

**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Mo E W COM
LIGANTES HETEROCÍCLICOS CONTENDO NITROGÊNIO E ENXOFRE, A
PARTIR DAS RESPECTIVAS CARBONILAS**

Viviane Aparecida da Silva Falcomer

**Orientador
Sebastião de Souza Lemos**

**Brasília – DF
2009**

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE APRESENTADA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM QUÍMICA.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Mo E W COM
LIGANTES HETEROCÍCLICOS CONTENDO NITROGÊNIO E ENXOFRE, A
PARTIR DAS RESPECTIVAS CARBONILAS

VIVIANE APARECIDA DA SILVA FALCOMER
ORIENTADOR: SEBASTIÃO DE SOUZA LEMOS
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA INORGÂNICA

Brasília - DF
Julho, 2009

**“Se fui capaz de ver um pouco mais
adiante do que outros homens, é
porque montei em ombros de
gigantes”**

Sir. Isaac Newton

Aos meus pais,

*com quem aprendi as coisas mais básicas e,
provavelmente, mais importantes da vida...*

Ao meu amor Cláudio,

*Pela compreensão, companheirismo, carinho,
dedicação, conselhos e pelo apoio durante a
minha caminhada profissional e pessoal.*

AGRADECIMENTOS

Estou certa de que qualquer relação de nomes seria, acidentalmente, injusta; no entanto, seria igualmente injusto não mencionar, mesmo que de forma possivelmente inadequada, aqueles que, de um modo ou de outro, tornaram possível a realização deste trabalho.

Meus mais sinceros agradecimentos àqueles com quem tive o privilégio de trabalhar e conviver.

A Deus, por sempre estar em minha vida, por me amparar nos momentos difíceis e por não me deixar cair;

Em especial ao meu orientador, Prof. Dr. Sebastião de Souza Lemos, pela paciência, ensinamentos, confiança e amizade;

Ao Prof. Dr. Antônio Eduardo Mauro e ao Prof. Dr. Victor Marcelo Deflon pelas contribuições como membros da banca examinadora;

À Prof^a. Dra. Cláudia Cristina Gatto pela contribuição como membro da banca examinadora, pelo auxílio na confecção das figuras das estruturas cristalinas e pelos momentos de amizade;

Ao Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi pela participação na banca examinadora e pela realização dos cálculos teóricos;

Aos Professores Dr. Ernesto Schulz Lang, Dr. Robert Burrow e Dr. Gleison Antônio Casagrande pela determinação das estruturas cristalinas apresentadas nesse trabalho e pela disposição em ajudar;

Às Professoras Dra. Maria José A. Sales e Dra. Jussara A. Durães, pelas análises termogravimétricas e pelo auxílio nas interpretações;

Aos Professores Dr. José Dias Alves, Dra. Silvia Cláudia L. Dias e ao colega Fellipe Garcia pelas microanálises realizadas;

Ao Prof. Karl E. Bessler pelos momentos de ensinamento na vida profissional, sendo um exemplo de dedicação e seriedade;

Às Professoras Dra. Inês Sabione e Dra. Cláudia Nascimento pelos momentos de apoio e entusiasmo;

Aos meus irmãos, cunhados, cunhada e sobrinhos que foram pacientes e compreensivos comigo durante essa caminhada;

Aos colegas que passaram pelo Instituto de Química, Maria José Serafim, Luiz Carlos Manso, Pedro Ivo, André, Ednéia, Júlio, Rafael, Lígia,

Wender, Geisa, Máisa e Waléria por dividirmos angústias e sonhos com amizade;

Aos companheiros de laboratório, Guilherme, Danilo, Valéria, Viner, Fernanda, Ernani e Pedro pelas experiências vividas juntos;

Aos amigos Adriana, Elizeu e Sérgio pelo encorajamento nos momentos difíceis, pela amizade, conselhos e alegrias que dividimos;

Ao amigo Prof. Dr. Luiz Antonio Soares Romeiro que desde a graduação me incentivou para a vida acadêmica. Pelos momentos de amizade e apoio;

Aos companheiros do Curso de Química da Universidade Católica de Brasília que de alguma forma contribuíram para mais essa conquista;

Aos meus familiares e amigos pela certeza de que torceram sempre por essa vitória;

Aos meus alunos pela paciência e compreensão nos momentos em que não pude me dedicar mais a eles;

Aos professores do Instituto de Química da Universidade de Brasília que contribuíram para a minha formação;

Aos funcionários do IQ – UnB que contribuíram no decorrer desse trabalho;

Ao Instituto de Química – UnB por ter concedido verba para a realização de uma saída de campo e participação em evento;

A Fundação de Apoio a Pesquisa do Distrito Federal pelo auxílio financeiro para participação no XIV BMIC e I Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry no ano de 2008.

LISTA DE ABREVIATURAS

δ	deslocamento químico em ppm
ν	vibração de estiramento no infravermelho
4:3	poliedro “piano stool”
bipy	2,2-bipiridina
BPP	bipirâmide pentagonal
Bu	butil
calc.	calculado
Cnbz	fenilacetoneitrila
dec.	decomposição
dmmp	4,6-dimetilpirimidina-2-tionato
dmpymtH	4,6-dimetilpirimidina-2-(1H)-tiona
DMSO	dimetilsulfóxido
dmtdzH ₂	2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol
dppe	bis(difenilfosfina)etano
DTG	termogravimetria derivada
dtuH ₂	2,4-pirimidinaditiona
Et	etil
EtOH	etanol
F	banda de intensidade forte no infravermelho
f	banda de intensidade fraca no infravermelho
HEP	poliedro heptágono
HOMO	orbital molecular ocupado de mais alta energia
HPyNO	hidroxipiridina N-óxido

IV	infravermelho
LUMO	orbital molecular desocupado de mais baixa energia
M	banda de intensidade média no infravermelho
Me	metil
MeOH	metanol
NC	número de coordenação
OE	octaedro encapuzado
p.f.	ponto de fusão
Ph	fenil
PH	poliedro pirâmide hexagonal
phen	1,10-fenantrolina
Pr	propil
PTE	prisma trigonal encapuzado
py	piridina
pymS	pirimidinationa
pyS	piridinationa
RMN	ressonância magnética nuclear
R-pa	N-alkuil-metilpiridina-2-carbaldimina
TBHP	terc-butil-hidroperóxido
TGA	análise termogravimétrica
THF	tetrahidrofurano
TMANO	trimetilamina-N-óxido
tmpymt	1,4,6-trimetilpirimidina-2-tiona
TMS	tetrametilsilano
Tp	tris(pirazolil)borato

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Os três principais modos de coordenação do ligante CO.	3
Figura 2. Equilíbrio dinâmico do ligante CO	4
Figura 3. Diagrama de níveis de energia para o CO.	4
Figura 4. Representação esquemática da retroligação M-CO.....	5
Figura 5. Representação do poliedro bipirâmide pentagonal.	14
Figura 6. Representação do poliedro prisma trigonal encapuzado.	15
Figura 7. Representação do poliedro antiprisma trigonal encapuzado.....	16
Figura 8. Desenho esquemático da estrutura do tmpytm.	20
Figura 9. Estrutura molecular do composto 2l	22
Figura 10. Espectro no infravermelho do composto 3	24
Figura 11. Espectro no infravermelho do composto 3 simulado.....	24
Figura 12. Representação esquemática dos estiramentos no infravermelho verificados pelo programa <i>Molden</i>	25
Figura 13. Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo [WBr ₂ (CO) ₃ (tmpytm)] (3).....	27
Figura 14. Orbitais moleculares HOMO de maior energia do composto 3 gerados por cálculos teóricos.	31
Figura 15. Orbitais moleculares LUMO de menor energia do composto 3 gerados por cálculos teóricos.	32
Figura 16. Diagrama de energia proposto com os doze orbitais moleculares do composto 3	34
Figura 17. Representação esquemática de um dipolo induzido.	36
Figura 18. Curva de TG/DTG do composto 5 em atmosfera de He.	38
Figura 19. Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo [MoO(CO) ₂ (tmpytm) ₂]Br ₂ (5).....	39
Figura 20. Curva de TG/DTG do composto 7 em atmosfera aberta.....	43
Figura 21. Curva de TG/DTG do composto 7 em atmosfera de He.	44
Figura 22. Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo [WO(CO) ₂ (tmpytm) ₂]Br ₂ (7).	47
Figura 23. Preparação dos compostos 1 e 2	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação das características do espectro vibracional no I.V. do grupo tioamida.	20
Tabela 2. Deslocamentos químicos da tmpymt nos espectros de RMN de ^1H em acetona, metanol e dimetilsulfóxido deuterados.	21
Tabela 3. Deslocamentos químicos da tmpymt nos espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ em acetona, metanol e dimetilsulfóxido deuterados.....	21
Tabela 4. Principais comprimentos e ângulos de ligação para o complexo 2 .	22
Tabela 5. Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para o complexo 3 ·C ₃ H ₆ O.....	27
Tabela 6. Principais comprimentos e ângulos de ligação para o complexo 3 ·C ₃ H ₆ O.	28
Tabela 7. Valores teóricos dos principais ângulos e comprimentos de ligação do composto 3 obtidos por Gaussian03.....	30
Tabela 8. Energia dos principais orbitais moleculares do composto 3	33
Tabela 9. Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para o complexo 5	40
Tabela 10. Principais comprimentos e ângulos de ligação para o complexo 5 .	40
Tabela 11. Dados de TG relativos aos complexos 5 e 7 .	44
Tabela 12. Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para o complexo 7	48
Tabela 13. Principais comprimentos e ângulos de ligação para o complexo 7 .	48

RESUMO

Este trabalho descreve a síntese e caracterização estrutural de dois compostos de coordenação de tungstênio e um composto de molibdênio com o ligante 1,4,6-trimetilpirimidina-2-tiona (tmpytm) atuando de forma bidentada. Os compostos são heptacoordenados e as esferas de coordenação são feitas com o ligante quelato, três carbonilas e dois brometos, no composto $[W^{II}Br_2(CO)_3(tmpytm)]$; dois ligantes quelatos, duas carbonilas e um grupo oxo nos outros dois complexos, $[M^{IV}O(CO)_2(tmpytm)_2]Br_2$, onde $M = Mo$ e W . Estes complexos foram sintetizados pela reação do $[WBr(CO)_4]_2(\mu-Br)_2$, com o agente complexante em condições brandas. Tentativas de obtenção de novos produtos foram realizadas por meio de fotólise, radiação na região de microondas, catalisador e reações com aquecimento. Além do tmpytm vários ligantes heterocíclicos contendo nitrogênio e/ou enxofre foram utilizados. A reação com ligantes contendo um próton ácido favorece a formação do sal do ligante. As estruturas cristalinas e os estudos teóricos revelam o poliedro de prisma trigonal encapuzado para os três compostos. Os complexos foram caracterizados por ponto de fusão, microanálises (C, H, N), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de absorção na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de 1H . Os espectros de RMN revelam que os compostos são diamagnéticos, apesar do metal ser d^2 e d^4 , devido um desdobramento do campo cristalino. O composto neutro, apesar de ser facilmente oxidado pelo ar, pode ser utilizado como material de partida para síntese de novos compostos organometálicos. Os oxocarbonil complexos de molibdênio e tungstênio pertencem a uma classe de compostos ainda pouco explorada.

ABSTRACT

This work describes the synthesis and structural characterization of two coordination compounds of tungsten and one compound of molybdenum with 1,4,6-trimethylpyrimidine-2-thione (tmpytm) ligand acting as chelate. The compounds are seven-coordinated and the coordination spheres are made up with one chelate ligand, three carbonyls and two bromides in the compound $[W^{II}Br_2(CO)_3(tmpytm)]$; and two chelate ligands, two carbonyls and one oxo group in the other two complexes $[M^{IV}O(CO)_2(tmpytm)_2]Br_2$, $M = Mo \text{ e } W$. This compounds were synthesized by the reaction of $[\{WBr(CO)_4\}_2(\mu-Br)_2]$ with the complexing agent in mild conditions. Attempts to obtain new products were made by photolysis, radiation in the microwave region, catalyst or heating. Besides tmpytm several heterocyclic ligands containing nitrogen and / or sulfur were tried. The reaction with ligands containing an acidic hydrogen favors the formation of the ligand's salt. The crystal structures and theoretical studies show the capped trigonal prism for the three compounds. The complexes were characterized by melting point, microanalysis (C, H, N), thermogravimetric analysis (TGA), the absorption spectroscopy in the infrared region and nuclear magnetic resonance of 1H . The NMR spectra show that the compounds are diamagnetics although the metal is d^2 and d^4 , due to a splitting of the field. The neutral compound, despite being easily oxidized by air, can be used as starting material for the synthesis of new organometallic compounds. The oxocarbonyl complexes of molybdenum and tungsten belong to a class of compounds still little explored.

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	1
1.1.	Compostos organometálicos.....	1
1.2.	Carbonilas de metais de transição.....	2
1.3.	Carbonilas do grupo 6.....	5
1.4.	Reações de carbonilas.....	7
1.5.	Os estados de oxidação dos metais do grupo 6	9
1.5.1.	Compostos com $M^{II} d^4$	10
1.5.2.	Compostos com $M^{IV} d^2$	10
1.6.	Preparação, propriedades e aplicações de compostos organometálicos contendo ligantes mistos	10
1.6.1.	Halocarbonil complexos	10
1.6.2.	Halooxocarbonil complexos.....	11
1.6.3.	Halocarbonil com ligantes heterocíclicos.....	12
1.7.	Números e poliedros de coordenação em complexos do grupo 6	12
1.7.1.	Bipirâmide pentagonal – BPP.....	14
1.7.2.	Prisma trigonal encapuzado - PTE.....	14
1.7.3.	Octaedro encapuzado – OE.....	15
1.8.	Cálculos teóricos como ferramentas na elucidação estrutural	16
1.9.	Aplicação de compostos organometálicos do grupo 6 em catálise	17
2.	Objetivos.....	18
3.	Resultados e discussão.....	19
3.1.	Compostos de partida.....	19
3.1.1.	Sínteses	19
3.1.2.	Espectroscopia na região do infravermelho	19

3.1.3.	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	20
3.1.4.	Estrutura molecular	21
3.2.	Dibromotris(carbonil)(1,4,6-trimetilpirimidina-2-tiona)tungstênio(II) – [WBr ₂ (CO) ₃ (tmpymt)].....	23
3.2.1.	Síntese	23
3.2.2.	Espectroscopia na região do infravermelho	23
3.2.3.	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	25
3.2.4.	Estrutura molecular determinada por difração de raios X... 26	
3.2.5.	Cálculos teóricos	29
3.3.	Brometo de dicarbonil(1,4,6-trimetilpirimidina-2-tiona)oxomolibdênio(IV) - [MoO(CO) ₂ (tmpymt) ₂]Br ₂	34
3.3.1.	Síntese	34
3.3.2.	Espectroscopia na região do infravermelho	35
3.3.3.	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	36
3.3.4.	Termogravimetria	37
3.3.5.	Estrutura molecular determinada por difração de raios X... 38	
3.4.	Brometo de dicarbonil(1,4,6-trimetilpirimidina-2-tiona)oxotungstênio(IV) - [WO(CO) ₂ (tmpymt) ₂]Br ₂	41
3.4.1.	Síntese	41
3.4.2.	Espectroscopia na região do infravermelho	42
3.4.3.	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	42
3.4.4.	Termogravimetria	42
3.4.5.	Estrutura molecular determinada por difração de raios X... 46	
3.5.	Reações de 1 e 2 com outros ligantes heterocíclicos	49
3.6.	Reações por fotólise	50
3.7.	Reações com radiação na região de microondas	51
3.8.	Reações com aquecimento.....	52
3.9.	Reações com catalisador	53

3.10. Outras reações.....	54
4. Conclusões	55
5. Parte Experimental	56
5.1. Reagentes e solventes.....	56
5.2. Instrumentação e técnicas experimentais	56
5.2.1. Pontos de fusão.....	56
5.2.2. Análise elementar (C, H, N).....	56
5.2.3. Análise Termogravimétrica.....	56
5.2.4. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (i.v.)	57
5.2.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	57
5.2.6. Difração de raios X em monocristais	57
5.3. Preparação dos materiais de partida	57
5.3.1. 1,4,6-trimetilpirimidina-2-tiona (tmpymt)	57
5.3.2. Preparação do Bis(μ -bromo)bis{bromotetracarbonilmolibdênio(0)}, $[\{\text{MoBr}(\text{CO})_4\}_2(\mu\text{-Br})_2]$, e Bis(μ -bromo)bis{bromotetracarboniltungstênio(0)}, $[\{\text{WBr}(\text{CO})_4\}_2(\mu\text{-Br})_2]$	58
5.4. Preparação dos novos compostos organometálicos do grupo 6	59
5.4.1. Preparação do dibromotri(carbonil)(1,4,6-trimetilpirimidina-2-tiona)tungstênio(II) – $[\text{WBr}_2(\text{CO})_3(\text{tmpymt})]$	59
5.4.2. Preparação do brometo de dicarboniloxo(1,4,6-trimetilpirimidina-2-tiona)molibdênio(IV) - $[\text{MoO}(\text{CO})_2(\text{tmpymt})_2]\text{Br}_2$	60
5.4.3. Preparação do brometo de dicarboniloxo(1,4,6-trimetilpirimidina-2-tiona)tungstênio(IV) - $[\text{WO}(\text{CO})_2(\text{tmpymt})_2]\text{Br}_2$	61
6. Referências Bibliográficas	62
Anexos.....	67
Anexo 1. Espectros na região do infravermelho.....	67

Anexo 1a. Espectro na região do infravermelho do ligante tmpytm.	67
Anexo 1b. Espectro na região do infravermelho do composto [WBr ₂ (CO) ₃ (tmpytm)].	67
Anexo 1c. Espectro na região do infravermelho do composto [MoO(CO) ₂ (tmpytm) ₂]Br ₂ .	68
Anexo 1d. Espectro na região do infravermelho do composto [WO(CO) ₂ (tmpytm) ₂]Br ₂ .	68
Anexo 2. Espectros de ressonância magnética nuclear de ¹ H e ¹³ C{ ¹ H}.	69
Anexo 2a. Espectro de RMN de ¹ H em DMSO-d ₆ do ligante tmpytm.	69
Anexo 2b. Espectro de RMN de ¹³ C{ ¹ H} em DMSO-d ₆ do ligante tmpytm	69
Anexo 2c. Espectro de RMN de ¹ H em DMSO-d ₆ do composto [WBr ₂ (CO) ₃ (tmpytm)].	70
Anexo 2d. Espectro de RMN de ¹³ C{ ¹ H} em DMSO-d ₆ do composto [WBr ₂ (CO) ₃ (tmpytm)].	70
Anexo 2e. Espectro de RMN de ¹ H em C ₃ H ₆ O-d ₆ do composto [MoO(CO) ₂ (tmpytm) ₂]Br ₂ .	71
Anexo 2f. Espectro de RMN de ¹ H em DMSO-d ₆ do composto [WO(CO) ₂ (tmpytm) ₂]Br ₂ .	71
Anexo 2g. Espectro de RMN de ¹ H do [W(CO) ₃ (tmpytm)][SCN] ₂ , em DMSO-d ₆ .	72
Anexo 3. Produção Científica.	72

1. Introdução

1.1. Compostos organometálicos

A definição de compostos organometálicos não é muito rígida, mas estes podem ser considerados como compostos nos quais grupos ou resíduos orgânicos são atacados pelo metal formando, pelo menos, uma ligação direta entre um metal (M) e o átomo de carbono. ¹ A ligação M-C é baseada na polaridade, onde o átomo de carbono transfere densidade eletrônica para o átomo metálico. ²

O grande interesse em estudar esses compostos está associado às suas aplicações, que vão desde a catálise (petroquímica, farmacêutica, química fina) até materiais com propriedades especiais (cristais líquidos, supercondutores, óptica não-linear), passando pelas ciências biológicas e pela síntese orgânica. ³ Na indústria, por exemplo, butil lítio é utilizado para a polimerização de isopreno, na fabricação de borracha sintética. Alguns organometálicos são tóxicos, principalmente devido à toxicidade do metal, um exemplo é o tetraetil chumbo que foi proibido como aditivo a gasolina. ² Estima-se que mais de 95% dos processos industriais envolvem, em pelo menos uma das etapas, o emprego de algum composto organometálico. Além disso, essa química contribui também na química bioinorgânica, na qual a intervenção de compostos de coordenação e reações organometálicas tem fundamental importância. O exemplo mais comum é a vitamina B12. ³

Compostos organometálicos são preparados por diferentes métodos: ⁴

a) Adição oxidativa que é a reação direta do metal com um composto orgânico, normalmente um haleto orgânico.

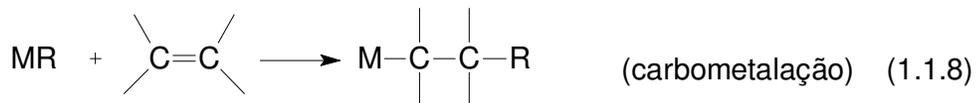
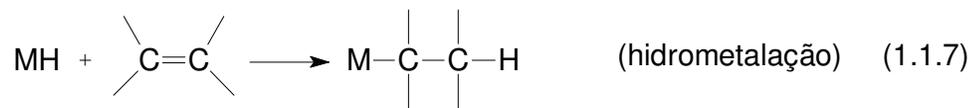


b) Substituição do metal de outra substância organometálica, podendo ocorrer por transmetação, troca metálica, metatase, metalação e mercuração.





c) Inserção dos tipos hidrometalação, carbometalação e inserção de carbeno.



d) Eliminação ou descarbonilação.



O primeiro composto organometálico de um elemento do bloco d $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi descrito por Zeise, na Dinamarca, em 1827, obtido pela reação de cloreto de platina, cloreto de potássio e etileno em etanol.³

Nos anos 1930 a 1940, além do advento de processos industriais que empregavam compostos organometálicos como catalisadores, houve a descoberta do ferroceno e da reação de Ziegler-Natta. Nesta última, catalisadores à base de um composto de coordenação de metal de transição associado a compostos alquil alumínio, são capazes de polimerizar α -olefinas a baixas pressões e temperaturas, dando início à era do plástico.³

1.2. Carbonilas de metais de transição

Os compostos de metais de transição com ligante carbonil (CO) são comumente chamados por carbonil metais ou carbonilas, doravante utilizaremos este último termo ao nos referirmos a classe de compostos e utilizaremos o termo carbonil e monóxido de carbono quando nos referirmos especificamente ao ligante.

As carbonilas metálicas constituem a classe mais antiga e talvez a mais estudada dentre os organometálicos. A primeira carbonila de metais de transição foi preparada por P. Schutzenberger, em 1868, $[\text{Pt}(\text{Cl}_2)(\text{CO})]_2$.⁵ Esses

compostos de coordenação são materiais de partida para a síntese de uma grande variedade de outros compostos organometálicos, principalmente em baixos estados de oxidação. O ligante carbonil pode ser substituído por um grande número de agentes complexantes (bases de Lewis, olefinas e arenos), resultando compostos com ligantes mistos, contendo o CO como co-ligante, que o estabiliza contra oxidação e decomposição térmica.⁴

Grupos carbonilas também são úteis como sondas eletrônicas para determinação de estrutura molecular ou espécies organometálicas por métodos espectroscópicos.⁴

Nos compostos metálicos o CO é encontrado como ligante terminal, em ponte μ_2 ou em ponte μ_3 , como mostra a Figura 1.

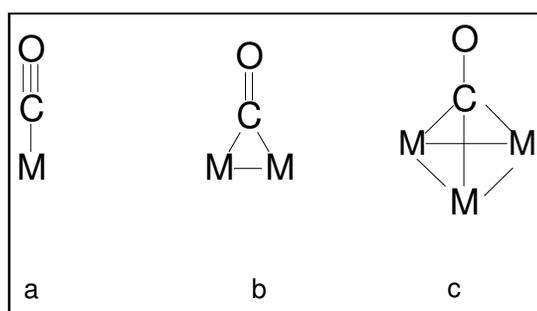


Figura 1. Os três principais modos de coordenação do ligante CO. a) ligante terminal; b) ligante em ponte μ_2 e c) ligante em ponte μ_3 .⁴

Compostos com carbonila em ponte dupla são bastante comuns, especialmente em clusters polinucleares, onde aparecem quase que exclusivamente em conjunção com ligação metal-metal. Carbonilas em pontes ocorrem freqüentemente aos pares, e podem estar em equilíbrio dinâmico com o modo terminal, como representado na Figura 2.

⁴ Elschenbroich, C.; Salzer, A. *Organometallics A concise introduction*, 2ª ed.; VCH: Weinheim, 2003.

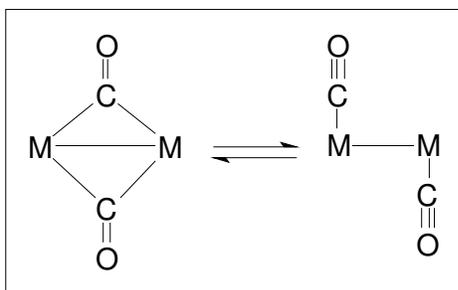


Figura 2. Equilíbrio dinâmico do ligante CO entre o modo terminal e em ponte.⁴

Quanto maior o metal, menor a preferência por ligantes CO em ponte, isto pode ser verificado ao comparar as estruturas de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ e $\text{Os}_2(\text{CO})_9$. O composto com ferro apresenta três CO em ponte, enquanto o composto com ósmio apresenta apenas um.⁴

A Figura 3 apresenta o diagrama de níveis de energia para o CO, ele contribui para o entendimento das mudanças que a molécula sofre na coordenação com metais de transição.

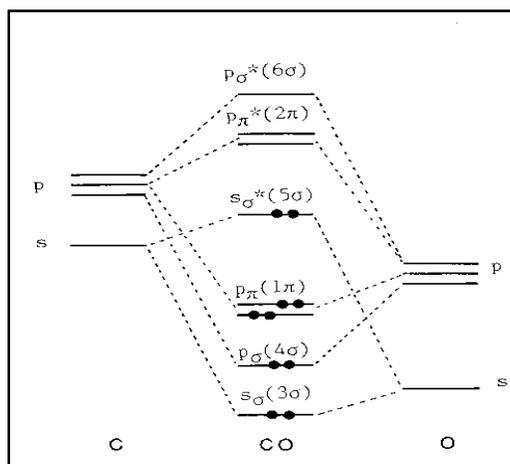


Figura 3. Diagrama de níveis de energia para o CO.⁴

Nas carbonilas o CO atua como ligante doador- σ , empregando o par de elétrons do seu orbital HOMO (5σ). Ao mesmo tempo, atua como receptor- π utilizando os orbitais π^* vazios, LUMO ($2\pi^*$), que têm simetria adequada para receber a densidade eletrônica do centro metálico. O fluxo de densidade

⁴ Elschenbroich, C.; Salzer, A. *Organometallics A concise introduction*, 2ª ed.; VCH: Weinheim, 2003.

eletrônica do CO para o centro metálico leva a um aumento de carga no metal, que, por sua vez, tende a reduzir essa densidade eletrônica redistribuindo elétrons de volta para o ligante (retroligação), ou seja, os orbitais d do centro metálico, que possuem simetria adequada, interagem com o orbital π^* do CO formando uma ligação π . Assim, a acumulação da densidade eletrônica sobre o centro metálico, resultante da doação σ , pode ser reduzida pela retrodoação- π , representada na Figura 4. Dessa forma, o monóxido de carbono é, ao mesmo tempo, uma base- σ e um ácido- π .³

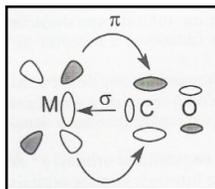


Figura 4. Representação esquemática da retroligação M-CO.³

1.3. Carbonilas do grupo 6

As carbonilas do grupo 6 são estáveis, incolores e cristalinas. São preparadas a partir da carbonilação redutiva de compostos com metais em altos estados de oxidação, freqüentemente haletos. São octaédricas, diamagnéticas e mononucleares e satisfazem a regra dos dezoito elétrons da camada de valência.⁶

No hexacarbonilcromo(0), por exemplo, os orbitais moleculares ligantes sigma resultam da superposição entre os orbitais $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , s , px , py , pz do cromo com os orbitais HOMO (5σ) dos ligantes CO, os orbitais moleculares pi resultam da superposição dos orbitais aceitadores- π (LUMO) dos seis ligantes monóxido de carbono. O cromo(0) tem seis elétrons nos orbitais d. Cada um dos ligantes CO contribui com um par de elétrons resultando em um total de dezoito elétrons.³

³ Dupon, J. *Química Organometálica: Elementos do Bloco d*, 1ªed.; Bookman, 2005.

Em compostos octaédricos é reconhecida a relação entre a isomeria e o número de elétrons na camada de valência para compostos que apresentam ligantes doadores ou aceitadores π .⁷

Compostos que apresentam ligantes aceitadores π e dezoito elétrons na camada de valência de fórmula genérica $[MA_2B_4]$, onde M = metal e A e B são ligantes diferentes, terão o *cis* como estereoisômero preferido, como os compostos do tipo $[M(CO)_2(dppe)_2]$, onde M = Cr, Mo ou W. Entretanto, compostos de fórmula genérica $[MA_3B_3]$, como os compostos $[MnX(dppe)(CO)_3]$, onde X = haleto ou pseudohaleto, os quais apresentam três ligantes iguais e dezoito elétrons na camada de valência, preferirão o estereoisômero *fac*. Por outro lado, complexos contendo aceitadores π , com número de elétrons na camada de valência diferente de dezoito apresentarão isomeria *trans* e *mer*.

Ao contrário, nos complexos octaédricos com fortes doadores π , com dezoito elétrons na camada de valência prevalecerão os isômeros *trans* e *mer* e com menos de dezoito elétrons na camada de valência serão, mais comumente, *cis* e *fac*, como é o caso dos compostos $[MoO_2Cl_4]$ e $[MoO_2(CN)_4]$, respectivamente.

Compostos de Cr, Mo e W em baixos estados de oxidação (-I, 0 e I) normalmente são obtidos a partir das respectivas hexacarbonilas, compostos estáveis e bastante inertes. As carbonilas do grupo 6 são freqüentemente utilizadas como materiais de partida, formando complexos mistos como $[W(CO)_4(R-pa)]$ (R-pa = N-alkil-metilpiridina-2-carbaldimina; R = Me, Et, Prⁿ, Buⁿ e Buⁱ)⁸ e $[Mo(CO)_3(C_2H_5CN)_3]$.⁹

Os ligantes CO estão firmemente ligados ao metal desse grupo, e a perda deles freqüentemente necessita ser promovida térmica ou fotoquimicamente. Em consequência disso, a maioria das sínteses formam complexos mistos contendo o carbonil como um dos ligantes.

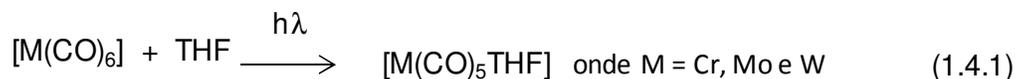
1.4. Reações de carbonilas

Os principais tipos de reações de compostos contendo carbonilas são as reações de substituição, adição de nucleófilo ao CO terminal e em ponte, desproporcionamento e descarbonilação oxidativa.⁴

A substituição de carbonilas em compostos de coordenação com 18 elétrons ocorre, normalmente por dois mecanismos paralelos: um associativo e outro dissociativo. No caso do Cr, predomina um mecanismo dissociativo; no caso do W, predomina um mecanismo associativo. O Mo apresenta os dois caminhos com predominância de um ou outro mecanismo dependendo das condições experimentais e do complexo.⁴ Frequentemente é introduzido um ligante lábil que pode ser substituído por outro ligante sob condições amenas.

As estratégias geralmente empregadas na preparação de derivados das carbonilas de Cr, Mo e W por reações de substituição são fotólise, uso de radiação na região de microondas, aquecimento e uso de catalisadores.

Um grande número de compostos é comumente preparado por meio de fotólise a partir de precursores contendo carbonila. O composto de partida mais utilizado no caso dos metais do grupo 6 é o $[M(CO)_5(THF)]$. A fotólise é realizada em uma solução contendo hexacarbonila em tetrahidrofurano seco, como apresentado na equação 1.4.1.



Para que a reação ocorra é necessária uma irradiação ultravioleta de alta potência.¹⁰ Compostos preparados a partir deste precursor normalmente são organometálicos com cinco carbonilas, substituindo apenas o THF por outros ligantes, como é o caso do $[W(CO)_5(Ph_2Te)]$.¹¹

O uso de radiação na região de microondas em química analítica já é conhecido desde a década de 70, com as finalidades, entre outras, de digerir amostras para análise elementar e extrair substâncias.¹² Para sínteses orgânicas foi usada pela primeira vez em 1986 por Gedye¹³ e Guigere.¹⁴ Um exemplo do uso em síntese organometálica, ocorreu em 2002, quando Hogarth e colaboradores,¹⁵ utilizaram as hexacarbonilas do grupo 6 para a síntese de organometálicos com diaminas, $[Mo(CO)_4(piperidina)]$ e fosfinas,

[Mo(CO)₄(PPh₃)₂]. Eles realizaram as reações sob refluxo, com radiação na região de microondas obtida por meio de um forno de microondas doméstico modificado. Além de um menor tempo de reação e uma melhora nos rendimentos em relação às reações convencionais, as reações foram feitas em atmosfera de oxigênio o que normalmente não ocorre em síntese organometálica devido à instabilidade de muitos desses complexos.¹⁵

Em 2004, Hogarth e colaboradores¹⁶ demonstraram a eficiência desse método realizando a síntese de vinte compostos organometálicos do grupo do cromo. As hexacarbonilas reagiram com ligantes mono, bi e tridentados. Em geral, os procedimentos foram realizados sem atmosfera inerte, com altos rendimentos e pouco tempo de reação.

Segundo Sanseverino,¹² as principais vantagens da utilização do aquecimento por microondas sobre o aquecimento convencional para uma reação química seriam:

- as taxas de aquecimento em uma reação onde alguma substância presente absorva bem essa energia são muito maiores;
- o reator ou recipiente da reação pode ser transparente a microondas favorecendo a absorção de energia somente pelos reagentes e/ou solventes;
- a energia é transferida diretamente para a amostra, evitando que a mesma se dissipe.
- possibilidade de maiores rendimentos, maior seletividade e menor decomposição térmica.

As reações com aquecimento por microondas são conduzidas em microondas domésticos com e sem modificação,¹⁷ em digestores e em reatores de microondas.¹⁸ Esses reatores, segundo alguns autores, teriam como principais vantagens em relação ao forno doméstico, a utilização e controle da pressão e o controle da temperatura.

Reações de substituição promovidas com o aquecimento são viáveis em solventes coordenantes e pouco voláteis resultando muitas vezes em um precursor que é usado *in situ*, o que aumenta o rendimento da reação. Exemplos clássicos desse tipo de reação são as preparações do tetracarbonilbis(piridina)cromo(0) e do tricarboniltris(piridina)cromo(0)¹⁹, que

são obtidos a partir do hexacarbonilcromo(0) em piridina como solvente e sob refluxo. Outros exemplos são os derivados da acetonitrila, obtidos em refluxo prolongado formando o precursor $[M(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ ²⁰, onde M = Cr, Mo ou W. A utilização desse composto de partida resulta em complexos com o metal hexacoordenado pela substituição de uma a três nitrilas, formando normalmente organometálicos contendo ligantes mistos, com três carbonilas além do agente complexante utilizado.

A trimetilamina N-óxido dihidratada (TMANO) é um composto conhecido para catalisar reações de substituição com complexos carbonilados.²¹ Nessas reações o monóxido de carbono é oxidado a dióxido de carbono, o qual é eliminado, enquanto a TMANO é reduzida à trimetilamina. Essas reações ocorrem com agitação à temperatura ambiente e, em alguns casos, sob atmosfera inerte. Exemplos de compostos formados na presença desse catalisador são reações do $M(\text{CO})_6$, onde M = Cr e Mo com derivados de naftilimidazol,²² originando compostos hexacoordenados caracterizados por análises elementar, espectroscopia de massa, infravermelho, ultravioleta, ressonância magnética e voltametria cíclica.

Tendo em vista a inércia dos compostos de partida em relação aos derivados da pirimidina usados, embora existam vários precedentes de reações bem sucedidas utilizando essas abordagens^{11, 15, 22}, utilizou-se derivados halocarbonil $[M\text{Br}_2(\text{CO})_4]$, M= Mo e W, para preparar compostos mistos com ligantes heterocíclicos contendo N e S como átomos doadores.

1.5. Os estados de oxidação dos metais do grupo 6

Os metais do grupo 6 podem ser encontrados nos estados de oxidação entre (-II) e (+VI). Para o Cr, os estados de oxidação (+II) e (+III) são os mais estáveis e, portanto, os mais encontrados. O Cr^{VI} é encontrado, por exemplo, nos cromatos e dicromatos. Entretanto, Mo^{VI} e W^{VI} são mais estáveis para esses metais.²³

Os estados de oxidação mais baixos, de -II a I ocorrem mais freqüentemente em complexos contendo ligantes aceitadores π e em organometálicos contendo alquenos e aromáticos coordenados ao metal.²⁴

1.5.1. Compostos com $M^{II} d^4$

Compostos de Cr^{II} são oxidados a Cr^{III} pelo ar. Uma maneira de estabilizá-lo é pela formação de complexos como $[Cr(NH_3)_6]^{2+}$.²³

Nesse estado de oxidação é comum a presença de ligações múltiplas do tipo metal-metal. A tendência em formar ligações metal-metal é ainda mais evidenciada pelo molibdênio, porém surpreendentemente menor em compostos de tungstênio.⁶

Carbonil complexos heptacoordenados de molibdênio(II) e tungstênio(II) foram sintetizados e caracterizados, por exemplo, a partir da reação de $[MX_2(CO)_3(NCMe)_2]$ ($M=Mo$ e W , $X = Br$ e I) com os agentes complexantes PPh_3 , $AsPh_3$, $SbPh_3$ e $P(OPh)_3$.²⁵

1.5.2. Compostos com $M^{IV} d^2$

A química do Mo^{IV} e W^{IV} é bem mais rica que a do Cr^{IV} , a deste último está restrita basicamente a complexos contendo flúor e peróxido.⁶ Em compostos contendo o grupo oxo geralmente o molibdênio se apresenta no estado de oxidação (+V), como em óxidos e oxalatos. Em compostos de Mo^{IV} , o grupo oxo é pouco encontrado. Exemplos desses compostos são $[MoOCl(CNCH_3)_4][PF_6]$ e $[MoOCl(CNC_4H_9)_4][I_3]$.²⁶

Young e colaboradores publicaram em 1998 carbonil complexos de Mo^{IV} e W^{IV} com haletos e nitrila, como $[TpW(CO)(I)(\eta^2-NCMe)]$.²⁷

1.6. Preparação, propriedades e aplicações de compostos organometálicos contendo ligantes mistos

1.6.1. Halocarbonil complexos

Compostos contendo carbonila e halogênios são preparados pela adição do halogênio à hexacarbonila por meio de fotólise,²⁸ como é o caso do $[Wl_2(CO)_4]$, ou em condições mais brandas, como o Bis(μ -

bromo)bis{bromotetracarbonilmolibdênio(0)} $[\{\text{WBr}(\text{CO})_4\}_2(\mu\text{-Br})_2]$, que é termolábil e, por isso, deve ser preparado a baixas temperaturas.²⁹

O halocarbonil complexo contendo haletos e acetonitrila como ligantes, $[\text{MX}_2(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ (M = Mo e W, X = Br e I), é usado como material de partida na síntese de novos compostos de coordenação. A substituição da acetonitrila por outros agentes complexantes origina compostos neutros, heptacoordenados contendo fósforo e/ou enxofre na esfera de coordenação, além de haletos e três carbonilas, como é o caso dos compostos, $[\text{Wl}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2(\eta^1\text{-S-pymS})]$ e $[\text{Mol}(\text{CO})_2(\text{dppe})(\eta^2\text{-pymS})]$.³⁰

É possível sintetizar compostos com o metal em estado de oxidação intermediário por meio da reação de co-proporcionamento de haletos desse grupo com as suas respectivas carbonilas. Como exemplo, o pentaclorotungstênio(V) reagindo com a hexacarboniltungstênio(0) em presença de acetonitrila, originando o complexo bis(acetonitrila)tetraclorotungstênio(IV) e eliminando seis moléculas de monóxido de carbono.³¹

1.6.2. Halooxocarbonil complexos

Em 1986, Mayer e colaboradores³² publicaram a preparação do primeiro oxo-carbonil complexo, um composto neutro com fósforo e haleto coordenados, $[\text{WOCl}_2(\text{CO})(\text{PMePh}_2)_2]$, caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear (RMN). Dados de RMN indicam uma geometria octaédrica para o composto.

Em 2004, Templeton e colaboradores³³ caracterizaram estruturalmente por difratometria de raios X, complexos catiônicos de tungstênio(IV) contendo como ligantes carbonila e o grupo oxo terminal. Os compostos caracterizados apresentam também o ligante tris(pirazolil)borato e nitrila para completar a esfera de coordenação do tungstênio com seis ligantes em uma geometria octaédrica.

1.6.3. Halocarbonil com ligantes heterocíclicos

Exemplos de complexos nos quais os metais do grupo do cromo estão ligados a átomos de enxofre e/ou nitrogênio são $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O})]\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ e derivados de mercaptopirimidina.^{34, 35}

Entretanto, compostos de coordenação heptacoordenados de molibdênio(II) e tungstênio(II) contendo ligantes neutros com enxofre como átomo doador, além de brometo e carbonil são raros. Um exemplo dessa classe de compostos é o $[\text{WBr}(\text{CO})_3\{\text{PhS}(\text{CH}_2)_2\text{SPh-S,S}'\}]$, caracterizado por difratometria de raios X. O composto similar com molibdênio foi sintetizado, porém não foi estruturalmente caracterizado.³⁶

1.7. Números e poliedros de coordenação em complexos do grupo 6

Os elementos do grupo do cromo apresentam em seus compostos estados de oxidação que vão do (-II) ao (VI), sendo para o Mo e W os estados (V) e (VI) os mais importantes e estáveis. O número de coordenação (NC) sete é mais comum para o molibdênio.³⁷ Apesar de um levantamento feito em 2003 no banco de dados estruturais de Cambridge concluir que este número de coordenação representava apenas 1,8% do número total de estruturas encontradas, compostos heptacoordenados são muito freqüentes para os metais desse grupo, por exemplo, em centros metálicos de metaloproteínas, como o Mo na forma oxidada da DMSO redutase.³⁷

Segundo Alvarez, 37 compostos heptacoordenados são, em geral, menos comuns para os últimos grupos dos metais de transição do que para os primeiros grupos. Ele relata que não são encontradas estruturas heptacoordenadas para Rh, Ir, Pd, Pt ou Au, enquanto encontra-se um maior número desses compostos para o Mo e W. Entre os primeiros elementos dos grupos 4 a 9, o cromo apresenta uma menor incidência de complexos heptacoordenados.

Existem diferentes maneiras de se determinar o poliedro de coordenação para NC igual a sete, entre elas estão os cálculos teóricos e a

teoria dos orbitais moleculares. Os dados teóricos e obtidos experimentalmente, normalmente se diferem muito pouco entre si. Os poliedros mais comuns para o número de coordenação sete são bipirâmide pentagonal (BPP) com simetria D_{5h} , prisma trigonal encapuzado (PTE) com simetria C_{2v} e octaedro encapuzado (OE), com simetria C_{3v} . Além destes três convencionais, outros arranjos menos prováveis, como a pirâmide hexagonal (PH), C_{6v} , o heptágono (HEP), D_{7h} , ou a chamada geometria 4:3 “piano stool” (4:3), C_s , podem ser considerados.

Uma análise teórica da estereoquímica dos complexos heptacoordenados, baseado em um modelo de cargas pontuais considerou, no entanto, que as diferenças entre as características dos três poliedros são pequenas. Cálculos *ab initio Hartree-Fock*, desenvolvidos por Lin, nos heptafluoro complexos $[MoF_7]^-$ e $[WF_7]^-$ forneceram praticamente a mesma energia para os poliedros PTE e OE, inferior a 1-4 kcal/mol que a BPP, coerente com o fato que heptafluoro complexos podem ser encontrados em qualquer uma dessas geometrias.

Cerca de um terço das estruturas podem ser claramente identificadas como um dos três poliedros convencionais. Dessas, a bipirâmide pentagonal é significativamente mais abundante (20%), enquanto os outros dois poliedros têm a mesma abundância (7% cada). Diferentes preferências são encontradas para determinadas famílias de compostos, como nos complexos com três ou quatro ligantes carbonil ou fosfina, que preferem o octaedro encapuzado ou o prisma trigonal encapuzado. Percebe-se ainda, a opção pelo poliedro de acordo com o número de átomos doadores do ligante polidentado ligado ao metal. Complexos com ligantes monodentados, em sua maioria, apresentam poliedro do tipo OE e 45% dos compostos estudados com ligantes bidentados apresentam poliedro do tipo BPP. A preferência por este poliedro se repete em complexos com ligantes polidentados.³⁷

1.7.1. Bipirâmide pentagonal – BPP

O poliedro BPP contém átomos ligantes sobre o eixo de simetria (A_1 e A_2), enquanto os outros estão no plano equatorial e são gerados mutuamente por rotações de 72° , como demonstrado na Figura 5.³⁸

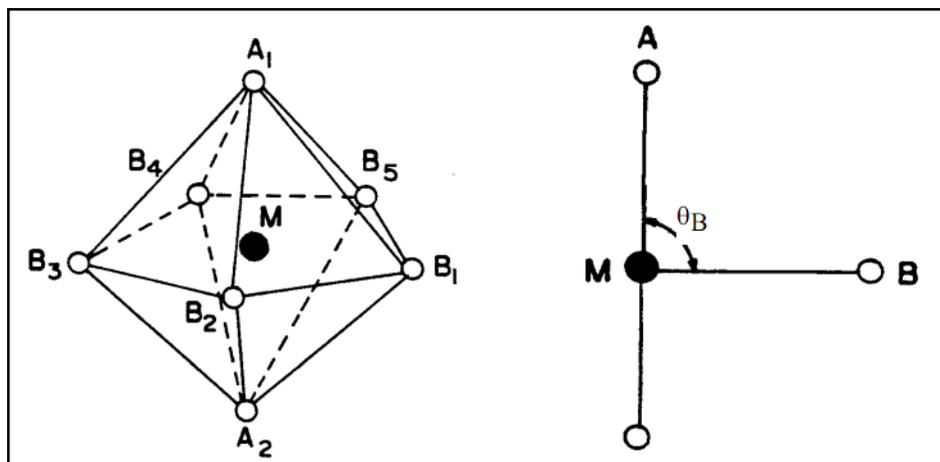


Figura 5. Representação do poliedro bipirâmide pentagonal.³⁸

Os parâmetros característicos para um poliedro ideal são dados pela razão entre os diferentes comprimentos de ligação metal-ligante, ou seja, $M-A / M-B$ que é igual a 1,00 e o ângulo θ_B formado pelos ligantes com eixo principal de simetria equivalente a 90° .³⁸

1.7.2. Prisma trigonal encapuzado - PTE

O átomo A, de acordo com a Figura 6, está sobre o eixo de simetria formando o vértice do capuz, os átomos B_1 , B_2 , B_3 e B_4 , formam a base quadrada do prisma à qual está ligado o capuz, e C_1 e C_2 completam o prisma. Para este poliedro a razão entre os comprimentos de ligação metal-ligante, $M-A / M-B / M-C$ também equivale a 1,00, o ângulo θ_B é aproximadamente 82° ,

³⁸ Ayala. <http://qui.ufmg.br/~ayala/matdidatico/coord.pdf>. acessado em 28 de maio de 2009.

enquanto o ângulo θ_c corresponde a 144° .³⁹ Outro parâmetro característico é δ das faces AB_2B_3 e $B_2B_3C_2 = 41,5^\circ$. Esses parâmetros são encontrados tanto em estudos pela teoria de cargas pontuais, quanto pela teoria dos orbitais moleculares e por dados experimentais.³⁷

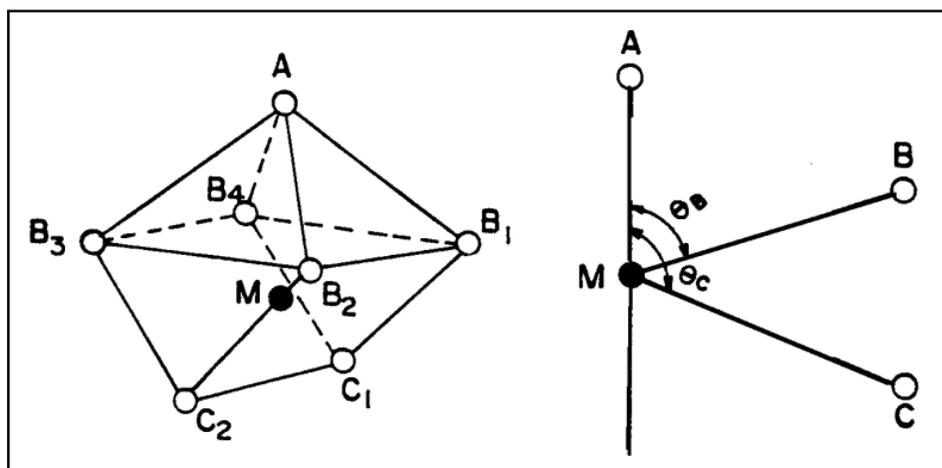


Figura 6. Representação do poliedro prisma trigonal encapuzado.³⁸

1.7.3. Octaedro encapuzado – OE

Também conhecido por antiprisma trigonal encapuzado, esse poliedro se difere do anterior por apresentar uma base triangular ao invés da base quadrado do PTE. Os átomos B_1 , B_2 e B_3 são gerados por rotações de ordem três, formando os vértices triangulares do prisma ao qual se liga ao capuz e os átomos C_1 , C_2 e C_3 também gerados por rotações de ordem três, porém defasados de 60° em relação aos sítios B. Os parâmetros característicos são aproximadamente, $\theta_B = 75^\circ$, $\theta_C = 130^\circ$ e $\delta = 24,2^\circ$.³⁸ A Figura 7 representa o OE.

³⁸ Ayala. <http://qui.ufmg.br/~ayala/matdidatico/coord.pdf>. acessado em 28 de maio de 2009.

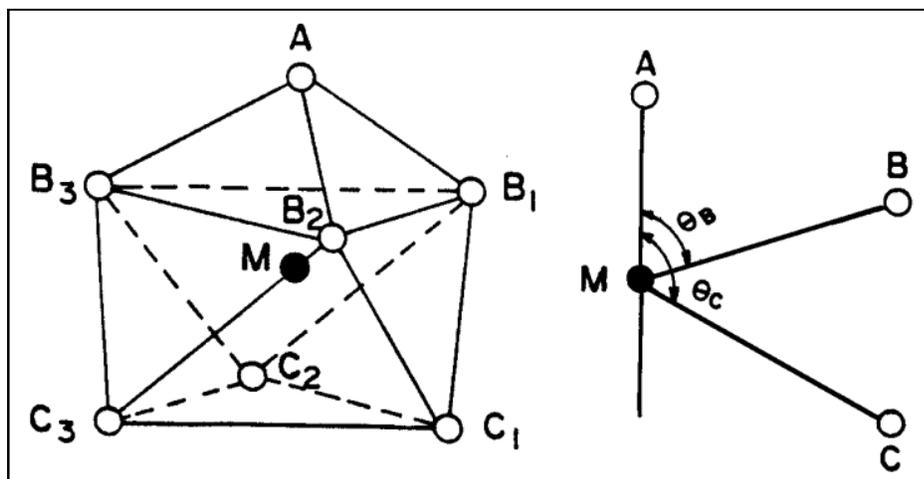


Figura 7. Representação do poliedro antiprisma trigonal encapuzado.³⁸

Nos complexos heptacoordenados de tungstênio(II) e molibdênio(II) são conhecidas diferentes esteroquímicas com as geometrias BP, PTE, OE e 4:3 “piano stool”. Essas geometrias não são rígidas devido à pequena diferença de energia entre elas.⁴⁰

1.8. Cálculos teóricos como ferramentas na elucidação estrutural

Graças à melhora na capacidade de armazenamento de dados e processamento computacional, a química teórica vem se tornando, nos últimos anos, um excelente e útil complemento para os estudos experimentais.

Uma das maneiras de complementar os estudos experimentais é por meio da modelagem molecular, que auxilia na síntese de compostos, identificando quais as reações e interações são possíveis.⁴¹ Os cálculos teóricos não auxiliam apenas nas sínteses como também complementam a caracterização de substâncias, por meio de simulações de espectros, cálculos das energias de diferentes poliedros de coordenação, identificação dos orbitais

³⁸ Ayala. <http://qui.ufmg.br/~ayala/matdidatico/coord.pdf>. acessado em 28 de maio de 2009.

moleculares formados e suas respectivas energias ⁴² e cálculo da energia envolvida na dissociação de ligantes e substituintes. ⁴³

Na química de coordenação, os estudos teóricos são bastante utilizados também para descrever frequências vibracionais de compostos de metais de transição. ⁴⁴

Ao determinar o sistema mais favorável energeticamente, os cálculos teóricos reafirmam os dados experimentais obtidos pela difração de raios X ou auxiliam na elucidação da estrutura quando a difração de raios X não é possível. A conformação mais estável é obtida juntamente com os dados de comprimentos de ligações e ângulos existentes entre os átomos.

1.9. Aplicação de compostos organometálicos do grupo 6 em catálise

Compostos organometálicos podem catalisar de forma efetiva e seletiva, muitas reações e, por isso, são amplamente aplicados em processos industriais. Os halocarbonil complexos heptacoordenados, $[M(CO)_3X_2(NCMe)_2]$, tem sido usados com sucesso em polimerização de norbornadienos e fenilacetilenos. ⁴⁵

A catálise homogênea tem alta atividade, especificidade e reprodutividade, enquanto que a catálise heterogênea tem a facilidade de separação do produto e recuperação do catalisador. Essas vantagens podem ser obtidas simultaneamente quando complexos de metais de transição ativos cataliticamente são imobilizados. Suas aplicações são encontradas em hidroesterificação e hidroformilação do hexeno em CO/H₂O, para a redução do nitrobenzeno e nitrofuranos em CO/H₂O. ⁴⁶ Vários procedimentos de imobilização têm sido desenvolvidas com diversos complexos e suportes, tais como líquidos iônicos e polímeros.

Oxocomplexos de molibdênio são versáteis catalisadores para a oxidação de substratos orgânicos. Desde a década de 60 eles são usados industrialmente na epoxidação de propilenos com TBHP. ⁴⁷

2. Objetivos

O objetivo desse trabalho foi sintetizar e caracterizar complexos organometálicos de molibdênio e tungstênio, em diferentes estados de oxidação a partir das respectivas hexacarbonilas, com ligantes heterocíclicos contendo nitrogênio e enxofre.

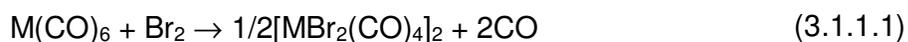
3. Resultados e discussão

3.1. Compostos de partida

3.1.1. Sínteses

A tmpymt-HCl foi obtida por reação da metiltiouréia com a 2,4-pentanodiona, em meio ácido, utilizando etanol como solvente. O cloridrato foi dissolvido na menor quantidade possível de água e neutralizado com NaOH 20%.⁴⁸

Os compostos $[\{MBr(CO)_4\}_2(\mu-Br)_2]$ onde M = Mo (1) ou W (2), foram preparados a partir do $M(CO)_6$ e adição de Br_2 , conforme a equação 3.1.1.1, em banho de clorofórmio e nitrogênio líquido a, aproximadamente $-64\text{ }^\circ\text{C}$, em diclorometano como solvente.²⁹ O complexo é sensível à hidrólise e à oxidação em presença de ar, por isso foi manipulado em atmosfera inerte com passagem de gás argônio. O CH_2Cl_2 foi tratado com peneira molecular 3A e borbulhado com o gás inerte para remoção de O_2 dissolvido antes da sua utilização.



3.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho

O espectro no infravermelho do ligante tmpymt (anexo 1a) apresenta bandas referentes aos estiramentos do grupo tioamida, ou seja, o grupo tiona (C=S) quando ligado a um ou dois átomos de nitrogênio, denominadas bandas I, II, III e IV da tioamida⁴⁸, resultando em fortes acoplamentos vibracionais com deslocalização do grupo tiona. As bandas características do grupo tioamida e as correspondentes no tmpymt estão representadas na Tabela 1.

Tabela 1. Comparação das características do espectro vibracional no I.V. do grupo tioamida.

	I (cm ⁻¹)	II (cm ⁻¹)	III (cm ⁻¹)	IV (cm ⁻¹)
Tioamida	1570–1395	1420–1260	1140–940	750–730
Tmpymt	1608	1259	956	744

O espectro no infravermelho do composto **2** feito em suspensão de nujol apresenta quatro bandas características dos estiramentos do CO localizadas em 2098, 2024, 1980 e 1937 cm⁻¹.

3.1.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C{¹H} do tmpymt foram feitos em acedona-d₆, metanol-d₃ e dimetilsulfóxido-d₆ (anexos 2a e 2b) como solventes, para servirem de referência para os espectros dos complexos, como mostram as Tabelas 2 e 3, onde os átomos referentes a tal deslocamento estão em negrito e se apresentam de acordo com a numeração da Figura 8. A atribuição dos carbonos C₄ e C₆ e seus respectivos hidrogênios foi feita por um experimento bidimensional HMQC e por simulação do espectro pelo programa ACDlabs.

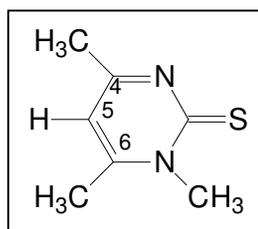


Figura 8. Desenho esquemático da estrutura do tmpymt.

Tabela 2. Deslocamentos químicos da tmpymt nos espectros de RMN de ^1H em acetona, metanol e dimetilsulfóxido deuterados.

Átomo referente na estrutura	Deslocamento em $\text{C}_3\text{H}_6\text{O-d}_6$ (ppm)	Deslocamento em MeOH-d_3 (ppm)	Deslocamento em DMSO-d_6 (ppm)
$\text{C}_6\text{-CH}_3$	2,25	2,32	2,26
$\text{C}_4\text{-CH}_3$	2,55	2,51	2,46
N-CH_3	3,95	3,97	3,88
C_5H	6,66	6,73	6,77

Tabela 3. Deslocamentos químicos da tmpymt nos espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ em acetona, metanol e dimetilsulfóxido deuterados.

Átomo referente na estrutura	Deslocamento em $\text{C}_3\text{H}_6\text{O-d}_6$ (ppm)	Deslocamento em MeOH-d_3 (ppm)	Deslocamento em DMSO-d_6 (ppm)
C-CH_3	21,8	22,1	21,5
C-CH_3	24,3	24,2	24,0
N-CH_3	40,2	41,0	39,6
C_5H	111,7	113,6	111,8
$\text{C}_6\text{-CH}_3$	159,2	161,3	159,3
$\text{C}_4\text{-CH}_3$	167,9	169,8	167,3
CS	184,7	185,0	182,6

Não foi possível caracterizar os compostos **1** e **2** por espectroscopia de RMN devido a baixa solubilidade desses compostos em solventes usuais.

3.1.4. Estrutura molecular

A estrutura do composto **2** foi determinada por Cotton e colaboradores em 1985.⁴⁹ De acordo com dados apresentados, o composto é dinuclear, com átomos de bromo em ponte. Isso é justificado pela estabilização da molécula pela regra dos dezoito elétrons. Caso o composto fosse monômero ele ficaria com dezesseis elétrons, logo ele dimeriza para se estabilizar. Isso mostra a capacidade desses metais em expandir o número de coordenação formando

produtos polinucleares. Um exemplo semelhante pode ser verificado pelo composto $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{X}_2]$ que é um monômero com dezoito elétrons enquanto que o composto $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{X}_2]$ apresentaria dezesseis elétrons e se dimeriza formando $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{X}_2]_2$.⁴⁹

A Tabela 4 apresenta os principais comprimentos e ângulos de ligação para o composto **2** de acordo com a numeração dos átomos apresentada na Figura 9.

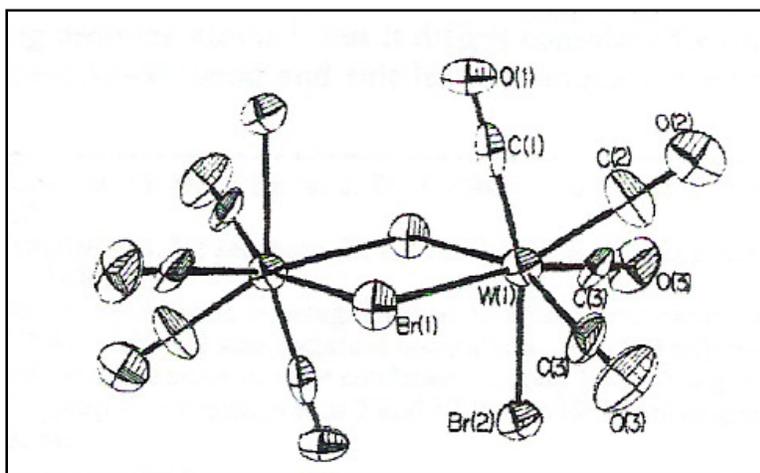


Figura 9. Estrutura molecular do composto **2** apresentado por Cotton et al.⁵⁰

Tabela 4. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo **2** apresentado por Cotton.⁵⁰

W(1)-Br(1)	2,701(2)
W(1)-Br(2)	2,613(2)
W(1)-C(1)	2,02(3)
W(1)-C(2)	1,97(2)
W(1)-C(3)	2,04(2)
Br(1)-W(1)-Br(1)	82,27(7)
Br(1)-W(1)-Br(2)	87,31(4)

⁵⁰ Cotton, F. A.; Falvello, L. R.; Meadows, J. H. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 514.

3.2. Dibromotri(carbonil)(1,4,6-trimetilpirimidina-2-tiona)tungstênio(II) – [WBr₂(CO)₃(tmpymt)]

3.2.1. Síntese

O complexo [WBr₂(CO)₃(tmpymt)] (**3**) foi obtido rigorosamente em atmosfera de argônio, pela reação do composto **2** e tmpymt em diclorometano/acetona (1:1), conforme apresentado na equação 3.2.1.1. A solução foi guardada a -5°C para a cristalização do produto.



Este composto não é estável, podendo oxidar ao ar e com maior facilidade em solução. Por esse motivo é difícil o seu isolamento e purificação. Foi realizada, inclusive, uma reação para formação desse produto em atmosfera de CO com o objetivo de inibir a formação de um suposto subproduto de decomposição devido a perda de CO. O resultado não confirmou essa hipótese.

3.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho

O composto de coordenação **3** apresenta no espectro no infravermelho três bandas referentes aos estiramentos das carbonilas situadas em 2037, 1958 e 1895 cm⁻¹, como mostra a Figura 10. O número de bandas referentes aos estiramentos de CO presentes nesse espectro está de acordo com outros compostos dos metais do grupo 6 contendo três carbonilas existentes.⁵¹ As bandas encontram-se deslocadas para frequências mais altas em comparação com outros tricarbonil complexos M⁰-d⁶, o que reflete o aumento da carga positiva sobre o átomo metálico.⁵²

Os sinais referentes aos estiramentos do tmpymt apresentam-se pouco deslocados em relação ao agente complexante (anexo 1a).

Simulações teóricas de espectroscopia no infravermelho para o composto **3** foram feitas pelo pacote de programas Gaussian03^{53, 54, 55} e o

gráfico foi gerado pelo programa *Molden*.⁵⁶ O espectro simulado, mostrado na Figura 11 apresenta três bandas referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos do grupo carbonil, conforme representado na Figura 12. A pequena diferença entre os dados teóricos e experimentais pode ser justificada pelas simulações teóricas considerarem a molécula isolada no vácuo, sem nenhuma interação ao redor.

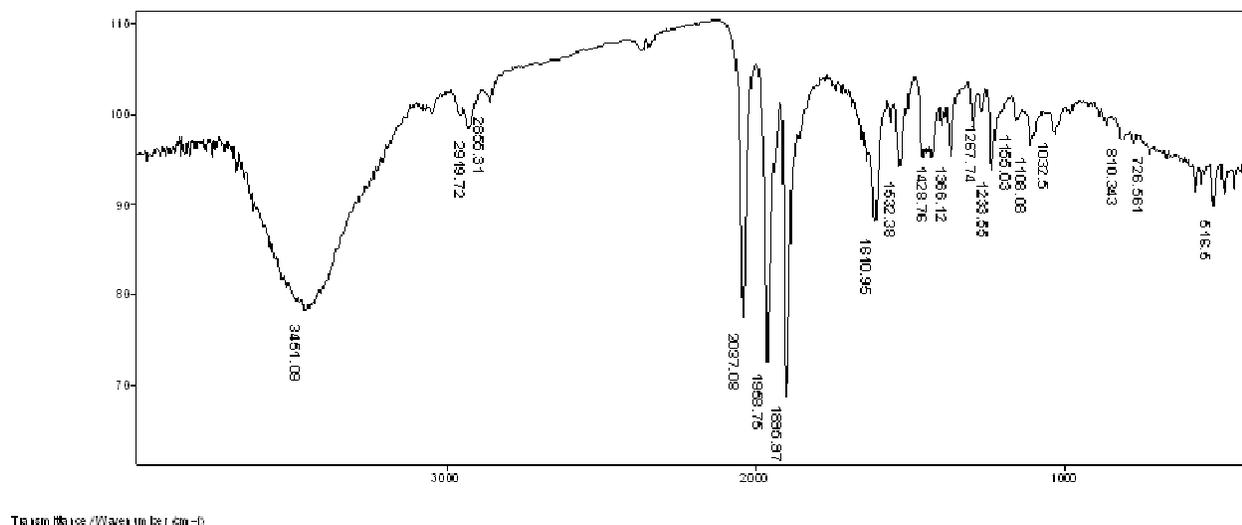


Figura 10. Espectro no infravermelho do composto **3**.

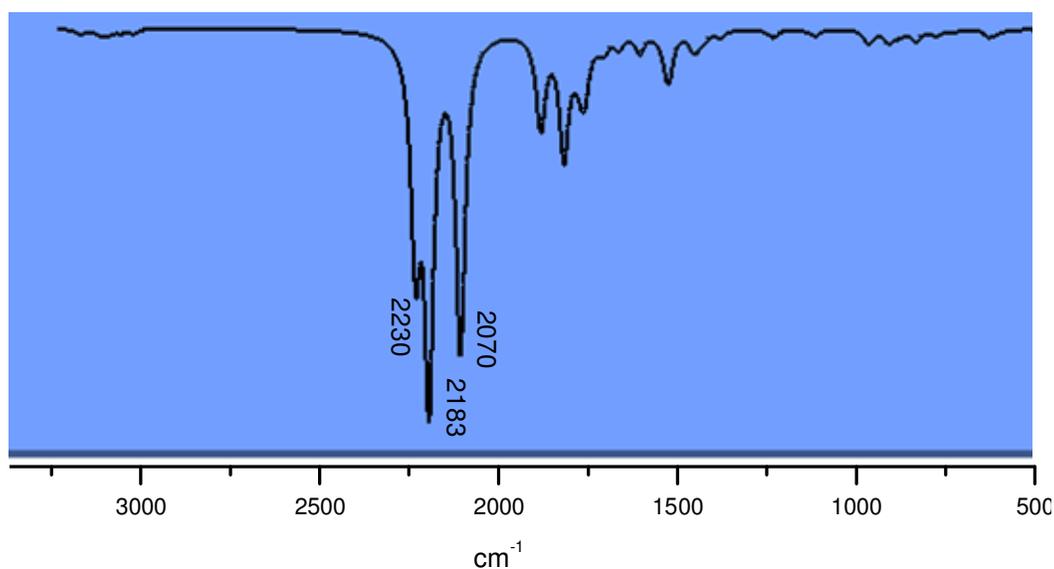


Figura 11. Espectro no infravermelho do composto **3** simulado gerado pelo programa *Molden*.

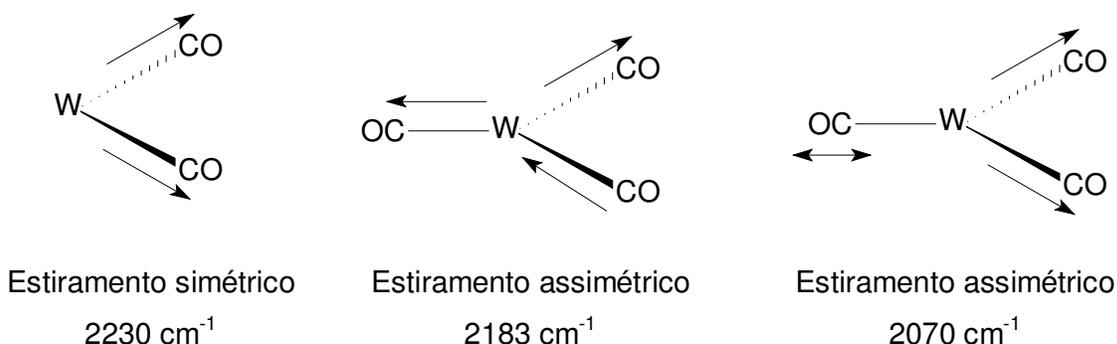


Figura 12. Representação esquemática dos estiramentos no infravermelho verificados pelo programa *Molden*.

3.2.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

O composto **3** foi caracterizado por espectroscopia de RMN de ^1H (anexo 2c) e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (anexo 2d) em dimetilsulfóxido deuterado. O espectro de próton apresenta três singletos de acordo com as metilas existentes no ligante. A metila ligada ao nitrogênio amínico aparece menos blindada, como é esperado. O sinal do carbono C_5 é verificado em 7,09 ppm, bastante deslocado para maior campo em relação ao agente complexante. No espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ foi possível verificar todos os sinais do tpyymt, porém não foram visualizados os sinais das carbonilas esperados em deslocamentos acima de 200 ppm, como no composto $[\text{Mo}_2(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{Fc})_3]$, no qual o sinal de CO foi identificado 238,3 ppm.⁵⁷ Esse fato é justificado devido à baixa solubilidade do composto em solventes orgânicos. A tentativa de aumentar o tempo de aquisição do espectro de ^{13}C não obteve êxito, pois o produto se decompõe com o passar do tempo.

Apesar de o composto apresentar o metal no estado de oxidação II, d^4 , ele é diamagnético a julgar pelos espectros de RMN. Isto é possível devido ao desdobramento dos orbitais d no respectivo campo cristalino, o que torna os cinco orbitais d do átomo central não degenerados. É conhecido o desdobramento do campo cristalino para uma geometria de octaedro encapuzado ao se considerar que os orbitais dxz e d_{yz} são híbridos. Foi

determinado que o orbital de mais baixa energia é o dyz , com energia equivalente a $-6,08 Dq$, em seguida está o dxz com grande diferença de energia do anterior, $-2,60 Dq$. Os orbitais dxy , dz^2 e dx^2-y^2 têm respectivamente as energias, $-1,51 Dq$, $1,39 Dq$ e $8,79 Dq$.⁵⁸ Como as energias do OE e do PTE são bem próximas, para o composto **3**, propõe-se que os cinco orbitais d encontram-se não degenerados. Dois dos orbitais d de menor energia estão ocupados por quatro elétrons que possivelmente estão envolvidos na retroligação com as carbonilas posicionadas na aresta oposta ao capuz. Os orbitais vazios dxy , dz^2 e dx^2-y^2 são de maior energia, porém disponíveis para estabelecer ligações com os ligantes. Para completar as sete ligações, provavelmente esses orbitais, juntamente com os orbitais s , p_x , p_y , e p_z do metal, estão hibridizados formando as sete ligações sigma.

3.2.4. Estrutura molecular determinada por difração de raios X

O composto $[WBr_2(CO)_3(tmpymt)] \cdot C_3H_6O$ (**3**· C_3H_6O) cristaliza em sistema tetragonal – grupo espacial $P4/n$. Ele se apresenta na forma de monômero, com dezoito elétrons na camada de valência, o que está coerente com a capacidade desse metal em aumentar o número de coordenação quando comparado ao composto **2**. O ligante atua de forma bidentada coordenando-se através dos átomos de nitrogênio e enxofre. No único complexo estruturalmente caracterizado com o ligante $tmpymt$, $[Cu(tmpymt)_3][BF_4]$, este atua apenas de forma monodentada,⁵⁹ porém, encontram-se complexos com pirimidina e piridina na forma bidentada.³⁰ No composto, o metal encontra-se heptacoordenado e apresenta poliedro de coordenação de prisma trigonal encapuzado. Ao redor do átomo metálico o átomo Br1 forma o capuz do prisma, os átomos N11, S1, Br2 e o carbono C41 formam a face retangular, enquanto dois carbonos C21 e C31 compõem a aresta oposta ao capuz, como mostra a Figura 13. O ângulo médio do capuz com os átomos da face é de $82,7^\circ$ enquanto que com os carbonos da aresta é de $144,1^\circ$, coerente para esse poliedro.³⁹ O pequeno ângulo de mordida do quelato, $N(1)-W-S$ $64,07^\circ$ é uma provável causa da preferência por

esse poliedro como proposto no caso do $[W(\text{pyS})_2(\text{CO})_3]$.³⁰ A Tabela 5 e a Tabela 6 apresentam os principais dados cristalográficos, distâncias interatômicas (Å) e ângulos de ligação (°) para o composto $\mathbf{3} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

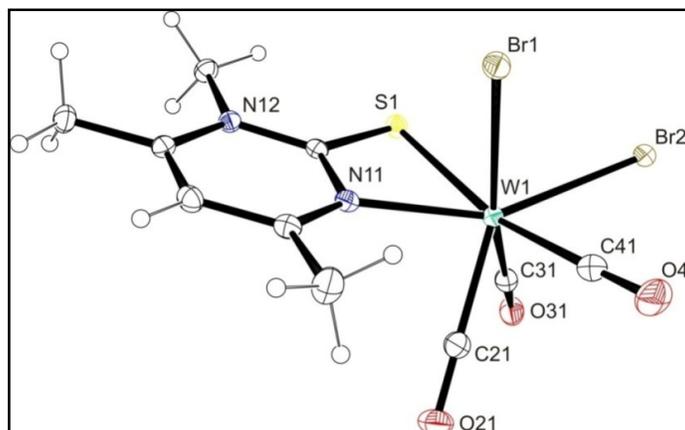


Figura 13. Projeção ORTEP⁶⁰ da estrutura molecular do complexo $[\text{WBr}_2(\text{CO})_3(\text{tmpymt})]$ ($\mathbf{3}$). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%. Por motivos de clareza, foi omitida a molécula de acetona presente no composto.

Tabela 5. Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para o complexo $\mathbf{3} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{SW}$
Massa molecular	$640,01 \text{ g mol}^{-1}$
Sistema Cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	$P4/n$
Dimensões da cela unitária	$a = 21,7064 \text{ Å}$ $b = 21,7064 \text{ Å}$ $c = 7,3386 \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Z	8
Volume	$3457,7 \text{ Å}^3$
Índice R final [$ >2\sigma(I) $]/wR2	$R1 = 0,0249/0,0503$

Tabela 6. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo **3**·C₃H₆O.

W(1)-C(21)	1,958(3)	C(21)-W(1)-C(31)	71,77(14)
W(1)-C(31)	2,005(3)	C(21)-W(1)-C(41)	75,25(14)
W(1)-C(41)	2,034(4)	C(31)-W(1)-C(41)	109,15(14)
W(1)-N(11)	2,191(3)	C(21)-W(1)-N(1)	78,53(12)
W(1)-S(1)	2,5677(8)	C(31)-W(1)-N(1)	113,61(11)
W(1)-Br(1)	2,6504(4)	C(41)-W(1)-N(1)	118,50(12)
W(1)-Br(2)	2,6368(3)	C(21)-W(1)-S(1)	117,32(10)
C(11)-N(11)	1,351(4)	C(31)-W(1)-S(1)	79,43(10)
C(11)-N(12)	1,362(4)	C(41)-W(1)-S(1)	167,00(10)
C(11)-S(1)	1,695(3)	N(11)-W(1)-S(1)	64,07(7)
C(21)-O(21)	1,155(4)	C(21)-W(1)-Br(1)	130,77(10)
C(31)-O(31)	1,136(4)	C(21)-W(1)-Br(1)	178,40(3)
C(41)-O(41)	1,122(4)	C(31)-W(1)-Br(1)	157,46(9)
		C(41)-W(1)-Br(1)	81,34(10)
		C(21)-W(1)-Br(2)	128,31(10)
		C(31)-W(1)-Br(2)	76,90(9)
		C(41)-W(1)-Br(2)	77,67(10)
		Br(1)-W(1)-Br(2)	86,37(11)

A média do comprimento da ligação W(1)-C é de 1,999 Å, a qual está de acordo com compostos desse metal com três carbonilas.³⁰

A ligação W(1)-Br(1), 2,6504 Å se apresenta menor que a ligação W(1)-Br(1) no composto de partida, 2,701 Å. Isso é justificado pelo fato de o átomo Br(1) no composto de partida funcionar como ponte entre os dois átomos de tungstênio, o que ocasiona um enfraquecimento da ligação e conseqüentemente um aumento do seu comprimento. Entretanto, a ligação W(1)-Br(2) do composto **3** encontra-se um pouco maior que a correspondente no composto **2**, o que está de acordo com o fato de que no composto **2** o átomo de Br(2) estar em uma posição trans em relação a uma carbonila, aceitador π e no composto **3** o átomo de Br(2) estar em posição trans ao átomo de nitrogênio do ligante, doador de densidade eletrônica.

3.2.5. Cálculos teóricos

Dados da estrutura molecular foram otimizados por cálculos teóricos (RHF/LanL2DZ), pelo pacote de programas Gaussian03.⁵³ Dados experimentais obtidos por difração de raios X foram utilizados como base inicial para a otimização dos procedimentos.

Os cálculos foram realizados utilizando-se diferentes geometrias iniciais para o composto, considerando como um caso idealizado onde todos os ligantes são iguais. Foram realizados com as geometrias de bipirâmide pentagonal (BPP) com simetria D_{5h} , prisma trigonal encapuzado (PTE) com simetria C_{2v} e octaedro encapuzado (OE), com simetria C_{3v} . Entretanto ao final dos cálculos todas convergiram para o poliedro PTE como de menor energia. As energias para esse poliedro na difração de raios X e nos cálculos foram respectivamente próximas de -5.1498×10^5 kcal/mol e -5.1504×10^5 kcal/mol, reafirmando a caracterização estrutural do composto como um poliedro PTE.

No poliedro otimizado pelos cálculos, o átomo de Br1 ocupa a posição de capuz do prisma. O ângulo médio calculado entre o capuz e os átomos da face retangular foi de $82,319^\circ$, com desvio padrão de $6,956^\circ$.^{54, 55} O valor médio encontrado para os ângulos entre o átomo de Br1 e os carbonos C21 e C31 foi de $141,778^\circ$. A média dos comprimentos de ligação ao redor do átomo de tungstênio nos dados experimentais é de $2,292 \text{ \AA}$ enquanto que, nos cálculos teóricos foi observada uma média de $2,388 \text{ \AA}$.

A Tabela 7 apresenta os valores teóricos dos principais ângulos e comprimentos de ligação do composto **3**. O erro para esses valores está na décima sétima casa decimal, sendo, portanto, desprezível. Considerando esses valores é possível observar a eficiência dos cálculos teóricos na caracterização estrutural dos compostos, uma vez que os comprimentos e ângulos de ligação experimentais e teóricos são bem próximos.

Tabela 7. Valores teóricos dos principais ângulos (°) e comprimentos (Å) de ligação do composto **3** obtidos por Gaussian03.

W(1)-C(21)	2,004	C(21)-W(1)-C(31)	76,44
W(1)-C(31)	2,071	C(21)-W(1)-C(41)	80,14
W(1)-C(41)	2,058	C(31)-W(1)-C(41)	109,91
W(1)-N(11)	2,306	N(11)-W(1)-S(1)	61,78
W(1)-S(1)	2,7179	Br(1)-W(1)-C(41)	77,46
W(1)-Br(1)	2,7994	Br(1)-W(1)-N(11)	73,26
W(1)-Br(2)	2,7610	Br(1)-W(1)-S(1)	89,80
		Br(1)-W(1)-Br(2)	88,75
		Br(1)-W(1)-C(21)	126,05
		Br(1)-W(1)-C(31)	157,50

Os cálculos revelaram também a energia envolvida na formação dos orbitais moleculares do composto **3**. Para os estudos, analisou-se a energia de doze orbitais, sendo os seis orbitais ocupados de maior energia (HOMO) e seis orbitais desocupados de menor energia (LUMO). A Figura 14 representa a forma e as interações existentes nos orbitais moleculares HOMO do composto, simulados pelos cálculos teóricos.

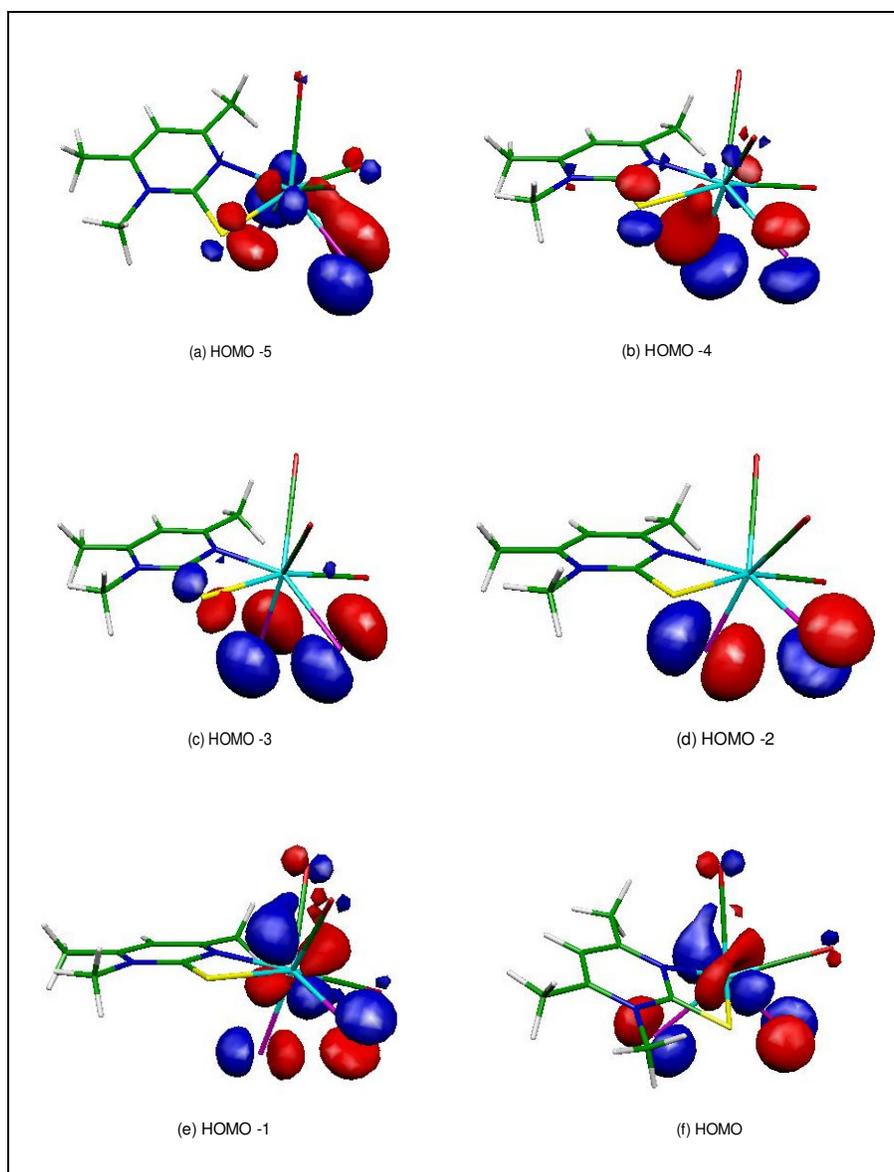


Figura 14. Orbitais moleculares HOMO de maior energia do composto **3** gerados por cálculos teóricos.

Pela Figura 14 é possível descrever que a formação dos orbitais moleculares HOMO -5 e HOMO -4 se dão pela interação preferencialmente pela nuvem eletrônica do metal com as nuvens eletrônicas das carbonilas C21 e C31 e com pequena interferência dos átomos S1 e Br2. Os orbitais moleculares HOMO -3 e HOMO -2 mostram uma maior concentração de densidade eletrônica nas carbonilas, não possuindo interferência da nuvem eletrônica do metal. Todos orbitais ocupados mostrados estão representando

ligações π , M-L, e que as ligações σ provavelmente originaram orbitais moleculares de energia mais baixa que estes.

As ligações π presentes entre os átomos do ligante e entre o metal e os átomos de brometo estão representadas nos orbitais não ocupados de mais baixa energia, LUMO, como mostra a Figura 15.

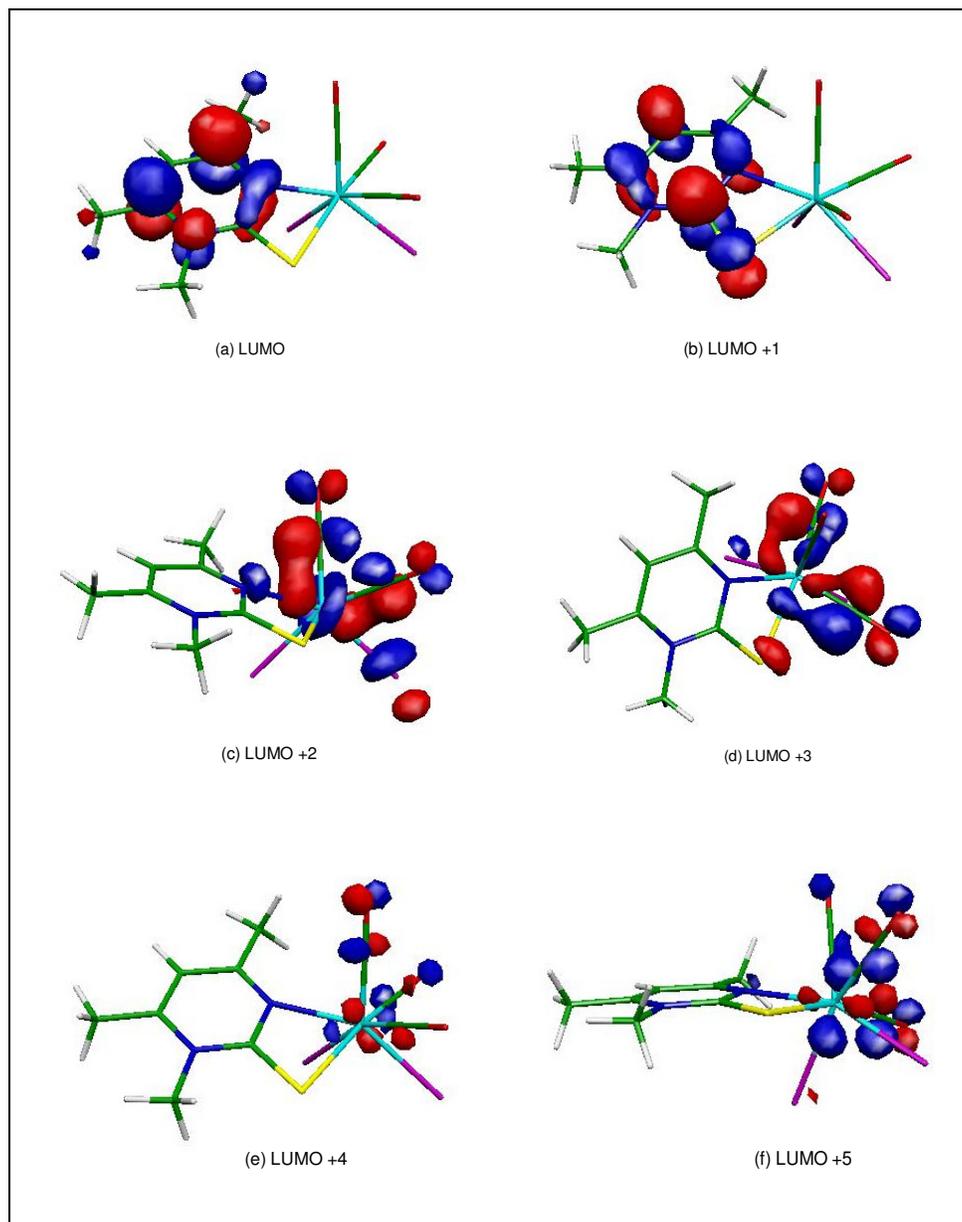


Figura 15. Orbitais moleculares LUMO de menor energia do composto **3** gerados por cálculos teóricos.

Vale ressaltar a mudança de contribuição dos átomos na formação dos orbitais de fronteira, representados pelas figuras 14(f) e 15(a). No orbital HOMO é possível visualizar a distorção da nuvem eletrônica do metal, das carbonilas e pequena distorção dos átomos de bromo. O orbital LUMO é formado apenas por interações de orbitais atômicos do ligante. Entretanto, os orbitais LUMO +2, LUMO +3, LUMO +4 e LUMO +5 mostram as contribuições dos orbitais do metal, das carbonilas e dos brometos. Nos dois últimos orbitais analisados, figuras 15(e) e 15(f), as interações se apresentam bem menos intensas que nos orbitais de menor energia.

A Tabela 8 traz os valores de energia para os seis orbitais HOMO e seis orbitais LUMO do complexo. As energias experimentais foram obtidas a partir dos dados de raios X, e os valores teóricos de energia foram encontrados para o poliedro otimizado por cálculos teóricos.

Tabela 8. Energia dos principais orbitais moleculares do composto **3**.

Orbital	Experimental (kcal/mol)	Teórico (kcal/mol)
Homo-5	-228,966	-228,112
Homo-4	-221,273	-220,262
Homo-3	-213,102	-213,761
Homo-2	-202,134	-206,231
Homo-1	-187,625	-193,982
Homo	-184,494	-190,97
Lumo	4,430221	4,643574
Lumo+1	27,49749	25,86596
Lumo+2	55,29618	40,86973
Lumo+3	63,52284	59,31225
Lumo+4	70,3878	68,49899
Lumo+5	78,77133	74,23443

Com base nos valores das energias dos orbitais moleculares foi possível prever um diagrama de energia para esse composto, com o intuito de facilitar a visualização da diferença de energia entre os orbitais, como apresentado na Figura 16.

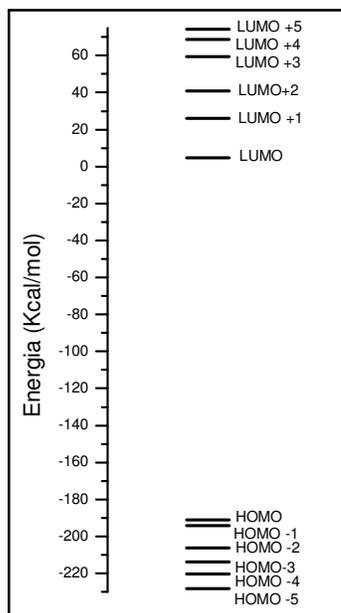


Figura 16. Diagrama de energia proposto com os doze orbitais moleculares do composto 3.

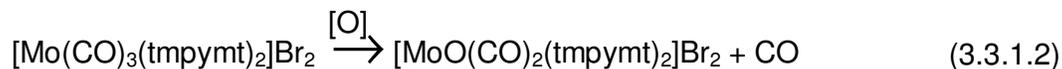
Cálculos teóricos mostram que o orbital LUMO com ocupação de 0,01348 elétrons é também o primeiro orbital molecular antiligante, isso explica a grande diferença de energia entre os orbitais de fronteira mostrada na Figura 16.

3.3. Brometo de dicarbonil(1,4,6-trimetilpirimidina-2-tiona)oxomolibdênio(IV) - $[\text{MoO}(\text{CO})_2(\text{tmpytm})_2]\text{Br}_2$

3.3.1. Síntese

O complexo $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{tmpytm})_2]\text{Br}_2$ (4), foi preparado pela reação do composto $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Br}_2]_2$ e tmpytm em diclorometano, em duas horas de refluxo, sob atmosfera inerte, como mostra a equação 3.3.1.1. O sólido foi recristalizado em etanol, quando ocorreu a oxidação do composto formando

$[\text{MoO}(\text{CO})_2(\text{tmpytm})_2]\text{Br}_2$ (**5**), de acordo com a equação 3.3.1.2. A solução foi decantada a quente e deixada cristalizar a -5°C . O oxocomplexo de molibdênio é parcialmente estável no estado sólido quanto à oxidação em contato com o ar.



A reação apresenta além dos produtos mostrados na equação 3.3.1.2 outros produtos não caracterizados. Acredita-se que durante a reação forma-se o produto com $\text{M}(\text{II})$, com duas moléculas do ligante tmpytm, de fórmula proposta $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{tmpytm})_2]\text{Br}_2$, o qual oxida durante a recristalização em etanol devido ao oxigênio dissolvido neste solvente. Isso é observado pela saída de gás e mudança de cor da solução. Não foi possível recristalizar o composto **4** em nenhum solvente usual. Além deste último, acredita-se que na reação produza também produtos polinucleares contendo OH^- e O^{2-} como ligante ponte, de cor azul intensa, e insolúveis em solventes orgânicos. A dificuldade em determinar o rendimento da reação se dá devido à formação de vários produtos, alguns não identificados, e as várias etapas de extração e cristalização dos mesmos.

3.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho

O espectro no infravermelho do composto **5** (anexo 1c), que possui simetria C_{2v} , apresenta duas bandas de absorção referentes ao estiramento da ligação CO deslocadas em relação ao composto **1**, em 1939 cm^{-1} e 1864 cm^{-1} . As bandas referentes ao ligante tmpytm apresentam pouco deslocamento em relação ao agente complexante livre (anexo 1a).

Os oxocarbonilcomplexos não apresentam bandas características referentes ao estiramento $\overset{\oplus}{\text{M}}-\overset{\ominus}{\text{O}}$, como era esperada uma banda intensa e larga entre $1000\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, de acordo com os compostos catiônicos de

molibdênio(IV) contendo o grupo oxo e isocianeto como ligantes.²⁶ Este fato está de acordo com o grande comprimento de ligação entre o metal e o oxigênio obtido pela difração de raios X. Pela teoria da polarização, devido o outro grupo que está ligado ao metal ser um grupo com elevada influência trans, CO, o metal induz um dipolo que repele a carga negativa do ligante oxo, como mostra a Figura 17.

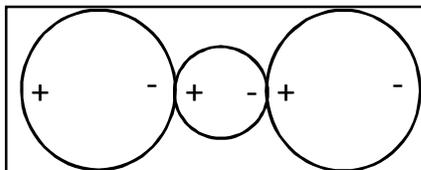


Figura 17. Representação esquemática de um dipolo induzido.

3.3.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Foi obtido espectro de ^1H do composto $[\text{MoO}(\text{CO})_2(\text{tmpytm})_2]\text{Br}_2$ (**5**) em acetona deuterada como solvente (anexo 2e). O espectro e a integração estão condizentes com o esperado apresentando o sinal referente ao hidrogênio aromático em 7,48 ppm, o sinal da metila ligada ao átomo de nitrogênio em 4,01 ppm e as outras duas metilas apresentam deslocamentos químicos em 2,92 e 2,72 ppm, respectivamente.

O espectro de ^1H do composto **5** em metanol deuterado apresenta dois conjuntos de sinais, provavelmente devido a presença do composto **4**, que não foi isolado.

Como as geometrias PTE e OE apresentam energias muito próximas e para o OE é conhecida a ordem crescente de energia dos orbitais d na seqüência dyz , dxz , dxy , dz^2 e dx^2-y^2 , sendo os dois primeiros considerados híbridos, pode se considerar que para o composto **5** também ocorra o desdobramento dos orbitais, que explica o diamagnetismo do composto verificado nos espectros de RMN, apesar do metal estar no estado de oxidação IV, d^2 .

3.3.4. Termogravimetria

A análise termogravimétrica feita em atmosfera aberta contendo oxigênio com o intuito de transformar todo o molibdênio do composto em trióxido de molibdênio e determinar a porcentagem do metal no composto não proporcionou bons resultados. Contudo, é possível afirmar que o resíduo obtido era o MoO_3 , pela análise de espectroscopia no infravermelho.

Entretanto, na análise feita sob atmosfera inerte, He, o resíduo obtido foi o MoS_2 , composto estável de molibdênio sendo a principal fonte natural desse metal no mineral molibdenita. Isso pode ser afirmado uma vez que a porcentagem de massa do molibdênio encontrada no resíduo foi de 17,21%, e a porcentagem calculada para sulfeto de molibdênio(IV) na amostra é de 15,08%. O fato de o percentual encontrado ser maior que o percentual calculado se explica pela decomposição da amostra não ter se estabilizado completamente até 900 °C, como verificado pela curva de TG na Figura 18. Por restrição do equipamento não foi possível ultrapassar essa temperatura.

Pela curva de TG/DTG do complexo **4**, Figura 18, pode-se perceber que o primeiro estágio da decomposição (202 – 253 °C) corresponde à saída de uma molécula de monóxido de carbono, de uma molécula de dióxido de carbono e de fragmentos de duas moléculas do ligante tmpymt ($2 \cdot \text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2$). Os átomos de enxofre proveniente do ligante tmpymt permanece ligado ao metal originando o resíduo MoS_2 . O segundo estágio (497 - 808 °C) corresponde à saída de dois brometos de hidrogênio. Os dados, cálculos e atribuições obtidas pela análise termogravimétrica para o composto **5** encontram-se na Tabela 11.

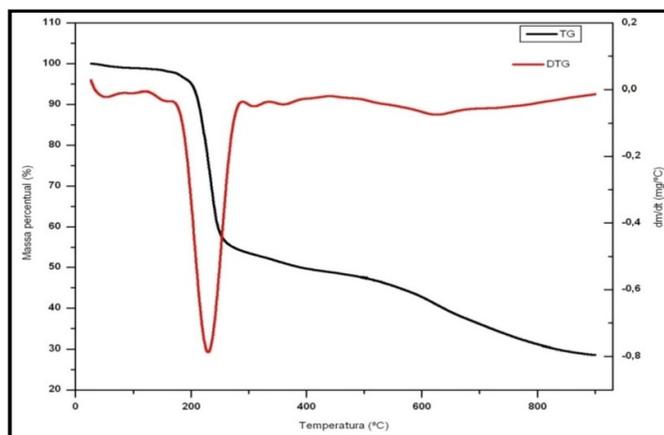


Figura 18. Curva de TG/DTG do composto **5** em atmosfera de He.

3.3.5. Estrutura molecular determinada por difração de raios X

Monocristais adequados de $[\text{MoO}(\text{CO})_2(\text{tmpymt})_2]\text{Br}_2$ para difração de raios X foram obtidos pela recristalização do sólido em etanol. O composto cristaliza em um sistema cristalino monoclinico – grupo espacial C2/c. A cela unitária contém quatro unidades assimétricas do composto **5**.

A estrutura molecular do composto revela uma coordenação heptacoordenada. As duas moléculas de tmpymt atuam como ligantes bidentados, coordenando-se pelos átomos de enxofre e de nitrogênio imínico (N). O composto apresenta um átomo de oxigênio (oxo) e dois ligantes CO. Observa-se que no composto **5** a ligação $\overset{\oplus}{\text{Mo}}-\overset{\ominus}{\text{O}}$ (2,18 Å) é maior do que o comprimento da ligação encontrada nos compostos $[\text{Mo}((\text{N}'\text{Bu})(\text{O})(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})_2(\text{py}))]$ (1,71 Å)⁶¹, o que está coerente com a não identificação da banda desta ligação no espectro de infravermelho.

Dados geométricos da estrutura do composto **5** revelam que o metal apresenta um poliedro de coordenação próximo de um prisma trigonal encapuzado ideal, o grupo oxo está na posição de capuz, os átomos de nitrogênio e enxofre das duas moléculas do ligante formam a face retangular do prisma e os átomos de carbono das carbonilas formam a aresta oposta ao capuz, como mostra a Figura 19.

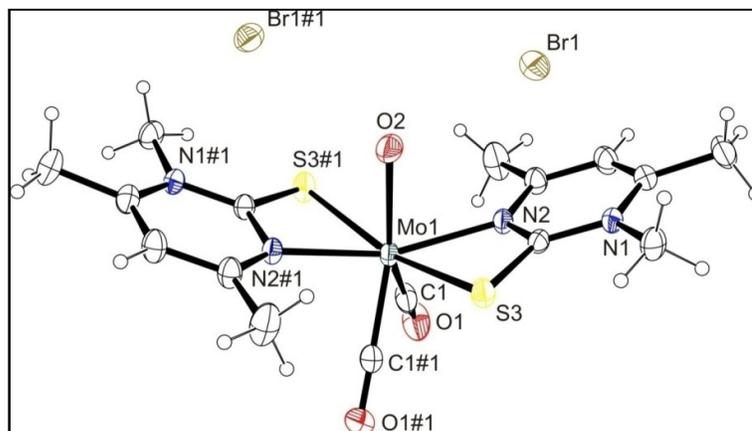


Figura 19. Projeção ORTEP ⁶⁰ da estrutura molecular do complexo $[\text{MoO}(\text{CO})_2(\text{tmpytm})_2]\text{Br}_2$ (**5**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%. Operador de simetria: #1 $-x+1, y, -z+1/2$.

O ângulo médio do capuz com os átomos da face é $81,03^\circ$ enquanto que com os carbonos C1 e C1#1 é $145,19^\circ$ coerente para esse poliedro.³⁹ Ao se analisar os dados geométricos e determinar a média dos ângulos, percebe-se também a possibilidade de caracterização do poliedro de coordenação do molibdênio nesse composto como um octaedro encapuzado ao propor os átomos de nitrogênio, enxofre ou carbono no capuz. Porém para esse poliedro observa-se um maior desvio padrão entre os dados. Esse fato está coerente com as estruturas não serem rígidas devido à pequena diferença de energia entre elas. Alguns parâmetros de comprimentos e ângulos de ligação selecionados: Mo–O(2) = 2,178(3) Å; Mo–C(1) = 1,942(3) Å; Mo–N(1) = 2,208(2) Å; Mo–S = 2,5523(7) Å; S–C(2) = 1,697(2) Å e C(1)#1–Mo–C(1) = $69,6(2)^\circ$; C(1)#1–Mo–O(2) = $145,19(10)^\circ$; C(1)#1–Mo–N(1) = $81,19(11)^\circ$ e O(2)–Mo–N(1) = $79,97(6)^\circ$. As Tabelas 9 e 10 apresentam, respectivamente, os principais dados cristalográficos, distâncias interatômicas (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$) para o composto $[\text{MoO}(\text{CO})_2(\text{tmpytm})_2]\text{Br}_2$.

Tabela 9. Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para o complexo **5**.

Fórmula empírica	$C_{16}H_{20}Br_2MoN_4O_3S_2$
Massa molecular	636,24 g mol ⁻¹
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Dimensões da cela unitária	a = 17,0610 Å b = 11,3375 Å c = 12,8773 Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 109,373^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Z	4
Volume	2349,81 Å ³
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]/wR2	R1 = 0,0342/ 0,0867

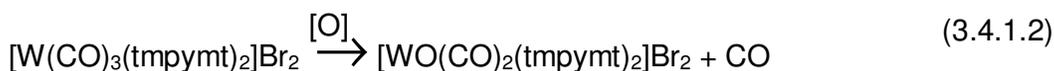
Tabela 10. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo **5**.

C(1)-O(1)	1,158(4)	N(1)-Mo-N(1)#1	159,94(12)
N(2)-C(5)	1,361(4)	C(1)-Mo-S	78,82(10)
N(2)-C(2)	1,370(3)	C(1)-Mo-N(1)	116,05(10)
N(2)-C(8)	1,466(4)	O(2)-Mo-S	82,10(2)
N(2)-C(3)	1,356(3)	N(1)-Mo-S	63,78(6)
C(2)-N(1)	1,335(3)	N(1)#1-Mo-S	113,20(6)
C(3)-C(4)	1,384(4)	C(1)-Mo-S#1	114,81(10)
C(3)-C(6)	1,471(4)	S-Mo-S#1	164,20(4)
C(5)-C(4)	1,360(4)	C(2)-S-Mo	80,37(9)
C(5)-C(7)	1,481(4)	O(1)-C(1)-Mo	178,9(3)
		C(2)-N(1)-Mo	102,60(15)
		C(3)-N(1)-Mo	135,73(18)

3.4. Brometo de dicarbonil(1,4,6-trimetilpirimidina-2-tiona)oxotungstênio(IV) - $[\text{WO}(\text{CO})_2(\text{tmpytm})_2]\text{Br}_2$

3.4.1. Síntese

O oxocomplexo de tungstênio, $[\text{WO}(\text{CO})_2(\text{tmpytm})_2]\text{Br}_2$ (**7**) foi sintetizado da mesma forma que o análogo com molibdênio. O composto **7** é mais estável que o composto **5**, tanto no estado sólido quanto em solução, quanto à oxidação em contato com o ar. Porém, o precursor do composto **7**, $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{tmpytm})_2]\text{Br}_2$ (**6**), é instável e foi oxidado pelo oxigênio dissolvido no etanol ao ser cristalizado, como mostra a equação 3.4.1.2.



Assim como na síntese do composto **5**, acredita-se que durante a reação forma-se o produto com M(II), com duas moléculas do ligante tmpytm, similar ao composto **3**, o qual oxida durante a recristalização em etanol devido ao oxigênio dissolvido neste solvente. Na reação ocorre a formação também de produtos polinucleares contendo OH^- e O^{2-} como ligante ponte, de cor azul intensa e insolúveis em solventes orgânicos, porém em menor proporção que no análogo.

A reação apresenta um rendimento de até 90 %. Os bons resultados das análises elementares de carbono, hidrogênio e enxofre, além do dado de ponto de fusão, reforçam a pureza desse composto. O produto é estável quanto à oxidação pelo ar.

3.4.2. Espectroscopia na região do infravermelho

Da mesma forma que o oxocomplexo de molibdênio, esse composto apresenta apenas duas bandas referentes aos estiramentos dos grupos carbonilas presente na molécula, situadas em 1922 e 1829 cm^{-1} , coerente com a simetria C_{2v} apresentada pelo complexo. O espectro (anexo 1d) apresenta pouca alteração nas bandas do ligante em relação ao agente complexante. O estiramento $W^{\oplus}-O^{\ominus}$ não foi observado como já foi comentado anteriormente.

Para eliminar a hipótese da presença de uma molécula de água ligada ao metal ao invés do grupo oxo foi feito um espectro no infravermelho em suspensão de óleo voltalef (parafina fluorada) que eliminou a presença de água no composto.

3.4.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Espectro de RMN de ^1H do $[\text{WO}(\text{CO})_2(\text{tmpytm})_2]\text{Br}_2$ (**7**) (anexo 2f) foi obtido em dimetilsulfóxido deuterado, e apresentou um único conjunto de sinais do ligante. O deslocamento químico do sinal referente ao próton aromático, C_5H , é 7,02 ppm. A metila ligada ao nitrogênio se apresenta menos blindada em 3,91 ppm e as outras duas metilas, ligadas aos carbonos C_4 e C_6 , encontram-se em 2,59 e 2,40 ppm, como era esperado.

A caracterização do composto **7** por espectroscopia de RMN de ^1H em metanol também apresentou dois conjuntos de sinais, análogo ao composto **5**.

Espectros de RMN de ^{13}C não foram possíveis devido à baixa solubilidade desses produtos em solventes convencionais, necessitando de bastante tempo para aquisição dos dados.

3.4.4. Termogravimetria

Na análise termogravimétrica feita em atmosfera aberta, conforme Figura 20, contendo oxigênio com o intuito de transformar todo o tungstênio do composto em trióxido de tungstênio, encontrou-se 24,68% do metal na

amostra, coerente com o valor calculado de 25,39%. A curva de TG apresentada na Figura 20 mostra que a decomposição do composto se estabilizou em aproximadamente, 650 °C, o que justifica os percentuais encontrados e calculados para o tungstênio na amostra estarem mais próximos que os valores encontrados para o molibdênio no composto **5**. Pelos cálculos da porcentagem de massa, é possível inferir que no primeiro estágio de decomposição (207 – 239 °C) ocorre à decomposição das duas moléculas de ligante tpmymt e duas moléculas de monóxido de carbono com a porcentagem de massa calculada para isso em 50,33% e a porcentagem encontrada em 47,60%. No segundo estágio de decomposição (568 – 629 °C) observa-se a saída do bromo, como mostrado na Tabela 11. Acredita-se que o grupo oxo permaneceu ligado ao metal, uma vez que o resíduo final desta análise é o WO_3 de acordo com a espectroscopia na região do infravermelho. Além disso, a solubilidade desse composto em álcalis a quente e ácido fluorídrico concentrado já é conhecida e foi reafirmada pelo teste de solubilidade do resíduo.

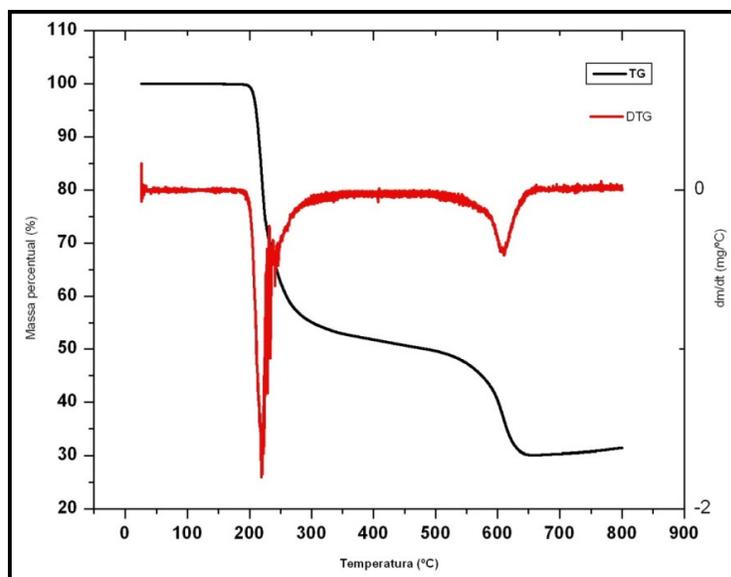


Figura 20. Curva de TG/DTG do composto **7** em atmosfera aberta.

Pela curva de TG/DTG do complexo, Figura 21, na análise feita sob atmosfera inerte, He, os cálculos sugerem que o resíduo obtido foi o WS_2 . A porcentagem de massa do tungstênio encontrada no resíduo foi de 27,78%, e a porcentagem calculada para sulfeto de tungstênio(IV) na amostra é de 25,39%.

Como pode ser verificada pela curva de TG a decomposição da amostra não se estabilizou até 900 °C, temperatura limite do equipamento. Isso justifica a porcentagem encontrada para sulfeto de tungstênio(IV) na amostra ser superior a porcentagem calculada.

Cálculos mostram que o primeiro estágio da decomposição (206 – 236 °C) corresponde à saída de um monóxido de carbono, uma molécula de dióxido de carbono, de um brometo, na forma provavelmente de brometo de hidrogênio, e de $C_{14}H_{18}N_4$ referente a fragmentos das duas moléculas do ligante tmpymt. O enxofre permanece ligado ao metal originando WS_2 como resíduo final. O segundo estágio (542 - 740 °C) corresponde à saída de outro brometo de hidrogênio, como apresentado na Tabela 11.

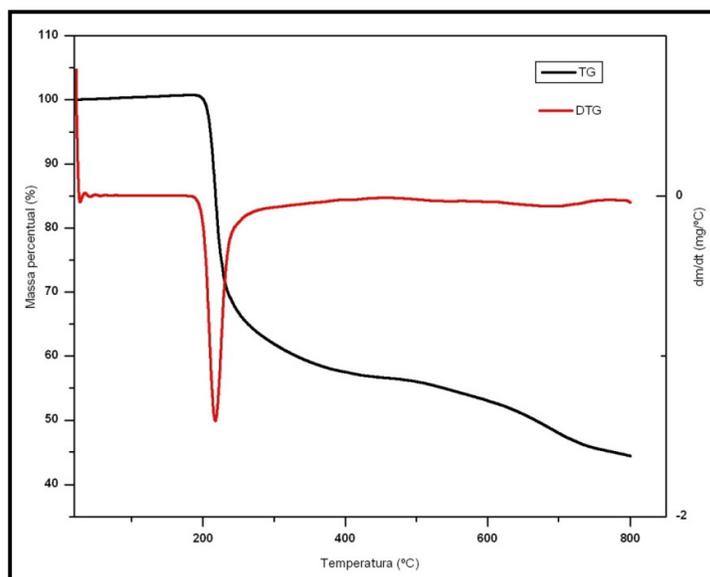


Figura 21. Curva de TG/DTG do composto **7** em atmosfera de He.

Tabela 11. Dados de TG relativos aos complexos 5 e 7.

Complexo	Atmosfera	T ₀ e T _f (°C)	Massa		Temp. Máxima de decomp. (°C)	Resíduo	Porcentagem Metal (enc./calc.)(%)
			decomp. calc. (%)	decomp. enc. (%)			
[MoO(CO) ₂ (tmpytm) ₂ Br ₂	Hélio	202–253	49,4	50,54	234,96	MoS ₂	17,21/15,08
		497-808	25,43	18,82	621,08	2 HBr	
[WO(CO) ₂ (tmpytm) ₂ Br ₂	Oxigênio	207–239	50,33	47,60	220,61	WO ₃	24,68/25,39
		568-629	22,07	21,28	610,94	Br ₂	
	Hélio	206–236	54,58	55,40	217,60	WS ₂	27,78/25,39
		542-740	11,17	11,80		HBr	

Nas análises termogravimétricas dos dois oxocomplexos verifica-se que a saída dos ligantes tmpytm e dos grupos carbonilas acontecem sempre no primeiro estágio da decomposição enquanto que o íon brometo na maioria das análises saiu no segundo estágio de decomposição, isso está de acordo com os dados apresentados para compostos derivados de carbonilas do grupo 6 contendo ligante bidentado e haletos ou pseudohaletos, como nos complexos $[M(CO)_4(bipy)(CuSCN)]$ e $[M(CO)_4(phen)(CuCl)]$, onde $M = Mo$ e W .⁶²

3.4.5. Estrutura molecular determinada por difração de raios X

Monocristais adequados para a difração de raios X, em monocristal, do $[WO(CO)_2(tmpytm)_2]Br_2$ foram obtidos pela recristalização do sólido em etanol.

O $[WO(CO)_2(tmpytm)_2]Br_2$ cristaliza em um sistema cristalino monoclinico – grupo espacial $C2/c$ – com quatro unidades assimétricas por cela unitária.

A estrutura do $[WO(CO)_2(tmpytm)_2]Br_2$ revela um composto isoestrutural ao complexo **5**, no qual o metal também se encontra heptacoordenado e com dados geométricos próximo a um prisma trigonal encapuzado ideal, onde o ângulo médio esperado entre o capuz e os átomos da face retangular é de 82° e entre o capuz e os átomos da aresta oposta é de 144° . Assim como no composto **5**, o grupo oxo está no capuz, os átomos de nitrogênio e enxofre das duas moléculas do ligante formam a face retangular do prisma e os átomos de carbono das carbonilas formam a aresta, como mostra a Figura 22.

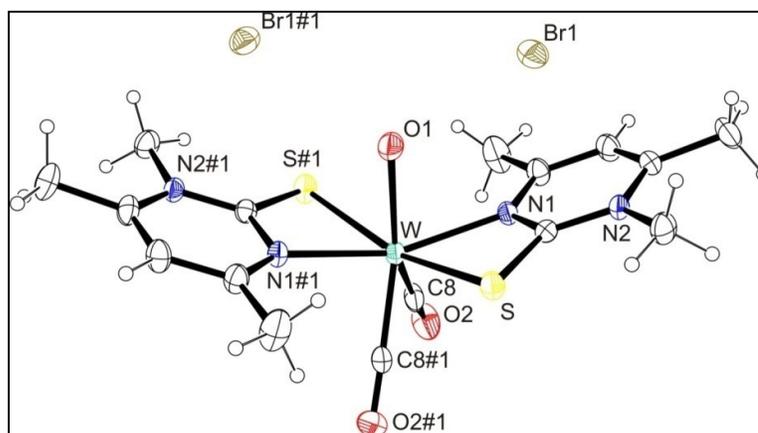


Figura 22. Projeção ORTEP ⁶⁰ da estrutura molecular do complexo $[\text{WO}(\text{CO})_2(\text{tmpytm})_2]\text{Br}_2$ (**7**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%. Operador de simetria: #1 $-x+1, y, -z+1/2$.

O ângulo médio do capuz com os átomos da face é $80,34^\circ$, enquanto que com os átomos C8 e C8#1 é $145,42^\circ$, coerente para esse poliedro. Devido à pequena diferença de energia já conhecida entre os poliedros de PTE e OE dados geométricos também podem fornecer um poliedro de octaedro encapuzado para esse composto, porém com maior desvio padrão entre os ângulos analisados. Alguns parâmetros de comprimentos e ângulos de ligação selecionados: $\text{W}-\text{O}(1) = 2,164(3) \text{ \AA}$; $\text{W}-\text{C}(8) = 1,938(5) \text{ \AA}$; $\text{W}-\text{N}(1) = 2,195(2) \text{ \AA}$; $\text{W}-\text{S} = 2,5415(7) \text{ \AA}$; $\text{S}-\text{C}(2) = 1,695(3) \text{ \AA}$ e $\text{C}(8)-\text{W}-\text{C}(8)\#1 = 69,2(2)^\circ$; $\text{C}(8)-\text{W}-\text{O}(1) = 145,42(10)^\circ$; $\text{C}(8)-\text{W}-\text{N}(1) = 81,64(11)^\circ$ e $\text{O}(1)-\text{W}-\text{N}(1) = 79,24(6)^\circ$. O comprimento da ligação $\text{W}-\text{O}(1)$ de $2,164(3) \text{ \AA}$ é bem maior que a encontrada para dupla ligação entre o metal e o grupo oxo em complexo similares como nos compostos $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{O})(\text{CO})(\text{NCMe})]^+$, nos quais os comprimentos variam, dependendo do ânion, entre $1,69 \text{ \AA}$ e $1,78 \text{ \AA}$.³³ As Tabelas 12 e 13 apresentam os principais dados cristalográficos, distâncias interatômicas (\AA) e ângulos de ligação ($^\circ$) para o composto **7**.

Tabela 12. Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para o complexo **7**.

Fórmula empírica	$C_{16}H_{20}Br_2WN_4O_3S_2$
Massa molecular	724,15 g mol ⁻¹
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Dimensões da cela unitária	a = 16,9044 Å b = 11,3372 Å c = 12,8628 Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 109,43^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Z	4
Volume	2324,66 Å ³
Índice R final [$I > 2\sigma(I)$]/wR2	R1 = 0,0261/0,0496

Tabela 13. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo **7**.

N(2)-C(1)	1,353(3)	N(1)-W-N(1)#1	158,49(12)
N(2)-C(3)	1,368(4)	C(8)-W-S	114,94(10)
N(2)-C(7)	1,466(4)	C(8)#1-W-S	79,82(10)
C(2)-C(3)	1,379(4)	O(1)-W-S	81,44(2)
C(2)-C(5)	1,484(4)	N(1)-W-S	63,67(6)
N(1)-C(1)	1,336(3)	N(1)#1-W-S	112,83(6)
N(1)-C(2)	1,350(4)	S-W-S#1	162,89(4)
C(8)-O(2)	1,160(4)	C(1)-S-W	80,85(9)
C(3)-C(4)	1,361(4)	C(1)-N(1)-W	103,38(17)
C(4)-C(6)	1,482(4)	C(2)-N(1)-W	135,74(19)
		C(8)-W-N(1)#1	116,92(11)
		O(2)-C(8)-W	178,40(3)

3.5. Reações de 1 e 2 com outros ligantes heterocíclicos

Reações dos compostos **1** e **2** com o agente complexante dmpymtH, na intenção de se obter compostos análogos ao $[\text{MBr}_2(\text{CO})_3(\text{tmpytm})]$, resultaram no isolamento do sal dmpymtH-HBr e outros produtos não identificados. Para evitar a formação do sal substituiu-se o dmpymtH pelo sal de potássio, dmpymtK, porém não se obteve êxito. As tentativas foram realizadas em metanol, diclorometano e acetona.

A substituição do brometo do composto **3** pelo tiocianato resultou no composto com fórmula proposta $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{tmpytm})](\text{SCN})_2$. O composto **3** foi preparado em uma mistura diclorometano / acetonitrila e utilizado *in situ* na reação com KSCN na proporção 1:2. O tiocianato de potássio foi dissolvido em acetonitrila e após ser adicionado ao composto **3** permaneceu sob agitação a temperatura ambiente, em atmosfera de argônio por uma hora. O sólido foi seco a vácuo. Além do composto $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{tmpytm})](\text{SCN})_2$, outras substâncias estavam presentes no sólido, ao que tudo indica ainda encontrava-se o composto **1** e seu análogo $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SCN})_2]$, no produto. Uma pequena fração permaneceu então sob agitação por dezesseis horas para verificar se a reação se completaria, porém nas análises obteve-se o mesmo resultado do sólido da reação em uma hora.

Tentativas de purificação e cristalização do produto não lograram êxito. Devido à(s) impureza(s) presente(s) no produto, as análises de ponto de fusão e CHN foram prejudicadas. A reação foi também feita em atmosfera de CO com o intuito de se evitar a oxidação do produto e a formação de outros produtos de decomposição possíveis, mas o produto obtido foi o mesmo que da reação em atmosfera de Ar. O monóxido de carbono utilizado na reação foi obtido pela reação do ácido fórmico com ácido sulfúrico fumegante.⁶³

No espectro na região do infravermelho foi possível verificar a formação de um novo produto com a banda larga em 2031 cm^{-1} , referente ao tiocianato, deslocada em relação ao KSCN, 2054 cm^{-1} . Não foi possível observar bandas de carbonila no espectro devido à banda do tiocianato estar próxima as bandas de carbonilas esperadas. As bandas do tmpytm também se encontram

deslocadas em relação ao agente complexante e pouco deslocadas em relação ao composto **2**.

Os dados de RMN de ^1H (anexo 2g), obtidos em uma solução saturada em DMSO- d_6 , apresentam os picos do ligante deslocados em relação ao agente complexante (anexo 2a) e ao composto **2** (anexo 2c).

Outras reações de substituição do brometo por dimetilpirimidinatiolato, iodeto, triiodeto, dicianamida e hexafluorofosfato, tanto no material de partida, quanto nos produtos caracterizados estruturalmente não tiveram sucesso.

3.6. Reações por fotólise

Reações de substituição de apenas uma carbonila a partir das hexacarbonilas do grupo 6 em presença de radiação ultravioleta são passíveis com a formação do precursor $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{THF})]$, o qual é usado *in situ* para a substituição por diversos agentes complexantes e formação de novos compostos organometálicos. Na impossibilidade de utilização de um reator de ultravioleta com alta potência optou-se por uma radiação de menor potência, porém com comprimento de onda definido (em que a absorção é máxima).

Para realizar essas reações, o tetrahydrofurano foi seco com sódio metálico e benzofenona.

Reações desse tipo foram testadas com os agentes complexantes tpmymt, dmpymtH, maltol e PhSe. As reações foram realizadas com variação do metal do grupo do cromo, nas estequiometrias 1:1 (M:L) e 1:3 (M:L) na expectativa de que o agente complexante em excesso pudesse forçar a reação. Tentativas com variações do tempo de radiação, entre uma hora e vinte e quatro horas, e dos comprimentos de onda das lâmpadas, de 253,7 nm e 300,0 nm, também foram realizadas.

Pelas análises de infravermelho e ponto de fusão, além de testes de solubilidade, acredita-se que não ocorreu à substituição da carbonila pelo THF, ao final dos testes obtinha-se um sólido cristalino incolor caracterizado como a respectiva hexacarbonila.

3.7. Reações com radiação na região de microondas

A utilização de microondas na síntese de compostos organometálicos do grupo 6 é uma técnica nova, mas que já apresenta bons resultados para substituição de carbonilas por derivados da piridina.

As primeiras tentativas de utilização dessa técnica ocorreram em um forno de microondas doméstico com $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ e tmpytm em MeCN. Nessa tentativa houve variação da potência e do tempo de reação. Não se obteve resultado satisfatório.

Em seguida optou-se por reações com refluxo, desta vez em um forno de microondas doméstico modificado para tal procedimento.¹⁵ Testes foram feitos com reações diretas entre os agentes complexantes (tmpytm, dmpymtH, dmpymt₂, PPh₃) e as hexacarbonilas, em THF e MeCN como solventes, com a expectativa de formar compostos intermediários contendo cinco e três carbonilas, respectivamente. Com variação do tempo de reação e da potência foi possível observar a formação de compostos contendo carbonilas e tmpytm. Estes se apresentavam na forma de sólidos amorfos escuros e de baixa solubilidade em solventes orgânicos.

Em um reator de microondas do modelo Discovery, as reações ocorreram em presença de piperidina e bipy com a expectativa de formação dos compostos intermediários com quatro carbonilas. Nesse tipo de equipamento é possível ter um controle maior da temperatura e da pressão dentro do recipiente da reação. As reações foram testadas em THF e em uma mistura de THF e diglime com variação de estequiometria e tempo de reação. As análises indicam a formação de produtos, porém não foi possível caracterizá-los devido suas baixas solubilidades.

Acredita-se na possibilidade de substituição de carbonilas por ligantes heterocíclicos contendo nitrogênio e enxofre em reações utilizando radiação na região de microondas, porém provavelmente ocorre a formação de vários produtos em cada reação, o que pode ser explicado pela substituição de uma a seis carbonilas. Esse fato dificulta a purificação e, conseqüente, caracterização dos compostos.

3.8. Reações com aquecimento

A reação das hexacarbonilas desse grupo com acetonitrila ⁽⁸⁾ e biperidina origina complexos intermediários com três e quatro carbonilas, respectivamente.

A formação do intermediário $[M(CO)_3(CH_3CN)_3]$, um sólido amarelo, ocorre após vários dias de refluxo, com rendimento de até 90%, entretanto, se for exposto ao ar se decompõe originando compostos azuis. ⁶⁴ Esse intermediário é utilizado para formação de novos compostos organometálicos do grupo 6 há bastante tempo, reagindo com olefinas e aromáticos, entre outras classes de agentes complexantes. Exemplos de compostos formados a partir dessa organonitrila são $[W(C_7H_8)(CO)_3]$, $[W(C_6H_6)(CO)_3]$, $[W(CF_3)_2(NCCH_3)]$. ⁶⁴

Na tentativa de formar novos organometálicos com ligantes heterocíclicos contendo nitrogênio e enxofre, reagiu-se $[M(CO)_6]$, para M = Cr, Mo e W, com os agentes complexantes tmpymt, dmpymtH, dmpymtK, dtuH₂, bipy, PhMeTeI₂ e PhTeBr₃. As reações foram realizadas nos solventes MeCN, MeOH, THF, C₆H₆, CH₂Cl₂, C₃H₆O, py e Cnbz, este último utilizado com o intuito de que o aumentar a temperatura de refluxo, o que favoreceria a formação do produto. Estas aconteceram em temperatura ambiente e sob refluxo com variação de estequiometria, 1:1, 1:3 e 1:6 (M:L), com intervalos de tempo entre uma hora e quatro dias.

Em algumas dessas reações foi possível observar a mudança de cor da solução, mas após alguns dias de resfriamento precipitavam as respectivas hexacarbonilas, não ocorrendo à formação de compostos intermediários com substituição parcial das carbonilas.

Derivados dessas nitrilas com haleto também são usados como materiais de partida para novas sínteses, como o $[Ml_2(CO)_3(NCMe)_2]$ e o $[Ml_2(CO)_3(NCMe)L]$ para L = PPh₃, AsPh₃, SbPh₃ e P(OPh)₃. ²⁵ Com o intuito de se obter novos compostos a partir desses precursores tentou-se a reação direta dos agentes complexantes dmpymtH, dmpymtK e tmpymt com I₂, nos solventes acetonitrila, metanol, tetrahidrofurano e acetona, sob refluxo e temperatura ambiente, com agitação por até 3 dias. A reação do dmpymtK em

metanol originou sólidos azulados de baixa solubilidade em solventes usuais, o que dificultou a caracterização. A reação com tmpymt originou uma mistura de novos produtos de acordo com os espectros no infravermelho e de RMN ^1H . Testes de extração e cristalização dos compostos em metanol, acetona, acetonitrila e diclorometano, foram realizados, porém obteve-se uma resina escura. Placas de cromatografia com mistura de hexano e acetato de etila em até 80% de acetato mostraram que os compostos eram em sua maioria iônicos. Com o intuito de separá-los foi feita coluna cromatográfica em sílica, em atmosfera aberta. A separação por cromatografia não obteve o resultado esperado.

Reações de substituição de ligantes em compostos contendo derivados de piperidina, $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_2]$, sob refluxo, também foram realizadas sem sucesso para os agentes complexantes tmpymt e tiazolina.

3.9. Reações com catalisador

O uso do composto trimetilamina N-óxido dihidratada (TMANO) como catalisador em reações de substituição de carbonilas por novos agentes complexantes ocorre normalmente em atmosfera aberta, sob temperatura ambiente e agitação. Para a síntese de novos complexos organometálicos tentou-se reagir as hexacarbonilas do grupo 6 com os agentes complexantes dmpymtH, tmpymt, hidroxipiridina N-óxido (HPyNO) e tiantreno na presença da TMANO em etanol, acetonitrila, acetona, diclorometano e benzeno. Reações foram feitas em atmosfera aberta e sob argônio com variação de estequiometria e o tempo de reação em até quarenta e seis horas. Em nenhum dos testes obteve-se a formação de um novo produto.

Também foram feitas tentativas de reação com HpyNO, sem a presença da TMANO, para investigar a possibilidade desse composto se comportar como agente complexante e como catalisador simultaneamente. A reação não logrou êxito.

3.10. Outras reações

Além das reações já citadas anteriormente, outras tentativas ocorreram com o intuito de preparar novos complexos a partir de reações diretas ou na formação de outros materiais precursores.

McCarley e Brown⁶⁵ obtiveram cloreto de tungstênio(IV) pela redução de cloreto de tungstênio(VI) em alumínio metálico. Reações de co-proporcionamento de haletos do grupo 6 com as respectivas hexacarbonilas já foram publicadas em periódicos científicos.³¹ Tentativas de co-proporcionamento foram realizadas a partir do cloreto de molibdênio(V) e da hexacarbonila de molibdênio, na intenção de se obter compostos contendo molibdênio em estados de oxidação intermediário. A reação de co-proporcionamento ocorreu em acetonitrila, com uma hora de refluxo. Em seguida, foi adicionado o agente complexante (dmpymtH) na proporção 1:2 (M:L) e refluxado por mais uma hora. As análises mostraram a formação de um produto contendo dmpymt e o grupo oxo, porém não apresentaram a presença de carbonila. O sólido obtido apresentava baixa solubilidade em solventes orgânicos, o que dificultou sua caracterização.

Complexos heterobimetálicos com metais do grupo do cromo e cobre são freqüentemente sintetizados e caracterizados.⁶² Tentativas de sintetizar esse tipo de composto ocorreram reagindo-se $[\text{Cu}(\text{tmpymt})_3][\text{BF}_4]$ ⁵⁹ e $[\text{M}(\text{CO})_6]$ para $\text{M} = \text{Cr}$ e Mo . O composto de cobre(I) está insaturado coordenativamente podendo aumentar seu número de coordenação com uma ligação com o metal do grupo 6. As reações foram feitas em acetonitrila com refluxo e sob agitação prolongada em temperatura ambiente. Ao final, análises de infravermelho mostraram que não ocorreu a reação e o sólido obtido era o composto original de cobre(I).

4. Conclusões

Em todos os complexos caracterizados estruturalmente o ligante tmpytm atua como ligante bidentado.

Quando o ligante atua de forma bidentada, identificam-se poucas mudanças nos espectros de infravermelho.

Os organometálicos caracterizados estruturalmente apresentam-se como monômeros, a satisfazer a regra dos dezoito elétrons.

Nos compostos apresentados os metais encontram-se heptacoordenados; com poliedro de coordenação de prisma trigonal encapuzado, caracterizado pelos dados geométricos e pelos cálculos teóricos.

Tanto os complexos de M(IV), d^2 , quanto M(II), d^4 , são diamagnéticos a julgar pelos espectros de RMN.

O composto $[\text{WBr}_2(\text{CO})_3(\text{tmpytm})]$ pode funcionar como precursor para a síntese de novos organometálicos visto a formação do composto $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{tmpytm})](\text{SCN})_2$.

A tentativa de obtenção de complexos análogos ao $[\text{MBr}_2(\text{CO})_3(\text{tmpytm})]$, onde o ligante heterocíclico possui hidrogênio com natureza ácida (dmpymtH) resultou no isolamento do sal dmpymtH.HBr.

5. Parte Experimental

5.1. Reagentes e solventes

Solventes adquiridos da Aldrich, Vetec e Reagen foram tratados para diminuir a presença de água nos mesmos. Acetona, acetonitrila, diclorometano e etanol foram tratados com peneira molecular 3A. O tetrahidrofurano foi seco com sódio metálico em presença de benzofenona.

5.2. Instrumentação e técnicas experimentais

5.2.1. Pontos de fusão

Os pontos de fusão foram determinados em um aparelho MELT-TEMP II, com limite superior de 400 °C.

5.2.2. Análise elementar (C, H, N)

As análises elementares foram realizadas em um aparelho Perkin Elmer/Series II 2400 analyser.

5.2.3. Análise Termogravimétrica

As análises Termogravimétricas forma feitas em um equipamento Shimadzu Thermogravimetric Analyzer TGA-50 em um cadinho de platina com taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de 50 mL/min.

5.2.4. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (i.v.)

Os espectros de infravermelho foram obtidos no espectrômetro FT-IR BOMEM modelo BM 100 (na região entre 4000-400 cm^{-1}), com resolução de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$. Em pastilhas de KBr e suspensão em Nujol.

5.2.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos em um espectrômetro VARIAN Mercury plus 300 (300 MHz para ^1H). Os espectros de ^1H e de ^{13}C estão referenciados ao TMS.

5.2.6. Difração de raios X em monocristais

Difratômetro Bruker CCD X8 APEX II, dotado de um sistema de detecção por área, monocromador de grafite e fonte de radiação Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)

5.3. Preparação dos materiais de partida

5.3.1. 1,4,6-trimetilpirimidina-2-tiona (tmpymt)

Em um balão de 25 mL a metiltiouréia (0,9 g; 0,01 mol) foi dissolvida em 5 mL de etanol contendo acetilacetona (1 g; 1,03 mL; 0,01 mol). Refluxou-se a solução por 2 horas, quando se acrescentou ácido clorídrico concentrado (1,35 mL) gota-a-gota. O refluxo permaneceu por mais 1 hora.

A mistura foi deixada em repouso a temperatura ambiente durante a noite, obtendo-se cristais amarelos de tmpymt·HCl. Os cristais foram filtrados, lavados com etanol e secos. Estes escurecem se guardados por tempo prolongado.

Uma solução saturado de tmpymt ·HCl foi neutralizada com hidróxido de sódio (20% aquoso), fornecendo cristais amarelos claro de tmpymt, com rendimento de aproximadamente 60%.

p.f.: 160°C (dec.)

IV.(KBr) cm^{-1} : 3025(f), 1608(F), 1531(F), 1430(M), 1367(M), 1351(F), 1259(F), 1215(F), 1129(M), 1041(M), 956(M), 873(M), 744(f).

RMN ($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$) ppm: $^1\text{H} \Rightarrow$ 6,66 (C_5H); 3,95 (N- CH_3); 2,54 (N- CH_3); 2,24 (C- CH_3)

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\} \Rightarrow$ 184,7 (CS); 167,9 (C_4); 159,1 (C_6); 111,7 (C_5); 40,2 (N-Me); 24,3 (C_4 -Me); 21,7 (C_6 -Me).

RMN (DMSO-d_6) ppm: $^1\text{H} \Rightarrow$ 6,77 (C_5H); 3,88 (N- CH_3); 2,46 (N- CH_3); 2,26 (C- CH_3)

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\} \Rightarrow$ 182,3 (CS); 167,0 (C_4); 158,9 (C_6); 111,5 (C_5); 39,5(N-Me); 23,7 (C_4 -Me); 21,1 (C_6 -Me).

**5.3.2. Preparação do Bis(μ -bromo)bis{bromotetracarbonilmolibdênio(0)},
 [{MoBr(CO) $_4$] $_2$ (μ -Br) $_2$], e Bis(μ -bromo)bis{bromotetracarboniltungstênio(0)},
 [{WBr(CO) $_4$] $_2$ (μ -Br) $_2$]**

Em um balão de 100 mL com três saídas, borbulhou-se com argônio 20 mL de diclorometano por, aproximadamente, 20 minutos. Uma alíquota de 10 mL do diclorometano desaerado foi transferida para um funil de adição de 25 mL, no qual foi adicionado o Br_2 (1 mmol, 0,05 mL). No balão foi acrescentado o $\text{M}(\text{CO})_6$ (1,0 mmol) e resfriado em um banho de clorofórmio com N_2 líquido em, aproximadamente, -64°C . A solução de $\text{M}(\text{CO})_6$ em diclorometano foi agitada sob atmosfera de argônio. Lentamente, adicionou-se a solução de Br_2 à solução da hexacarbonila, sob agitação e com passagem de Ar. Após aproximadamente 40 minutos e adição total de Br_2 , a solução apresentou-se alaranjada. Ao deixá-la por 1 hora à temperatura ambiente a solução tornou-se

verde escura. O composto foi usado *in situ*. Durante todo o processo a terceira saída do balão estava conectada a um recipiente com óleo mineral para tratamento dos resíduos antes de serem eliminados ao ar e para proteger a reação de oxidação, como mostra a Figura 23.



Figura 23. Preparação dos compostos 1 e 2.

5.4. Preparação dos novos compostos organometálicos do grupo 6

As preparações foram feitas rigorosamente em atmosfera inerte utilizando-se de vidraria Schlenk. Diante das dificuldades de se evitar a oxidação dos compostos 4 e 6 com conseqüente formação dos compostos 5 e 7, optou-se por filtrá-los e recrystalizá-los em atmosfera aberta.

5.4.1. Preparação do dibromotri(carbonil)(1,4,6-trimetilpirimidina-2-tiona)tungstênio(II) – [WBr₂(CO)₃(tmpymt)]

Adicionou-se uma solução de tmpytm (1,0 mmol, 154,2 mg) em 20 mL de acetona à 20 mL de solução de $[W(CO)_4Br_2]_2$. Agita-se a temperatura ambiente por 2 horas, sob atmosfera de argônio. A solução não apresentou sólido e foi resfriada, a aproximadamente, $-5^\circ C$, por 15 dias para a precipitação de cristais alaranjados de $[WBr_2(CO)_3(tmpytm)]$. Decantou a solução com passagem de argônio e secou-se os cristais ao vácuo.

p.f.: não funde e não decompõe até $350^\circ C$

Análise elementar $C_{10}H_{10}Br_2N_2O_3SW$ (581.92 g/mol): C, 21.24% (calc. 20.64%); H, 1.92% (calc. 1.73%); N, 3.39% (calc. 4.81%); W 32,15% (calc. 31,59%)

IV. (pastilhas de KBr) cm^{-1} : 2037(F)(vCO); 1958(F)(vCO); 1896(F)(vCO); 1609(M); 1530(M); 1454(M); 1395(f); 1365(M); 1293(f); 1235(M); 1154(f); 1107(f); 1027(f); 979(mf); 888(mf); 812(f); 774(mf); 728(f); 695(mf); 574(f); 557(f).

RMN (DMSO- d_6) ppm: $^1H \rightarrow$ 7,09 (C_5H); 3,91 (N- CH_3); 2,61 (C- CH_3); 2,42 (C- CH_3)

$^{13}C \{^1H\} \rightarrow$ 175,4 (CS); 166,8; 165,3; 112,4 (C_5H); 22,3 (CH_3); 20,2 (CH_3)

O rendimento da reação, baseado no $[W(CO)_6]$, esteve entre 50% e 70%, em várias preparações.

5.4.2. Preparação do brometo de dicarbonil(1,4,6-trimetilpirimidina-2-tiona)oxomolibdênio(IV) - $[MoO(CO)_2(tmpytm)_2]Br_2$

Adicionou-se uma solução de tmpytm (1,0 mmol, 154,2 mg) em 10 mL de diclorometano desaerado à solução de $[Mo(CO)_4Br_2]_2$. Refluxou a mistura por 2 horas a, aproximadamente, $50^\circ C$, com passagem de gás inerte. Filtrou a solução ainda quente e Obteve-se como resíduo da reação um sólido amorfo verde. O sólido foi extraído com etanol e deixado recristalizar a temperatura ambiente para se obter 337 mg de cristais alaranjados de $[MoO(CO)_2(tmpytm)_2]Br_2$, equivalentes a um rendimento de 73%.

p.f.: $207^\circ C$ a $210^\circ C$

Análise elementar $C_{16}H_{20}Br_2N_4O_3S_2Mo$ (636,23 g/mol): C, 26,71% (calc. 30,21%); H, 3,42% (calc. 3,17%); N, 7,54% (calc. 8,81%); Mo, 17,21% (calc. 15,08%)

IV. (pastilhas de KBr) cm^{-1} : 1937(F)(vCO); 1852(F)(vCO); 1618(F); 1531(F); 1439(M); 1359(M); 1290(M); 1268(f); 1241(M); 1159(f); 1109(f); 1027(f); 988(mf); 861(mf); 778(mf); 742(mf); 645(mf); 562(f); 545(f); 508(mf); 477(f); 447(f).

RMN (C_3D_6O) ppm: $^1H \rightarrow$ 7,48 (C_5H); 4,01 (N- CH_3); 2,92 (C- CH_3); 2,72 (C- CH_3)

5.4.3. Preparação do brometo de dicarbonil(1,4,6-trimetilpirimidina-2-tiona)oxotungstênio(IV) - $[WO(CO)_2(tmpymt)_2]Br_2$

Adicionou-se uma solução de tmpymt (1,0 mmol, 154,2 mg), em 10 mL de diclorometano desaerado, à solução de $[W(CO)_4Br_2]_2$. Refluxou a mistura por 2 horas a, aproximadamente, $50^\circ C$, com passagem de gás inerte. Filtrou a solução ainda quente e obteve-se como resíduo da reação um sólido amorfo verde. O sólido foi extraído com etanol e deixado recristalizar a temperatura ambiente para se obter 650 mg de cristais alaranjados de $[WO(CO)_2(tmpymt)_2]Br_2$, equivalentes a um rendimento de 90%.

p.f.: $196^\circ C$ a $198^\circ C$

Análise elementar $C_{16}H_{20}Br_2N_4O_3S_2W$ (724,14 g/mol): C 26,71% (calc. 26,54%), H 2,86% (calc. 2,78%), N 7,42% (calc. 7,74%), W 24,68% (calc. 25,39%).

IV. (pastilhas de KBr) cm^{-1} : 3021(f); 2871(f); 1922(M)(vCO); 1829(F)(vCO); 1617(M); 1530(f); 1438(f); 1359(f); 1290(f); 1241(f); 1158(mf); 1110(mf); 1025(mf); 780(mf).

RMN ($DMSO-d_6$) ppm: $^1H \rightarrow$ 7,02 (C_5H); 3,91 (N- CH_3); 2,59 (C- CH_3); 2,40 (C- CH_3).

6. Referências Bibliográficas

1. O'Neill, M. E.; Wade, K. In *Comprehensive organometallic chemistry: The synthesis, reactions and structures of organometallic compounds*; Pergamon Press: Oxford; Vol. 1.
2. www.answers.com/topic/organometallic-chemistry.
<http://www.answers.com/topic/organometallic-chemistry> acessado em 24 de janeiro de **2009**.
3. Dupon, J. *Química Organometálica: Elementos do Bloco d*, 1ª ed.; Bookman, **2005**.
4. Elschenbroich, C.; Salzer, A. *Organometallics A concise introduction*, 2ª ed.; VCH: Weinheim, **2003**.
5. Shriver, D. F.; Atkins, P. W. *Química Inorgânica*, 3rd ed.; Bookman: Porto Alegre, **2003**.
6. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the elements*, 2ª ed.; Butterworth Heinemann: New York.
7. Mingos, D. M. P. *Journal organometallic chemistry* **1979**, 179, C29.
8. Matsubayashi, G.; Ohara, R. e. T. T. *Inorg. Chim. Acta.* **1989**, 161, 67.
9. Kubas, G. J.; Van der Sluys, L. S. *Inorg. Syntheses* **1990**, 28, 29.
10. Strohmeier, W.; Gerlach, K. Z. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 94, 398.
11. Liaw, W. F.; Chiang, M. H.; Lai, C. H.; Chiou, S. J.; Lee, G. H.; Peng, S. M. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2493.
12. Sanseverino, A. M. *Quimica Nova* **2002**, 25(4), 660.
13. Gedye, R. *Tetrahedron Letter* **1986**, 27, 279.
14. Giguere, R. *Tetrahedron Letter* **1986**, 27, 4945.
15. Ardon, M.; Hayes, P. D.; Hogarth, G. *J. Chem. Education* **2002**, 79, 1249.
16. Ardon, M.; Hogarth, G.; Oscroft, D. T. W. *J. Organom. Chem.* **2004**, 689, 2429.
17. Caddick, S. *Tetrahedron* **1995**, 51, 10403.
18. Strauss, C. R.; Trainor, R. W. *Aust. J. chem.* **1995**, 48, 1665.

19. Heber, W.; Muhlbauer, F. Z. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1935**, *341*, 221.
20. Tate, D. P.; Knipple, W. R.; Augl, J. M. *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 433.
21. Andy Hor, T. S. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *128*, L3.
22. Datta, P.; Gayen, P.; Sinha, C. *Polyhedron* **2006**, *25*, 3435.
23. Lee, J. D. *Quimica Inorganica não tão Concisa*, 5^a ed.; Edgard Blücher, **1999**.
24. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Gaus, P. L. *Basic Inorganic Chemistry*, 3^a ed.; John Wiley & Sons, **1930**.
25. Baker, P. K.; Samson, E.; Veale, P. L.; Drew, M. G. B. *Polyhedron* **2000**, *19*, 147.
26. Novotny, M.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 828.
27. Thomas, S.; Lim, P. J.; Gable, R. W.; Young, C. G. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 590.
28. Templeton, J. L.; Ward, B. C. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1753.
29. Broomhead, J. A.; Budge, J.; Pienkowski, W.; Young, C. G. *Inorg. Syntheses* **1989**, *25*, 157.
30. Baker, P. K.; Harman, M. E.; Hughes, S.; Hursthouse, M. B.; Abdul Malik, K. M. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 257.
31. Schaefer, M. A.; McCarley, R. E. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1972.
32. Su, F. M.; Cooper, C.; Geib, S. J.; Rheingold, A. L.; Mayer, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3545.
33. Cross, J. L.; Garrett, A. D.; Crane, T. W.; White, P. S.; Templeton, J. L. *Polyhedron* **2004**, *23*, 2831.
34. Donahue, G. J.; Kosinski, E. C. e. M. V. A. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1997.
35. Lindsell, W. E.; Rosair, G. M. e. R. M. M. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 126.
36. Baker, P. K.; Clark, A. I.; Drew, M. G. B.; Durrant, M. C.; Richards, R. L. *Polyhedron* **1998**, *17*, 1407.
37. Casanova, D.; Alemany, P.; Bofill, J. M.; Alvarez, S. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1281.

38. Ayala, J. D. <http://qui.ufmg.br/~ayala/matdidatico/coord.pdf>. acessado em 28 de maio de **2009**.
39. Hoffmann, R.; Beier, B. F.; Muetterties, E. L.; Rossi, A. R. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 511.
40. Deeming, A. J.; Karim, M.; Powell, N. I. *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1990**, 2321.
41. Carvalho, I.; Pupo, M. T.; Borges, A. D. L.; Bernardes, L. S. C. *Quím. Nova* **2003**, *26*, 428.
42. Petz, W.; Kutschera, C.; Heitbaum, M.; Frenking, G.; Tonner, R.; Neumüller, B. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1263.
43. Green, J. C.; Jardine, C. N. *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1999**, 3767.
44. Ishikawa, Y.; Kawakami, K. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 9940.
45. Al-Jahdali, M.; Baker, P. K.; Lavery, A. J.; Meehan, M. M.; Muldoon, D. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *159*, 51.
46. Pardey, A. J.; Manosalva, N.; Bartolini, M.; Molina, J.; Ortega, M. C.; D'Ornelas, L.; China, C.; Scott, C.; Betancourt, P.; Urbina, C.; Moronta, D.; Feazell, R. P. *Catal Lett* **2008**, *122*, 274.
47. Jain, K. R.; Kühn, F. E. *Dalton Trans.* **2008**, 2221.
48. Hale, W. J.; Williams, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1915**, *37*, 594.
49. Trovati, A.; Araneo, A.; Uguagliati, P.; Zingales, F. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 671.
50. Cotton, F. A.; Falvello, L. R.; Meadows, J. H. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 514.
51. Baker, M. V.; North, M. R.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4515.
52. Chaudhuri, P.; Wieghardt, K.; Tsai, Y.; Krüger, C. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 427.
53. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.;

Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Pittsburgh, **2003**.

$$54. \text{MD} = \frac{1}{n} \sum |x - \bar{x}|$$

$$55. \text{M} = \frac{1}{n} \sum |x_{\text{opt}} - x_{\text{xray}}|$$

56. Schaftenaar, G.; Noordik, J. H. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. *J. Comput.-Aided Mol. Design* **2000**, *14*, 123-134.

57. Sommer, R.; Lönnecke, P.; Reinhold, J.; Baker, P. K.; Hey-Hawkins, E. *Organometallics* **2005**, *24*, 5256.

58. Basolo, F.; Person, R. G. *Mechanisms of Inorganic Reactions*; John-Wiley: N.Y., 1967.

59. Falcomer, V. A. S.; Lemos, S. S.; Batista, A. A.; Ellena, J.; Castellano, E. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1064.

60. Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.*, 1997, 565.

61. Cross, W. B.; Anderson, J. C.; Wilson, C.; Blake, A. J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4556.

62. Haddad, P. S.; Mauro, A. E.; Nogueira, V. M.; Klein, S. I. *Transition Metal Chem.* **2003**, *28*, 899.

63. Gilliland, W. L.; Blachard, A. A. *Inorg. Syntheses* **1946**, *2*, 81.

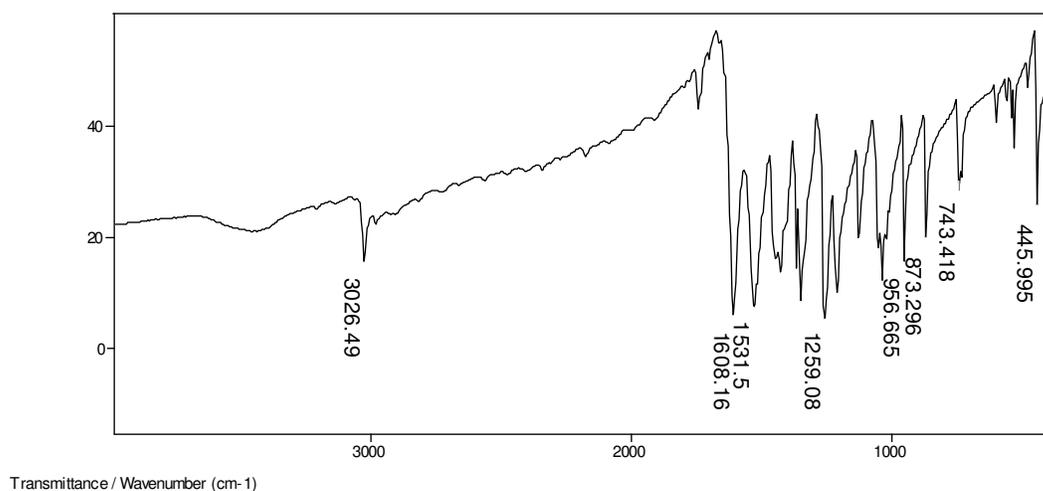
64. King, R. B.; Fronzaglia, A. *Inorg chem* **1966**, *5*, 1837.

65. McCarley, R. E.; Brown, T. M. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1232.
66. Huheey, E. J.; Keiter, A. E.; Keiter, L. R. Pearson Education, 2002; p 927.
67. Cotton, F. A.; Niswander, R. H. e. S. J. C. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1149.
68. McNaughton, R. L.; Helton, M. E.; Cospers, M. M.; Enemark, J. H.; Kirk, M. L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1625.
69. Hille, R. *Chem. Rev. University* **1996**, *96*, 2757.
70. Lemos, S. S.; Lemos, S. D. S.; Camargo, M. A.; Z., C. Z.; Deflon, V. M.; Försterling, F. H.; Hagenbach, A. *Polyhedron* **2001**, *20*, 849.
71. Brower, D. C.; Templeton, J. L.; Mingos, D. M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5203.

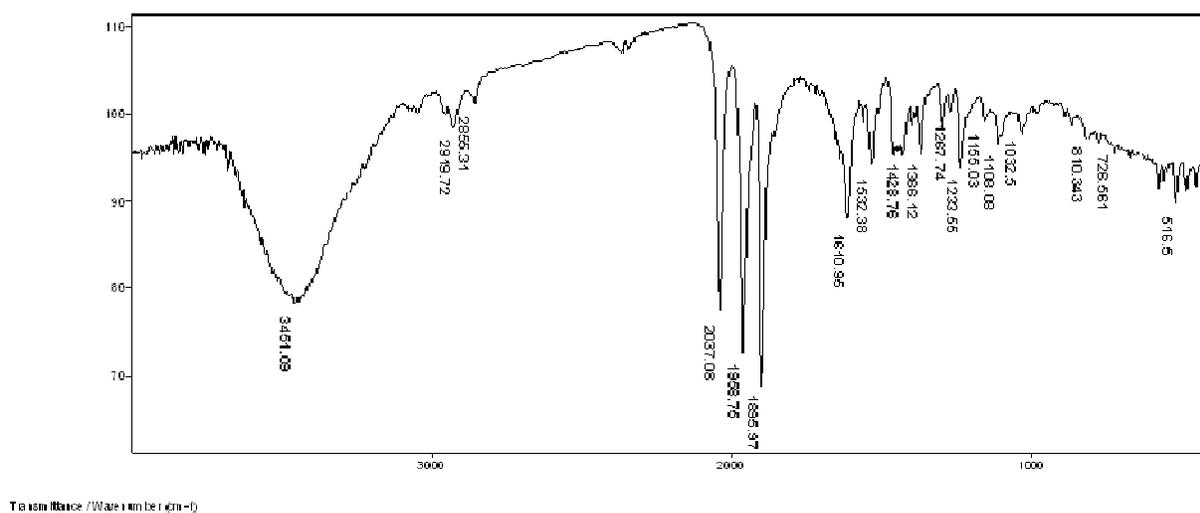
Anexos

Anexo 1. Espectros na região do infravermelho em pastilhas de KBr

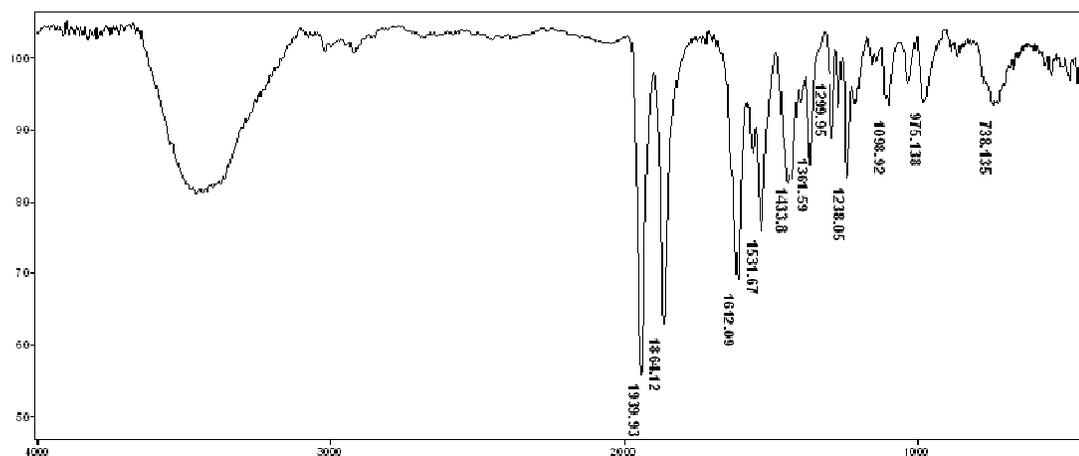
Anexo 1a. Espectro na região do infravermelho do ligante tmpytm.



Anexo 1b. Espectro na região do infravermelho do composto $[WBr_2(CO)_3(tmpytm)]$.

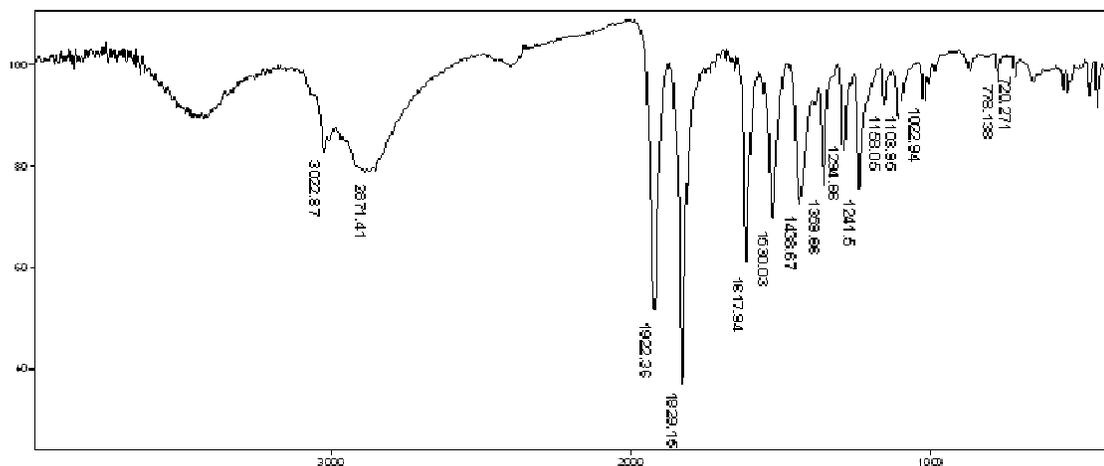


Anexo 1c. Espectro na região do infravermelho do composto $[\text{MoO}(\text{CO})_2(\text{tmpymt})_2]\text{Br}_2$.



Transmittance / Wavenumber (cm⁻¹)

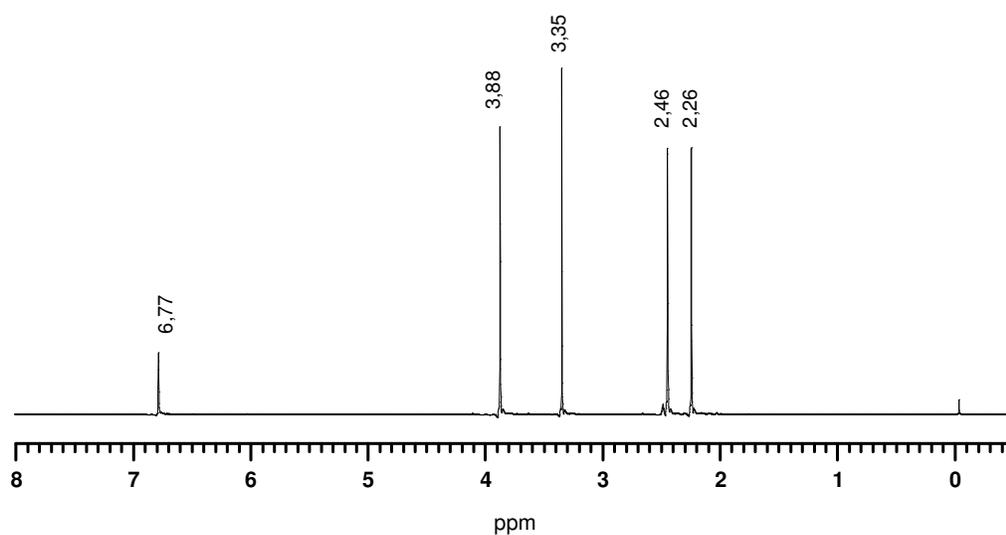
Anexo 1d. Espectro na região do infravermelho do composto $[\text{WO}(\text{CO})_2(\text{tmpymt})_2]\text{Br}_2$.



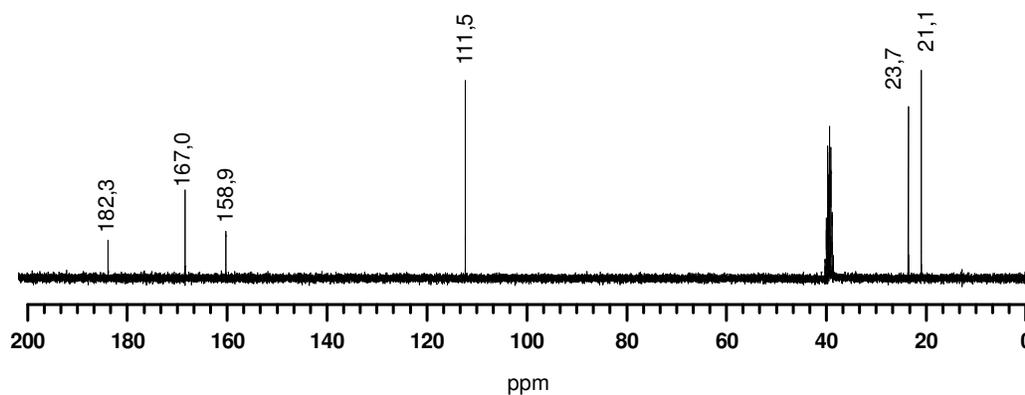
Transmittance / Wavenumber (cm⁻¹)

Anexo 2. Espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

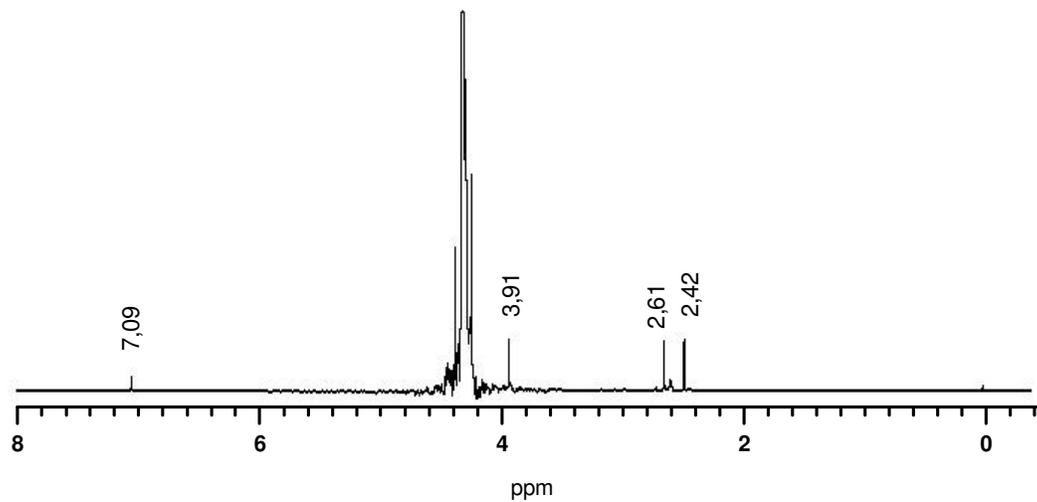
Anexo 2a. Espectro de RMN de ^1H em DMSO- d_6 do ligante tmpymt (o pico em 3,352 é proveniente da água residual).



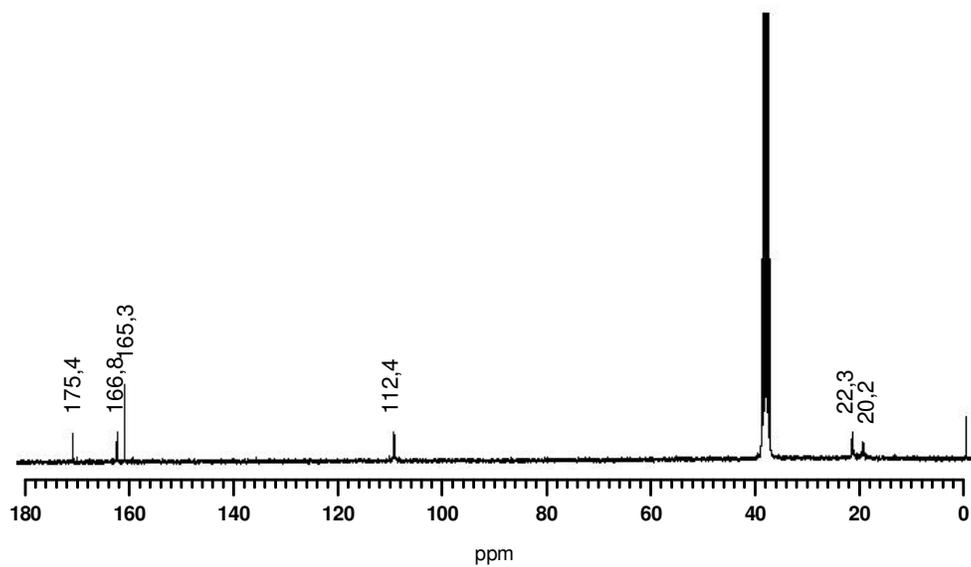
Anexo 2b. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ em DMSO- d_6 do ligante tmpymt



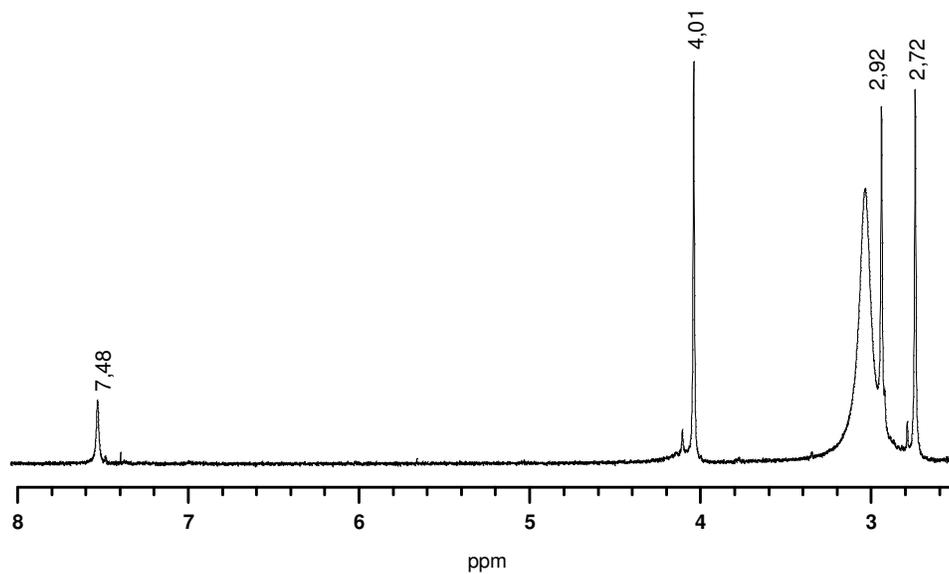
Anexo 2c. Espectro de RMN de ^1H em DMSO-d_6 do composto $[\text{WBr}_2(\text{CO})_3(\text{tmpytm})]$.



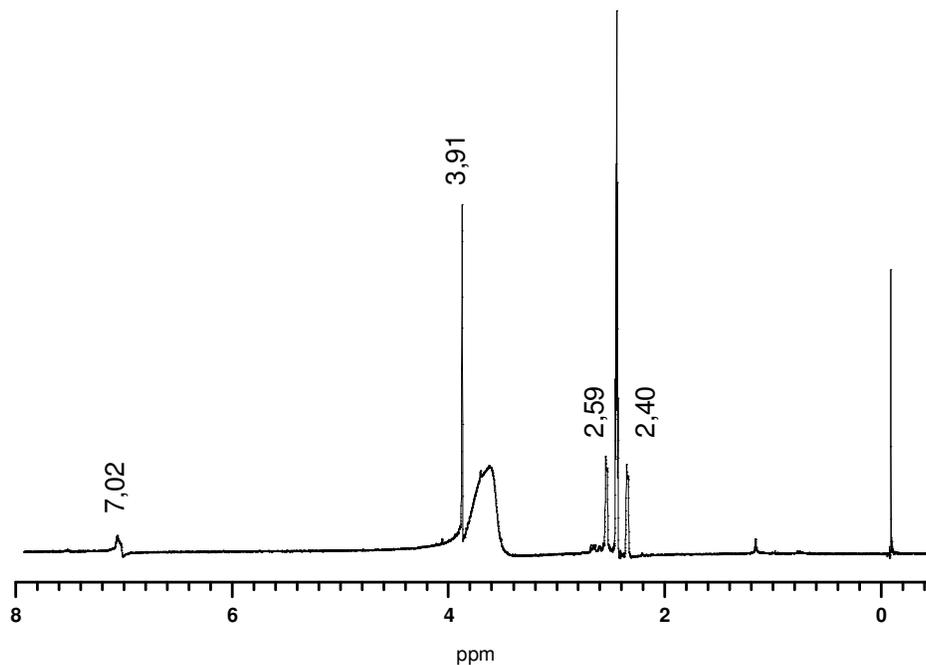
Anexo 2d. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ em DMSO-d_6 do composto $[\text{WBr}_2(\text{CO})_3(\text{tmpytm})]$.



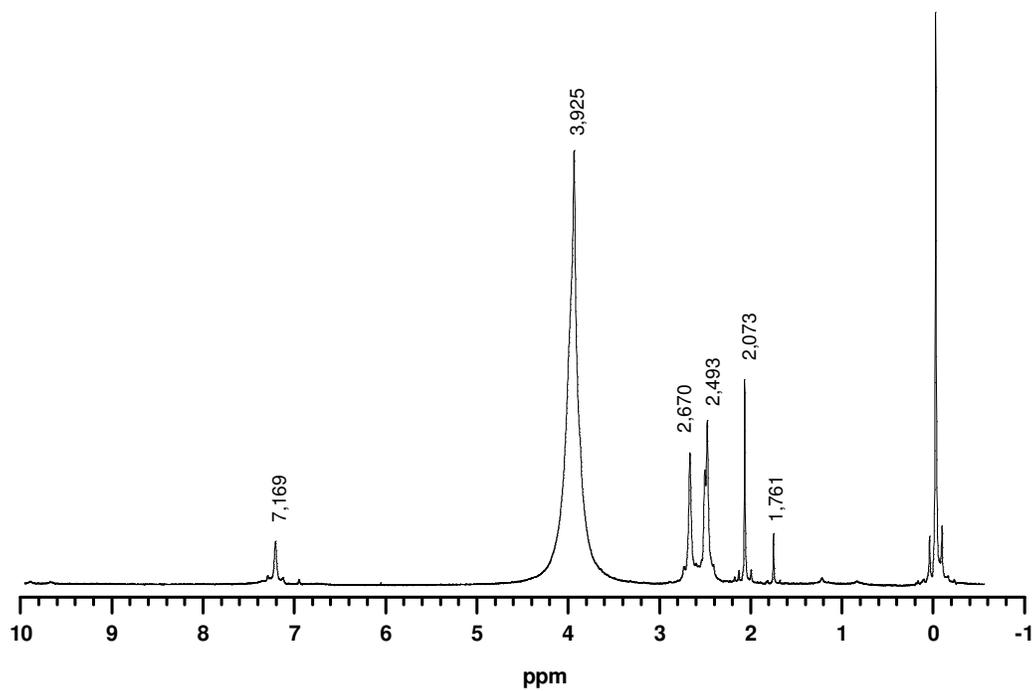
Anexo 2e. Espectro de RMN de ^1H em $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-d_6$ do composto $[\text{MoO}(\text{CO})_2(\text{tmpymt})_2]\text{Br}_2$.



Anexo 2f. Espectro de RMN de ^1H em $\text{DMSO}-d_6$ do composto $[\text{WO}(\text{CO})_2(\text{tmpymt})_2]\text{Br}_2$.



Anexo 2g. Espectro de RMN de ^1H do $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{tmpymt})][\text{SCN}]_2$, em DMSO-d_6 .



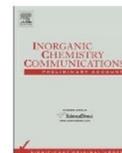
Anexo 3. Produção Científica.



Contents lists available at ScienceDirect

Inorganic Chemistry Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/inoche



Synthesis, structure and properties of the mixed-ligand tungsten(II) complex [WBr₂(CO)₃(tmpymt)] (tmpymt = 1,4,6-trimethylpyrimidine-2-thione)

Viviane A.S. Falcomer^a, Sebastião S. Lemos^{a,*}, José R.S. Politi^a, Gleison A. Casagrande^b, Ernesto S. Lang^c, Robert A. Burrow^c

^a Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70910-900 Brasília, DF, Brazil

^b Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, 79804-970 Dourados, MS, Brazil

^c Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 February 2009

Accepted 21 April 2009

Available online xxxx

Keywords:

Pyrimidinethione

Halocarbonyl complexes

Seven-coordinated tungsten(II) complexes

X-ray crystallography

ABSTRACT

The reaction of [(WBr(CO)₄)₂(μ-Br)₂]**1** with 1,4,6-trimethylpyrimidine-2-thione (tmpymt) affords the air-sensitive complex [WBr₂(CO)₃(tmpymt)]**2**. The X-ray structure of **2**·C₃H₆O reveals that the geometry surrounding the tungsten(II) atom is best described as a distorted capped trigonal prism with a bromine atom Br(1) in the unique capping position. The other bromine atom Br(2), the (N,S)-chelate and one carbonyl C(41) occupy the capped quadrilateral face. The complex has been additionally characterized by IR and NMR spectroscopy. The optimized molecular structure (RHF/LanL2DZ) supports the experimental data.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

The oxidation state of the Mo or W metal center in a complex plays a large role in the nature of the complex: for high oxidation states (IV, V and VI), the complexes are usually halide or oxide based and are prone to hydrolysis while for low oxidation states (-I, 0, I), the complexes are carbonyl based and are relatively inert. For middle oxidation states, the complexes can have a mixture of halide or oxide and carbonyl ligands and their reactivity is correspondingly more diverse. There is a sudden resurgence of interest in the preparation of Group 6 M^{II} d⁴ seven-coordinated complexes of general formula [MX₂L₂(CO)₃] (M = Mo or W; X = halogen; L = neutral ligand) because of their application in catalysis. For instance, complexes [MX₂(NCMe)₂(CO)₃] (M = Mo or W; X = halogen) have been successfully used in the alkene metathesis polymerization of norbornene and polymerization of phenylacetylene [1]. Herein, we describe the preparation and properties of a novel mixed-ligand seven-coordinated complex [WBr₂(CO)₃(tmpymt)], a scarce member of an important class of organometallic compounds.

The reaction of [(WBr(CO)₄)₂(μ-Br)₂]**1** [2] with tmpymt [3] (equimolar amount W: tmpymt) in dichloromethane gives the air-sensitive complexes [WBr₂(CO)₃(tmpymt)]**2** and [W(CO)₃(tmpymt)₂Br]**3**, which were extracted in acetone and ethanol, respectively. The procedure to obtain **2** is described below [4,5]. The complex **2** is difficult to purify to homogeneity; the yield (based on

W(CO)₆) ranged from 50% to 70% in various preparations. If the ethanol solution of **3** is exposed to air, then an interesting oxocarbonyl complex [W^{IV}O(CO)₂(tmpymt)₂Br]₂ is formed [6]. This W^{IV}-d² complex shows a compromise between a ligand akin to high oxidation state (oxide) and a ligand usually concerned to low-oxidation state (carbonyl). The neutral complex [W(pyS)₂(CO)₃] (pySH = pyridine-2-thione) has been postulated as an intermediate during the preparation of [W(pyS)₂(CO)₂(PMe₂Ph)] [7].

The molecular structure of **2**·C₃H₆O is shown in Fig. 1 together with the atomic numbering scheme. The X-ray study [8–14] reveals a mononuclear seven-coordinated tungsten(II) atom bound to three carbon atoms from carbonyl, one atom of nitrogen and one atom of sulfur from tmpymt, and two bromine atoms, consistent with an 18-electron structure. Whereas the average W–C bond length of 1.999 Å in **2**·C₃H₆O is in accord to the corresponding mean value found in [W(pyS)₂(CO)₃] [15], the W(1)–S(1) bond length is longer and the W(1)–N(11) bond length is shorter in the former. The geometry surrounding the tungsten(II) atom is best described as a distorted capped trigonal prism with a bromine atom, Br(1), in the unique capping position. The other bromine, Br(2) the (N,S)-chelate and one carbonyl, C(41) occupy the capped quadrilateral face. The average angle between Br(1) and the atoms lying in the quadrilateral face is 82.7°. Two carbonyls, C(21) and C(31) comprise the other edge, the average angle Br(1)–W(1)–C is 144.1°, as expected for such geometry [16]. The small bite distance of the chelating ligand, N(11)–W(1)–S(1) 64.07(7)°, is probably the cause of the preferred geometry as proposed in the case of [W(pyS)₂(CO)₃] [15].

* Corresponding author. Tel.: +55 61 37994575; fax: +55 61 32734149.

E-mail address: sselemos@unb.br (S.S. Lemos).

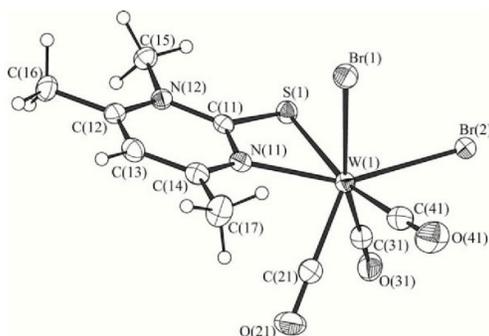


Fig. 1. Molecular structure of $2 \cdot C_3H_6O$.

There is no other reported second or third row transition metal complex with the ligand tmpymt. In the unique complex $[Cu(tmpymt)_3][BF_4]$, the tmpymt acts as a monodentate sulfur donating ligand [17]. There are some previously reported molybdenum(II) and tungsten(II) seven-coordinate carbonyl complexes with anionic N,S-chelating pyridine-2-thionato $[W(pyS)_2(CO)_3]$ and pyrimidine-2-thionato $[W(pymS)_2(CO)_3]$ [7,15], however, similar complexes incorporating a halide ligand, e.g., $[W(\eta^2-pyS)(CO)_3(PPh_3)]$ were characterized only by spectroscopic methods [15]. The chelate effect may also be appreciated in the related complex $[(\eta^1-2mp)Cr(CO)_5Cp^*]$ (2-Hmp, 2-pyridinethione; Cp^* , C_5Me_5) which undergoes decarbonylation to $[(\eta^2-2mp)Cr(CO)_2Cp^*]$ [18].

There were also performed theoretical calculations (RHF/LanL2DZ) on **2** using the Gaussian03 program package [19]. The X-ray molecular structure was used as initial guess in optimization procedure. The convergence criteria for optimization and SCF convergence followed the program standard. Relativistic effects were not taken in account in our calculations.

The optimized molecular structure shows also a distorted capped trigonal prism geometry surrounding the tungsten atom (Table 1). The average angle between Br(1) and Br(2), C(41), N(11) and S(1) (the atoms in the quadrilateral face generically designed here by A), Br(1)–W(1)–A, for the optimized molecular structure, is 82.319° with mean deviation [20] of 6.956° . Considering the other two carbons, C(21) and C(31), the average angle Br(1)–W(1)–C is 141.778° . The average bond lengths around the W(1) atom is 2.292 \AA meanwhile for the optimized molecular

structure is 2.388 \AA . The mean absolute difference [21] of the selected angles shown in the Table 1 and optimized molecular structure is 2.85° . Additional calculations were performed, applying the same convergence criteria for optimization and SCF convergence of the previous calculation, using other initial guess geometries surrounding the tungsten(II) atom, which were independent of X-ray molecular structure. These structures had different symmetries, namely: D_{5h} , C_{3v} and C_{2v} . The first and the second were chosen because they were quite similar to other two possible structures for **2**, the pentagonal bipyramid and capped octahedral. The third symmetry was used to confirm the result provided by the calculation performed from experimental structure. However, all of them achieved exactly the same final structure, i.e., distorted capped trigonal prism, at the end of the optimization procedures. The characterization of this structure as a minimum energy structure is also supported by the frequency analysis, once all of them are positive.

The most relevant characteristic absorption bands in the infrared spectra are those related to carbonyl vibrations. In accord with similar compounds [22], three carbonyl bands were observed at 2035 , 1958 and 1894 cm^{-1} for **2** which match with the calculated frequencies found at 2230 , 2183 and 2070 cm^{-1} . The experimental bands are shifted to higher frequencies compared to other M^0-d^6 tricarbonyl complexes, which reflects the increase in the positive charge on the metal atom [23].

Although the 1H NMR spectrum of **2** proved satisfactory, due to its poor solubility in all tested solvents and low stability overtime in $DMSO-d_6$ solution, the acquisition of the ^{13}C NMR spectrum could not be made for sufficient time in order to see the CO resonance.

Acknowledgements

We thank MCT-FINEP CT-Infra (970/01) and CNPq (Proc. 620.159/2006-5). The Bruker X8 Kappa APEX II diffractometer was purchased with funding by MCT-FINEP CT-Infra. Thanks are also expressed to Fillipe A. da C. Garcia (LabCat-UnB) for C, H, N microanalysis.

Appendix A. Supplementary material

CCDC 716589 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.inoche.2009.04.025.

References

- [1] M. Al-Jahdali, P.K. Baker, A.J. Lavery, M.M. Meehan, D.J. Muldoon, J. Mol. Catal. A: Chem. 159 (2000) 51.
- [2] F.A. Cotton, L.R. Falvello, J.H. Meadows, Inorg. Chem. 24 (1985) 514.
- [3] W.J. Hale, A.G. Williams, J. Am. Chem. Soc. 37 (1915) 594.
- [4] All preparations were conducted in dry argon atmosphere using standard Schlenk technique. Solvents were distilled and stored over activated molecular sieves 3A. The complex **1** was prepared following a reported method [2]. The complexing agent 1,4,6-trimethylpyrimidine-2-thione (tmpymt) was prepared as previously reported [3].
- [5] Preparation of **2**: The tmpymt (154.0 mg, 1.0 mmol) was dissolved in 20 mL of acetone and added to a suspension of **1** (0.5 mmol, based on $W(CO)_6$) in dichloromethane (20 mL) under continuous stirring and continued for two hours. After sedimentation, the orange supernatant was transferred to another flask. The solution was cooled to about, $-5^\circ C$. After 15 days the orange needlelike crystals were collected by filtration and vacuum dried. Anal. Calc. (%) for $WC_{10}H_{10}Br_2N_2O_3S$ (581.92 g/mol): C, 20.64; H, 1.73; N, 4.81. Found (%): C, 21.24; H, 1.92; N, 3.39. IR (KBr pellets, selected, cm^{-1}): 2035 (ν_{CO}), 1958 (ν_{CO}), 1894 (ν_{CO}), 1609, 1530, 1449, 1426, 1365, 1292, 1233, 1107, 1027. 1H NMR ($DMSO-d_6$, 295 K, 300.07 MHz): δ (ppm) 7.09 (s, C(13)–H); 3.90 (s, N–CH₃); 2.61 (s, C–CH₃); 2.42 (s, C–CH₃). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($DMSO-d_6$, 295 K, 75.46 MHz): δ (ppm) 175.4 (CS); 166.8; 165.3; 112.4 (C(13)–H); 22.3 (CH₃).

Table 1

Comparison between experimental and calculated of selected bond lengths (\AA) and bond angles ($^\circ$) for **2**.

Structural parameter	Experimental (X-ray)	Calculated (Gaussian03)
W(1)–C(21)	1.958(3)	2.004
W(1)–C(31)	2.005(3)	2.071
W(1)–C(41)	2.034(4)	2.058
W(1)–N(11)	2.191(3)	2.306
W(1)–S(1)	2.5677(8)	2.7179
W(1)–Br(1)	2.6504(4)	2.7994
W(1)–Br(2)	2.6368(3)	2.7610
C(21)–W(1)–C(31)	71.77(14)	76.44
C(21)–W(1)–C(41)	75.25(14)	80.14
C(31)–W(1)–C(41)	109.15(14)	109.91
N(11)–W(1)–S(1)	64.07(7)	61.78
Br(1)–W(1)–C(41)	81.34(10)	77.46
Br(1)–W(1)–N(11)	75.69(7)	73.26
Br(1)–W(1)–S(1)	87.32(2)	89.80
Br(1)–W(1)–Br(2)	86.370(11)	88.751
Br(1)–W(1)–C(21)	130.77(10)	126.05
Br(1)–W(1)–C(31)	157.46(9)	157.50

Please cite this article in press as: V.A.S. Falcomer et al., Synthesis, structure and properties of the mixed-ligand tungsten(II) complex $[WBr_2(CO)_3(tmpymt)]$ (tmpymt = 1,4,6-trimethylpyrimidine-2-thione), Inorg. Chem. Commun. (2009), doi:10.1016/j.inoche.2009.04.025

- 20.2 (CH₃); the CH₃-N peak is supposed to be merged into the solvent's multiplet.
- [6] V.A.S. Falcomer, S.S. Lemos, J.R.S. Politi, G.A. Casagrande, E.S. Lang, R.A. Burrow, J. Organomet. Chem., submitted for publication.
- [7] A.J. Deeming, M. Karim, N.I. Powell, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1990) 2321.
- [8] X-ray crystallography study. An orange needlelike crystal (0.34 × 0.14 × 0.10 mm) was mounted on a glass fiber and placed under a cold (100 K) nitrogen steam on a Bruker X8 Kappa APEX II X-ray diffractometer using graphite monochromated Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The preliminary crystal system and cell were determined using data from 36 images collected at 10 s per image with 0.5° ϕ scans. The complete data collection was made with a total of 3261 images using 0.5° ϕ and ω scans at 10 s per image covering the whole Ewald sphere. Extraction of the X-ray intensities with SAINT [9] gave a total of 103 736 reflections ($2.65 \leq \theta \leq 30.06^\circ$). Of these reflections, 9963 ($2.65 \leq \theta \leq 29.98^\circ$) were used to determine the final cell parameters constrained to the tetragonal crystal system. XPREP [10] performed the analytical absorption correction based on a Gaussian algorithm using the face-indexed crystal size. SADABS, [11] performed addition corrections and scaling. After averaging the equivalent reflections, 5079 independent reflections were obtained ($R_{int} = 0.0535$; $R_{\sigma} = 0.0232$), which were used for structure solution and refinement. The initial solution was found using XS of the Bruker SHELXTL package [12]. Further atoms were located and refinement was performed with the XL program [13] with full-matrix least-squares refinement on F^2 and, finally, with anisotropic displacement parameters for all non-hydrogen atoms. Hydrogen atoms were placed on geometric grounds, with C-H = 0.98 Å and $U_{iso} = 1.5U_{eq}(C)$ for methyl groups and C-H = 0.95 Å and $U_{iso} = 1.2U_{eq}(C)$ for phenyl groups, and refined as a "riding" model. Substantial residual electron density was found in voids of approximately 70 Å³ per asymmetric unit, equivalent to the volume of about four non-hydrogen atoms, in the crystal structure. This was presumed to be due to acetone solvate from the crystallization process. Since no localizable atom position was found, SQUEEZE [14] was used to remove this electron density, found to correspond to 32.6 electrons per asymmetric unit, matching one molecule of acetone. Final refinement was carried out with the SQUEEZE corrected data set. Final data for 2-C₃H₆O: C₁₀H₁₀Br₂N₂O₅SW-C₃H₆O, $M = 640.01$, tetragonal, $P4/n$, 100 K, $a = 21.7064(7) \text{ \AA}$, $c = 7.3386(5) \text{ \AA}$, $V = 3457.7(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $d_{calc} = 2.459 \text{ Mg/m}^3$, $\mu = 11.444 \text{ mm}^{-1}$, $F_{000} = 2400$, $T_{min} = 0.0680$, $T_{max} = 0.2795$. The final convergence factors for 2-C₃H₆O were as follows: $R_1 = 0.0249$ (calculated with F_{obs} for 4203 reflections with $I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.0529$ (calculated with F_{obs}^2 for all reflections), GooF = 1.070, 175 parameters.
- [9] SAINT Version 7.34A Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2007.
- [10] XPREP Version 2005/4, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2005.
- [11] SADABS, Version 2004/1, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2004.
- [12] XS Version 6.12, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2001.
- [13] XL Version 6.10, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2001.
- [14] PLATON A.L. Spek, J. Appl. Cryst. 36 (2003) 7–13; P. van der Sluis, A.L. Spek, Acta Cryst. A46 (1990) 194–201.
- [15] P.K. Baker, M.E. Harman, S. Hughes, M.B. Hursthouse, K.M.A. Malik, J. Organomet. Chem. 498 (1995) 257.
- [16] R. Hoffmann, B.F. Beier, E.L. Muetterties, A.R. Rossi, Inorg. Chem. 16 (1977) 511.
- [17] V.A.S. Falcomer, S.S. Lemos, A.A. Batista, J. Ellena, E.E. Castellano, Inorg. Chim. Acta 359 (2006) 1064.
- [18] K. Sukchareonphon, D. Moran, P.V.R. Schleyer, J.E. McDonough, K.A. Abboud, C.D. Hoff, Inorg. Chem. 42 (2003) 8494.
- [19] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, T.N.M. Ishida, Y. Honda, O. Kitao, M.K.H. Nakai, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C.A.V. Bakken, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, A.J.A.O. Yazyev, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, K.M.P.Y. Ayala, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S.D.V.G. Zakrzewski, A.D. Daniels, M.C. Strain, D.K.M.O. Farkas, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.V.O.J.B. Foresman, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, B.B.S.J. Cioslowski, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, R.L.M.I. Komaromi, D. J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, A.N.C.Y. Peng, M. Challacombe, P.M.W. Gill, W.C.B. Johnson, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian03, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [20] $MD = \frac{1}{n} \sum |x - \bar{x}|$.
- [21] $M = \frac{1}{n} \sum |x_{opt} - x_{avg}|$.
- [22] M.V. Baker, M.R. North, B.W. Skelton, A.H. White, Inorg. Chem. 38 (1999) 4515.
- [23] P. Chaudhuri, K. Wieghardt, Y.-H. Tsai, C. Krüger, Inorg. Chem. 23 (1984) 427.

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Inorganica Chimica Acta 359 (2006) 1064–1070

**Inorganica
Chimica Acta**
www.elsevier.com/locate/ica

Mono- and dinuclear copper(I) complexes with methyl-substituted pyrimidinethiones

Viviane A.S. Falcomer ^a, Sebastião S. Lemos ^{a,*}, Alzir A. Batista ^b,
Javier Ellena ^c, Eduardo E. Castellano ^c

^a Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70904-970 Brasília, DF, Brazil

^b Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil

^c Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 13560-970, São Carlos, SP, Brazil

Received 22 June 2005; received in revised form 15 August 2005; accepted 24 November 2005

Available online 4 January 2006

Abstract

The reaction of 4,6-dimethylpyrimidine-2(1H)-thione (dmpymtH) or its corresponding *N*-methylated form (dmpymt-NMe) with the parent complex $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]$ (**1**) affords the mono- and dinuclear copper(I) complexes $[\text{Cu}(\text{dmpymt-NMe})_3][\text{BF}_4]$ (**2**) and $[\text{Cu}(\text{dmpymtH})_3][\text{BF}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**), respectively. The reaction of Cu_2O and the hydrochloride salt of dmpymtH gives the dinuclear complex $[\text{CuCl}(\text{dmpymtH})_2]_2$ (**4**). The X-ray crystal structure reveals that **2** is coordinatively unsaturated and weak intermolecular interactions between Cu(I) and H atoms from methyl groups are involved. The complexes **3** and **4** are dinuclear in the solid state in which the copper atoms adopt distorted tetrahedral geometry. In both cases, the neutral dmpymtH is acting as a bridging ligand.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Methyl-substituted pyrimidinethiones; Mono- and dinuclear copper(I) complexes; Copper(I)–hydrogen interactions; X-ray crystal structure; Model complexes

1. Introduction

Copper is the key element in a number of biological transformations of small molecules. To mention a prominent example of copper-related bioinorganic chemistry, methane is transformed in methanol mediated by particulate methane monooxygenase pMMO, an enzyme expressed in methanotrophs [1]. X-ray absorption edge data have revealed that about 70% of the copper content in as-isolated preparations of pMMO is Cu(I) and what is more, only about 50% of Cu(I) is involved in the dioxygen chemistry [2]. While the formation of an activated-oxygen species are presumed to be mandatory, the structural requirements to generate such species is not yet well understood. Much

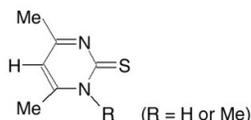
more challenging is to conceive a clear picture of how the C–H bond gets activated on the copper site at ambient temperature and pressure. In light of the difficulty to directly access copper(I) in proteins by means of spectroscopic methods and because of the prevalence of the ion in biological systems, the preparation and structural characterization of low-molecular weight complexes can shed light on the nature of the copper site in copper-proteins.

By virtue of the ability of dmpymtH to act as an ambidentate ligand and because of the feasibility of substitution at N1 position it may offer the opportunity of fine tuning its coordination mode at the metal center and possibly arrive at a synthetic model for pMMO to corroborate some proposed models [3,4]. Here we report on the preparation and structural characterization of three- and tetracoordinated copper(I) complexes, mono- and dinuclear, respectively, with various methyl-substituted pyrimidinethione ligands.

* Corresponding author. Tel.: +55 61 3072918; fax: +55 61 2734149.
E-mail address: sslemos@unb.br (S.S. Lemos).

2. Experimental

Solvents and reagent grade starting materials were used as received from commercial suppliers. The compounds $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]$ (**1**) [5], 4,6-dimethylpyrimidine-2(1H)-thione (dmpymtH) [6] and its *N*-methylated form (dmpymt-NMe) [7] were prepared as previously reported.



2.1. Instrumentation

Elemental analyses (C, H, N, and S) were performed on a Fisons MOD EA 1108 analyzer. The infrared spectra (KBr pellets, 4000–400 cm^{-1}) were recorded on a BOMEM BM 100 FT-IR spectrometer. Cyclic voltammograms were recorded on a BAS 100B potentiostat. A three-compartment cell was used with an Ag/AgCl reference electrode separated from a Pt disk working electrode and Pt disk auxiliary electrode. Freshly distilled acetonitrile was used as solvent in these measurements and tetra-*n*-butylammonium perchlorate (TBAP) was used as supporting electrolyte. Solutions containing 10^{-3} M analyte (0.1 M electrolyte) were deaerated for 5 min by a vigorous Ar purge. All $E_{1/2}$ values were calculated from $(E_{pa} + E_{pc})/2$ at a scan rate of 100 mV s^{-1} . All NMR spectra were recorded on a Varian Mercury plus spectrometer operating at 300.07 MHz for ^1H , 96.27 MHz for ^{11}B , 75.46 MHz for ^{13}C and 282.31 MHz for ^{19}F . The ^1H , $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, and ^{19}F NMR spectra were obtained in acetonitrile- d_3 as solvent at room temperature (except in one case described below). Chemical shifts (δ) are given in ppm relative to SiMe_4 (internal reference for ^1H and ^{13}C), neat $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (external reference for ^{11}B) and CCl_3F (external reference for ^{19}F), respectively. They are positive if the signal was shifted to higher frequencies than the standard. The solutions were placed in 5 mm (o.d.) NMR tubes and acetonitrile- d_3 was used as internal lock.

2.2. X-ray crystallography

The X-ray diffraction data were collected at room temperature on a Enraf-Nonius Kappa-CCD diffractometer with graphite-monochromated Mo $\text{K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Data were collected up to 50° in 2θ , with a redundancy of **4**. The final unit cell parameters were based on all reflections. Data collections were made using the COLLECT program [8]; integration and scaling of the reflections were performed with the HKL Denzo-Scalepack system of programs [9]. Absorption corrections were carried out using the multi-scan method [10] in the case of the compounds **2** and **3**, and Gaussian in the case of com-

pound **4** [11]. The structures were solved using direct methods with SHELXS-97 [12]. The models were refined by full-matrix least-squares procedures on F^2 using SHELXL-97 [13]. All hydrogen atoms were stereochemically positioned except for the water molecules which were found in the differences fourier maps. All hydrogen atoms were refined with the riding model [13]. Hydrogen atoms of the CH and CH_2 groups were set isotropic with a thermal parameter 20% greater than the equivalent isotropic displacement parameter of the atom to which each one was bonded [13]. This percentage was set to 50% for the hydrogen atoms of the CH_3 groups and the water molecules. The program WINGX was used to analyze and prepare the data for publication [14]. The ORTEP3 for Windows [15] was used to prepare the molecular graphics.

2.3. Synthesis of $[\text{Cu}(\text{dmpymt-NMe})_3][\text{BF}_4]$ (**2**)

To a 25 mL round bottomed flask containing $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]$ **1** (1.0 mmol) dissolved in acetonitrile (6.0 mL), under an Ar atmosphere, was added dmpymt-NMe (617 mg, 4.0 mmol) dissolved in acetonitrile (6.0 mL). The orange solution was refluxed for 1 h under positive Ar flow. After cooling, it was filtered to remove any insoluble material. Toluene (3.0 mL) was added and the solution was kept in a stopped flask at -15°C . Orange crystals were filtered off after a week, washed with 0.5 mL of acetonitrile and vacuum dried. Yield (543 mg, 88%). M.p. 163–165 $^\circ\text{C}$. Anal. Calc. for $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{BCuF}_4\text{N}_6\text{S}_3$: C, 41.14; H, 4.93; N, 13.71; S, 15.69. Found: C, 39.90; H, 4.72; N, 13.41; S, 14.38%. ^1H NMR (acetonitrile- d_3) δ 2.33 (s, 9H, C6-Me), 2.46 (s, 9H, C4-Me), 3.94 (s, 9H, N-Me), 6.81 (s, 3H, CH). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (acetonitrile- d_3) δ -0.3 (s, br). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (acetonitrile- d_3) δ 22.03, 24.53, 40.96, 113.55, 160.11, 168.85, 182.44. ^{19}F NMR (acetonitrile- d_3) δ -148.65; -148.71 (s, $^{10}\text{BF}_4^-$; $^{11}\text{BF}_4^-$, respectively).

2.4. Synthesis of $[\text{Cu}(\text{dmpymtH})_3]_2[\text{BF}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**)

To a 25 mL round bottomed flask containing **1** (1.0 mmol) dissolved in acetonitrile (5.0 mL), under an Ar atmosphere, was added dmpymtH (561 mg, 4.0 mmol) dissolved in acetonitrile (5.0 mL). The orange suspension was refluxed for 1 h under positive Ar flow. After cooling, it was filtered to remove the insoluble material. Toluene (10.0 mL) was added and the solution was kept in a stopped flask at -15°C until crystallization (approx. 2 weeks). Orange prismatic crystals were filtered, washed with 0.5 mL of acetonitrile and vacuum dried. Yield (235 mg, 40%). M.p. 140–145 $^\circ\text{C}$. Anal. Calc. for $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{F}_8\text{N}_{12}\text{O}_2\text{S}_6$: C, 36.71; H, 4.45; Cu, 10.79; N, 14.27; S, 16.33. Found: C, 37.36; H, 4.37; Cu, 9.76; N, 14.58; S, 16.65%. ^1H NMR (acetonitrile- d_3) δ 2.40 (s, 18H, Me), 4.99 (s, br, H_2O), 6.81 (s, 3H, CH). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (acetonitrile- d_3) δ -0.3 (s, br). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (acetonitrile- d_3) δ 22.1, 113.7, 167.5, 177.2. ^{19}F NMR

(acetonitrile- d_3) δ $-148.52, -148.58$ (s, $^{10}\text{BF}_4^-$; $^{11}\text{BF}_4^-$, respectively).

2.5. Synthesis of $[\text{CuCl}(\text{dmpymtH})_2]_2$ (**4**)

To a 25 mL round bottomed flask containing dmpymt · HCl (176.7 mg; 1.0 mmol) and dmpymtH (140.2; 1.0 mmol) dissolved in *iso*-propanol (20 mL), powdered Cu_2O (72 mg; 0.5 mmol) was added. The stirred suspension was refluxed for 3 h. The orange solid was separated by filtration. The product was dissolved in boiling acetone and the solution was left to stand at room temperature from which orange prisms developed. Yield (144 mg, 53%). M.p. 232–235 °C. *Anal.* Calc. for $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_8\text{S}_4$: C, 37.99; H, 4.25; Cu, 16.75; N, 14.77; S, 16.90. Found: C, 38.72; H, 4.52; Cu, 16.27; N, 14.96; S, 16.94%.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis

While the homoleptic cationic complexes **2** and **3** were prepared by the replacement of the methyl-substituted pyrimidinethione ligands for acetonitrile in the parent air-sensitive complex **1**, the heteroleptic neutral complex **4** was prepared by direct reaction of Cu_2O and dmpymtH/dmpymtH · HCl (1:1) in *i*-propanol as solvent. The preparation of $[\text{Cu}(\text{dmpymtH})_2\text{X}]$ (X = Cl or Br) in aqueous solution has been previously described but the complexes were not characterized by X-ray diffraction [16]. The complexes **2** and **3** are soluble in acetonitrile, acetone, and dimethylsulfoxide and are sparingly soluble in chloroform. The very low solubility of **4** in all tested solvents prevented its NMR study. They are inert with regard to the reaction with oxygen from air both in the solid state and in solution.

3.2. X-ray structures

Suitable crystals of **2** and **3** were grown in a mixture of acetonitrile/toluene at -15° , while crystals of **4** were grown in acetone at room temperature. Parameters and conditions to the structure determination are given in Table 1. The rather poor quality of the data of compound **2**, as reflected by the rather high wR_2 value, can be ascribed to the systematic error in the model introduced by the disordered nature of the anion as can be seen from its high anisotropic displacement parameters as well as the poor diffraction of the crystal. Selected bond lengths and bond angles are given in Tables 2–4 for **2**, **3** and **4**, respectively. The numbering scheme of the complexes, and inter-

Table 2
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for $[\text{Cu}(\text{dmpymt-NMe})_3][\text{BF}_4]$ (**2**)

Cu–S(1)	2.247(3)	S(3)–Cu–S(2)	118.54(11)
Cu–S(2)	2.241(3)	S(3)–Cu–S(1)	119.16(11)
Cu–S(3)	2.239(3)	S(2)–Cu–S(1)	122.30(11)
S(1)–C(11)	1.684(10)	C(11)–S(1)–Cu	109.5(4)
S(2)–C(21)	1.697(10)	C(21)–S(2)–Cu	109.3(4)
S(3)–C(31)	1.711(11)	C(31)–S(3)–Cu	108.8(4)

Table 3
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for $[\text{Cu}(\text{dmpymtH})_3][\text{BF}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**)

Cu–S(1)	2.2747(10)	S(1)–Cu–S(3)	105.65(3)
Cu–S(2)	2.3312(9)	S(1)–Cu–S(2)	120.16(4)
Cu–S(3)	2.3074(8)	S(3)–Cu–S(2)	122.30(3)
Cu–S(3) ⁱ	2.6038(9)	S(1)–Cu–S(3) ⁱ	104.94(3)
S(1)–C(11)	1.698(3)	S(3)–Cu–S(3) ⁱ	98.81(3)
S(2)–C(21)	1.729(3)	S(2)–Cu–S(3) ⁱ	101.01(3)
S(3)–C(31)	1.711(3)	Cu–S(3)–Cu ⁱ	81.19(3)
S(3)–Cu ⁱ	2.6038(9)	C(31)–S(3)–Cu ⁱ	95.57(9)

i: $-x + 2, -y, -z + 1$.

Table 1
Crystallographic data for $[\text{Cu}(\text{dmpymt-NMe})_3][\text{BF}_4]$ (**2**), $[\text{Cu}(\text{dmpymtH})_3][\text{BF}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**), and $[\text{CuCl}(\text{dmpymtH})_2]_2$ (**4**)

	2	3	4
Molecular formula	$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{BCuF}_4\text{N}_6\text{S}_3$	$\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{F}_8\text{N}_{12}\text{O}_2\text{S}_6$	$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_8\text{S}_4$
Formula weight	613.04	1177.96	758.80
Crystal system	orthorhombic	triclinic	monoclinic
Space group	$Pmna$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
<i>Unit cell dimensions</i>			
<i>a</i> (Å)	29.433(2)	7.365(1)	12.7208(8)
<i>b</i> (Å)	6.9382(5)	12.786(2)	8.8949(5)
<i>c</i> (Å)	14.2527(6)	14.852(2)	14.7208(6)
α (°)		70.662(4)	
β (°)		81.781(5)	101.284(3)
γ (°)		74.195(8)	
<i>V</i> (Å ³)	2910.6(3)	1267.7(3)	1633.5(2)
<i>Z</i>	4	1	2
<i>D</i> _{calc} (Mg/m ³)	1.399	1.543	1.543
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.012	1.162	1.750
Data/parameters	2759/214	4296/312	2875/185
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.011	1.033	1.028
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	$R_1 = 0.0775, wR_2 = 0.2026$	$R_1 = 0.0496, wR_2 = 0.1357$	$R_1 = 0.0438, wR_2 = 0.1053$
<i>R</i> indices (all data)	$R_1 = 0.1577, wR_2 = 0.2522$	$R_1 = 0.0570, wR_2 = 0.1431$	$R_1 = 0.0824, wR_2 = 0.1378$

Table 4
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for [CuCl(dmpymtH)₂]₂ (**4**)

Cu–S(2)	2.2524(13)	Cl–Cu–S(2) ⁱ	93.31(4)
Cu–S(1)	2.2607(14)	Cl–Cu–S(2)	114.84(5)
Cu–Cl	2.4230(13)	S(1)–Cu–Cl	110.85(5)
Cu–S(2) ⁱ	2.6109(14)	S(2)–Cu–S(2) ⁱ	105.45(4)
S(1)–C(11)	1.699(5)	S(1)–Cu–S(2) ^j	102.42(5)
S(2)–C(21)	1.718(5)	S(1)–Cu–S(2)	123.99(5)
S(2)–Cu ⁱ	2.6109(14)	Cu–S(2)–Cu ⁱ	74.55(4)

i: $-x, -y + 1, -z$.

intramolecular interactions, can be seen in Figs. 1–4 for **2**, **3**, and **4**, respectively.

The structure reveals that complex **2** is mononuclear and the copper atom is coordinated to three sulfur atoms from (dmpymt-NMe) in a planar trigonal geometry. The Cu–S distances of 2.239(3), 2.241(3), and 2.247(3) Å are longer than those of 2.213(5), 2.225(5), and 2.228(5) Å found in the related complex [Cu(C₅H₅NS)₃]⁺ [17] but shorter than

those 2.27(1), 2.28(1), and 2.28(1) Å found in the [Cu(etu)₃]⁺ (etu = ethylenethiourea) [18]. The C–S distances of 1.684(10), 1.697(10), and 1.711(11) Å are comparable to the C–S distances of 1.68(1), 1.69(1), and 1.70(1) found in the later cation. The distances (mean values) within the heterocycle ligand are consistent with the structural formula depicted above. In addition, there is an intermolecular interaction between the copper(I) atom and hydrogen atoms from methyl groups situated above and below the CuS₃ plane. The distance Cu...H_{methyl} of 2.679(1) Å is comparable to the distance Cu...H_{methyl} 2.53 Å found in the complex [Cu(hppMe)₂][CuCl₂] (hppMe = 1,3,4,6,7,9-hexahydro-1-methyl-2H-pyrimido[1,2a]pyrimidine) [19]. Based on NMR data, there is no indication that such interactions are preserved in solution. This data is in line with those found in the compound [CuTp^{t-Bu,i-Pr}]₂ in which a Cu...H–B bond interaction has been authenticated in the solid state but it could not be

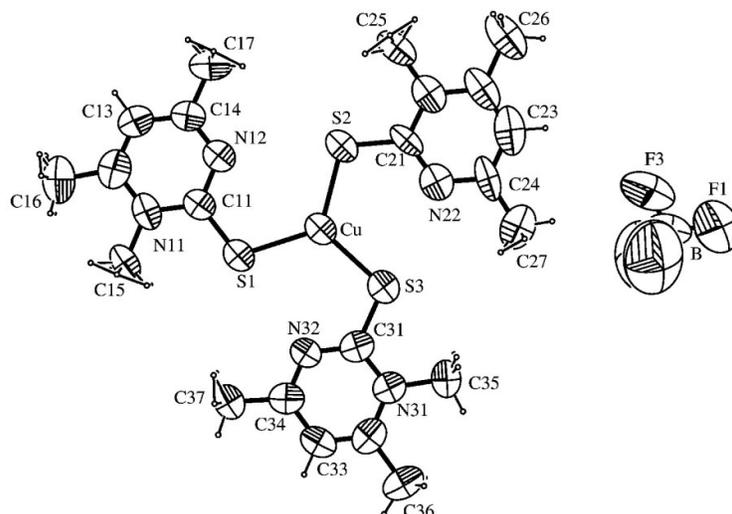


Fig. 1. ORTEP [15] diagram of the asymmetric unit of the complex **2** showing the labelling of the atoms and the 50% probability ellipsoids.

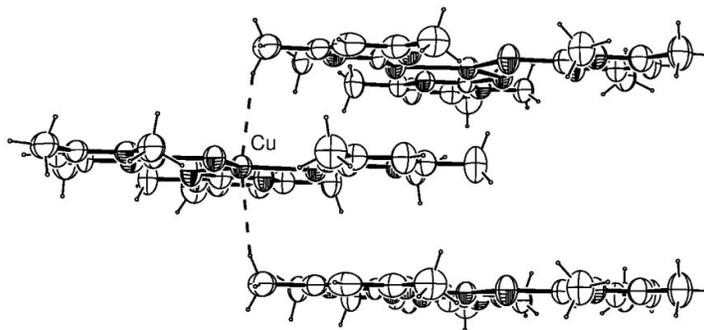


Fig. 2. ORTEP [15] diagram of the intermolecular interactions in the complex **2** showing the 30% probability ellipsoids.

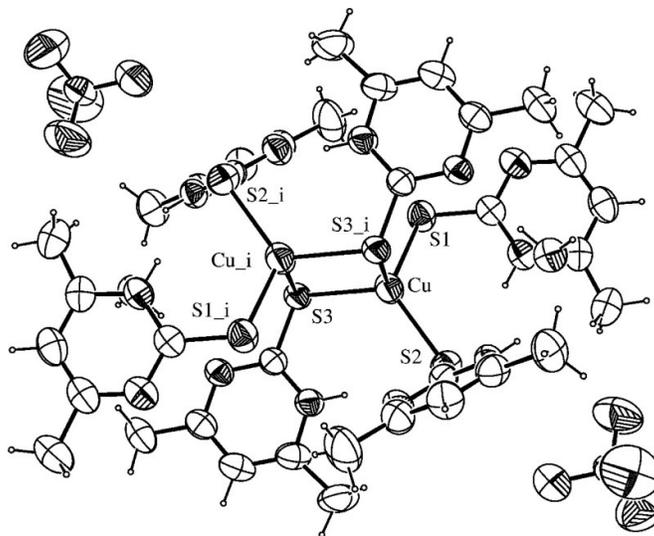


Fig. 3. ORTEP [15] diagram of the complex **3** showing the labelling of the atoms and the 50% probability ellipsoids.

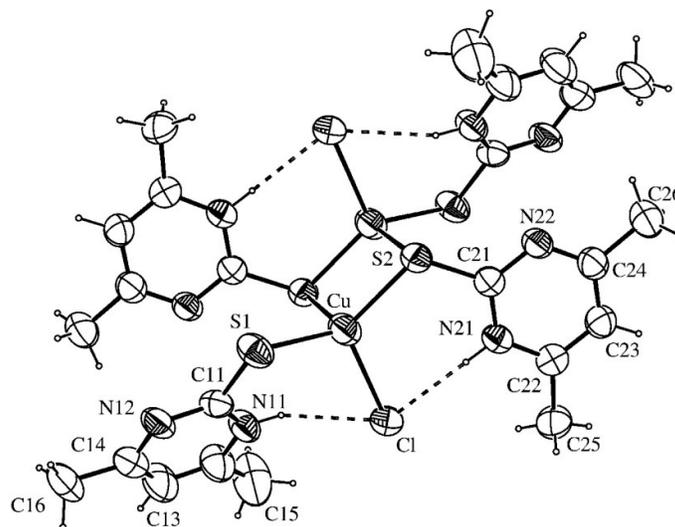


Fig. 4. ORTEP [15] diagram of the complex **4** showing the labelling of the atoms and the 50% probability ellipsoids.

detected by multinuclear magnetic resonance in solution [20].

In the dinuclear complex **3**, each copper atom is coordinated to four sulfur atoms from (dmpymtH) in a distorted tetrahedral geometry. The external angle S(1)–Cu–S(2) is $120.16(4)^\circ$ while the internal angle S(3)–Cu–S(3)ⁱ is $98.81(3)^\circ$. The distances Cu–S bridge of $2.3074(8)$ and $2.6038(9)$ Å are rather asymmetric while the two distances

Cu–S terminal are close (average value of 2.3029 Å). In complex **3**, the BF_4^- anion adopts an almost regular tetrahedral geometry. The distances B–F lie in the range $1.353(5)$ – $1.358(8)$ Å and the bond angles F–B–F lie in the range $107.2(4)$ – $111.2(3)^\circ$. The complex **2**, on the contrary, presents a distorted tetrahedral geometry. The distances B–F lie in the range $1.14(2)$ – $1.284(14)$ Å and the bond angles F–B–F lie in the range $91.8(16)$ – $115.9(18)^\circ$. We

interpret these discrepancies on the later as a consequence of the disorder of the anion as explained above.

In the dinuclear complex **4**, the copper atoms are coordinated to three sulfur atoms from (dmpymtH) ligands and one chlorine atom in a distorted tetrahedral site. The external angle S(1)–Cu–Cl is 110.85(5)° while the internal angle S(2)–Cu–S(2)ⁱ is 105.45(4)°. The two Cu–S bridging distances of 2.2524(13) and 2.6109(14) are rather dissimilar while the distance Cu–S terminal of 2.2607(14) Å is close to the shorter one. These distances are within the range of other closely related complexes like [CuBr(dmpymtH)₂]₂ [21] in which the Cu–S bridging distances are 2.2727(9) and 2.5634(10) Å and the Cu–S terminal distance is 2.2776(10). The sulfur-donating ligand showed up as the preferred bridging ligand instead of the chloride giving the Cu₂S₂ core with S(2)–Cu–S(2)ⁱ angle very close to the ideal tetrahedral geometry. For instance, the complex [CuBr(py2SH)(tntp)]₂ (py2SH = pyridine-2-thione; tntp = trim-tolylphosphine) also possess the Cu₂S₂ core with Cu···Cu separation of 2.6906(1) Å [22] while in the complex [CuBr(py2SH)(PPh₃)₂] this separation is 3.420(3) Å [23]. In the complex **4**, the Cu···Cu separation is 2.9592(13) Å which lies in between those reported distances. In addition, there are two N–H···Cl intermolecular interactions, N11–H11···Cl and N21–H21···Cl, which stabilized the molecular conformation. These interaction have H···Cl distances of 2.333(1) and 2.221(1) Å, respectively, in a close resemblance with its bromide analog [21].

3.3. NMR spectroscopy

In one hand, the ¹H NMR spectrum of **2** shows three distinct sharp resonances due to the methyl groups and another one due to the aromatic hydrogen atoms. On the other hand, the ¹H NMR spectrum of **3** at 295 K exhibits only one sharp signal for the methyl groups and another one for the aromatic hydrogen atoms. When the spectrum was run at 240 K, a broad signal located at 13.6 ppm became visible which was attributed to the NH group. Moreover, the methyl signal split in the two resonances located at 2.459 and 2.402 ppm, while the aromatic hydrogens showed minimal change. These findings are in line with those found in related compounds, namely CuX(dmpymtH)(PPh₃)₂ (X = NCS⁻, N₃⁻) [24] and can be interpreted as a tautomerization process. The ¹¹B and ¹⁹F NMR spectra are consistent with the BF₄⁻ acting as counter ion in accord with the X-ray results. Attempts to observe ⁶³Cu resonance were unsuccessful in both complexes.

3.4. IR spectroscopy

The infrared spectra of the complexes and the respective free ligands are closely akin. All complexes exhibit the expected bands for the thione-derivatives, in particular the well-known four “thioamide bands” are observed [25]. In the case of compound **4**, for example, they are

assigned as follows: 1562, 1225, 985 and 732 cm⁻¹, as well as the NH stretching vibration observed in the region 3005–2768 cm⁻¹ overlapped with aliphatic CH stretching. In the IR spectra of the complexes **2** and **3**, the BF₄⁻ absorption bands are seen in the region 1080–1035 cm⁻¹(*v*_{as}) and 521 cm⁻¹(*v*_s).

3.5. Cyclic voltammetry

The study of the electrochemical behavior of the complexes was carried out in the positive and negative range.

The cyclic voltammogram of complex **2**, in CH₃CN (Fig. 5) shows a reversible electrochemical response and the most important characteristic are waves associated with the Cu(II)/Cu(I) process and its *E*_{1/2} is 0.28 V (see Table 5).

In the negative range of the cyclic voltammogram shown in Fig. 5 there is an irreversible peak related to the Cu(I)/Cu(0) process. This process was confirmed by an experiment of electrolysis at -0.70 V for 10 min after which the platinum electrode was reddish showing the deposit of Cu(0) on its surface.

Cyclic voltammogram of the complex **3**, in CH₃CN, shows an irreversible peak at +0.76 V which can be attributed to Cu(II)/Cu(I) process. For this complex, the Cu(I)/Cu(0) process is at -0.90 V and the oxidation of Cu(0) to Cu(I) is observed at 0.00 V.

The electrochemical response of complex **4** in positive scan shows a cathodic peak at +0.52 V and at +1.25 V corresponding to Cu(II)/Cu(I) and Cu(III)/Cu(II) oxidation processes, respectively. In the reverse scan an anodic peak at +0.75 V and other one at +0.40 V are observed and are associated with these cathodic processes. The Δ*E*_p of the process involving the Cu(III) species is too large (about 0.50 V) to allow us to say that the peaks belong to the same oxidized complex. The change from the Cu(II) to the Cu(III) state (*d*⁸ low spin) involves a drastic reduction of the metal ion radius and very probably the new geometry

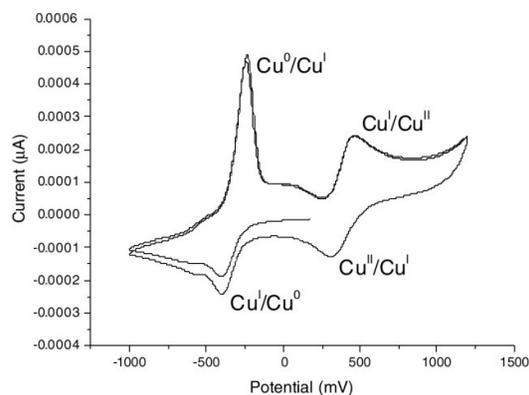


Fig. 5. Cyclic voltammogram of the complex **2**, 1.0×10^{-3} mol L⁻¹ in acetonitrile with 0.1 mol L⁻¹ NBu₄ClO₄, scan rate 100 mV s⁻¹, measured at a platinum electrode.

Table 5
Summary of electrochemical data for complexes **2**, **3**, and **4**

Complex	E_{pa} (V) Cu(I) → Cu(II)	E_{pc} (V) Cu(II) → Cu(I)	$E_{1/2}^a$ (V)	E_{pc} (V) Cu(I) → Cu(0)	E_{pa} (V) Cu(0) → Cu(I)	E_{pa} (V) Cu(II) → Cu(III)	E_{pc} (V) Cu(III) → Cu(II)
2	+0.30	+0.26	+0.28	−0.40	−0.25		
3	+0.76			−0.90	0.00		
4	+0.52	+0.40	+0.46	−0.80	−0.24	+1.25	+0.75

^a $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$.

or different conformations of the complex is adopted in solution to fit the small copper(III) making the complex unstable in the high oxidation state. For this complex **4**, the reduction process of Cu(I)/Cu(0) is at −0.80 V while the corresponding oxidation process of Cu(0) to Cu(I) is at −0.24 V.

For all complexes the most important electrochemical data associated with the metal center processes are summarized in Table 5.

As can be seen from Table 5, the electrochemical behavior of the Cu-(dmpymt) complexes are different from the others and what is not surprising since their compositions and structures are also different, the electrochemical metal center processes involving our complexes are compatible with other copper sulfur containing compounds found in the literature [26,27].

4. Supplementary material

Crystallographic data for the structural analysis of **2**, **3** and **4** have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Center, CCDC Nos. 265845, 265846, and 265847, respectively. Copies of this information may be obtained free of charge from the Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK, by quoting the publication citation and the deposit numbers [fax: (int. code) +44 1223 336 033, e-mail: deposit@ccdc.com.ac.uk, URL: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>].

Acknowledgments

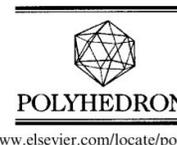
We thank MCT-FINEP (Project CT-INFRA No. 0970/01) and CNPq for financial support.

References

- [1] C. Anthony, *The Biochemistry of Methylotrophs*, Academic Press, London, 1982 (Chapters 1,6, and 8, pp. 1–41, 152–194, 219–244).
- [2] H.-H.T. Nguyen, K.H. Nakagawa, B. Hedman, S.J. Elliott, M.E. Lidstrom, K.O. Hodgson, S.I. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 12766.
- [3] S.I. Chan, H.-H.T. Nguyen, A.K. Shiemke, M.E. Lidstrom, in: K. Karlin, Z. Tyeklár (Eds.), *Bioinorganic Chemistry of Copper*, Chapman and Hall, New York, 1993, pp. 184–195.
- [4] S.S. Lemos, H. Yuan, M.L.P. Collins, W.E. Antholine, *Curr. Top. Biophys.* 26 (2002) 43.
- [5] G.J. Kubas, B. Monzik, A.L. Crumbliss, *Inorg. Synth.* 28 (1990) 68.
- [6] S.C. Nigam, G.S. Saharia, H.R. Sharma, *J. Indian Chem. Soc.* 60 (1983) 583.
- [7] W.J. Hale, A.G. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 37 (1915) 594.
- [8] Enraf-Nonius. COLLECT. Nonius BV, Delft, The Netherlands (1997–2004).
- [9] Z. Otwinowski, W. Minor, HKL Denzo and Scapecap, in: C.W. Carter Jr., R.M. Sweet (Eds.), *Methods in Enzymology*, vol. 276, Academic Press, New York, 1997, pp. 307–326.
- [10] R.H. Blessing, *Acta Cryst. A* 51 (1995) 33.
- [11] P. Coppens, L. Leiserowitz, D. Rabinovich, *Acta Cryst.* 18 (1965) 1035.
- [12] G.M. Sheldrick, SHELXS-97. Program for Crystal Structure Resolution, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [13] G.M. Sheldrick, SHELXL-97. Program for Crystal Structures Analysis, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [14] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 837.
- [15] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* 30 (1997) 565.
- [16] R. Battistuzzi, G. Peyronel, *Trans. Met. Chem.* 3 (1978) 345.
- [17] S.C. Kokkou, S. Fortier, P.J. Rentzeperis, P. Karagiannidis, *Acta Cryst. C* 39 (1983) 178.
- [18] M.S. Weininger, G.W. Hunt, E.L. Amma, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1972) 1140.
- [19] S.H. Oakley, M.P. Coles, P.B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 5168.
- [20] S. Kiani, J.R. Long, P. Stavropoulos, *Inorg. Chim. Acta* 263 (1997) 357.
- [21] P. Aslanidis, P.J. Cox, S. Divanidis, P. Karagiannidis, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 1063.
- [22] P. Aslanidis, S.K. Hadjikakou, P. Karagiannidis, B. Kojic-Prodic, M. Luic, *Polyhedron* 13 (1994) 3119.
- [23] S.K. Hadjikakou, P. Aslanidis, P. Karagiannidis, A. Aubry, S. Skoulika, *Inorg. Chim. Acta* 193 (1992) 129.
- [24] S.S. Lemos, M.A. Camargo, Z.Z. Cardoso, V.M. Defflon, F.H. Försterling, A. Hagenbach, *Polyhedron* 20 (2001) 849.
- [25] C.N.R. Rao, R. Venkataraghavan, *Spectrochim. Acta* 18 (1962) 541.
- [26] E.S. Raper, J.R. Creighton, W. Clegg, *Inorg. Chim. Acta* 183 (1991) 179.
- [27] E. Franco, E. López-Torres, M.A. Mendiola, M.T. Sevilla, *Polyhedron* 19 (2000) 441.

Available online at www.sciencedirect.com

Polyhedron 26 (2007) 3871–3875



Synthesis, structural characterization and reactivity of copper(I)-nitrile complexes: Crystal and molecular structure of $[\text{Cu}(\text{BzCN})_4][\text{BF}_4]$

Viviane A.S. Falcomer^a, Sebastião S. Lemos^{a,*}, Guilherme B.C. Martins^a, Gleison A. Casagrande^b, Robert A. Burrow^b, Ernesto S. Lang^b

^a Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70904-970 Brasília – DF, Brazil

^b Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900 Santa Maria – RS, Brazil

Received 3 February 2007; accepted 13 April 2007

Available online 21 April 2007

Abstract

Complexes of general formula $[\text{CuL}_4][\text{BF}_4]$ (L = benzonitrile – PhCN **2** or phenylacetonitrile – BzCN **3**) have been prepared and structurally characterized by NMR spectroscopy and X-ray crystallography. Their structure and reactivity have been compared to the well known $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]$ (**1**). The ^{63}Cu line width and the ^{63}Cu chemical shift have been evaluated by varying the temperature and the concentration of the complex **2** in benzonitrile solutions. The phenylacetonitrile solutions of the complex **3** give extremely broad signals which are beyond detection. Accordingly, compound **3** has been studied by ^{63}Cu MAS NMR spectroscopy. The solution NMR data are consistent to the prevalence of dynamic equilibrium between tetra- and low-coordinated species in both complexes. The X-ray structure of **3** revealed that the copper(I) atom sits in a slightly distorted tetrahedral geometry, surrounded by four BzCN ligands.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Copper(I)-nitrile complexes; ^{63}Cu NMR spectroscopy; ^{63}Cu MAS NMR spectroscopy; X-ray structure; Dynamic equilibrium

1. Introduction

Tetrakis(acetonitrile)copper(I) cation, $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+$, has been widely used as starting material for the synthesis of copper(I) complexes, precursor for catalysts in the synthesis of three-membered rings (cyclopropanation and aziridination) [1], and as reference for ^{63}Cu NMR spectroscopy in solution [2]. Surprisingly, much less has been known about the related benzonitrile- or phenylacetonitrile-copper(I) complexes.

Copper is one of the elements that is amenable to NMR spectroscopy and its properties have been summarized elsewhere [3,4]. Both natural isotopes possess nuclear spin

$I = 3/2$ but the more abundant ^{63}Cu (69.09%) has been most applied in NMR spectroscopy. Since it is a quadrupolar nucleus, the ^{63}Cu NMR spectroscopy is in practice almost restricted to compounds in which the copper(I) atoms adopt a rigorous tetrahedral geometry, T_d . Any deviation from that geometry will broaden the resonance, sometimes it becomes beyond detection. For instance, the resonance due to the compound $[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4][\text{BF}_4]$ will immediately disappear if it is treated with $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]$ due to scrambling low-symmetry products, namely, $[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_{(4-n)}(\text{MeCN})_n]^+$ [5]. The effect of varying temperature, solvent, counterion, added Cu(II) or water has been evaluated in a number of papers regarding copper(I)-acetonitrile complexes [2,6–10].

Although the complexes $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{X}$ (X = BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- , CF_3SO_3^-) have been studied by ^{63}Cu NMR in a number of seminal reports [8–10], much less is

* Corresponding author. Tel.: +55 61 3307 2918; fax: +55 61 3273 4149.
E-mail address: sslemos@unb.br (S.S. Lemos).



New cation-dependent supramolecular arrangements of $[\text{RTeI}_4]^-$ tectons: Synthesis and X-ray structural characterization of the mixed valence complex salts $[p\text{-CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Te}(\text{etu})]$ - $[p\text{-CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]$ (etu = ethylenethiourea) and $[p\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Te}(\text{tu})]$ - $[p\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]$ (tu = thiourea)

Gleison Antônio Casagrande ^a, Ernesto Schulz Lang ^{a,*}, Gelson Manzoni de Oliveira ^{a,*}, Sebastião S. Lemos ^b, Viviane A.S. Falcomer ^b

^a LMI – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97.105-900 Santa Maria, RS, Brazil

^b Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70904-970, Brasília, DF, Brazil

Received 26 April 2006; received in revised form 2 June 2006; accepted 3 June 2006

Available online 15 June 2006

Abstract

$(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{Te})_2$ and $(p\text{-PhOC}_6\text{H}_4\text{Te})_2$ react with I_2 and thiourea/ethylenethiourea to give the mixed valence complex salts $[p\text{-CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Te}(\text{etu})]$ - $[p\text{-CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]$ (**1**) and $[p\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Te}(\text{tu})]$ - $[p\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]$ (**2**). Both compounds confirm the tectonic character of the tetraiodo-organyltellurates $[\text{RTeI}_4]^-$ with the assembling of polymeric chains of $[p\text{-CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]_2^{2-}$ and $[p\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]_2^{2-}$ dimers linked through single (**1**) and double (**2**) $\text{I} \cdots \text{I}$ secondary bonds. The strong covalent character of the cation–anion interaction of **2** allows its further representation as the mixed valence molecular species $[\text{RTeI}_3(\mu\text{-I})\text{Te}(\text{tu})\text{R}]$ $\{\text{R} = p\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\}$.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Organotellurium halides; Tectonic tetraiodo-organyltellurates; Supramolecular assembling of $[\text{RTeI}_4]^-$ ions

1. Introduction

If we consider Simard's *tecton* (from Greek, *tektion*, builder) definition [1] – any molecule whose interactions are dominated by particular associative forces that induce the self-assembly of an organized network with specific architectural or functional features – and the concept of supramolecular synthesis [2,3], then the species $[\text{RTeX}_4]^-$ (R = aryl; X = halogen) surely play an important role in this chemical field, due to their remarkable ability to act as supermolecule-building tectons. We have already described some examples with this tendency: initially we

have found [4] three different packing arrangements in the crystal lattice of $[\text{PhTeCl}_4]^-$ salts, all of them arising from secondary $\text{Te} \cdots \text{Cl}$ bonds (which complete the octahedral coordination at tellurium) and hydrogen–halogen bonds between the anion and the stabilizing cations (pyridonium, for example). When the same, not too bulky cationic species is maintained for different – and bigger – $[\text{PhTeX}_4]^-$ (X = Br, I) anions, the polymerization gradually increases substantially [5]. Further, in the lattice of $\{\text{Cs}[\text{PhTeCl}_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}$ and $\text{Cs}[\text{PhTeBr}_4]$ the alkali metal cation interacts secondarily with the chlorine and bromine Te-ligands holding the structures in tridimensional, supramolecular assemblies [6]. In tetraiodo-organyltellurates stabilized by cations without acid N–H functions such as $(\text{Et}_4\text{N})[\text{PhTeI}_4]$ and $(\text{Et}_4\text{N})[(\beta\text{-naphthyl})\text{TeI}_4]$, only the $\text{Te} \cdots \text{I}$ and $\text{I} \cdots \text{I}$ secondary bonds behave as structure-

* Corresponding authors. Tel.: +55 55 220 8757; fax: +55 55 220 8031.
E-mail address: manzoni@quimica.ufsm.br (G.M. de Oliveira).