

**CLIVAGEM DO TETRÂMERO $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)]_4$ POR TIOURÉIAS .
SÍNTESE DOS COMPOSTOS $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)\text{L}]$ (L= TIOURÉIAS).**

A.E.Mauro e M.R.Roveri - Instituto de Química de Araraquara - UNESP, Caixa Postal 174, 14800 - Araraquara (SP) - Brasil.

Recebido em 06/06/89

**ABSTRACT: CLEAVAGE OF THE TETRAMER $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)]_4$ BY
THIOUREAS. SYNTHESIS OF THE COMPOUNDS $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)\text{L}]$
(L= THIOUREAS).**

Some new compounds of general formula $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)\text{L}]$, L= thiourea (tu), methylthiourea (mtu) and dimethylthiourea (dmtu), were readily synthesized from reactions of the tetramer $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)]_4$ with thioureas in diethylether. The products obtained are air-stable solids and their structure are discussed on the basis of the infrared spectra.

INTRODUÇÃO

A química de compostos de cobre suscita grande interesse em seu aspecto estrutural pela variedade de estruturas e de poliedros de coordenação do átomo de cobre. A isto se somam outros fatos relevantes como a aplicabilidade crescente de complexos de cobre em processos catalíticos¹, além do que o conhecimento das interações Cu-N e Cu-S é importante na medida em que estas podem ser relacionadas a sistemas biológicos, tais como as proteínas contendo cobre².

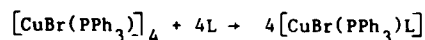
Recentemente desenvolvemos alguns estudos na química de cobre(I), como por exemplo a caracterização estrutural das espécies $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(\text{bipy})]_3$ e $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(\text{py})]_4$, ambas obtidas mediante reação do $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)]_4$ com as respectivas aminas. Pareceu-nos então oportuno estender esse estudo a outras bases de Lewis.

Escolheram-se algumas tiouréias, sendo a razão da escolha desses ligantes ditada pela natureza ambidentada das mesmas, além do que se pretendia explo-

rar os efeitos dos grupos metilas ligados ao átomo de nitrogênio sobre a forma de coordenação ao centro metálico.

EXPERIMENTAL

Síntese dos compostos $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)\text{L}]$ (L=tu, mtu, dmtu). 0,14 mmoles de $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)]_4$ e 0,56 mmoles de tu, mtu ou dmtu foram colocados em 15ml de éter etílico, previamente seco. A mistura foi mantida sob agitação por 12 horas, findas as quais os compostos brancos formados foram filtrados, lavados com éter e secos sob vácuo.



Os espectros de absorção no infravermelho foram medidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer 567, empregando-se a técnica de pastilha em CsI. A caracterização analítica dos produtos foi feita através de micro-análises de C, H e N e pela determinação de cobre, via complexometria com EDTA. $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(\text{tu})]$ requer 47,36%C; 3,94%H; 5,81%N; 13,18%Cu, encontrados 47,36%C; 4,04%H; 5,73%N; 13,34%Cu; p.f. 236,1-237,5°C. $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(\text{mtu})]$ requer 48,43%C, 4,23%H; 5,64%N; 12,91%Cu; encontrados 47,99%C; 4,30%H; 5,72%N; 12,23%Cu; p.f. 155,1-157,3°C. $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(\text{dmtu})]$ requer 49,46%C; 4,51%H; 5,49%N; 12,46%Cu; encontrados 49,37%C; 4,16%H; 5,40%N; 12,29%Cu; p.f. 185,6-186,6°C.

DISCUSSÃO

Os adutos de haletos de cobre(I) com trifenilfosfina foram amplamente investigados⁵ sob o ponto de vista estrutural, sendo conhecidas espécies monoméricas $[\text{CuX}(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{CuX}(\text{PPh}_3)_2]$; dímeros $[(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{PPh}_3)]$ e tetrâmeros $[\text{CuX}(\text{PPh}_3)]_4$. Entretanto, sistemas contendo ligantes nitrogenados e/ou sulfurados são menos estudados, sendo este um dos motivos que nos levaram a preparar os compostos $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)\text{L}]$.

A tiouréia e seus derivados comportam-se como ligantes ambidentados, e para discutir como elas se ligam ao cobre nos complexos que sintetizamos são das algumas bandas observadas (cm^{-1}) nos espectros infravermelho dos produtos; das tiouréias, e os modos

vibracionais atribuídos às mesmas.

[CuBr(PPh₃)(tu)]: 3350(m), 3270(m) e 3160(m) ν NH; 1477(m) ν CN; 1400(vs) e 1379(sh) ν CS; 700(s) ν CS.

tu: 3350(s), 3270(s) e 3160(s) ν NH; 1465(s) ν CN, 1430(s) e 1388(w) ν CS; 730(sh) ν CS.

[CuBr(PPh₃)(mtu)]: 3405(vw), 3280(vw) e 3125(vw) ν NH; 1478(s) ν CN; 525(m) δ NCS.

mtu: 3300(w), 3220(w) e 3130(w) ν NH; 1485(w) ν CN, 562(m) δ NCS

[CuBr(PPh₃)(dmtu)]: 3245(s), 3110(w) ν NH; 1431(m) ν CN, 526(s) δ NCS.

dmtu: 3280(w) e 3260(vw) ν NH; 1445(w) ν CN, 555(w) δ NCS.

Quando são comparados os espectros no infravermelho do composto [CuBr(PPh₃)(tu)] e da tiouréia livre, verifica-se que não existe variação nas frequências de estiramento ν NH (3500 a 3100 cm^{-1}), o que sugere juntamente com outras observações expostas a seguir que a coordenação não se faz pelos átomos de nitrogênio, mas sim pelo enxofre⁶. A ligação metal-enxofre resulta num aumento da frequência de estiramento ν CN, o que é observado com a banda situada em 1465 na tiouréia, que é deslocada para 1477 cm^{-1} no complexo.

A ligação cobre-enxofre acarreta também um decréscimo nas frequências daqueles modos vibracionais onde há participação do estiramento ν CS, o que é notado nas bandas situadas em 1430, 1388 e 730 na tiouréia livre que são deslocadas, respectivamente, para 1400, 1379 e 700 cm^{-1} .

Contudo, analisando-se os espectros dos compostos [CuBr(PPh₃)(dmtu)] e [CuBr(PPh₃)(mtu)], nota-se que esses mesmos fatos não ocorrem. Nos espectros vibracionais destes compostos há variações nas frequências tribuídas aos estiramentos ν NH. Além disso são observados decréscimos nas bandas correspondentes às frequências de estiramento ν CN; a banda na N,N'-dimetil-tiouréia, situada a 1445 cm^{-1} , sofre uma diminuição no complexo para 1431 cm^{-1} , enquanto que na metiltiouréia, aquela situada em 1485 cm^{-1} se desloca para 1478 cm^{-1} no composto⁷.

As bandas localizadas em 555 e 562 cm^{-1} respectivamente pertencentes a N,N'-dimetil-tiouréia e metiltiouréia, atribuídas como δ NCS, apresentam decréscimo

nos espectros dos dois complexos, ocorrendo respectivamente em 526 e 525 cm^{-1} , o que também sugere a coordenação pelos átomos de nitrogênio.

Todos esses fatos sugerem que nas alquiltiouréias (mtu e dmtu) o centro de coordenação ao cobre são os nitrogênios, enquanto que na tiouréia a ligação ocorre via átomo de enxofre. Essa mudança no átomo coordenador pode ser um reflexo do aumento da basicidade dos átomos de nitrogênio, devido à presença dos grupos metila.

Pode-se sugerir, portanto, que no composto [CuBr(PPh₃)(tu)] a geometria ao redor do átomo metálico seja trigonal planar. O mesmo deve ocorrer nos outros dois compostos, na suposição de que sejam espécies monoméricas e caso se admita a coordenação de um único nitrogênio ao centro metálico. Outra possibilidade é a presença de mtu e dmtu em ponte e coordenadas através dos dois nitrogênios, o que levaria a uma geometria tetraédrica para o cobre.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq, FINEP, CAPES e FAPESP pelos auxílios concedidos.

REFERÊNCIAS

1. Parshall, G.W. - "Homogeneous Catalysis, John Wiley & Sons, N. York, 1980.
2. Dubler, E.; Bensch, W. - Inorg. Chim. Acta., (1986) 125, 37.
3. Schpector, J.Z.; Castellano, E.E.; Oliva, G.; Mauro, A.E.; Roveri, M.R. - Acta Cryst., (1985) C41, 204.
4. Schpector, J.Z.; Castellano, E.E.; Mauro, A.E.; Roveri, M.R. - Acta Cryst., (1986) C42, 302.
5. Dyason, J.C.; Engelhardt, L.M.; Pakawatchai, C.; Healy, P.C.; White, A.H. - Aust. J. Chem., (1985) 38, 1243.
6. Nakamoto, K. - "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, N. York, 1970.
7. Lane, T.J.; Yamaguchi, A.; Guagliano, V.; Ryan, I.; Mizushima, S. - J. Am. Chem. Soc., (1959) 81, 3824.