação angular  $\delta$  CH<sub>3</sub> e estiramento simétrico  $\nu$  CC; bem como bandas em 2992 e 2926 cm<sup>-1</sup>, atribuídas aos  $\nu$  CH do grupo metílico da nitrila e em 1026 cm<sup>-1</sup> uma banda atribuída à deformação  $\delta$  CH. No ligante livre a banda correspondente ao estiramento  $\nu$ C≡N aparece em 2254 cm<sup>-1</sup>, o que sugere que no complexo a coordenação do ligante acetonitrila se faz através dos pares de elétrons do nitrogênio [18, 30]. A banda correspondente ao estiramento  $\nu$  Pd-Cl ocorre em 361 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 33-** Espectro vibracional na região do IV do [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]. A região espectral observada corresponde a 4000-200 cm<sup>-1</sup>.

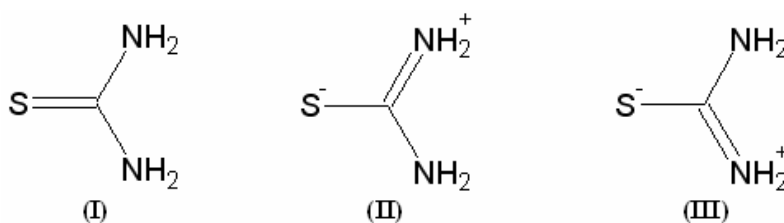
No espectro de RMN de <sup>1</sup>H, Figura 34, observa-se um singlete correspondente aos hidrogênios metílicos da nitrila em  $\delta = 2,39$ , ocorrendo uma acentuada desproteção dos mesmos, devido à coordenação, visto que no ligante livre este sinal é observado em  $\delta = 2,00$ . Assim, o sinal em  $\delta = 2,01$  refere-se à molécula de acetonitrila proveniente da síntese do composto.



**Figura 34-** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , em  $\text{CDCl}_3$ , do  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  (200 MHz); \* =  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### **4.2 Considerações Sobre os Modos de Coordenação da Tiouréia**

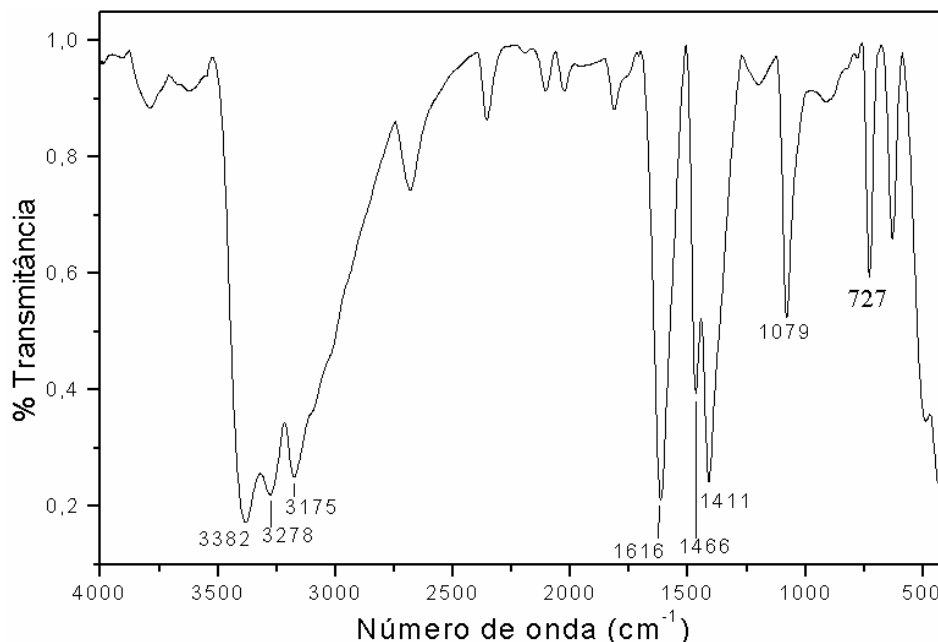
A estrutura eletrônica da tiouréia pode ser representada por um híbrido de ressonância das estruturas canônicas I, II e III, cada qual com contribuição aproximadamente igual, Figura 35.



**Figura 35-** Estruturas de ressonância da tiouréia.

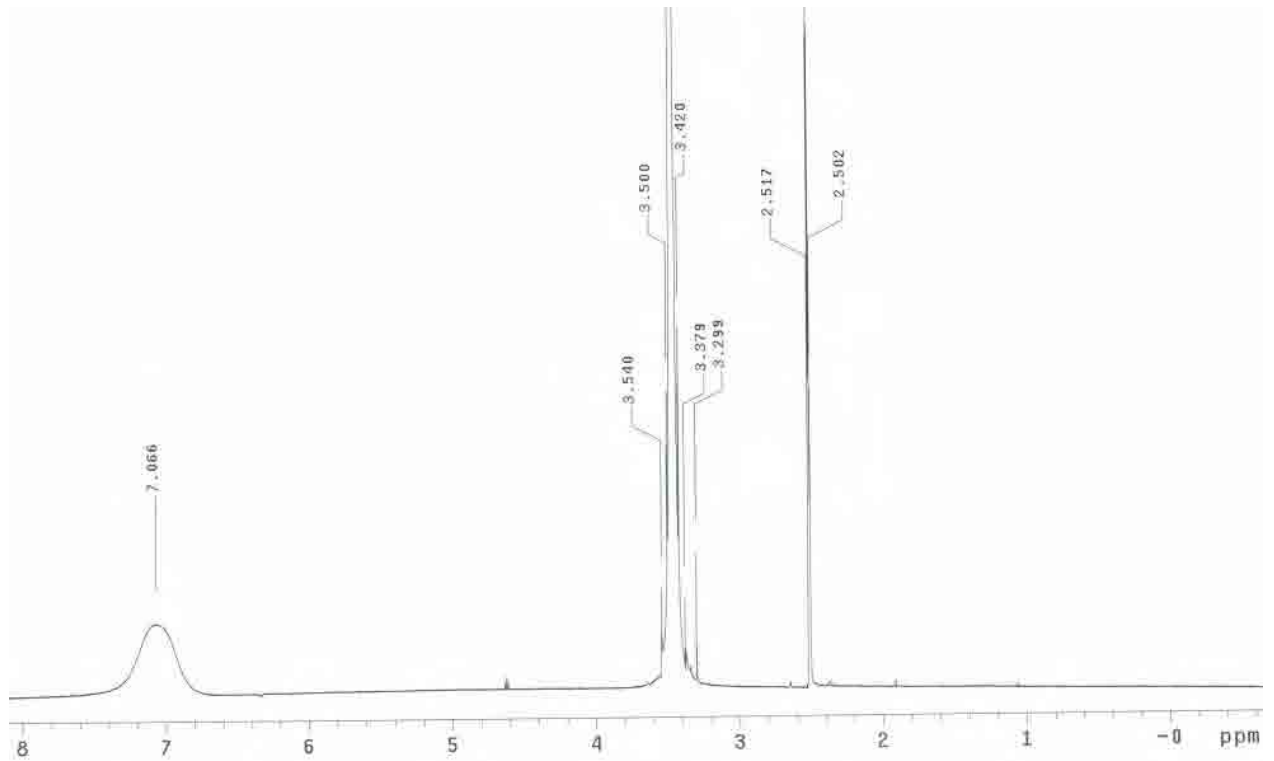
Se a coordenação ocorre via átomo de enxofre, as contribuições das estruturas II e III aumentam. Isto significa que a ordem de ligação CS diminui, e conseqüentemente há um decréscimo na freqüência de estiramento  $\nu_{\text{CS}}$ , e um aumento na freqüência de estiramento  $\nu_{\text{CN}}$ , sem mudança considerável na freqüência de estiramento  $\nu_{\text{NH}}$ . No entanto, se a coordenação se faz via átomo de nitrogênio, a contribuição da estrutura I aumenta. Assim efeitos opostos podem ser esperados, que resultam num aumento da freqüência de

estiramento  $\nu_{CS}$  e decréscimos das frequências de estiramento  $\nu_{CN}$  e  $\nu_{NH}$  [4, 52]. A Figura 36 apresenta o espectro vibracional na região do IV da tiouréia.



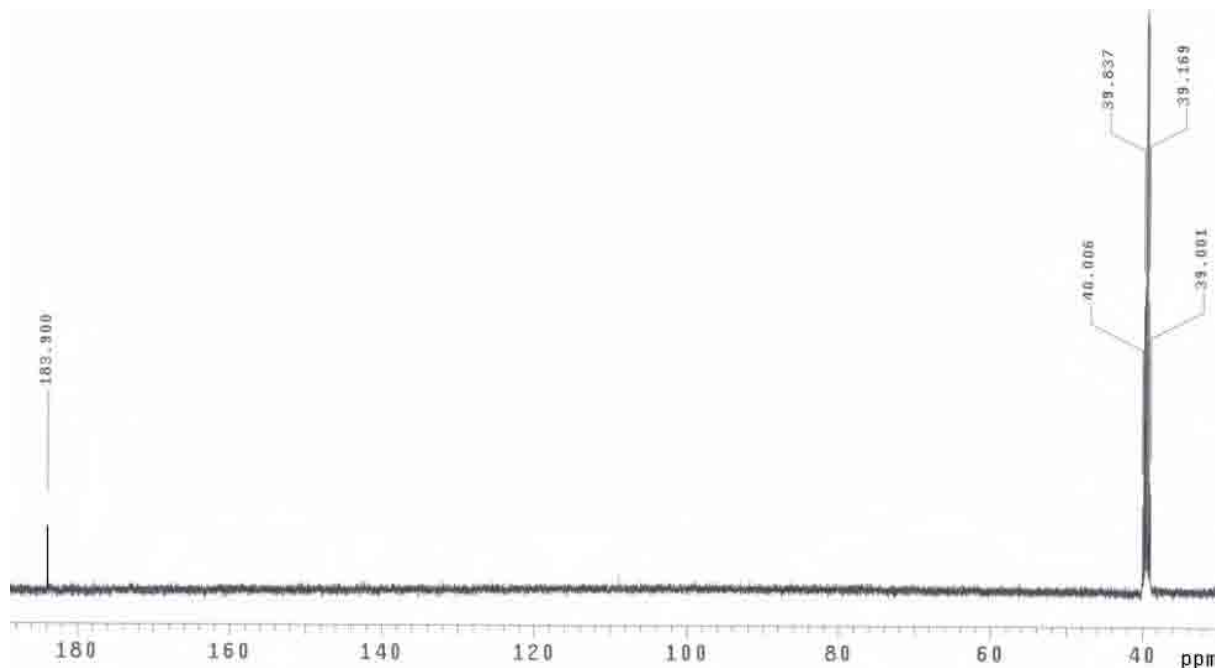
**Figura 36-** Espectro vibracional na região do IV da tiouréia.

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da tiouréia livre, Figura 37, observa-se um singlete largo em  $\delta$  7,06 característico dos grupos  $\text{NH}_2$  do tioligante. Com relação ao espectro dos compostos  $[\text{AgCN}(\text{tu})]$  (**A**) e  $[\text{AgCN}(\text{dmtu})]$  (**B**) ( $\text{dmtu} = \text{N,N}'\text{-dimetiltiouréia}$ ), este sinal aparece como um dubleto devido ao acoplamento com o nitrogênio em **A**. Para o composto **B**, dois sinais foram observados para os N-H mostrando que os mesmos não são equivalentes após a coordenação [58].



**Figura 37-** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , em  $\text{DMSO-D}_6$ , da tiouréia (500 MHz).

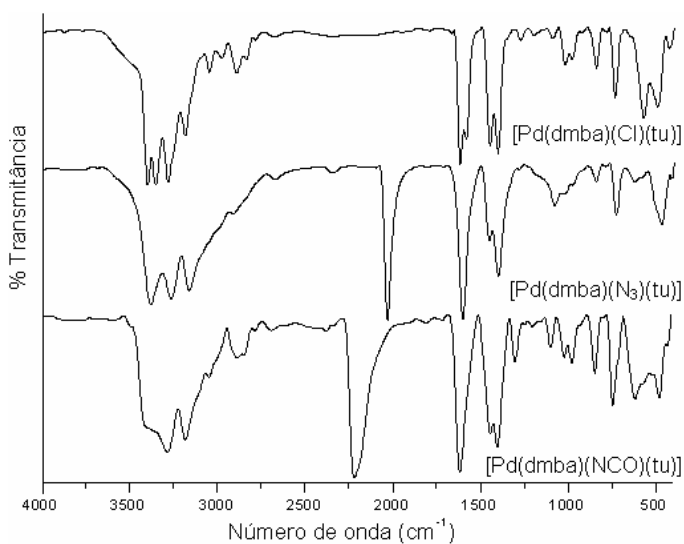
O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da tiouréia livre, Figura 38, exibe em  $\delta$  183,8 um sinal de ressonância atribuído ao carbono  $\text{C}=\text{S}$  do tioligante. No complexo  $[\text{AgCN}(\text{tu})]$ , contendo a tu coordenada ao metal via átomo de enxofre, o deslocamento deste sinal para campo alto ( $\delta$  178,8) é atribuído à redução da ordem de ligação  $\text{C}=\text{S}$ , bem como ao deslocamento da densidade eletrônica  $\text{N}\rightarrow\text{C}$  aumentando o caráter de ligação dupla na  $\text{C}-\text{N}$  [58].



**Figura 38-** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , em  $\text{DMSO-D}_6$ , da tiouréia (500 MHz).

#### 4.2.1 $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{X})(\text{tu})]$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{NCO}$ )

Estes compostos foram obtidos mediante reações entre os dímeros  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-X})_2]$ , nos quais  $\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{NCO}$ , e a tiouréia na proporção de 1:2. Os mesmos foram caracterizados mediante as espectroscopias vibracional na região do IV, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . A Figura 39 apresenta o espectro vibracional na região do IV dos ciclopaladados  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{X})(\text{tu})]$ .



**Figura 39-** Espectro vibracional na região do IV da série  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{X})(\text{tu})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{NCO}$ ).

Além das bandas características do ligante dmmba novas bandas são observadas e atribuídas à tiouréia. Na Tabela 4 observam-se as frequências dos estiramentos  $\nu\text{NH}$ ,  $\nu\text{CN}$  e  $\nu\text{CS}$  da tiouréia no espectro IV dos referidos compostos.

**Tabela 4-** Frequências dos  $\nu\text{NH}$ ,  $\nu\text{CN}$  e  $\nu\text{CS}$ , em  $\text{cm}^{-1}$ , da tu livre e coordenada.

<b>Compostos</b>	<b><math>\nu\text{NH}</math></b>	<b><math>\nu\text{CN}</math></b>	<b><math>\nu\text{CS}</math></b>
tiouréia	(3382, 3278, 3175) F	1466 F	1079 m
[Pd(dmmba)(Cl)(tu)]	(3410, 3287, 3190) F	1453 F	1094 f
[Pd(dmmba)(N <sub>3</sub> )(tu)]	(3400, 3276, 3172) F	1455 m	1084 f
[Pd(dmmba)(NCO)(tu)]	(3414, 3286, 3183) F	1443 F	1099 f

F = forte; m = média; f = fraca.

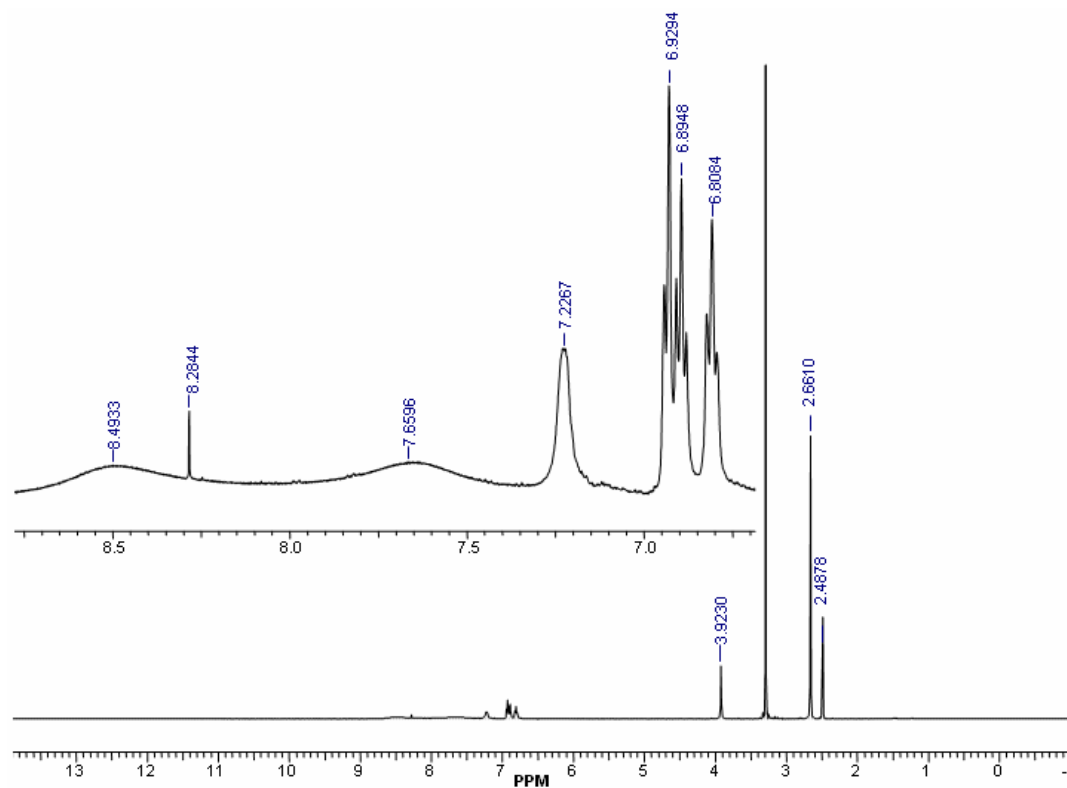
No espectro IV dos complexos, as bandas referentes ao  $\nu\text{NH}$  não encontram-se deslocadas para frequências menores como seria esperado para uma coordenação do tipo N  $\rightarrow$  M. A banda atribuída ao estiramento  $\nu\text{CS}$ , em  $1079 \text{ cm}^{-1}$ , no espectro da tiouréia, tem sua intensidade apreciavelmente diminuída nos espectros dos complexos, em decorrência da forte ligação Pd-S [2, 59]. Esta observação pode ser explicada pela mudança considerável na natureza da ligação N–C, bem como da ligação C=S sob a coordenação da tiouréia via átomo de enxofre [35]. Desta forma, sugere-se a coordenação da tu ao metal mediante átomo de enxofre.

A banda referente ao estiramento  $\nu\text{Pd-Cl}$  ocorre em  $427 \text{ cm}^{-1}$ , confirmando a coordenação terminal do haleto ao centro metálico [52]. No espectro do azido composto, observa-se em  $2037 \text{ cm}^{-1}$  uma banda intensa atribuída ao  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ , característica de grupo azida coordenado de forma terminal e em  $581 \text{ cm}^{-1}$  nota-se uma banda referente ao estiramento  $\nu\text{Pd-N}$  [52]. Com relação ao [Pd(dmmba)(NCO)(tu)], a banda intensa atribuída ao estiramento  $\nu\text{CN}$ , do grupo cianato coordenado de forma terminal ocorre em  $2218 \text{ cm}^{-1}$ . Outras evidências são as bandas observadas em  $1303$ ,  $\nu\text{CO}$ ;  $616$ ,  $\delta\text{NCO}$ ;  $\text{cm}^{-1}$ , indicativas do modo de coordenação terminal do cianato via átomo de nitrogênio [52, 60].

Devido à baixa solubilidade da série [Pd(dmmba)(X)(tu)] (X = Cl, N<sub>3</sub>, NCO) em solventes como clorofórmio, diclorometano ou água, utilizou-se DMSO-D<sub>6</sub> para obter seus espectros de



RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos ciclopalladados contendo cloro, azida e cianato são vistos nas Figuras 40, 41 e 42, respectivamente.



**Figura 40-** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $\text{DMSO-}D_6$ , do composto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{Cl})(\text{tu})]$  (500 MHz).

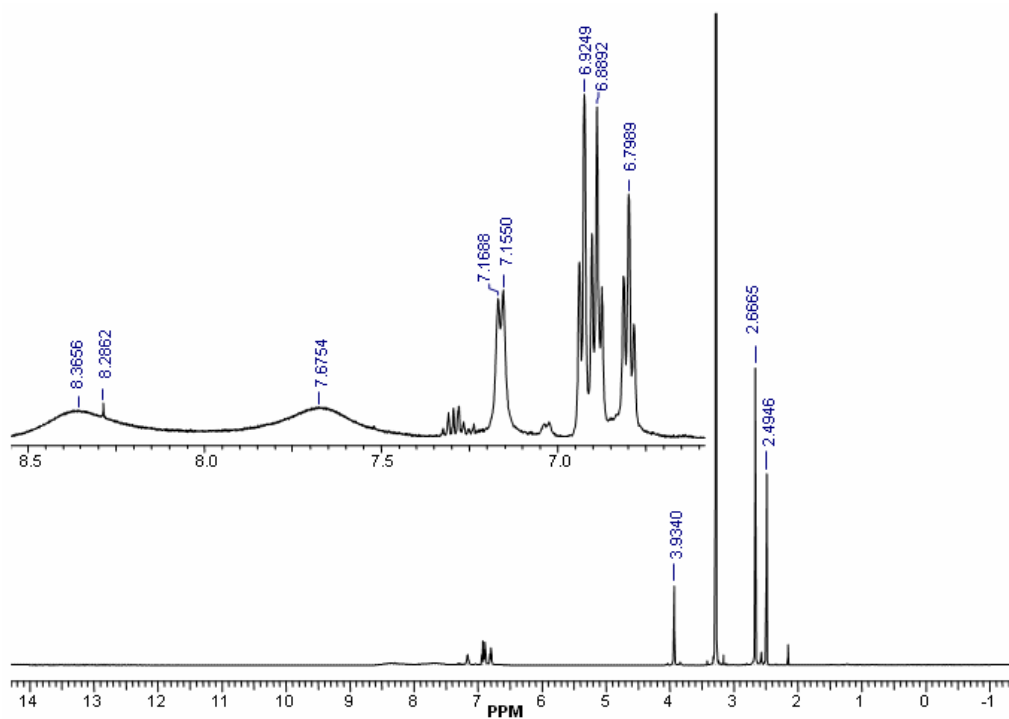


Figura 41- Espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , em  $\text{DMSO-D}_6$ , do composto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{N}_3)(\text{tu})]$  (500MHz).

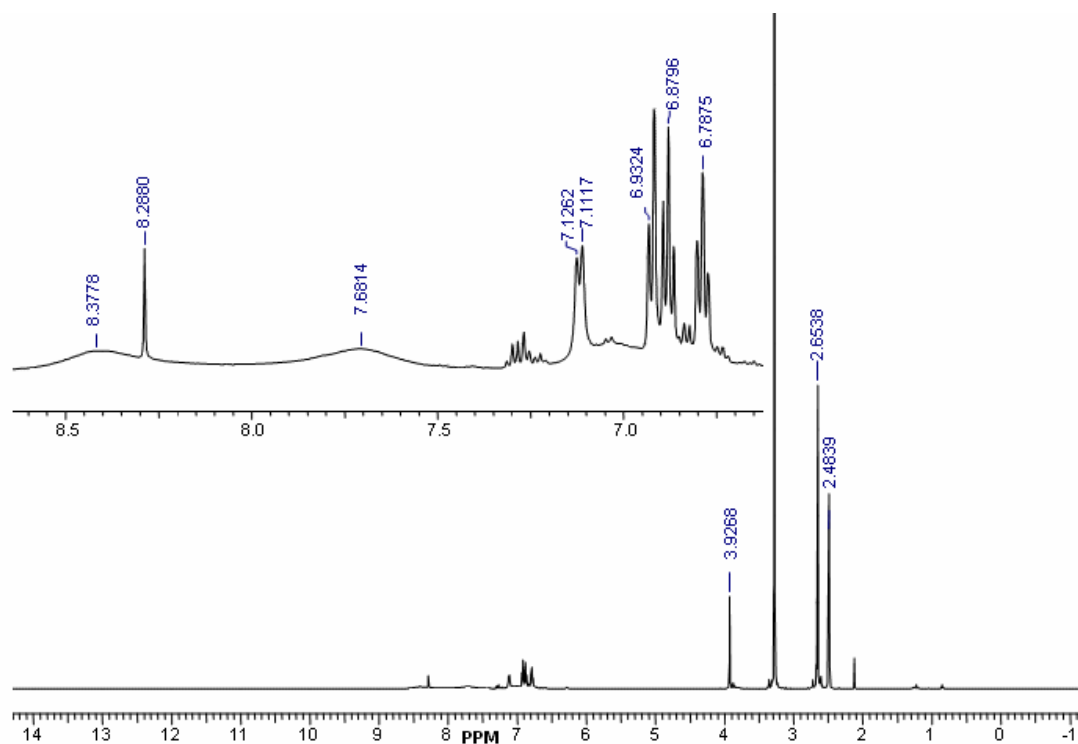


Figura 42- Espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , em  $\text{DMSO-D}_6$ , do  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{NCO})(\text{tu})]$  (500MHz).

A Tabela 5 apresenta os principais dados oriundos da espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  destes compostos, sendo observados os deslocamentos químicos ( $\delta$  ppm) típicos dos hidrogênios metílicos, metilênicos e aromáticos da dmba [56]. Além destes, os espectros apresentaram dois sinais largos de ressonância em 7,660 ppm e 8,493 ppm referentes aos grupos  $\text{NH}_2$  da tiouréia, evidenciando que os mesmos não são magneticamente equivalentes. No espectro do ligante livre observa-se um único sinal em 7,06 ppm [2, 58].

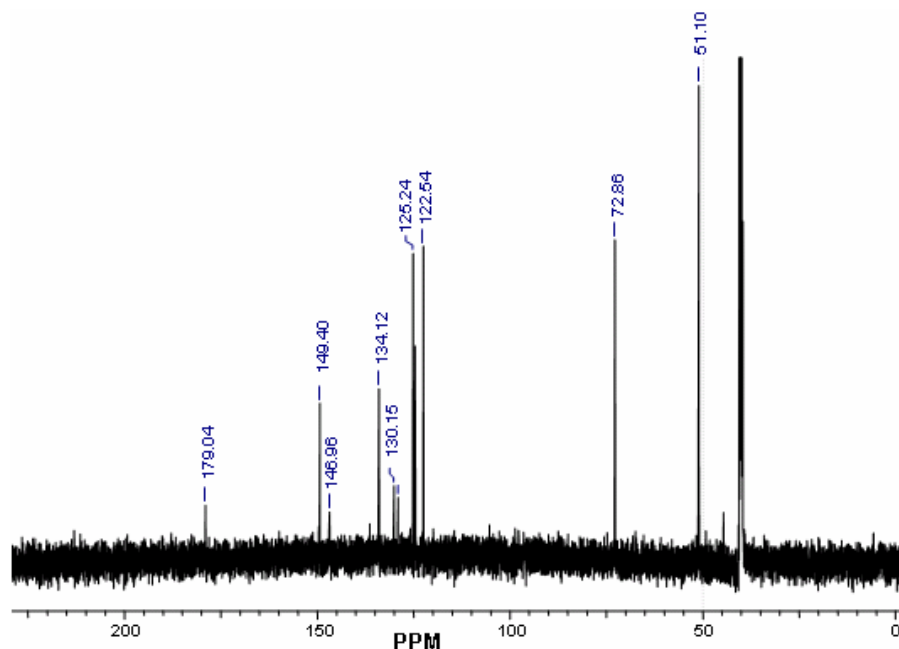
**Tabela 5-** Dados de RMN de  $^1\text{H}$  (ppm),  $\text{DMSO-D}_6$ , da série  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{X})(\text{tu})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{NCO}$ ).

Compostos	-N-CH <sub>2</sub> -	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>arom.</sub>	N-H
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{Cl})(\text{tu})]$	3,923 s	2,661 s	7,227, H1, d, J = 6,9Hz 6,929, H2 e H3 d, J = 6,9Hz 6,895, H2 e H3, t, J = 7,1Hz 6,808, H4, t, J = 7,1Hz	7,660 sl; 8,493 sl
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{N}_3)(\text{tu})]$	3,934 s	2,666 s	7,169, H1, d, J = 6,9Hz 6,925, H2 e H3, d, J = 6,9Hz 6,889, H2 e H3, t, J = 7,3Hz 6,799, H4, t, J = 7,3Hz	7,675 sl; 8,366 sl
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{NCO})(\text{tu})]$	3,927 s	2,654 s	7,126, H1, d, J = 7,2Hz 6,932, H2 e H3, d, J = 7,2Hz 6,880, H2 e H3, t, J = 7,3Hz 6,788, H4, t, J = 7,3Hz	7,681 sl; 8,378 sl

s = singleto; d = dubleto, t = tripleto; sl = sinal largo.

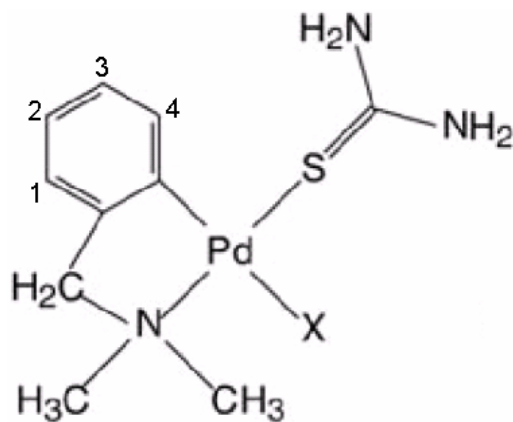
Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos compostos  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{Cl})(\text{tu})]$  e  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{NCO})(\text{tu})]$  encontram-se nos anexos.

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{N}_3)(\text{tu})]$  mostrado na Figura 43, apresenta os seguintes sinais ( $\delta$  ppm): 179,0 ( $>\text{C}=\text{S}$ ); 149,4 (-C-Pd); 122,5-134,1 (aromáticos); 72,85 (-NCH<sub>2</sub>-); 51,10 (-NCH<sub>3</sub>). O sinal atribuído ao carbono quaternário da tiouréia é observado em 179,0 ppm, ocorrendo no espectro do ligante livre em 183,9 ppm [58]. Esta observação demonstra a redução da ordem de ligação C=S, a qual concorda com a coordenação do ligante ao paládio via átomo de enxofre.



**Figura 43-** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , em  $\text{DMSO-D}_6$ , do  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{N}_3)(\text{tu})]$  (500 MHz).

Com base nos dados dos espectros de IV e RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  sugere-se a estrutura, Figura 44, para os compostos  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{X})(\text{tu})]$ , nos quais  $\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{NCO}$ . Nota-se também a numeração utilizada na atribuição dos hidrogênios aromáticos.



**Figura 44-** Estrutura proposta para os compostos  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{X})(\text{tu})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{NCO}$ ) e esquema de numeração do anel aromático.

#### 4.2.2 Análise Térmica dos $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{X})(\text{tu})]$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{NCO}$ )

Na Tabela 6 observam-se os dados referentes à decomposição térmica dos compostos  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{Cl})(\text{tu})]$  e  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{NCO})(\text{tu})]$ , cujas curvas TG/DTA são mostradas na Figura 45. Ambas decomposições térmicas ocorrem em quatro etapas consecutivas. O primeiro evento

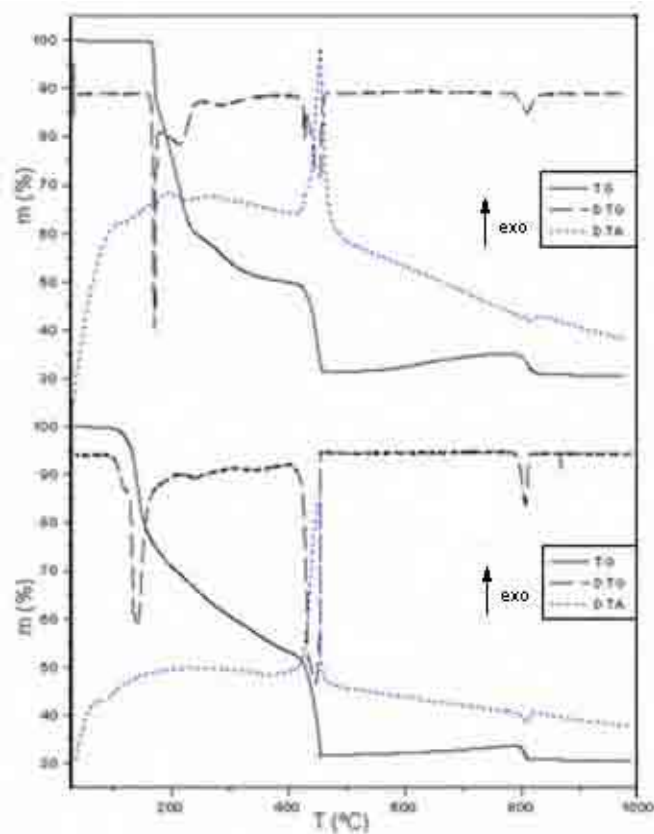
de termodecomposição constitui a perda da dmba. Os ligantes tu, Cl e NCO são liberados completamente na segunda etapa, na qual a curva DTA exhibe um pico exotérmico referente à queima da matéria orgânica. Na terceira etapa observa-se o ganho de oxigênio. Na quarta e última etapa observa-se um pico endotérmico, devido à redução do PdO a Pd<sup>0</sup>. Os resíduos Pd<sup>0</sup> e Pd<sup>0</sup>+PdO obtidos no final da termodecomposição dos compostos [Pd(dmba)(Cl)(tu)] e [Pd(dmba)(NCO)(tu)] foram caracterizados [61, 62] por difração de raios-X, método do pó, sendo observados nas Figuras 46 e 47, respectivamente.

**Tabela 6-** Principais dados termoanalíticos oriundos das curvas TG/DTA dos [Pd(dmba)(X)(tu)] (X = Cl, NCO).

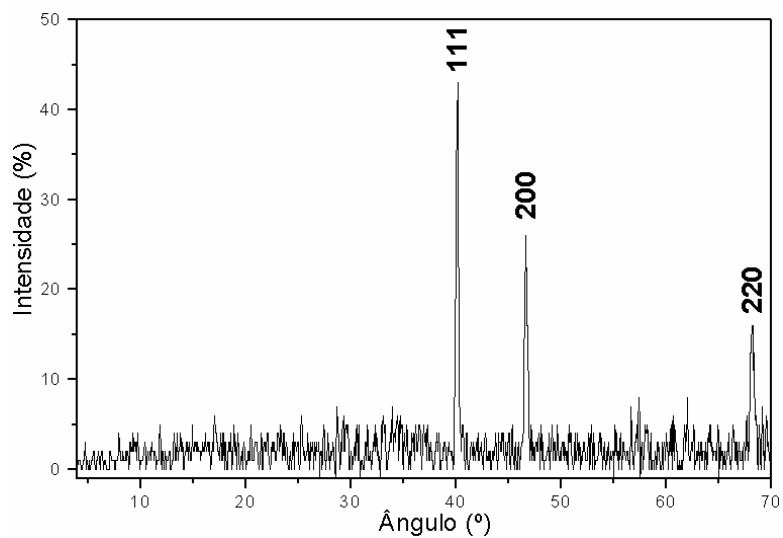
<b>Etapas</b>	<b>ΔT (°C)</b>	<b>Calc. (%)</b>	<b>Exp. (%)</b>	<b>Ganho</b>	<b>Perda</b>	<b>Picos Endo (°C)</b>	<b>Picos Exo (°C)</b>
1	167-232	38,1	38,0	-	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N	-	-
2	232-468	30,8	30,6	0,10 O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S + Cl	-	457
3	468-786	3,68	3,77	0,40 O <sub>2</sub>	-	-	-
4	786-900	4,45	4,39	-	0,50 O <sub>2</sub>	818	-
Pd <sup>0</sup>	-	30,2	30,8	-	-	-	-
1	98-276	37,4	37,4	-	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N	-	-
2	276-453	31,0	31,6	0,21 O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S + NCO	-	453
3	453-789	2,05	2,10	0,23 O <sub>2</sub>	-	-	-
4	789-900	2,94	2,97	-	0,33 O <sub>2</sub>	805	-
0,80Pd <sup>0</sup> +0,20PdO	-	30,6	30,7	-	-	-	-

[Pd(dmba)(Cl)(tu)]: Massa inicial = 4,1076mg, massa residual = 1,2632mg

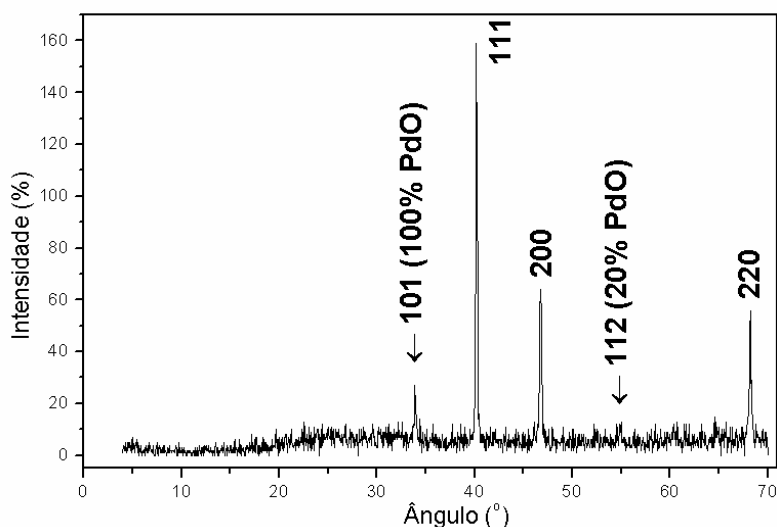
[Pd(dmba)(NCO)(tu)]: Massa inicial = 7,8866mg, massa residual = 2,4212mg



**Figura 45-** Curvas TG, DTA e DTG dos ciclopaladados  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{X})(\text{tu})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{NCO}$ ).



**Figura 46-** Difratoograma de raios-X, método do pó, obtido para o resíduo final da termodecomposição do  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{Cl})(\text{tu})]$ .



**Figura 47-** Difratoograma de raios-X, método do pó, do resíduo final da termodecomposição do [Pd(dmba)(NCO)(tu)].

### **4.3 Considerações Sobre os Modos de Coordenação das Tionas Heterocíclicas**

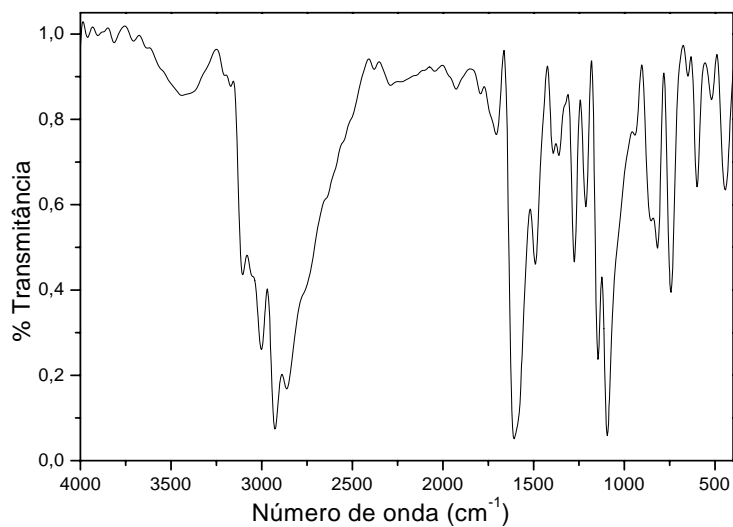
A coordenação dos ligantes neutros ocorre ou pelo átomo de enxofre ou via átomo de nitrogênio, nas formas S- ou N-monodentadas, respectivamente [4, 63]. Os íons 2- e 8-quinolinatiolato são mais versáteis atuando frente aos metais nas formas quelante [45] ou ponte [48]. Com relação aos tioligantes neutros 2-HqnS e 8-HqnS, observam-se no espectro no IV várias bandas decorrentes de seus respectivos modos vibracionais, os quais são apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7-** Freqüências,  $\text{cm}^{-1}$ , dos modos vibracionais dos ligantes 2-HqnS e 8-HqnS.

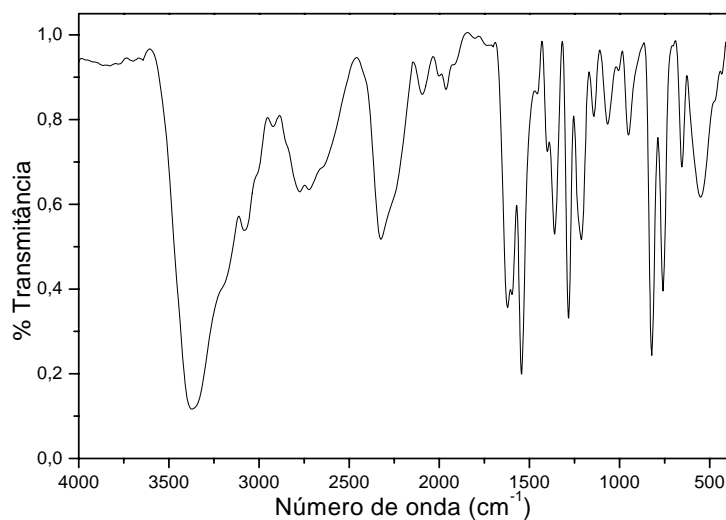
$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )			Atribuição
2-HqnS	2-HqnS Calc. [64]	8-HqnS	
3105 m	3464	3372 F	$\nu\text{NH}$
3001 F	3074-3015	3082 m	$\nu\text{CH}$
2600-2500 f	2632	2600-2500 f	$\nu\text{SH}$
1617 F	1650-1627	1630 F	$\nu\text{CC}$
1277 m	1303-1277	1283 F	$\nu\text{CN} + \beta\text{CH} + \nu\text{CC}$
1146 F	1130	1150 f	$\nu\text{CC} + \beta\text{CH}$
1096 F	1074	1071 f	$\nu\text{CS} + \nu\text{CC} + \beta\text{CH}$

F = forte, m = média e f = fraca.

As Figuras 48 e 49 apresentam o espectro no IV dos tioligantes 2 e 8-quinolinatiol, respectivamente. Na Figura 50 observam-se as estruturas moleculares destes tioligantes.

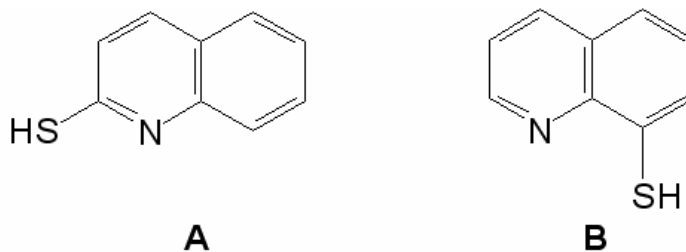


**Figura 48-** Espectro vibracional na região do IV da 2-quinolinatiol.



**Figura 49-** Espectro vibracional na região do IV da 8-quinolinatiol.



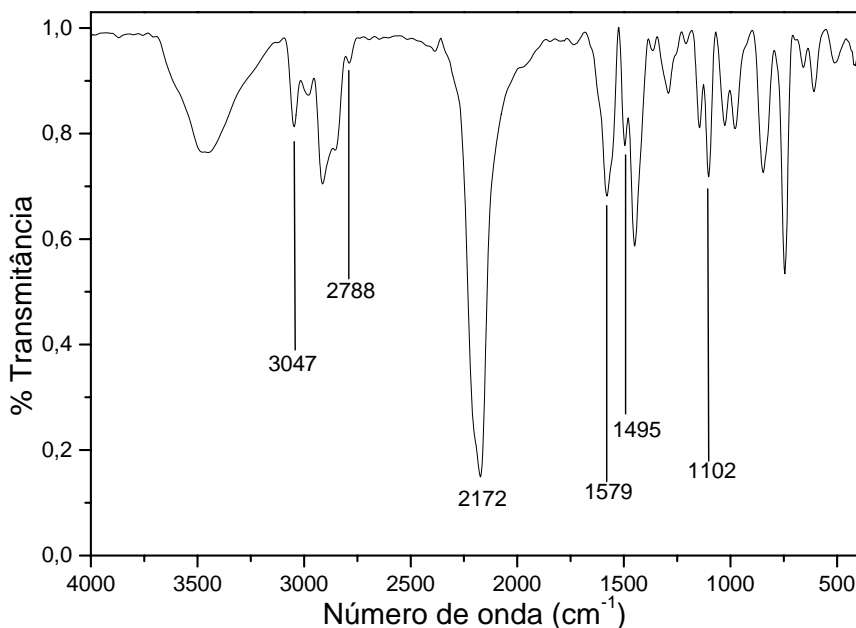


**Figura 50-** Estruturas moleculares dos ligantes 2-HqnS (A) e 8-HqnS (B).

#### 4.3.1 $[Pd_2(dmba)_2(\mu-NCO)(\mu-2-qnS)]$

Este composto é vermelho, estável ao ar e mais solúvel em solventes orgânicos usuais que seu precursor  $[Pd(dmba)(\mu-NCO)]_2$  e foi obtido pela reação entre este e a 2-quinolinatiol (2-HqnS) na proporção molar de 1:1. Dados relevantes sobre a estrutura deste composto foram obtidos utilizando-se a espectroscopia vibracional na região do IV, em pastilha de KBr e em solução de  $CHCl_3$ .

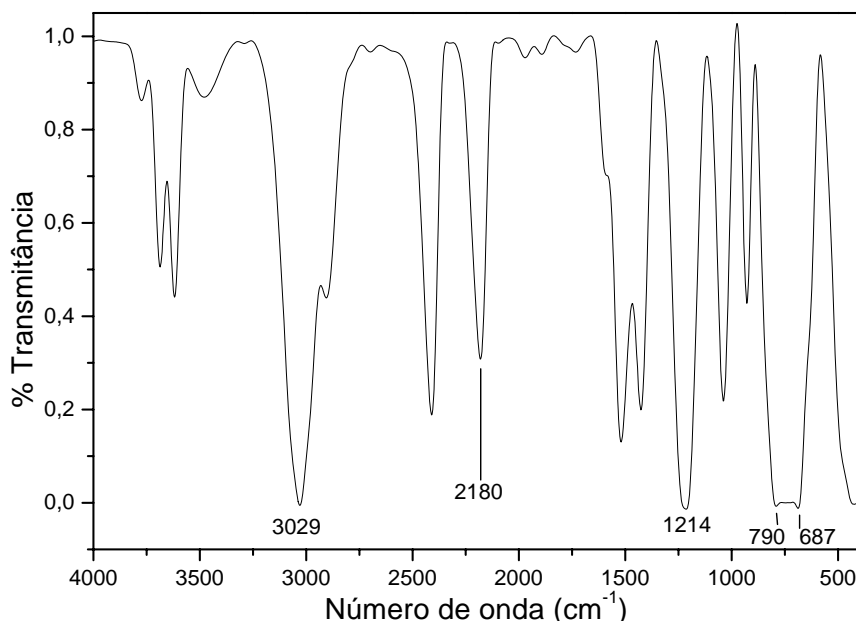
O espectro no IV do composto, Figura 51, mostra outras bandas, além daquelas atribuídas à dmba, as quais estão associadas ao tioligante. As bandas em  $3105\text{ cm}^{-1}$  e  $2500\text{ cm}^{-1}$  típicas dos estiramentos  $\nu NH$  e  $\nu SH$ , respectivamente, não são observadas no espectro [4, 64] do  $[Pd_2(dmba)_2(\mu-NCO)(\mu-2-qnS)]$ . Estas informações confirmam a coordenação do ligante entre os centros metálicos, através dos átomos de nitrogênio e enxofre, em forma iônica. Outras bandas referentes ao tioligante são atribuídas aos  $\nu CN$  ( $1292\text{ cm}^{-1}$ ) e  $\nu CS$  ( $1102\text{ cm}^{-1}$ ) [64]. Com relação ao cianato observa-se uma banda intensa de estiramento  $\nu CN$  em  $2172\text{ cm}^{-1}$ , indicando a presença do pseudo-haleto em ponte entre os dois grupos  $[Pd(dmba)]$  [52, 60].



**Figura 51-** Espectro vibracional na região do IV do  $[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-2-qnS})]$ .

Com o intuito de observar o comportamento do complexo em solução, realizou-se a medida de seu espectro no IV em solução de  $\text{CHCl}_3$ , o qual é mostrado na Figura 52. Nota-se uma riqueza de bandas referentes ao clorofórmio, tais como: 3029,  $\nu\text{CH}$ ; 1214,  $\nu\text{CH}$ ; 790,  $\nu\text{C-Cl}$ ; 687,  $\nu\text{C-Cl}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , além daquela observada para o cianato atribuída ao  $\nu\text{CN}$  em  $2180 \text{ cm}^{-1}$ , indicando a sua presença em ponte [52, 55, 60]. As bandas referentes aos ligantes dmba e 2-qnS foram sobrepostas pelas do clorofórmio [65].

A confirmação do modo de coordenação em ponte do NCO tanto no estado sólido quanto em solução de  $\text{CHCl}_3$ , mediante espectroscopia no IV, evidencia que apenas uma espécie ciclopaladada está presente.



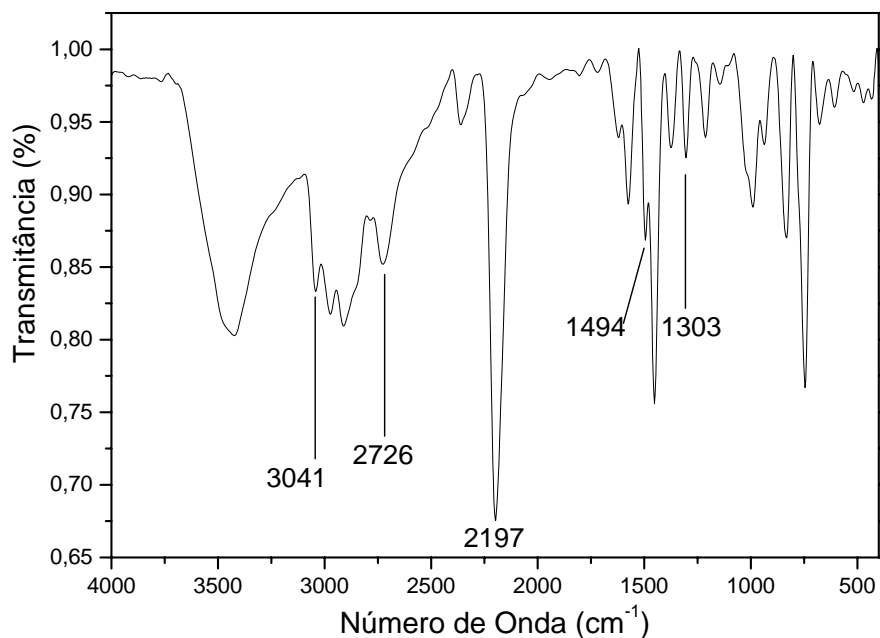
**Figura 52-** Espectro vibracional na região do IV, solução de  $\text{CHCl}_3$ , do  $[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-2-qnS})]$ .

#### 4.3.2 $[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-8-qnS})]$

Este composto é amarelo, estável ao ar e mais solúvel em solventes orgânicos usuais que seu precursor  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-NCO})]_2$  e resultou da reação entre o dímero e a 8-quinolinatiol (8-HqnS) na proporção molar de 1:1. Dados relevantes sobre a estrutura deste composto foram obtidos empregando-se as espectroscopias vibracional na região do IV, RMN de  $^1\text{H}$ .

O espectro no IV deste composto, Figura 53, exhibe outras bandas, além daquelas atribuídas ao ligante dmba, as quais são associadas ao tioligante. A ausência das bandas em  $3372\text{ cm}^{-1}$  e  $2500\text{ cm}^{-1}$  típicas dos estiramentos  $\nu\text{NH}$  e  $\nu\text{SH}$ , respectivamente, confirma a coordenação em ponte do íon 8-quinolinatiolato aos centros metálicos, através dos átomos de nitrogênio e enxofre [4]. Nota-se também bandas referentes aos estiramentos  $\nu\text{CH}$  ( $3041\text{-}2726\text{ cm}^{-1}$ ), bem como ao estiramento  $\nu\text{CN}$  ( $1303\text{ cm}^{-1}$ ) deste tioligante [64].

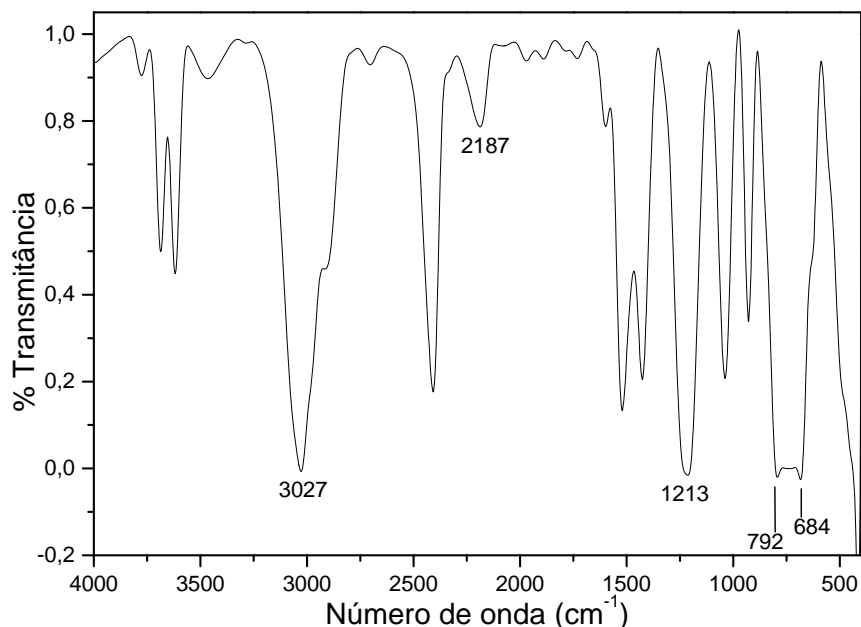
Quanto ao cianato, observa-se uma banda intensa de estiramento  $\nu\text{CN}$  em  $2197\text{ cm}^{-1}$ , indicando a presença deste pseudo-haleta em ponte [52] entre as duas unidades  $[\text{Pd}(\text{dmba})]$ .



**Figura 53-** Espectro vibracional na região do IV do  $[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-8-qnS})]$ .

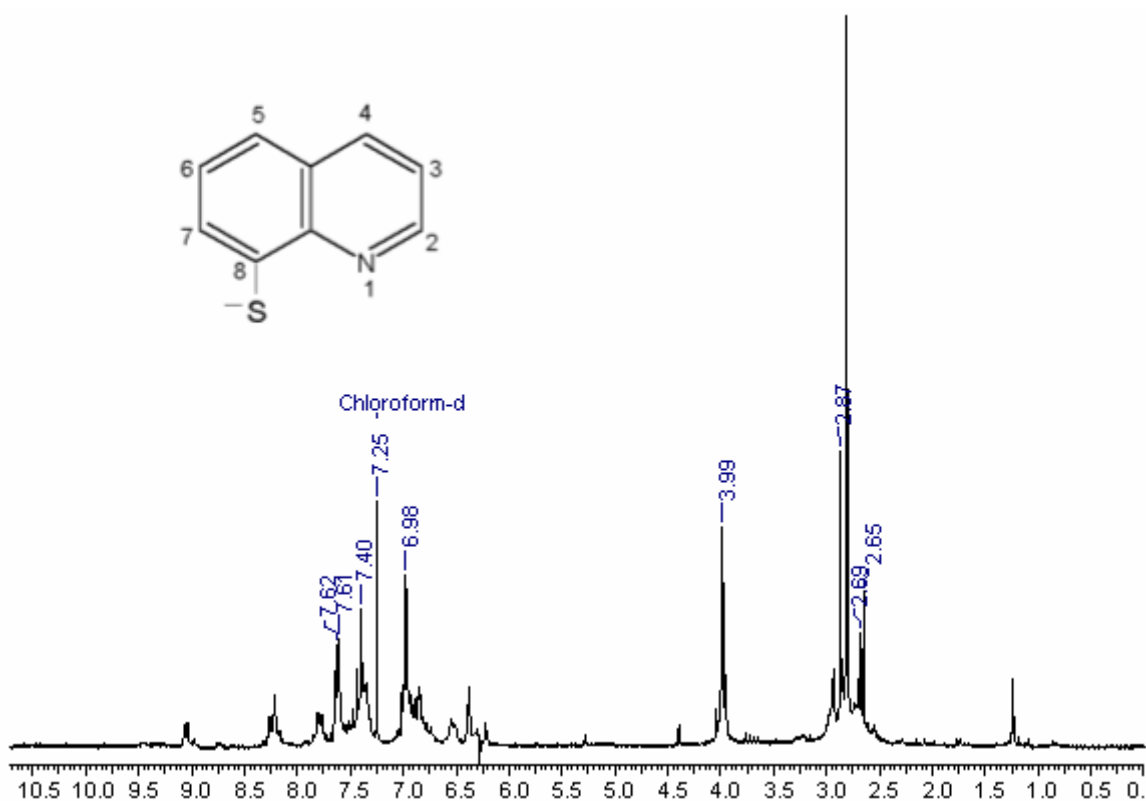
A investigação do complexo por espectroscopia vibracional na região do IV em solução, Figura 54, foi realizada empregando-se  $\text{CHCl}_3$  como solvente. Nota-se no espectro uma riqueza de bandas atribuídas ao clorofórmio, tais como: 3027,  $\nu\text{CH}$ ; 1213,  $\nu\text{CH}$ ; 792,  $\nu\text{C-Cl}$ ; 684,  $\nu\text{C-Cl}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , além daquela observada para o íon cianato referente ao  $\nu\text{CN}$  em  $2187\text{ cm}^{-1}$ , confirmando sua coordenação em ponte entre os átomos de Pd(II) [52]. As bandas típicas dos ligantes dmba e 8-qnS foram sobrepostas pelas do clorofórmio [65].

A coordenação em ponte do cianato foi observada tanto no estado sólido quanto em solução de  $\text{CHCl}_3$ , a qual foi comprovada pela espectroscopia no IV, confirmando que apenas uma espécie de Pd (II) está presente.



**Figura 54-** Espectro vibracional na região do IV, solução de  $\text{CHCl}_3$ , do  $[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-8-qns})]$ .

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , Figura 55, empregando  $\text{CDCl}_3$  como solvente, além dos sinais de ressonância atribuídos aos hidrogênios aromáticos da dmbsa na região de  $\delta = 7,01\text{-}6,38$ , notam os sinais referentes ao 8-qns. O sinal em  $\delta = 9,05$  (d),  $J_{\text{HH}} = 4$ , refere-se ao  $\text{H}_2$ . O sinal em  $\delta = 8,22$  (m) é atribuído ao  $\text{H}_4$ . Em  $\delta = 7,79$  (d),  $J_{\text{HH}} = 4$ , nota-se um sinal correspondente aos hidrogênios  $\text{H}_6$  e  $\text{H}_7$ . Na região de  $\delta = 7,65\text{-}7,61$  e  $7,44\text{-}7,35$  aparecem os sinais atribuídos aos hidrogênios  $\text{H}_5$  e  $\text{H}_3$ , respectivamente. Os grupos  $(-\text{CH}_3)$  mostram sinais de ressonância, singletos, em  $\delta = 2,87$ ;  $2,81$ ;  $2,69$ ;  $2,65$ . Tal fato é devido à proximidade de diferentes ligantes, 8-qns e NCO, vizinhos aos grupos  $(-\text{CH}_3)$ . Em  $\delta = 3,98$  observa-se o sinal referente ao grupo metilênico da dmbsa [47, 55].

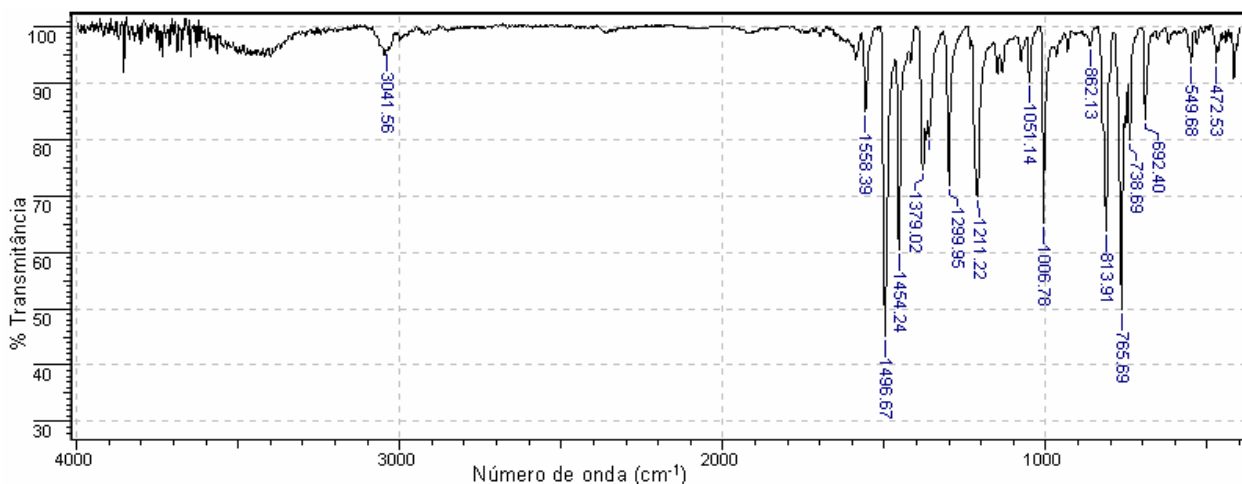


**Figura 55-** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , em  $\text{CDCl}_3$ , do  $[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-8-qnS})]$  (200 MHz) e esquema de numeração do ligante 8-qnS.

#### 4.3.3 $[\text{Pd}(\text{8-qnS})_2]$

Este composto vermelho, estável ao ar e pouco solúvel em solventes orgânicos usuais foi obtido mediante a reação entre o  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  e a 8-quinolatiol (8-HqnS) na proporção molar de 1:2. Dados relevantes sobre a estrutura deste composto resultaram da espectroscopia vibracional na região do IV.

O espectro no IV, Figura 56, não apresenta bandas em  $2329\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao  $\nu\text{CN}$  da acetonitrila, devido à substituição da mesma pelo tioligante. Nota-se também a ausência das bandas em  $3372$  e  $2500\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}$  e  $\nu\text{SH}$ , respectivamente), características do tioligante neutro [63]. Deste modo, infere-se sua coordenação ao metal na forma iônica, via átomos de nitrogênio e enxofre. Assim, um resumo das bandas do ligante 8-quinolatiolato é apresentado na Tabela 8.



**Figura 56-** Espectro vibracional na região do IV do  $[\text{Pd}(8\text{-qnS})_2]$ .

**Tabela 8-** Freqüências dos modos vibracionais mais importantes do ligante 8-qnS.

	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
8-HqnS	$[\text{Pd}(8\text{-qnS})_2]$	Atribuição
3372 F	-	$\nu\text{NH}$
3082 m	3045 f	$\nu\text{CH}$
2500 f	-	$\nu\text{SH}$
1360 m	1379 m	$\nu\text{CN} + \beta\text{CH} + \nu\text{CC}$
1283 F	1299 m	$\nu\text{CN} + \beta\text{CH} + \nu\text{CC}$
1150 f	1156 f	$\nu\text{CC} + \beta\text{CH}$
1071 f	1076 f	$\nu\text{CS} + \nu\text{CC} + \beta\text{CH}$
758 F	765 F	$\gamma\text{CH}$
-	550 f	$\nu\text{Pd-N}$
-	472 f	$\nu\text{Pd-S}$

F = forte, m = média e f = fraca.

#### 4.3.4 Análise Térmica dos complexos contendo os ligantes 2- e 8-qnS

Na Tabela 9 observam-se os dados referentes à decomposição térmica dos compostos  $[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-2-qnS})]$  e  $[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-8-qnS})]$ , cujas curvas TG/DTA são mostradas na Figura 57. Ambas decomposições térmicas ocorrem em quatro etapas consecutivas, demonstrando um comportamento térmico bastante semelhante. A perda dos

ligantes orgânicos (dmba e qnS) e inorgânico (NCO) ocorre nos dois primeiros eventos. Na segunda etapa observa-se um pico exotérmico intenso devido à queima dos ligantes. O terceiro evento de termodecomposição caracteriza-se pelo ganho de oxigênio, o qual é perdido na etapa posterior levando à formação de Pd<sup>0</sup>. O pico endotérmico observado na quarta etapa refere-se à redução do óxido de paládio a Pd metálico.

O resíduo Pd<sup>0</sup> obtido no final da termodecomposição dos compostos [Pd<sub>2</sub>(dmba)<sub>2</sub>(μ-NCO)(μ-2-qnS)] e [Pd<sub>2</sub>(dmba)<sub>2</sub>(μ-NCO)(μ-8-qnS)] foi caracterizado [61] por difração de raios-X, método do pó, o qual encontra-se na Figura 58.

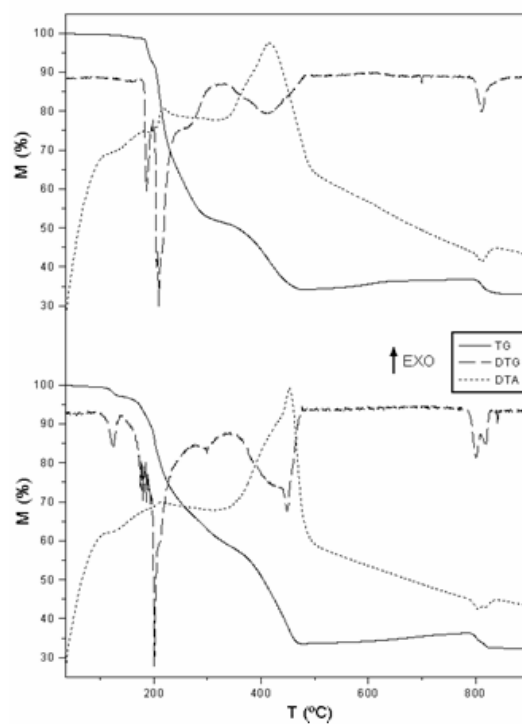
**Tabela 9-** Dados das curvas TG/DTA dos [Pd<sub>2</sub>(dmba)<sub>2</sub>(μ-NCO)(μ-L)] (L = 2-qnS, 8-qnS).

<b>Etapas</b>	<b>ΔT (°C)</b>	<b>Calc. (%)</b>	<b>Exp. (%)</b>	<b>Ganho</b>	<b>Perda</b>	<b>Picos Endo (°C)</b>	<b>Picos Exo (°C)</b>
1	111-295	48,0	47,7	0,25O <sub>2</sub>	-NCO -dmba -(2-qnS)	189	218
2	295-480	19,6	19,4	-	-dmba	-	416
3	480-790	2,34	2,72	0,5O <sub>2</sub>	-	-	-
4	790-900	3,51	3,98	-	-0,75O <sub>2</sub>	812	-
Pd	-	31,1	31,6	-	-	-	-
1	100-360	44,2	43,7	0,25O <sub>2</sub>	-NCO -2dmba	-	-
2	360-475	23,4	24,0	-	-(8-qnS)	-	453
3	475-780	2,34	2,76	0,5O <sub>2</sub>	-	-	-
4	780-900	3,51	3,98	-	-0,75O <sub>2</sub>	804	-
Pd	-	31,1	31,1	-	-	-	-

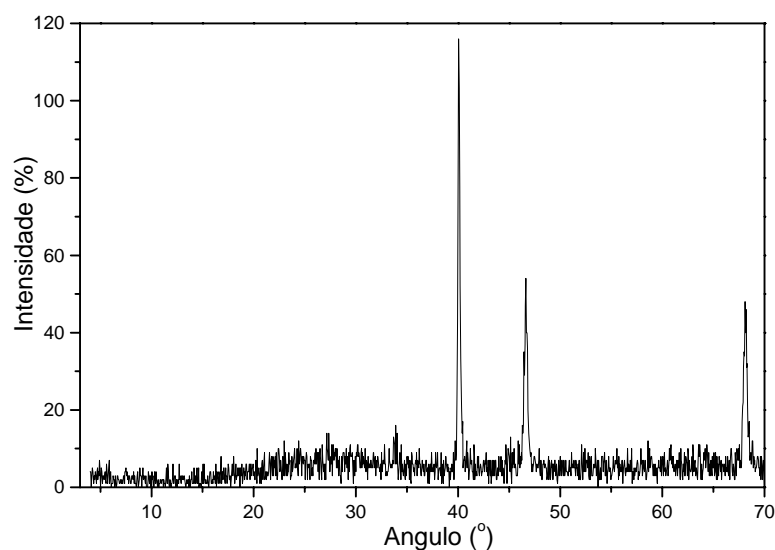
[Pd<sub>2</sub>(dmba)<sub>2</sub>(μ-NCO)(μ-2-qnS)]: Massa inicial = 5,2236mg, massa residual = 1,7189mg

[Pd<sub>2</sub>(dmba)<sub>2</sub>(μ-NCO)(μ-8-qnS)]: Massa inicial = 4,8201mg, massa residual = 1,5597mg





**Figura 57-** Curvas TG, DTA e DTG dos  $[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-L})]$  ( $L = 2\text{-qnS}, 8\text{-qnS}$ ).



**Figura 58-** Difratoograma de raios-X, método do pó, obtido para o resíduo final da termodecomposição do  $[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-8-qnS})]$ .

O complexo  $[\text{Pd}(8\text{-qnS})_2]$  também foi caracterizado termicamente mediante as técnicas termoanalíticas TG/DTA.

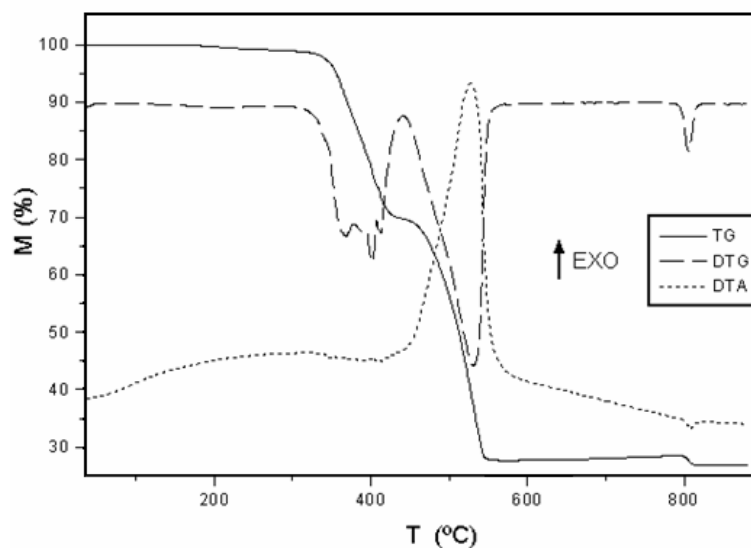
Na Tabela 10 observam-se os dados referentes à decomposição térmica do composto  $[\text{Pd}(8\text{-qnS})_2]$ , cujas curvas TG/DTA são mostradas na Figura 59. A degradação térmica do

mesmo ocorre em quatro etapas consecutivas. A primeira etapa de termodecomposição ocorre entre 230-430 °C com a perda de dois fragmentos  $C_5H_4$  do ligante 8-qnS, bem como observa-se uma sucessão de eventos endo e exotérmicos. A segunda etapa caracteriza-se pela eliminação de duas unidades  $C_4H_2NS$  e pelo ganho de oxigênio, nota-se um pico exotérmico intenso referente à queima da matéria orgânica. O terceiro e quarto evento caracterizam-se pelo ganho e perda de oxigênio, respectivamente. O pico endotérmico observado na quarta etapa refere-se à redução do PdO a Pd<sup>0</sup>. A formação do resíduo final Pd metálico foi confirmada mediante difração de raios-X [61], método do pó, Figura 60.

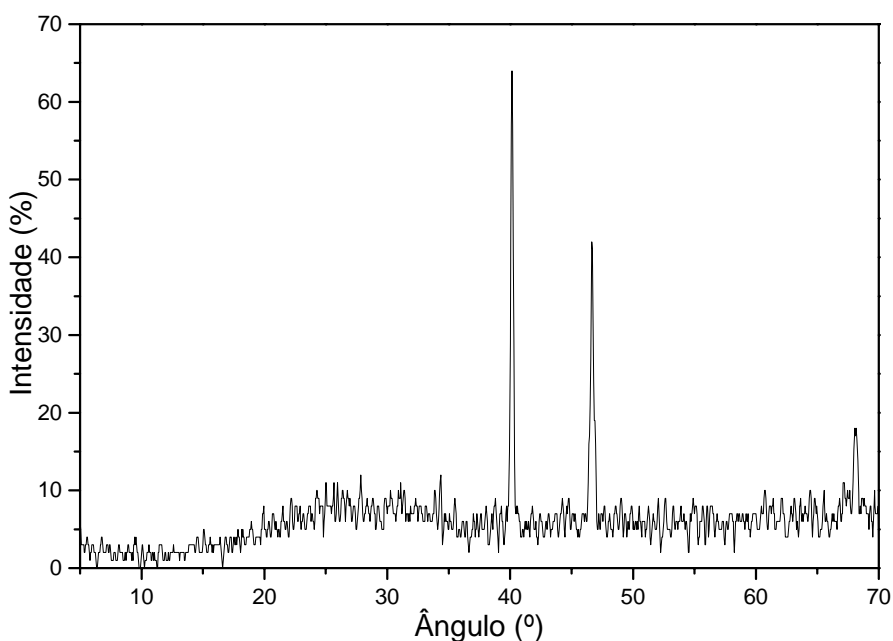
**Tabela 10-** Dados termoanalíticos oriundos das curvas TG/DTA do  $[Pd(8-qnS)_2]$ .

Etapas	$\Delta T$ (°C)	Calc. (%)	Exp. (%)	Ganho	Perda	Picos Endo (°C)	Picos Exo (°C)
1	230-430	30,0	30,4	-	-2( $C_5H_4$ )	-	-
2	430-560	43,2	43,5	+1/8O <sub>2</sub>	-2( $C_4H_2NS$ )	-	513
3	560-795	0,89	0,80	+1/8O <sub>2</sub>	-	-	-
4	795-900	1,88	1,62	-	-1/4O <sub>2</sub>	809	-
Pd <sup>0</sup>	-	24,9	25,3	-	-	-	-

Massa inicial = 5,181mg, massa residual = 1,311mg



**Figura 59-** Curvas TG, DTA e DTG do  $[Pd(8-qnS)_2]$ .

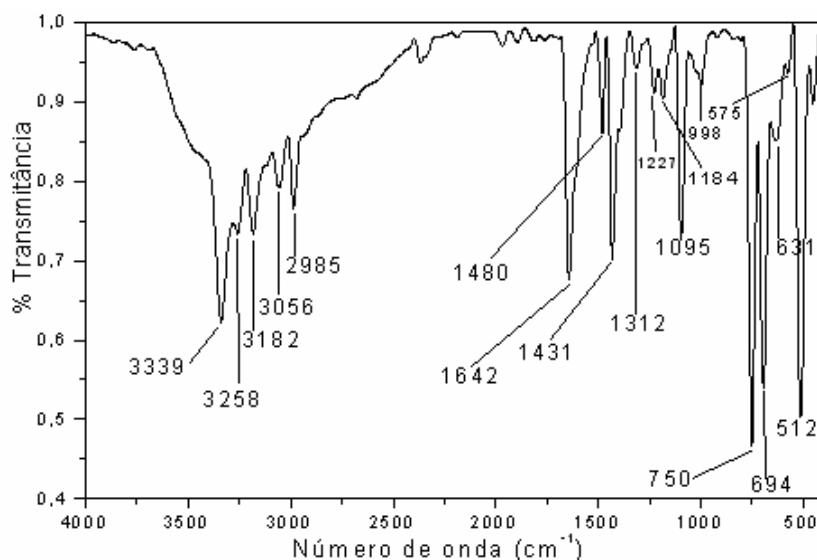


**Figura 60-** Difratoograma de raios-X, método do pó, obtido para o resíduo final da termodecomposição do  $[\text{Pd}(8\text{-qnS})_2]$ .

#### **4.4 Compostos Contendo Ligantes Enxofre e Fósforo Doadores**

##### **4.4.1 $[\text{PdCl}_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)].\text{CH}_3\text{OH}$**

No espectro IV do complexo, Figura 61, as bandas da tiouréia características do estiramento  $\nu\text{NH}$  encontram-se deslocadas para frequências menores com relação ao ligante livre [42], devido à participação dos grupos  $\text{NH}_2$  em ligações hidrogênio com o OH do  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Tabela 11. Entre  $1480\text{-}1095\text{ cm}^{-1}$ , região dos estiramentos  $\nu\text{CN}$  e  $\nu\text{CS}$ , a interpretação torna-se difícil devido à presença de muitas bandas da  $\text{PPh}_3$ , as quais sobrepõem-se às do tioligante. Outra indicação da presença da tiouréia [2, 52] é a banda em  $1625\text{ cm}^{-1}$ , característica do modo vibracional  $\delta\text{NH}_2$ . Com relação à trifenilfosfina, observam-se no espectro no IV várias bandas decorrentes de seus respectivos modos vibracionais apresentados na Tabela 11. Os modos q e t são vibrações que, além de envolverem movimentos dos átomos de C e H, contém contribuições significativas de estiramento da ligação P-fenil enquanto que o modo y apresenta contribuições da deformação da ligação P-fenil [51].



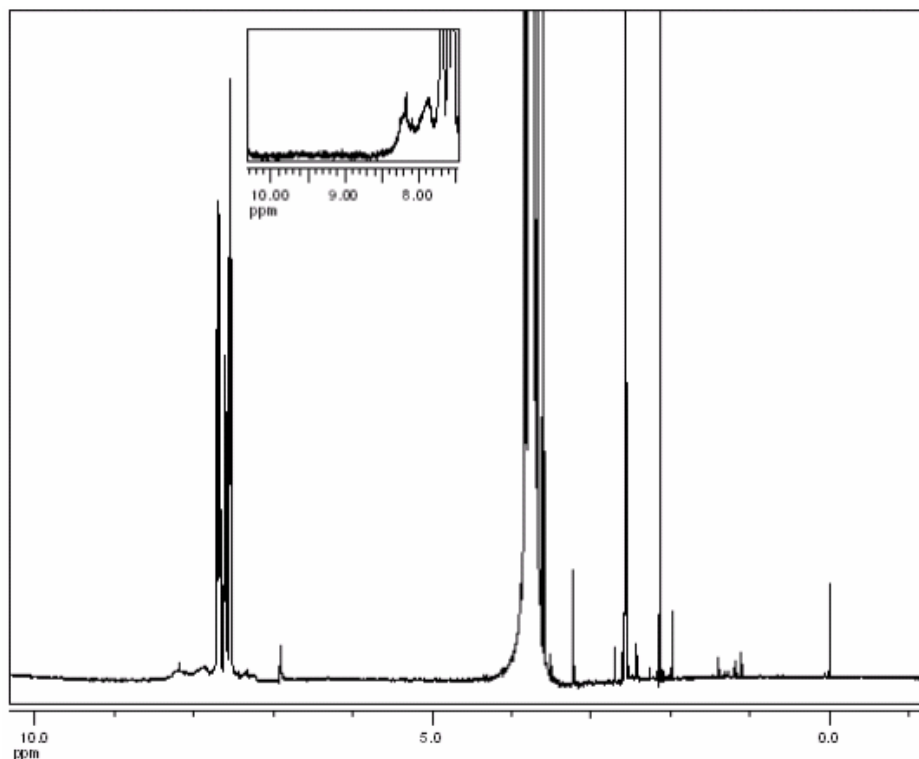
**Figura 61-** Espectro vibracional na região do IV do  $[\text{PdCl}_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ .

**Tabela 11-** Dados obtidos por espectroscopia no IV,  $\text{cm}^{-1}$ , referentes aos compostos tu,  $\text{PPh}_3$  e cloro-complexo.

	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		Atribuição
Tiouréia	$\text{PPh}_3$	$[\text{PdCl}_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)]$	
3382 F, 3278 F,	-	3339 F, 3258 m,	$\nu\text{NH}$
3175 F		3182 m	
-	3055 m	3056 m	$\nu\text{CH}(\text{PPh}_3)$
	1960-1761 f	1972-1760 f	harm. ( $\text{PPh}_3$ )
1616 F	-	1625 om	$\delta \text{NH}_2$
-	1473 m, 1425 m,	1480 f, 1431 m,	$\nu_{\text{anel}}(\text{PPh}_3)$
	1308 f	1312 f	
-	1168 f	1184 f	$\beta\text{CH}(\text{PPh}_3)$
1079 m ( $\nu\text{CS}$ )	1084 m	1095 m	q
-	999 f	998 f	$\nu_{\text{anel}}(\text{PPh}_3)$
-	743 F	750 F	$\gamma\text{CH}(\text{PPh}_3)$
-	686 F	694 F	$\gamma_{\text{anel}}(\text{PPh}_3)$
-	494 F	512 F	y
-	428 f	454 f	t

F = forte, m = média, f = fraca e om = ombro; harm. = Harmônicas

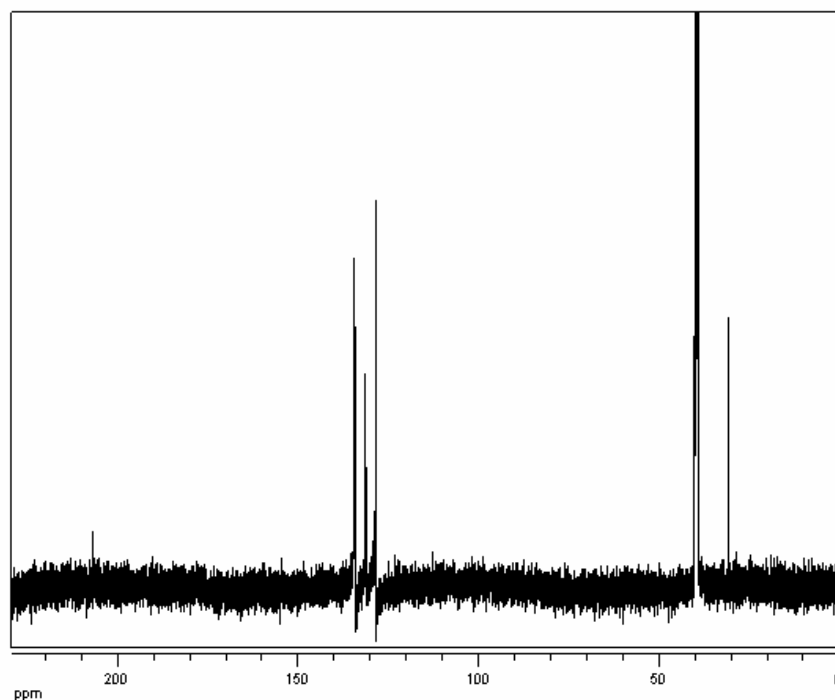
No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo, em solução de  $\text{DMSO-D}_6$ , Figura 62, observam-se sinais na região de  $\delta$  7,63-7,45 m característicos dos hidrogênios aromáticos [66] da  $\text{PPh}_3$ .



**Figura 62-** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , em  $\text{DMSO-D}_6$ , do  $[\text{PdCl}_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)].\text{CH}_3\text{OH}$  (500 MHz).

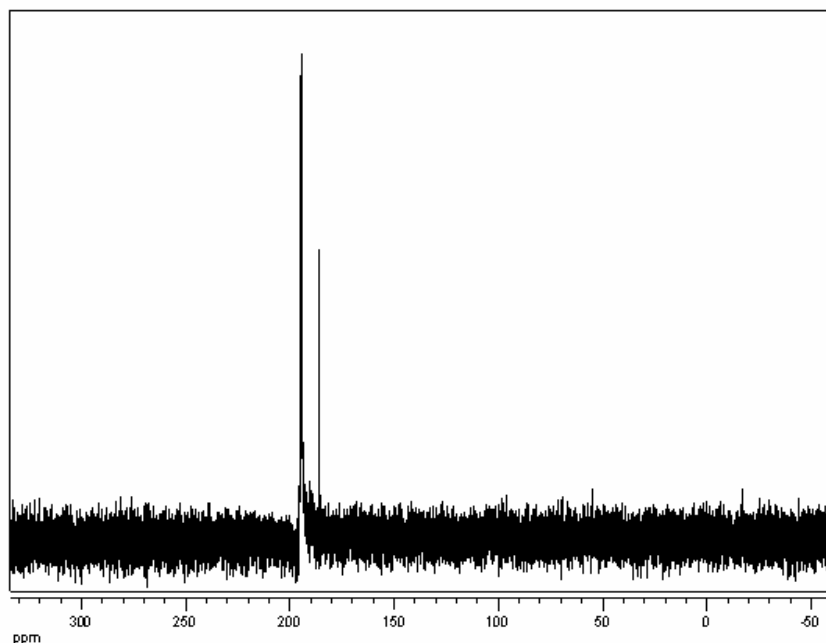
Com relação à tiouréia (tu), dois singletos largos são observados [25, 58] em  $\delta$  8,13 e  $\delta$  7,80. Isto significa que os hidrogênios dos grupos  $\text{NH}_2$  não são equivalentes, ou seja, no complexo  $[\text{PdCl}_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)].\text{CH}_3\text{OH}$  as unidades  $\text{NH}_2$  encontram-se próximas a diferentes vizinhos. O espectro também indica a presença do metanol com um sinal em  $\delta$  3,37 referente ao grupo  $\text{CH}_3$ , embora o correspondente ao  $\text{OH}$  ( $\sim \delta$ 10,0) não foi observado.

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do complexo, Figura 63, apresenta os sinais referentes aos carbonos da  $\text{PPh}_3$  em  $\delta$  134,2-128,4, bem como outro em  $\delta$  206,9 o qual foi atribuído ao  $\text{C}=\text{S}$  da tiouréia [44]. O sinal do grupo  $\text{CH}_3$  do metanol [66] ocorre em  $\delta$  30,75.



**Figura 63-** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , em  $\text{DMSO-D}_6$ , do  $[\text{PdCl}_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)].\text{CH}_3\text{OH}$  (500 MHz).

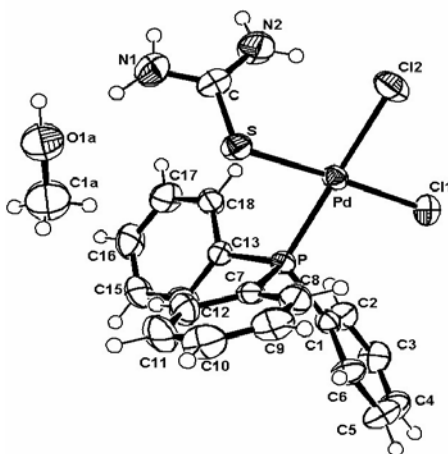
No espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  do complexo, Figura 64, observam-se dois sinais. Um deles corresponde ao ligante  $\text{PPh}_3$ ,  $\delta$  194,6, o qual encontra-se deslocado para campo baixo com relação à fosfina livre ( $\delta$  155,8). Este deslocamento evidencia a coordenação da  $\text{PPh}_3$  ao metal, visto que o fósforo coordenado apresenta-se mais desprotegido devido à doação de elétrons para o Pd [67]. O outro sinal em  $\delta$  186,2 deve-se, provavelmente à oxidação do ligante fosfínico, pois este comportamento também foi observado nos espectros dos complexos  $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{dppf})]$  e  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{dppf})]$  nos quais  $\text{dppf}$  = difenilfosfina(ferroceno) [67].



**Figura 64-** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ , em  $\text{DMSO-D}_6$ , do  $[\text{PdCl}_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  (500 MHz).

A seguir encontram-se os dados oriundos da resolução estrutural do citado complexo mediante difração de raios-X por monocristal.

Na Figura 65 encontra-se a representação ORTEP da unidade assimétrica do  $\text{cis-}[\text{PdCl}_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ , bem como na Tabela 12 encontram-se as principais distâncias de ligação interatômicas e os ângulos de ligação com seus desvios padrão estimados.



**Figura 65-** Representação ORTEP da unidade assimétrica do cloro-complexo.

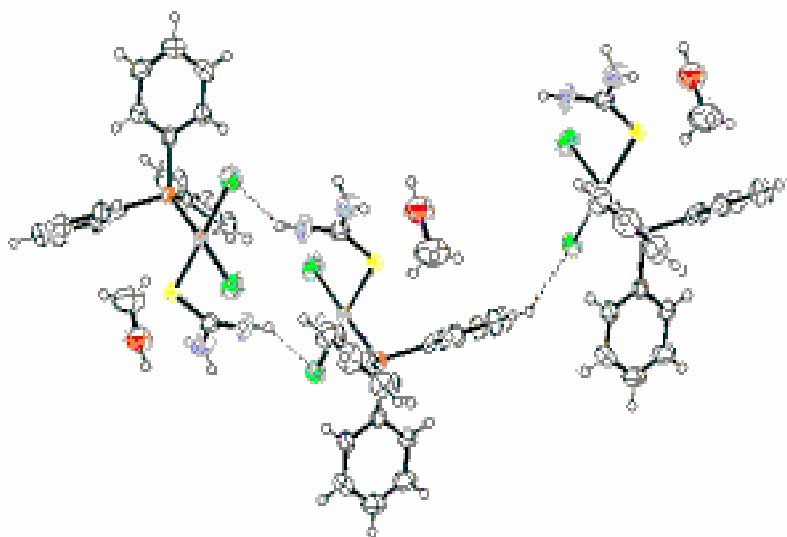
**Tabela 12-** Principais distâncias de ligação interatômicas (Å) e ângulos (°) para o  $[\text{PdCl}_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ .

Distâncias de ligação (Å)			Ângulos de ligação (°)			
Pd	Cl1	2.3186(17)	Cl1	Pd	Cl2	88.94(6)
Pd	Cl2	2.3801(15)	Cl1	Pd	S	177.44(5)
Pd	S	2.3191(15)	Cl1	Pd	P	93.24(5)
Pd	P	2.2440(14)	Cl2	Pd	S	93.56(5)
S	C	1.723(5)	Cl2	Pd	P	175.12(6)
N1	C	1.302(8)	S	Pd	P	84.30(5)
N2	C	1.319(9)	Pd	S	C	107.1(2)
P	C1	1.816(5)	Pd	P	C1	118.10(18)
P	C7	1.818(6)	Pd	P	C7	106.28(17)
P	C13	1.818(5)	Pd	P	C13	114.63(16)
C1	C2	1.392(8)	C1	P	C13	102.7(2)
N1	H2N1	0.8421	C1A	O1A	H1A	179.81
N1	H1N1	0.8652	H1N1	N1	H2N1	107.12
N2	H1N2	0.8334	C	N1	H1N1	116.01
N2	H2N2	0.8694	S	C	N1	118.5(5)
O1A	C1A	1.355(10)	N1	C	N2	118.1(5)
O1A	H1A	0.9300	P	C1	C6	123.5(4)

O átomo de paládio está localizado em um ambiente quadrado-planar com os átomos de enxofre e fósforo adjacentes, pertencentes aos ligantes tiouréia e trifenilfosfina, respectivamente, e dois átomos de cloro adotando uma configuração cis [25]. Os comprimentos de ligação Pd-Cl, Pd-S e Pd-P são condizentes aos valores encontrados para os complexos  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{CCOMe})\text{Cl}(2,2'\text{-bipy})]$  (2.296Å) [60],  $[\text{Pd}(\text{tu})_4]\text{I}_2$  (2.336Å) [37] e  $[\text{PdCl}(\text{pyS})(\text{PPh}_3)]$  (2.255Å) [68], respectivamente. Os ângulos de ligação Cl1-Pd-Cl2, 88.94(6)°; Cl1-Pd-S, 177.44(5)°; Cl1-Pd-P, 93.24(5)°; Cl2-Pd-S, 93.56(5)°; S-Pd-P, 84.30(5)° confirmam a geometria quadrado-planar [25, 30, 42], característica dos complexos de Pd (II), considerando os ângulos de ligação [42] observados para o complexo  $[\text{Pd}(\text{tu})_4]\text{Cl}_2$  S(1)-Pd-S(2) 86,72(08)°; S(1)-Pd-S(3) 175,76(08)°; S(2)-Pd-S(3) 93,42(08)°; S(1)-Pd-S(4) 90,46(07)°.



Duas espécies de  $[\text{PdCl}_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)]$  são conectadas via ligações hidrogênicas do tipo  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  ( $\text{N2}\cdots\text{Cl1}$  3.382(6) Å,  $\text{H2}\cdots\text{Cl1}$  2.670 Å,  $\text{N2-H2}\cdots\text{Cl1}$  140.00 °) envolvendo uma unidade  $\text{Cl-Pd}$  e um grupo  $\text{NH}_2$  da tiouréia de cada espécie, levando à formação [26] de um dímero  $R_2^2(12)$ . Segundo esta notação, o anel formado por ligações hidrogênio intermoleculares (R) e constituído por 12 átomos, possui 2 doadores de hidrogênios (numeral subscrito), bem como 2 cloros aceptores [26]. A unidade  $\text{Cl-Pd}$  também participa de interações fracas  $\text{C-H}\cdots\text{Cl-Pd}$  ( $\text{C10}\cdots\text{Cl1}$  3.590(7) Å,  $\text{H10}\cdots\text{Cl1}$  2.810 Å,  $\text{C10-H10}\cdots\text{Cl1}$  143.00 °) com um anel fenil de um dímero vizinho [25]. O efeito cooperativo desses dois tipos de forças intermoleculares  $\text{N-H}\cdots\text{Cl-Pd}$  e  $\text{C-H}\cdots\text{Cl-Pd}$  resulta em cadeias supramoleculares estendidas, Figura 66. Os dados referentes às distâncias de ligação (Å) e ângulos (°) das ligações de hidrogênio encontram-se na Tabela 13.



**Figura 66-** Cadeia Supramolecular formada por ligações de hidrogênio  $\text{N-H}\cdots\text{Cl-Pd}$  e  $\text{C-H}\cdots\text{Cl-Pd}$ .

**Tabela 13-** Distâncias de ligação (Å) e ângulos (°) referentes às ligações de hidrogênio.

Ligação de hidrogênio			
Distâncias (Å)		Ângulos (°)	
$\text{N2}\cdots\text{Cl2}$	3.154(6)	$\text{N2-H1}\cdots\text{Cl2}$	152.00
$\text{N2}\cdots\text{Cl1}$	3.381(6)	$\text{N2-H2}\cdots\text{Cl1}$	140.00
$\text{N1}\cdots\text{O1A}$	2.846(8)	$\text{N1-H2}\cdots\text{O1A}$	154.00
$\text{C10}\cdots\text{Cl1}$	3.590(7)	$\text{C10-H10}\cdots\text{Cl1}$	143.00

Outras ligações intermoleculares são estabelecidas entre o hidrogênio da tiouréia e o oxigênio do metanol (N–H···O).

#### 4.4.2 $[Pd(N_3)_2(tu)(PPh_3)]$

No espectro IV do azido-complexo, Figura 67, observam-se as bandas da tiouréia características do estiramento  $\nu NH$ , as quais são comparadas ao ligante livre na Tabela 14 e encontram-se alargadas devido às possíveis interações de hidrogênio com os grupos  $N_3$ . Analogamente ao cloro-complexo, na região entre  $1480-1095\text{ cm}^{-1}$ , ocorrem os  $\nu CN$  e  $\nu CS$ , mas devido à presença do ligante fosfínico a identificação de tais estiramentos torna-se difícil. [2, 59]. O outro fato que indica a presença da tiouréia é a banda em  $1615\text{ cm}^{-1}$ , característica do modo vibracional  $\delta NH_2$ , de menor intensidade quando comparada ao ligante livre. Analogamente ao cloro-complexo, sugere-se que a coordenação do ligante ao centro metálico ocorra via átomo de enxofre.

Com relação à trifenilfosfina observa-se em  $3055\text{ cm}^{-1}$  a banda referente ao  $\nu CH$  dos grupos fenílicos. No espectro do ligante livre, entre  $1960-1760\text{ cm}^{-1}$  observam-se bandas harmônicas dos substituintes aromáticos. Analogamente à discussão em 4.4.1, os modos  $q$  e  $t$  são vibrações que, além de envolverem movimentos dos átomos de C e H, contém contribuições significativas de estiramento da ligação P-fenil enquanto que o modo  $y$  apresenta contribuições da deformação da ligação P-fenil [51]. As demais atribuições são dadas na Tabela 14.

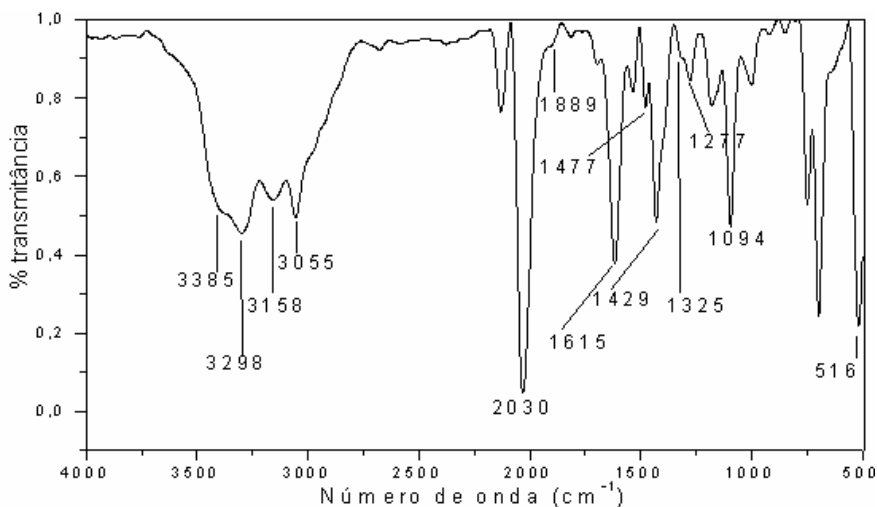


Figura 67- Espectro vibracional na região do IV do composto  $[Pd(N_3)_2(tu)(PPh_3)]$ .

**Tabela 14-** Dados obtidos dos espectros no IV,  $\text{cm}^{-1}$ , referentes aos compostos tu,  $\text{PPh}_3$  e azido-complexo.

	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		Atribuição
	Tiouréia	$\text{PPh}_3$	
3382 F, 3278 F,	-	3385 om, 3298 m,	$\nu\text{NH}$
3175 F	-	3158 m	
-	3055 m	3055 m	$\nu\text{CH}(\text{PPh}_3)$
-	-	2030 F	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$
	1960-1761 f	1972-1760 f	harm. ( $\text{PPh}_3$ )
1616 F	-	1615 F	$\delta \text{NH}_2$
-	1473 m, 1425 m, 1308 f	1477 f, 1429 m, 1325 om	$\nu_{\text{anel}}(\text{PPh}_3)$
-	-	1277 f	$\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$
-	1168 f	1178 f	$\beta\text{CH}(\text{PPh}_3)$
1079 m ( $\nu\text{CS}$ )	1084 m	1094 m	q
-	999 f	1000 f	$\nu_{\text{anel}}(\text{PPh}_3)$
-	743 F	747 m	$\gamma\text{CH}(\text{PPh}_3)$
-	686 F	695 F	$\gamma_{\text{anel}}(\text{PPh}_3)$
-	494 F	516 F	y
-	428 f	~ 450 f	t

F = forte, m = média, f = fraca e om = ombro.

A presença da banda da azida em  $2030 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ , permitiu diagnosticar a coordenação terminal do pseudo-haleta ao paládio [11, 52], sugerindo a natureza monomérica do complexo. Os dados são condizentes com a estrutura quadrado planar característica dos complexos de paládio.

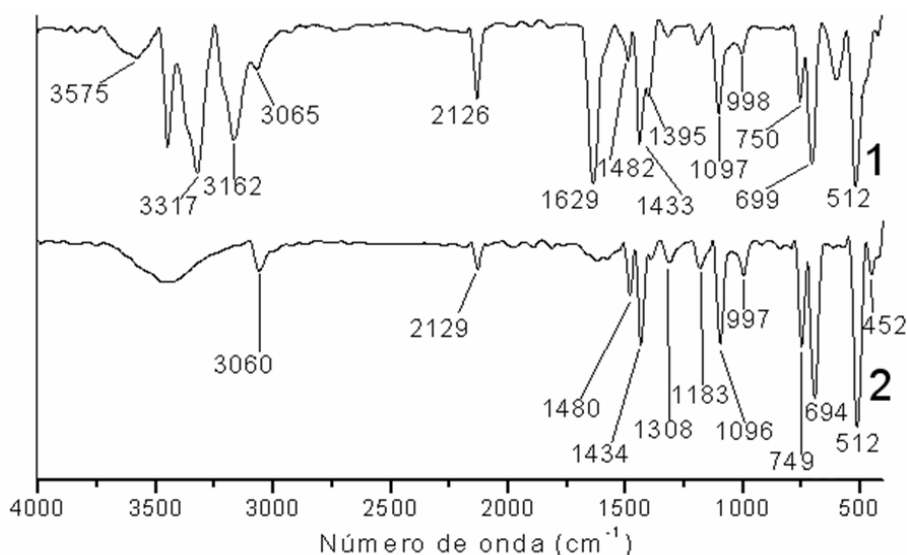
#### 4.4.3 $[\text{Pd}(\text{CN})_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)]$ (1) e $[\text{Pd}(\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (2)

No espectro IV do ciano-complexo  $[\text{Pd}(\text{CN})_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1), Figura 68, observam-se as bandas características do estiramento  $\nu\text{NH}$  (da tiouréia), as quais são comparadas ao ligante livre na Tabela 15 e encontram-se deslocadas para frequências menores. Na região entre  $1481\text{-}1096 \text{ cm}^{-1}$  ocorrem os  $\nu\text{CN}$  e  $\nu\text{CS}$ , mas devido à presença do ligante fosfínico a identificação de tais estiramentos torna-se difícil. Contudo, outro fato que indica a presença da tiouréia é a banda em  $1629 \text{ cm}^{-1}$ , característica do modo vibracional  $\delta\text{NH}_2$  [2, 35].

Analogamente ao cloro-complexo, sugere-se que a coordenação do tioligante ao paládio ocorre via átomo de enxofre. Com relação à trifenilfosfina observa-se em  $3065\text{ cm}^{-1}$  a banda referente ao  $\nu\text{CH}$  dos grupos fenílicos, bem como as bandas em  $1482\text{-}1314\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao modo vibracional  $\nu_{\text{anel}}$  da  $\text{PPh}_3$  [25].

A presença da banda do cianeto em  $2126\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{asCN}}$ , permitiu diagnosticar a coordenação terminal do pseudo-haleto ao paládio [52, 69], confirmando a natureza monomérica do complexo **1**. Os dados são condizentes com a estrutura quadrado planar característica dos complexos de paládio. Observa-se também a presença de água, pois a região do espectro referente ao estiramento  $\nu\text{OH}$  apresenta uma banda larga em  $3575\text{ cm}^{-1}$  [66].

O espectro no IV do complexo  $[\text{Pd}(\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (**2**) não apresenta bandas características da tiouréia, mas muitas bandas referentes ao ligante fosfínico [51], as quais são observadas no espectro **2** (Figura 68), e atribuídas na Tabela 15. A presença do grupo ciano é confirmada pela banda em  $2129\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{asCN}}$ , a qual permitiu diagnosticar a coordenação terminal do pseudo-haleto ao metal, confirmando a natureza monomérica do complexo [52].



**Figura 68-** Espectro vibracional na região do IV dos ciano-complexos **1** e **2**.

**Tabela 15-** Dados obtidos por espectroscopia no IV,  $\text{cm}^{-1}$ , dos compostos **1** e **2**, tu e  $\text{PPh}_3$ .

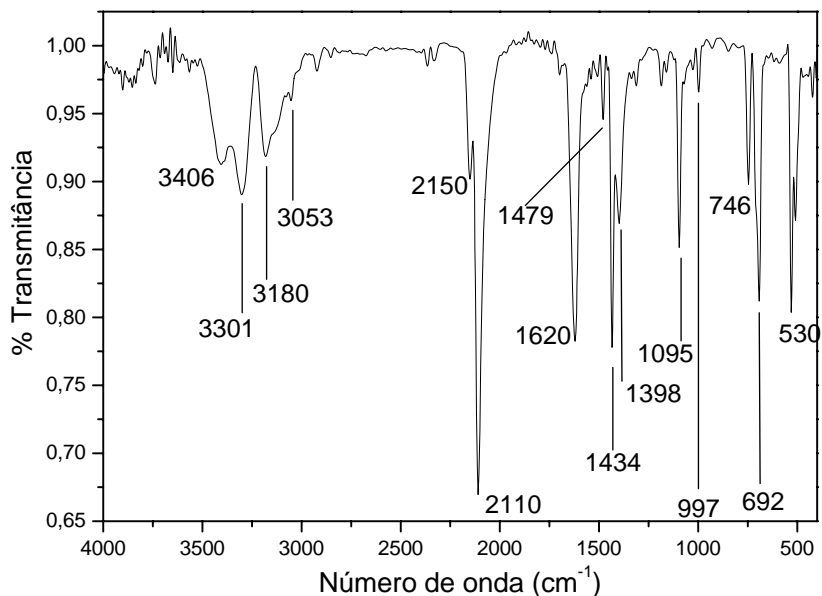
		$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )			Atribuição
Tiouréia	$\text{PPh}_3$	1	2		
3382 F, 3278 F,	-	3317 F, 3215 om,	-	$\nu\text{NH}$	
3175 F		3162 m			
-	3055 m	3065 f	3060 f	$\nu\text{CH}(\text{PPh}_3)$	
-	-	2126 m	2129 f	$\nu_{\text{as}}(\text{CN})$	
	1960-1761 f	1979-1815 f	1972-1821 f	harm. ( $\text{PPh}_3$ )	
1616 F	-	1629 F	-	$\delta \text{NH}_2$	
-	1473 m, 1425 m,	1482 f, 1433 F,	1480 f, 1434 m,	$\nu_{\text{anel}}(\text{PPh}_3)$	
	1308 f	1314 f	1308 f		
-	1168 f	1185 f	1183 f	$\beta\text{CH}(\text{PPh}_3)$	
1079 m	1084 m	1097 m	1096 m	q	
-	999 f	998 f	997 f	$\nu_{\text{anel}}(\text{PPh}_3)$	
-	743 F	750 m	749 m	$\gamma\text{CH}(\text{PPh}_3)$	
-	686 F	699 F	694 F	$\gamma_{\text{anel}}(\text{PPh}_3)$	
-	494 F	512 F	512 F	y	
-	428 f	~ 450 f	452 f	t	

F = forte, m = média, f = fraca e om = ombro.

O composto  $[\text{Pd}(\text{CN})_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  **1** não foi caracterizado pela espectroscopia de RMN, pois apresentou baixa solubilidade em solventes adequados para a utilização desta técnica.

#### 4.4.4 $[\text{Pd}(\text{SCN})_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)]$

No espectro IV deste composto, Figura 69, além das bandas da trifenilfosfina observam-se outras as quais evidenciam a presença da tiouréia. Desta forma, aquelas na região entre  $3406\text{-}3180 \text{ cm}^{-1}$  referem-se ao estiramento  $\nu\text{NH}$  do tioligante, bem como outra em  $1620 \text{ cm}^{-1}$  à deformação angular  $\delta\text{NH}_2$  deste ligante [2, 52]. A atribuição completa do espectro no IV do complexo acha-se na Tabela 16.



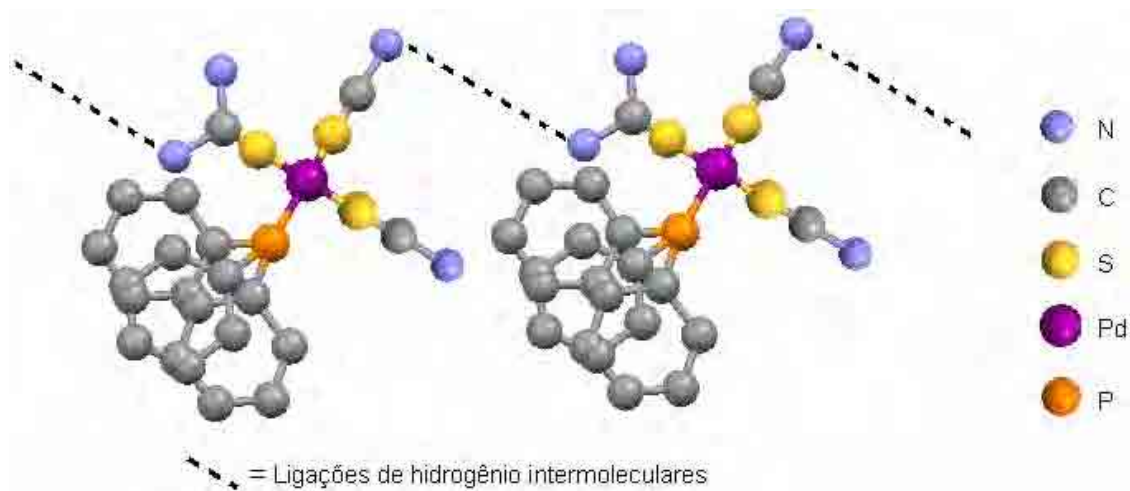
**Figura 69-** Espectro vibracional na região do IV do  $[\text{Pd}(\text{SCN})_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)]$ .

**Tabela 16-** Dados obtidos dos espectros no IV,  $\text{cm}^{-1}$ , dos compostos tu,  $\text{PPh}_3$  e  $[\text{Pd}(\text{SCN})_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)]$ .

		$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
Tiouréia	$\text{PPh}_3$	$[\text{Pd}(\text{SCN})_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)]$	
3382 F, 3278 F, 3175 F	-	3406 f, 3301 f, 3180 f	$\nu_{\text{NH}}$
-	3055 m	3053 f	$\nu_{\text{CH}}(\text{PPh}_3)$
-	-	2150 f	$\nu_{\text{asCN}}$
-	-	2110 F	$\nu_{\text{asCN}}$
-	1960-1761 f	-	harm. ( $\text{PPh}_3$ )
1616 F	-	1620 F	$\delta_{\text{NH}_2}$
-	1473 m, 1425 m, 1308 f	1479 f, 1434 F, 1398 m	$\nu_{\text{anel}}(\text{PPh}_3)$
-	1168 f	1186 f	$\beta_{\text{CH}}(\text{PPh}_3)$
1079 m ( $\nu_{\text{CS}}$ )	1084 m	1095 m	q
-	999 f	997 f	$\nu_{\text{anel}}(\text{PPh}_3)$
-	743 F	746 f	$\gamma_{\text{CH}}(\text{PPh}_3)$
-	686 F	692 m	$\gamma_{\text{anel}}(\text{PPh}_3)$
-	494 F	509 m	y
-	428 f	422 f	t

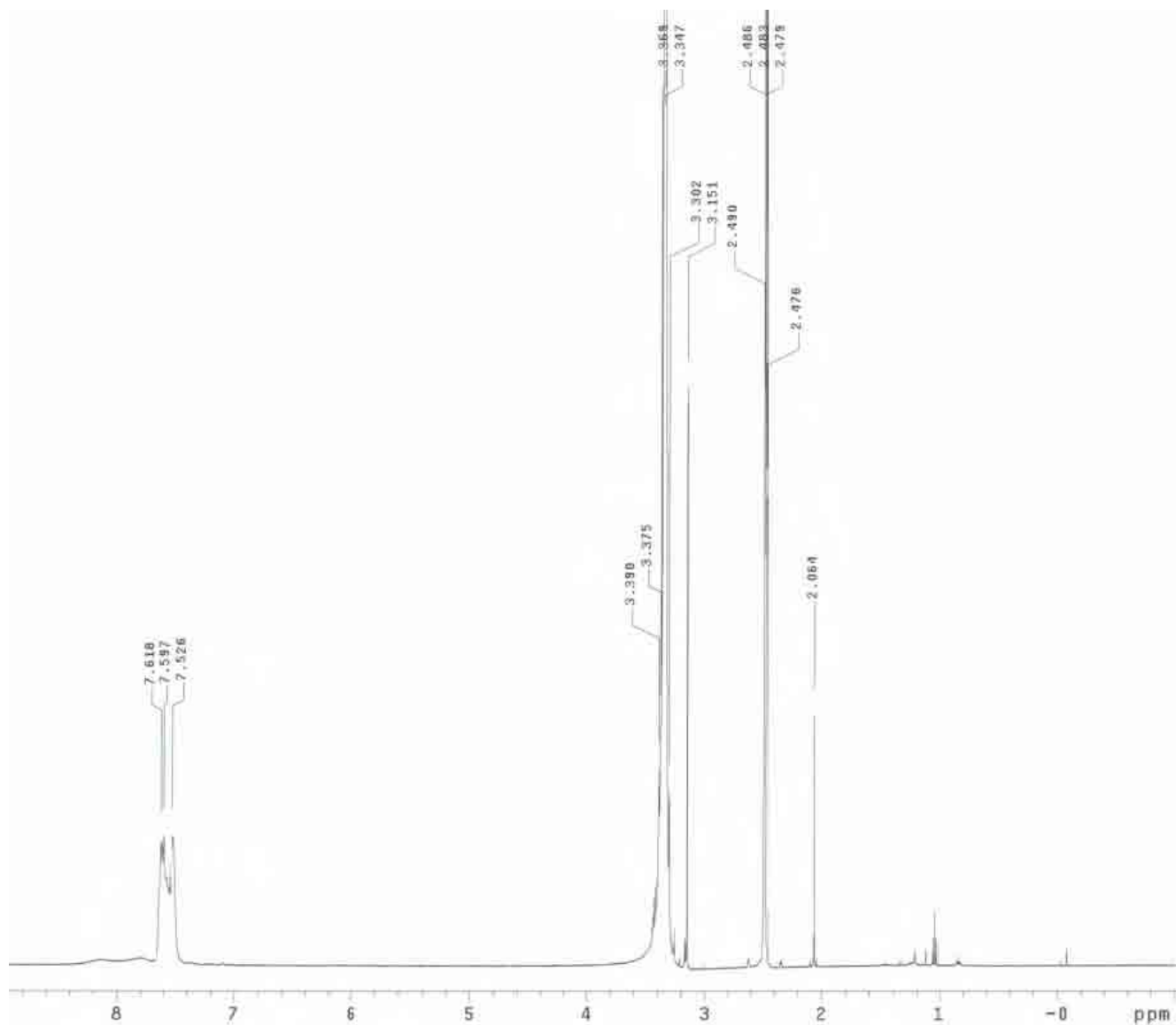
F = forte, m = média e f = fraca.

A banda 2110,  $\nu_{\text{CN}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$  refere-se à coordenação terminal do tipo Pd–SCN do tiocianato, Figura 70. Assim, a exemplo do cloro-complexo [25], sugere-se que um grupo tiocianato participe de ligações de hidrogênio intermoleculares com a tiouréia da espécie vizinha, envolvendo o nitrogênio do NCS e as unidades  $\text{NH}_2$  da tu, o que deslocaria a banda típica desta coordenação [30] para frequência mais alta ( $2150 \text{ cm}^{-1}$ ). Outra possibilidade seria no empacotamento cristalino deste complexo a ocorrência de uma ponte  $\mu$ -1,3 entre o tiocianato e o centro metálico da espécie adjacente [50]. Obviamente, a técnica de difração de raios-X por monocristal seria de suma importância para esclarecer o tipo de coordenação do tiocianato neste composto, e tentativas estão sendo realizadas com o objetivo de se obter monocristais do referido complexo.



**Figura 70-** Proposta de ligações de hidrogênio intermoleculares entre o grupo  $\text{NH}_2$  da tu e o nitrogênio do tiocianato.

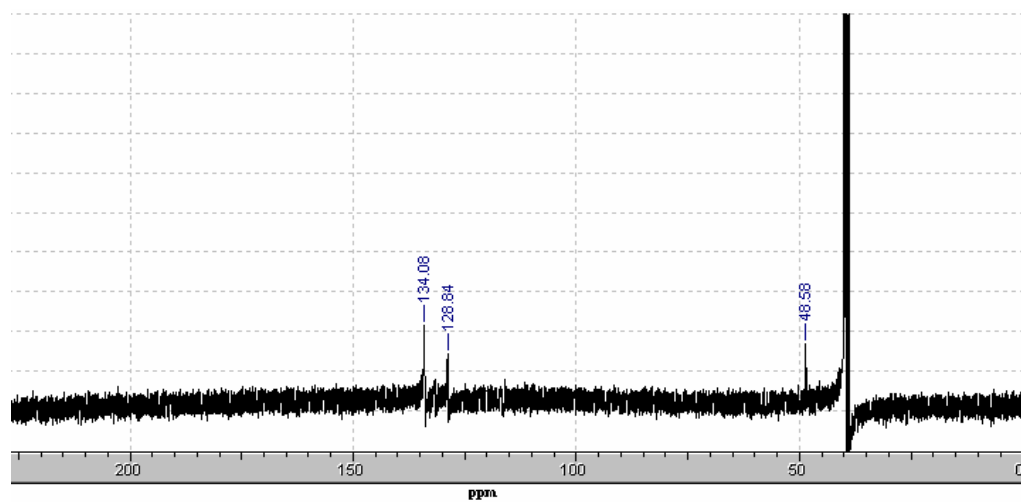
No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo em  $\text{DMSO-D}_6$ , Figura 71, observam-se sinais na região de  $\delta$  7,61-7,52 característicos dos hidrogênios aromáticos [66, 70] da  $\text{PPh}_3$ , bem como dois singletos largos são observados em  $\delta$  8,10 e  $\delta$  7,80 os quais referem-se aos grupos  $\text{NH}_2$  da tiouréia [58], sugerindo que os hidrogênios  $\text{NH}_2$  não são magneticamente equivalentes, ou seja, encontram-se em ambientes químicos diferentes.



**Figura 71-** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , em  $\text{DMSO-D}_6$ , do  $[\text{Pd}(\text{SCN})_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)]$  (500 MHz).

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do  $[\text{Pd}(\text{SCN})_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)]$ , Figura 72, apresenta os sinais referentes aos carbonos aromáticos [25, 66] da  $\text{PPh}_3$  em  $\delta$  134,0-128,8, porém o sinal característico do  $\text{C}=\text{S}$  da tiouréia não foi observado, devido sua baixa intensidade.





**Figura 72-** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , em  $\text{DMSO-D}_6$ , do  $[\text{Pd}(\text{SCN})_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)]$  (500 MHz).

## 5 CONCLUSÃO

A espectroscopia no IV foi de suma importância para confirmar a natureza monomérica dos complexos do tipo  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{X})(\text{tu})]$  no qual  $\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{NCO}$ ; visto que foram observadas as bandas características dos  $\nu\text{Pd-Cl}$ ,  $\nu\text{N}_3$  e  $\nu\text{CN}$ , as quais indicam a coordenação terminal destes ligantes; bem como a binuclearidade dos compostos  $[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\text{NCO})(\text{L})]$  ( $\text{L} = 2\text{-qnS}, 8\text{-qnS}$ ), pois a banda típica do cianato caracteriza sua presença em ponte entre as unidades  $[\text{Pd}(\text{dmba})]$ , quanto aos ligantes quinolinatiolatos a ausência das bandas referentes aos modos vibracionais  $\nu\text{NH}$  e  $\nu\text{SH}$  evidencia a coordenação em ponte entre os átomos de Pd(II). Em todos os compostos contendo o pseudo-haleto NCO sua coordenação aos centros metálicos se faz via átomo de nitrogênio.

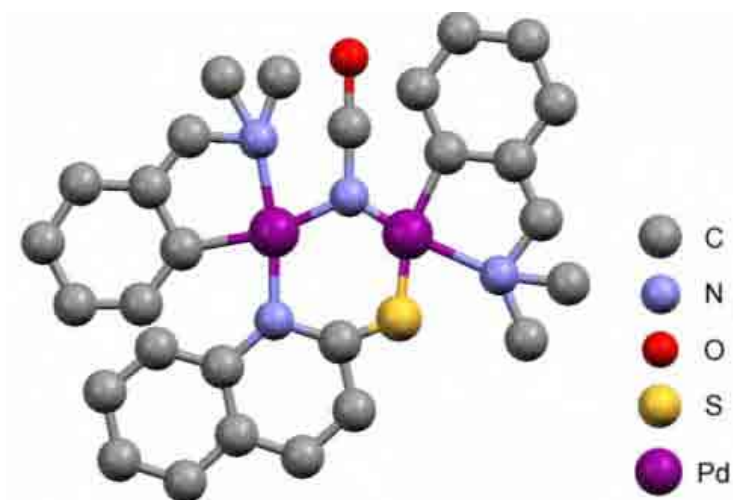
As espectroscopias de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  contribuíram significativamente para a proposta estrutural dos  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{X})(\text{tu})]$ . Com relação aos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , a observação de dois sinais de ressonância atribuídos aos grupos  $\text{NH}_2$  da tiouréia sugere que os hidrogênios destes grupos não são magneticamente equivalentes, ou seja, que os mesmos encontram-se próximos a vizinhos diferentes. No que concerne aos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , observou-se o sinal referente ao  $\text{>C=S}$  da tu deslocado para campo alto, o que justifica a coordenação do tioligante via átomo de enxofre [58].

A investigação espectroscópica via RMN de  $^1\text{H}$  do complexo  $[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-}8\text{-qnS})]$  fornece indícios da coordenação do tioligante 8-quinolinatiolato em ponte, visto que o espectro deste composto é semelhante aos apresentados pelos compostos descritos na literatura  $[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\text{N}_3)(2\text{-qnS})]$  [4] e  $[\text{Pd}(\text{dmba})(2\text{-qnS})]_2$  [47].

Quanto ao comportamento térmico dos ciclopaladados  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{X})(\text{tu})]$  [ $\text{X} = \text{Cl}, \text{NCO}$ ] e  $[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-L})]$  [ $\text{L} = 2\text{-qnS}, 8\text{-qnS}$ ] sugere-se, com base na temperatura inicial de termodecomposição, a seguinte ordem de estabilidade  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{Cl})(\text{tu})] > [\text{Pd}(\text{dmba})(\text{NCO})(\text{tu})]$  e  $[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-}2\text{-qnS})] > [\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-}8\text{-qnS})]$ , respectivamente. O complexo  $[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-}2\text{-qnS})]$  é mais estável que seu análogo contendo 8-qnS devido, provavelmente, à maior estabilidade conferida pelo anel de seis membros formado pelos átomos de Pd (II) e os ligantes em relação ao anel de sete membros observado em  $[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-}8\text{-qnS})]$  [71]. Em todas as termodecomposições citadas

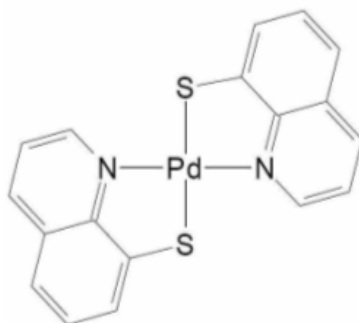
o Pd<sup>0</sup> foi obtido como resíduo final, exceção feita ao [Pd(dmba)(NCO)(tu)] para o qual obteve-se a mistura residual Pd<sup>0</sup> + PdO, os mesmos foram caracterizados por difração de raios-X (método do pó).

Com base nos dados oriundos das técnicas espectroscópicas e termoanalíticas sugere-se a estrutura para os compostos bimetalícos do tipo [Pd<sub>2</sub>(dmba)<sub>2</sub>(μ-NCO)(μ-L)] (L = 2-qnS, 8-qnS), Figura 73.



**Figura 73-** Estrutura proposta para o composto [Pd<sub>2</sub>(dmba)<sub>2</sub>(μ-NCO)(μ-2-qnS)].

A presença do tioligante 8-qnS no complexo [Pd(8-qnS)<sub>2</sub>] foi confirmada mediante espectroscopia no IV. A análise térmica do mesmo, via curvas TG/DTA, demonstrou maior estabilidade térmica com relação ao análogo [Pd(2-qnS)<sub>2</sub>], a qual é devida ao anel quelato de cinco membros formado entre o ligante 8-quinolinasulfato e o centro metálico [71], Figura 74. O resíduo Pd<sup>0</sup> foi obtido ao final da termodecomposição e caracterizado por difração de raios-X (método do pó).



**Figura 74-** Estrutura proposta para o composto [Pd(8-qnS)<sub>2</sub>].

Os compostos  $[\text{Pd}(\text{X})_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)]$ , nos quais  $\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{CN}, \text{NCS}$ ; foram caracterizados mediante a espectroscopia vibracional na região do IV. Os complexos contendo cloro e tiocianato foram investigados também por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ . Cabe salientar, a determinação estrutural do cloro-complexo via difração de raios-X por monocristal.

De acordo com a técnica de difração de raios-X por monocristal, o cloro-complexo  $[\text{PdCl}_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  apresenta geometria quadrado-planar ao redor do centro metálico constituída por dois átomos de Cl, um de S e um de P ao redor do Pd (II), bem como forneceu informações relevantes sobre a disposição dos ligantes ao redor do metal, pois verificou-se que os ligantes cloro são adjacentes, assim como a  $\text{PPh}_3$  e tu, revelando um complexo com configuração cis. Obtiveram-se informações quanto à natureza supramolecular desta espécie, visto que as unidades monoméricas auto-organizam-se mediante ligações de hidrogênio intermoleculares [25] fortes  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{Cl}$  e fracas  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{Cl}$ .

A investigação por espectroscopia no IV permitiu confirmar a presença dos ligantes tiouréia e trifenilfosfina, visto que foram observadas suas bandas características, bem como possibilitou diagnosticar o modo de coordenação terminal dos pseudo-haletos devido à presença das bandas referentes ao estiramento assimétrico dos ligantes  $\text{N}_3$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{NCS}$  no espectro IV dos respectivos compostos. Estes dados são de suma importância para inferir sobre a nuclearidade dos pseudo-haletos complexos, subsidiando a natureza mono-metálica dos mesmos. Com relação ao  $[\text{Pd}(\text{SCN})_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)]$  sugere-se o modo de coordenação terminal Pd-SCN deste pseudo-haleto, bem como a participação de um dos grupos tiocianato em ligações de hidrogênio com a unidade  $\text{NH}_2$  da tiouréia da espécie vizinha.

A investigação do comportamento em solução do composto  $[\text{PdCl}_2(\text{tu})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  mediante espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}$  apresentou resultados interessantes. Como por exemplo, o fato dos átomos dos hidrogênios da tiouréia não serem equivalentes, confirma que os grupos  $\text{NH}_2$  interagem com espécies (ligantes ou moléculas livres) distintas. Provavelmente, o deslocamento dos sinais de ressonância ( $\delta \text{NH}_2$ ) da tu com relação ao ligante livre deve-se à anisotropia diamagnética dos anéis fenílicos da  $\text{PPh}_3$  [70]. O espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  indica a coordenação da  $\text{PPh}_3$  ao centro metálico devido ao deslocamento químico do fósforo observado em campo mais baixo quando comparado ao ligante livre [67].

## 6 REFERÊNCIAS

- 1 O'KEEFE, B. J.; STEEL, P. J. Cyclometallated compounds. XVI. Double cyclopalladations of bis(2-pyridyloxy)naphthalenes. Kinetic versus thermodynamic control of regioselectivity. **Organometallics**, v. 22, n. 6, p. 1281-1292, 2003.
- 2 MORO, A. C.; MAURO, A. E.; ANANIAS, S. R. Clivagem dos ciclopalladados diméricos  $[Pd(dmba)(\mu-X)]_2$  (dmba = N,N-dimetilbenzilamina; X = Cl, N<sub>3</sub>, NCO) por tiouréia. **Ecl. Quim.**, v. 29, n. 1, p. 57-61, 2004.
- 3 DUPONT, J.; CONSORTI, C. S.; SPENCER, J. The potential of Palladacycles: more than just precatalysts. **Chem. Rev.**, v. 105, n. 6, p. 2527-2571, 2005.
- 4 CAIRES, A. C. F. **Síntese, caracterização e reatividade do ciclometalado di- $\mu$ -azido-bis[N,N-dimetilbenzilamina-2-C,N]Paládio(II). Aplicações em processos catalíticos de carbonilação em fase homogênea.** 1993. 262 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1993.
- 5 KELLY, A. E.; MACGREGOR, S. A.; WILLIS, A. C.; NELSON, J. H.; WENGER, E. Insertion reactions of unsymmetrical ester-activated alkynes with o-benzylamine palladacycles: a regioselectivity study. **Inorg. Chim. Acta**, v. 352, p. 79-97, 2003.
- 6 DIJKSTRA, H. P.; MEIJER, M. D.; PATEL, J.; KREITER, R.; KLINK, G. P. M.; LUTZ, M.; SPEK, A. L.; CANTY, A. J.; KOTEN, G. Design and performance of rigid nanosize multimetallic cartwheel pincer compounds as Lewis-acid catalysts. **Organometallics**, v. 20, n. 14, p. 3159-3168, 2001.
- 7 EVANS, P.; HOGG, P.; GRIGG, R.; NURNABI, M.; HINSLEY, J.; SRIDHARAN, V.; SUGANTHAN, S.; KORN, S.; COLLARD, S.; MUIR, J. E. 8-Methylquinoline palladacycles: stable and efficient catalysts for carbon-carbon bond formation. **Tetrahedron**, v. 61, n. 41, p. 9696-9704, 2005.
- 8 CAIRES, A. C. F.; MAURO, A. E.; ANANIAS, S. R.; MORO, A. C.; LEGENDRE, A. O. Síntese e emprego do ciclometalado  $[Pd(dmba)(N_3)(PPh_3)]$  em processos catalíticos envolvendo a N-carbonilação redutiva de nitroarenos a carbamatos e na síntese de derivados da uréia. **Quim. Nova**, v. 29, n. 4, p. 750-754, 2006.

9 RODRIGUES, E. G.; SILVA, L. S.; FAUSTO, D. M.; HAYASHI, M. S.; DREHER, S.; SANTOS, E. L.; PESQUERO, J. B.; TRAVASSOS, L. R.; CAIRES, A. C. F. Cyclopalladated compounds as chemotherapeutic agents: antitumor activity against a murine melanoma cell line. **Int. J. Cancer**, v. 107, n. 3, p. 498-504, 2003.

10 BINCOLETTO, C.; TERSARIOL, I. L. S.; OLIVEIRA, C. R.; DREHER, S.; FAUSTO, D. M.; SOUFEN, M. A.; NASCIMENTO, F. D.; CAIRES, A. C. F. Chiral cyclopalladated complexes derived from N,N-dimethyl-1-phenethylamine with bridging bis(diphenylphosphine)ferrocene ligand as inhibitors of the cathepsin B activity and as antitumoral agents. **Bioorg. Med. Chem.**, v. 13, n. 8, p. 3047-3055, 2005.

11 CAIRES, A. C. F.; ALMEIDA, E. T.; MAURO, A. E.; HEMERLY, J. P.; VALENTINI, S. R. Síntese e atividade citotóxica de alguns azido-ciclopalladados estabilizados com ligantes bifosfínicos. **Quim. Nova**, v. 22, n. 3, p. 329-334, 1999.

12 NEVE, F.; CRISPINI, A.; PIETRO, C. D.; CAMPAGNA, S. Light-emitting cyclopalladated complexes of 6-phenyl-2,2'-bipyridines with hydrogen-bonding functionality. **Organometallics**, v. 21, n. 17, p. 3511-3518, 2002.

13 SACCOMANDO, D. J.; BLACK, C.; CAVE, G. W. V.; LYDON, D. P.; ROURKE, J. P. Chiral cyclopalladated liquid crystals from amino acids. **J. Organomet. Chem.**, v. 601, n. 2, p. 305-310, 2000.

14 LOPEZ, C.; CAUBET, A.; PEREZ, S.; SOLANS, X.; FONT-BARDIA, M. Assembly of cyclopalladated units: synthesis, characterization, X-ray crystal structure and study of the reactivity of the tetrametallic cyclopalladated complex  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH=N-(C}_6\text{H}_4\text{-2-O)}\}]_4\cdot 2\text{CHCl}_3$ . **J. Organomet. Chem.**, v. 681, n. 1/2, p. 82-90, 2003.

15 VILA, J. M.; PEREIRA, M. T.; ORTIGUEIRA, J. M.; FERNÁNDEZ, J. J.; FERNÁNDEZ, A.; LÓPEZ-TORRES, M.; ADAMS, H. Cyclometalated complexes with triphosphine ligands: a novel route for promoting pentacoordination in palladium (II). **Organometallics**, v. 18, n. 26, p. 5484-5487, 1999.

16 SANTANA, A. M.; MAURO, A. E.; ALMEIDA, E. T.; GODOY NETTO, A. V.; KLEIN, S. I.; SANTOS, R. H. A.; ZÓIA, J. R. 1,3-Dipolar cycloaddition of  $\text{CS}_2$  to the coordinated azide in the cyclopalladated  $[\text{Pd}(\text{bzan})(\mu\text{-N}_3)]_2$ . Crystal and molecular structure of di( $\mu\text{-N,S-1,2,3,4}$ -thiaziazole-5-thiolate)bis[(benzylideneaniline- $\text{C}^2\text{,N}$ )palladium(II)]. **J. Coord. Chem.**, v. 53, n. 2, p. 163-172, 2001.

- 17 LUCCA NETO, V. A.; MAURO, A. E.; ANANIAS, S. R.; STEVANATO, A.; MORO, A. C. Síntese e emprego do [Pd(dmba)(NCO)(PPh<sub>3</sub>)] em processos catalíticos envolvendo a preparação de derivados da uréia e de alcóxicarbonil complexos. **Ecl. Quim.**, 2007. In press.
- 18 ANANIAS, S. R. **Investigação espectroscópica, e comportamento térmico de espécies mono e polinucleares de paládio (II). Aplicação de compostos polinucleares em sistemas hópede-hospedeiro.** 2001. 229 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.
- 19 'CURIC', M.; BABIC', D.; VISNJEVAC, A.; MOLCANOV, K. Simple route to the doubly ortho-palladated azobenzenes: building blocks for organometallic polymers and metallomesogens. **Inorg. Chem.**, v. 44, n. 17, p. 5975-5977, 2005.
- 20 DINOLFO, P. H.; HUPP, J. T. Supramolecular coordination chemistry and functional microporous molecular materials. **Chem. Mater.**, v. 13, n. 10, p. 3113-3125, 2001.
- 21 YOSHIZAWA, M.; NAGAO, M.; KUMAZAWA, K.; FUJITA, M. Side chain-directed complementary cis-coordination of two pyridines on Pd (II): selective multicomponent assembly of square-, rectangular-, and trigonal prism-shaped molecules. **J. Organomet. Chem.**, v. 690, n. 23, p. 5383-5388, 2005.
- 22 HALL, N. **Neoquímica.** Porto Alegre: Bookman, 2004.
- 23 MONTANARI, M. L. C.; MONTANARI, C. A.; PILÓ-VELOSO, D. Sistemas transportadores de drogas. **Quim. Nova**, v. 21, n. 4, p. 470-476, 1998.
- 24 LEE, K. H.; HONG, J. I. C<sub>3</sub>-Symmetric metacyclophane-based anion receptors with three thiourea groups as linkers between aromatic groups. **Tetrahedron Lett.**, v. 41, n. 32, p. 6083-6087, 2000.
- 25 MORO, A. C.; WATANABE, F. W.; ANANIAS, S. R.; MAURO, A. E.; GODOY NETTO, A. V.; LIMA, A. P. R.; FERREIRA, J. G.; SANTOS, R. H. A. Supramolecular assemblies of cis-palladium complexes dominated by C–H···Cl interactions. **Inorg. Chem. Commun.**, v. 9, n. 5, p. 493-496, 2006.
- 26 AAKERÖY, C. B.; SEDDON, K. R. The hydrogen bond and crystal engineering. **Chem. Soc. Rev.**, v. 22, n. 6, p. 397-407, 1993.

- 27 HARDIE, M. J. Hydrogen bonded network structures constructed from molecular hosts. **Struct. Bond.**, v. 111, p. 139-174, 2004.
- 28 BRAGA, D.; MAINI, L.; POLITO, M.; GREPIONI, F. Hydrogen bonding interactions between ions: a powerful tool in molecular crystal engineering. **Struct. Bond.**, v. 111, p. 1-32, 2004.
- 29 HUBBERSTEY, P.; SUKSANGPANYA, U. Hydrogen-bonded supramolecular chain and sheet formation by coordinated guanidine derivatives. **Struct. Bond.**, v. 111, p. 33-83, 2004.
- 30 GODOY NETTO, A. V.; FREM, R. C. G.; MAURO, A. E.; ALMEIDA, E. T.; SANTANA, A. M.; SOUZA JR., J.; SANTOS, R. H. A. Self-assembly of Pd (II) pyrazolyl complexes to 1-D hydrogen-bonded coordination polymers. **Inorg. Chim. Acta**, v. 350, p. 252-258, 2003.
- 31 HENDERSON, W.; NICHOLSON, B. K.; TIEKINK, E. R. T. Synthesis, characterization, supramolecular aggregation and biological activity of phosphine gold(I) complexes with monoanionic thiourea ligands. **Inorg. Chim. Acta**, v. 359, n. 1, p. 204-214, 2006.
- 32 VOROB EV-DESYATOVSKII, N. V.; KUKUSHKIN, Y. N.; SIBIRSKAYA, V. V. Compounds of thiourea and its complexes with metal salts. **Sov. J. Coord. Chem.**, v. 11, n. 10, p. 741-768, 1985.
- 33 TAM, W.; EATON, D. F.; CALABRESE, J. C.; WILLIAMS, I. D.; WANG, Y.; ANDERSON, A. G. Channel inclusion complexation of organometallics: dipolar alignment for second harmonic generation. **Chem. Mater.**, v. 1, n. 1, p. 128-140, 1989.
- 34 LAM, C. K.; MAK, T. C. W. Novel anionic host lattices built of squarate and thiourea molecules. **Tetrahedron**, v. 56, n. 36, p. 6657-6665, 2000.
- 35 YAMAGUCHI, A.; PERLAND, R. B.; MIZUSHIMA, S.; LANE, T. J.; CURRAN, C.; QUAGLIANO, J. V. Infrared absorption spectra of inorganic coordination complexes. XIV. Infrared studies of some metal thiourea complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 80, p. 527-529, 1958.
- 36 HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity**. 4th ed. New York: HarperCollins College, 1993. p. 345.



37 DE MUNNO, G.; GABRIELE, B.; SALERNO, G. X-ray structure of palladium (II) tetrakis-thiourea iodide, a catalyst for carbonylation reactions. **Inorg. Chim. Acta**, v. 234, n. 1/2, p. 181-183, 1995.

38 HENDERSON, W.; NICHOLSON, B. K.; RICKARD, C. E. F. Platinum(II) complexes of chelating and monodentate thiourea monoanions incorporating chiral, fluorescent or chromophoric groups. **Inorg. Chim. Acta**, v. 320, n. 1/2, p. 101-109, 2001.

39 MIAO, H.; YANG, Z. Regiospecific carbonylative annulation of iodophenol acetates and acetylenes to construct the flavones by a new catalyst of palladium-thiourea-dppp complex. **Org. Lett.**, v. 2, n. 12, p. 1765-1768, 2000.

40 GABRIELE, B.; SALERNO, G.; COSTA, M.; CHIUSOLI, G. P. Combined oxidative and reductive carbonylation of terminal alkynes with palladium iodide-thiourea catalysts. **J. Organomet. Chem.**, v. 503, n. 1, p. 21-28, 1995.

41 CRIADO, J. J.; FERNÁNDEZ, E. R.; GARCÍA, E.; HERMOSA, M. R.; MONTE, E. Thiourea derivatives of  $\alpha$ -aminoacids. Synthesis and characterization of Ni (II), Cu (II) and Pt (II) complexes with L-valinate derivatives. Antifungal activity. **J. Inorg. Biochem.**, v. 69, n. 1/2, p. 113-119, 1998.

42 FUKS, L.; SADLEJ-SOSNOWSKA, N.; SAMOCHOCKA, K.; STAROSTA, W. Experimental and quantum chemical studies of structure and vibrational spectra of platinum(II) and palladium(II) thiourea chlorides. **J. Mol. Struct.**, v. 740, n. 1/3, p. 229-235, 2005.

43 LEMPERS, E. L. M.; REEDIJK, J. Reversibility of binding of cisplatin-methionine in proteins by diethyldithiocarbamate or thiourea: a study with model adducts. **Inorg. Chem.**, v. 29, n. 2, p. 217-222, 1990.

44 ISAB, A. A.; FETTOUHI, M.; AHMAD, S.; OUAHAB, L. Mixed ligand gold (I) complexes of phosphines and thiourea and X-ray structure of (thiourea- $\kappa$ S)(tricyclohexylphosphine)gold(I)chloride. **Polyhedron**, v. 22, n. 10, p. 1349-1354, 2003.

45 RAPER, E. S. Complexes of heterocyclic thionates. Part 1. Complexes of monodentate and chelating ligands. **Coord. Chem. Rev.**, v. 153, p. 199-255, 1996.

46 LOBANA, T. S.; VERMA, R.; CASTINEIRAS, A. Metal-Heterocyclic thione interactions 15. Reactivity of coordinated thiones of bis(pyridine-2-thiolato- or 1-oxopyridine-2-thiones)palladium(II)/platinum(II) towards divalent metal halides: synthesis of polynuclear complexes. **J. Coord. Chem.**, v. 56, n. 17, p. 1489-1498, 2003.

47 CAIRES, A. C. F.; MAURO, A. E.; SANTOS, R. H. A.; GAMBARDELLA, M. T. P.; LECHAT, J. R. Synthesis and crystal structure of the novel cyclopalladated complex di( $\mu$ ,N-S- $\eta$ 2-quinoline-2-thiolate)bis[(N,N-dimethylbenzylamine-C2,N)palladium(II)]. **Gazz. Chim. Ital.**, v. 123, n. 9, p. 495-497, 1993.

48 MAITY, S.; ROY, R.; SINHA, C.; SHEEN, W. J.; PANNEERSELVAM, K.; LU, T. H. Dimeric cyclopalladated azobenzenes: structural differences between 2-hydroxypyridine and 2-mercaptopyridine bridged complexes. **J. Organomet. Chem.**, v. 650, n. 1/2, p. 202-209, 2002.

49 SARGENTELLI, V. **Síntese, estudo dos comportamentos térmico e eletroquímico e reatividade de pseudo-haletos complexos de cobre (II)**. 1996. 228 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1996.

50 GOLUB, A. M.; KOHLER, H.; SKOPENKO, V. V. **Chemistry of pseudohalides**. Amsterdam: Elsevier, 1986. p. 15.

51 GODOY NETTO, A. V. **Aplicação de pseudo-haletos e pirazóis como unidades estruturais na formação de espécies mono e polinucleares de paládio (II). Emprego de polímeros de coordenação em sistema hóspede-hospedeiro**. 2003. 120 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

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

53 ZHANG, H.; CAI, J.; FENG, X. L.; SANG, H. Y.; LIU, J. Z.; LI, X. Y.; JI, L. N. Assembly chemistry of a cadmium(II) complex with cyanometalate anions  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ ,  $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$  and  $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$ . **Polyhedron**, v. 21, n. 7, p. 721-728, 2002.

54 ALMEIDA, E. T. **Compostos organometálicos de paládio (II): investigação espectroscópica, comportamento térmico e aplicações biológicas**. 2003. 148 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

55 LUCCA NETO, V. A.; MAURO, A. E.; CAIRES, A. C. F.; ANANIAS, S. R. Synthesis, characterization and thermal behavior of cyclopalladated compounds of the type  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}(\mu\text{-X})_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{NCO}, \text{SCN}, \text{CN}$ ). **Polyhedron**, v. 18, n. 3/4, p. 413-417, 1998.

56 COPE, A. C.; FRIEDRICH, E. C. Electrophilic aromatic substitution reactions by platinum(II) and palladium(II) chlorides on N,N-dimethylbenzylamines. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 90, n. 4, p. 909-913, 1968.

57 SANTANA, A. M. **Síntese, caracterização e reatividade de compostos ciclometalados de paládio (II) contendo pseudohalôgenios**. 2000. 149 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2000.

58 AHMAD, S.; ISAB, A. A.; ASHRAF, W. Multinuclear NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  and  $^{107}\text{Ag}$ ) studies of the silver cyanide complexes of thiourea and substituted thioureas. **Inorg. Chem. Commun.**, v. 5, n. 10, p. 816-819, 2002.

59 MURAOKA, T. K.; MAURO, A. E.; NOGUEIRA, V. M.; HADDAD, P. S. Compostos heterometálicos. Interação do tricarbonil com ligação W-Hg,  $[\text{WCl}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})]$ , com tiouréias. **Ecl. Quim.**, v. 22, p. 75-82, 1997.

60 ANANIAS, S. R.; MAURO, A. E.; ZUTIN, K.; PICCHI, C. M. C.; SANTOS, R. H. A. Mono- and dinuclear palladium(II) compounds containing nitrogen ligands. Crystal and molecular structure of  $[\text{Pd}(\text{N},\text{C}\text{-dmba})(\text{NCO})(2,3\text{-lut})]$  and  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{CCOMe})\text{Cl}(2,2'\text{-bipy})]$ . **Trans. Met. Chem.**, v. 29, n. 3, p. 284-290, 2004.

61 INTERNATIONAL CENTER OF DIFFRACTION DATA. **Powder diffraction file**: release. New Square, 1999. PDF n. 05-0681.

62 INTERNATIONAL CENTER OF DIFFRACTION DATA. **Powder diffraction file**: release. New Square, 1996. PDF n. 41-1107.

63 ANANIAS, S. R.; MAURO, A. E. Thermal behavior and spectroscopic study of neutral and cationic mononuclear cyclopalladated compounds. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, n. 5, p. 764-770, 2003.

64 PRUSINOWSKA, D.; LAPINSKI, L.; NOWAK, M. J.; ADAMOWICZ, L. Tautomerism, phototautomerism and infrared spectra of matrix-isolated 2-quinolinethione. **Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Bio. Spec.**, v. 51A, n. 11, p. 1809-1826, 1995.

65 COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to infrared and Raman spectroscopy**. New York: Academic Press, 1964.

66 SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Spectrometric identification of organic compounds**. 4 th ed. New York: John Wiley & Sons, 1981.

67 NUNES, C. C. **Preparação e caracterização de carbonilmetais de Tungstênio e Molibdênio contendo ligantes nitrogenados e fosforados. Investigação do comportamento térmico, eletroquímico e espectroscópico**. 2000. 147 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2000.

68 NAKATSU, Y.; NAKAMURA, Y.; MATSUMOTO, K.; OOI, S. Synthesis and solution behavior of mononuclear palladium(II) and platinum(II) complexes containing pyridine-2-thiolate as a ligand. Crystal structure of chloro(pyridine-2-thiolato)(triphenylphosphine)palladium(II). **Inorg. Chim. Acta**, v. 196, n. 1, p. 81-88, 1992.

69 EXSTROM, C. L.; SOWA JR., J. R.; DAWS, C. A.; JANZEN, D.; MANN, K. R.; MOORE, G. A.; STEWART, F. F. Inclusion of organic vapors by crystalline, solvatochromic [Pt(aryl isonitrile)<sub>4</sub>][Pd(CN)<sub>4</sub>] compounds. "Vapochromic" environmental sensors. **Chem. Mater.**, v. 7, n. 1, p. 15-17, 1995.

70 TOLLARI, S.; DEMARTIN, F.; CENINI, S.; PALMISANO, G.; RAIMONDI, P. Cyclometalation of indole derivatives: cyclopalladation of gramine and 1-methyl gramine and CO insertion. **J. Organomet. Chem.**, v. 527, n. 1/2, p. 93-102, 1997.

71 MORO, A. C.; MAURO, A. E.; ANANIAS, S. R.; STEVANATO, A.; LEGENDRE, A. O. Synthesis, characterization and thermal behavior of mono- and dinuclear palladium (II) compounds containing N,S donor ligands. **J. Therm. Anal. Cal**, 2007. In press.

## Anexos

## Figuras anexas

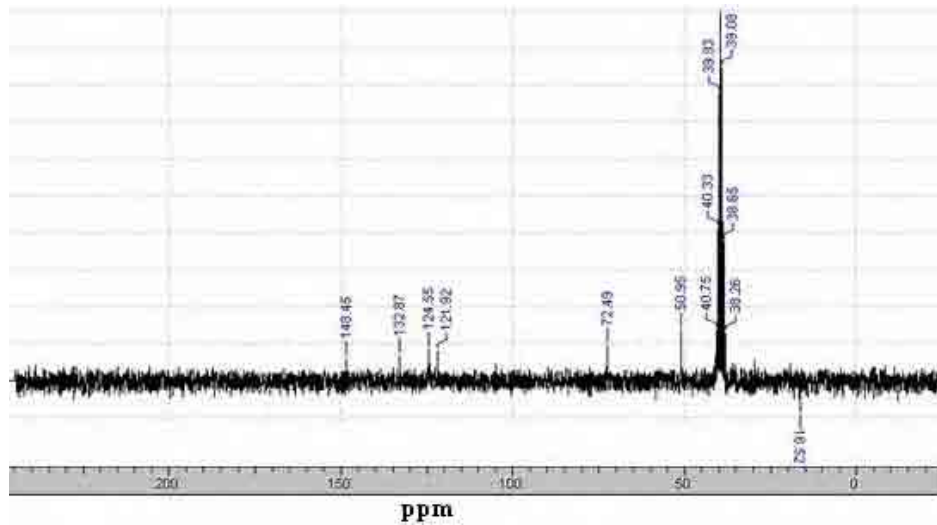


Figura I- Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , em  $\text{DMSO-D}_6$ , do  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{Cl})(\text{tu})]$  (200 MHz).

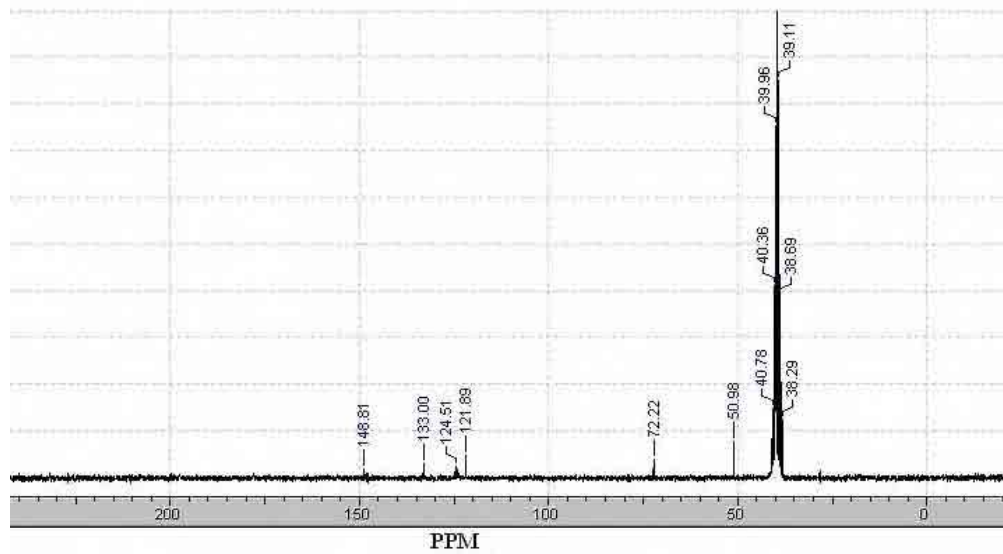


Figura II- Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , em  $\text{DMSO-D}_6$ , do  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{NCO})(\text{tu})]$  (200MHz).