

Whei Oh Lin, Cristina Marques Malavolta Sachett, Gleice Bez Garcia e Marcos Costa de Souza

Departamento de Química - Instituto Militar de Engenharia - Praia Vermelha - Urca - 22290-270 - Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 12/9/94; aceito em 20/12/95

X-RAY STRUCTURAL ANALYSIS OF BISPHOSPHORYL ALKANEDIYLDIISOTHIO-UREA. Symmetric organic compounds containing 1-phosphoryl-3-imino groups were prepared by a two phase reaction between the corresponding dialkylphosphite and alkanediyl diisothioureia. The X-ray structure analysis showed that the diisopropylphosphoryl ethylenediisothioureia (IIa) crystallized in the orthorhombic space group *Pbca* with the cell dimensions $a=16.660(3)$ Å, $b=8.910(2)$ Å, $c=17.457(3)$ Å, $Z=4$, at -100°C . The coordination around the phosphorus atom in the molecule is distorted tetrahedrally. The molecule has moieties slightly out of plane around $\text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{C}=\text{N}$ with stronger intermolecular hydrogen bonds.

Keywords: phosphorylation of alkylisothioureia; bis-diisopropylphosphoryl alkanediyl diisothioureia; X-ray structural analysis.

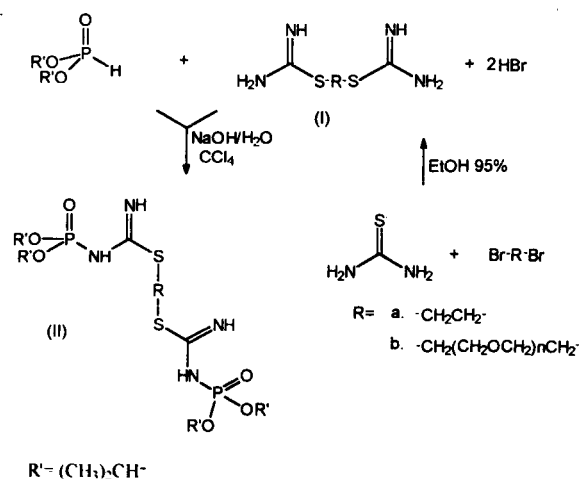
INTRODUÇÃO

Compostos bidentados contendo um grupo 1-fosforil-3-carbonila são conhecidos por formar complexos coloridos com vários íons metálicos¹. São poderosos extratores de lantanídeos e actinídeos trivalentes, bem como de cátions de metais alcalinos^{2,3}. Uma alteração da estrutura molecular deveria melhorar as propriedades extratoras desses compostos, tais como a capacidade de complexação e seletividade com o íon metálico. Recentemente, relatamos as sínteses e os estudos de complexação preliminares de compostos contendo grupos 1-fosforil-2-aza-3-tiocarbonila ou imino^{4,5}. Aqui, a preparação de ligantes polidentados simétricos contendo sítios de complexação similares é descrita e a análise estrutural por raio X é relatada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Hidrobrometo de alcanodiila simétrico (I) pode ser preparado pela reação de tiouréia e dibrometo de alcanodiila em etanol 95%, à temperatura de refluxo. Esta diisotiouréia simétrica (I) é fosforilada em uma reação bifásica de hidróxido de sódio/água e solução de diisopropilfosfito em tetracloreto de carbono a 50°C (esquema 1). Os compostos sintetizados foram caracterizados por métodos convencionais. A estrutura molecular de *N,N'*-bis-diisopropil fosforil etileno diisotiouréia (IIa) é mostrada na figura 1. Coordenadas atômicas e coeficientes de deslocamento isotrópico equivalente são dados na tabela 1. Comprimentos de ligação e ângulos de ligação são listados na tabela 2. A coordenação do átomo P na molécula é distorcida: os ângulos $\text{O}(3)-\text{P}-\text{O}(1)$ e $\text{O}(3)-\text{P}-\text{N}(1)$ são aumentados e os $\text{O}(3)-\text{P}-\text{O}(2)$, $\text{N}(1)-\text{P}-\text{O}(2)$ e $\text{N}(1)-\text{P}-\text{O}(1)$ são diminuídos a partir do valor ideal $109,5^\circ$, para uma conformação tetraédrica, enquanto que o ângulo $\text{O}(1)-\text{P}-\text{O}(2)$ é mantido neste valor ideal.

O comprimento de ligação P-N está na faixa dos amidofosfatos correspondentes (1,61-1,71 Å)⁶. Os comprimentos de ligação de P=O(3), P-O(2) e P-O(1) são normais. O comprimento de ligação de C(7)-N(1) é 1,286(4) Å; é mais curta que uma ligação simples C-N normal (1,47 Å) e é ainda menor do que uma C=N(1,30 Å). O comprimento de ligação de C(7)-N(2), 1,346(4) Å, indica o carácter de dupla ligação, a soma dos ângulos de ligação ao redor de C(7) é $360,6^\circ$. Estes dados sugerem planaridade ao redor do átomo C(7). A tentativa de localizar os átomos de hidrogênio através de síntese de Fourier diferenciais no mapa da densidade eletrônica (ΔF) e subsequentes refinamentos



Esquema 1

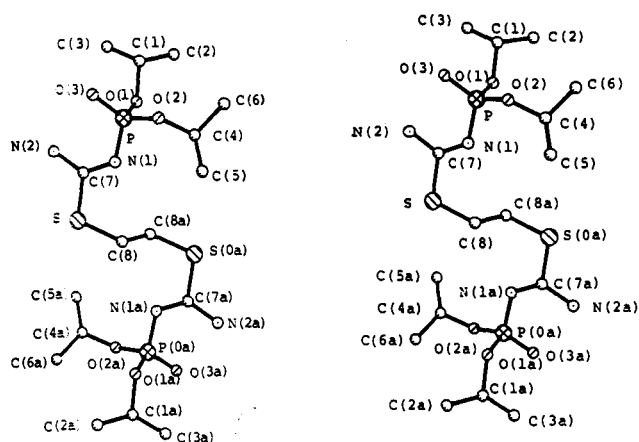


Figura 1. Vista perspectiva ORTEP de bis-(diisopropilfosforil) etilenediisotiouréia.

não teve sucesso. Estes fatos sugerem forte ressonância entre carbono-nitrogênio de $\text{N}(1)-\text{C}(7)-\text{N}(2)$. A distância calculada entre $\text{O}(3)\dots\text{N}(2)$ (intramolecular) é 2,938 Å, entre $\text{O}(3)\dots\text{H}-\text{N}(2)$

Tabela 1. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e coeficientes de deslocamento isotrópico equivalente ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) de bis-(diisopropilfosforil)etilenodiisotiouréia. Desvios padrão entre parêntesis.

átomo	X	Y	Z	U(eq)*
S	5544(1)	4825(1)	8842(1)	38(1)
P	3867(1)	1297(1)	8675(1)	28(1)
O(1)	3054(1)	2124(2)	8518(1)	36(1)
O(2)	3762(1)	210(3)	9378(1)	44(1)
O(3)	4135(1)	374(3)	8021(1)	41(1)
N(1)	4465(2)	2630(3)	8954(1)	29(1)
N(2)	4935(2)	3252(3)	7719(1)	37(1)
C(1)	2406(2)	1314(4)	8120(2)	48(1)
C(2)	2389(3)	1810(7)	7308(2)	95(2)
C(3)	1642(2)	1672(5)	8527(3)	65(2)
C(4)	3442(2)	703(5)	10104(2)	48(1)
C(5)	2774(3)	-391(7)	10294(2)	90(2)
C(6)	4081(2)	709(5)	10699(2)	56(1)
C(7)	4894(2)	3404(3)	8486(2)	27(1)
C(8)	5385(2)	4637(4)	9870(2)	39(1)

*U(eq): um terço do traço do tensor U ortogonalizado

Tabela 2. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto IIa. Desvios padrão entre parêntesis.

Comprimentos de ligação (Å)			
S-C(7)	1.778(3)	S-C(8)	1.821(3)
P-O(1)	1.566(2)	P-O(2)	1.574(2)
P-O(3)	1.476(2)	P-N(1)	1.625(3)
O(1)-C(1)	1.472(4)	O(2)-C(4)	1.443(4)
N(1)-C(7)	1.286(4)	N(2)-C(7)	1.346(4)
C(1)-C(2)	1.484(6)	C(1)-C(3)	1.493(5)
C(4)-C(5)	1.516(6)	C(4)-C(6)	1.487(5)
C(8)-C(8A)	1.506(6)		
Ângulos de ligação (°)			
C(7)-S-C(8)	101.0(1)	O(1)-P-O(2)	109.3(1)
O(1)-P-O(3)	112.9(1)	O(2)-P-O(3)	107.1(1)
O(1)-P-N(1)	103.9(1)	O(2)-P-N(1)	106.5(1)
O(3)-P-N(1)	117.0(1)	P-O(1)-C(1)	119.1(2)
P-O(2)-C(4)	122.6(2)	P-N(1)-C(7)	122.9(2)
O(1)-C(1)-C(2)	108.6(3)	O(1)-C(1)-C(3)	107.2(3)
C(2)-C(1)-C(3)	112.0(4)	O(2)-C(4)-C(5)	105.5(3)
O(2)-C(4)-C(6)	110.5(3)	C(5)-C(4)-C(6)	112.0(3)
S-C(7)-N(1)	119.9	S-C(7)-N(2)	112.9(2)
N(1)-C(7)-N(2)	127.2(3)	S-C(8)-C(8A)	112.4(3)

(intermolecular) é 2,766 Å. Isto sugere ponte de hidrogênio de P-O(3)...H-N(2) na estrutura cristalina e também que as ligações intermoleculares são mais fortes que as ligações intramoleculares. O ângulo diedro calculado entre P-O(3)/C(7)-N(2) é 39,9°.

A forte ressonância entre N(1)-C(7)-N(2) levaria à planaridade deste lado da molécula enquanto que a falta do carácter de dupla ligação entre P-N(1) causaria a perda de planaridade desta parte da molécula e então reduz a ponte de hidrogênio intramolecular. A figura 2 mostra a vista estereoscópica do conteúdo da célula unitária de IIa calculado com somente pontes de hidrogênio entre diferentes moléculas indicadas.

PARTE EXPERIMENTAL

Os espectros RMN (^1H , ^{13}C , ^{31}P) foram registrados em um espectrômetro Bruker AC300. Todos os deslocamentos são relacionados a TMS ou H_3PO_4 .

Os espectros de IV foram obtidos em um espectrômetro

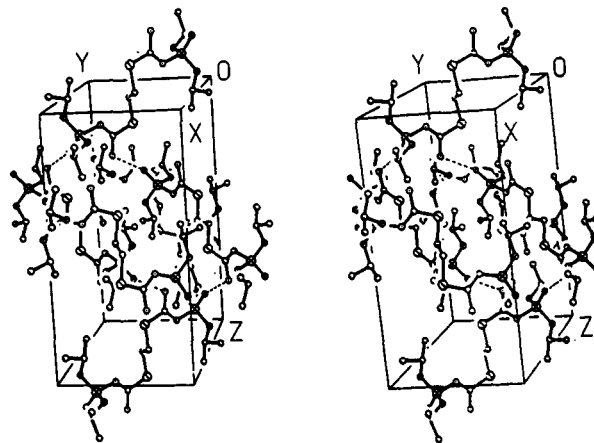


Figura 2. Vista estereoscópica do conteúdo da célula unitária do composto IIa.

Tabela 3. Dados da determinação e refinamento da estrutura cristalina do bis-diisopropilfosforil etilenodiisotiouréia (IIa). Desvios padrão entre parêntesis.

Fórmula mínima, Peso Molecular	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2$, 506,5
Sistema cristalino, grupo espacial	ortorrômbico, Pbcu
Hábitus cristalino, cor, dimensão	isométrica, incolor, 0,30 x 0,30 x 0,40 mm ³
Parâmetros de cela unitária	a = 16,660(3) Å; b = 8,910(2) Å; c = 17,474(3) Å
Volume da cela unitária	2591,2(9) Å ³
Número de fórmulas elementares	Z=4
Temperatura de coleta dos dados	173 K
Densidade (calc.)	1,298 g/cm ³
F(000)	1080
Coefficiente de absorção linear	3,65 cm ⁻¹
Radiação empregada	MoK α ($\lambda = 0,71073$ Å)
Monocromador utilizado	Grafite
Difratômetro usado	P4, Simens
Método de medida de intensidade	ω -scan
Nº. de reflexões padrão utilizadas	3
Decaimento de intensidade (reflexões padrão) (%)	2
Limite de varredura	-6 $\leq h \leq 19$; -1 $\leq k \leq 10$; -20 $\leq l \leq 20$
Limite de varredura angular (2 θ)	2,0 - 50,0°
Número total de reflexões medidas	3379
Número de reflexões observadas	2286 (I > 2 σ (I))
Programa para a coleta de dados e refinamento dos parâmetros de cela unitária	SHELXTL PLUS (VMS)
Método utilizado para refinamento	Mínimos quadrados com matriz completa
Programa gráfico	ORTEP
Método para a solução da estrutura e localização de átomos	Métodos diretos, Síntese de Fourier diferenciais
Número de parâmetro refinados	137
Índice de discordância observado	R = 0,043
Índice de discordância ponderado observado	R _w = 0,045
Esquema de ponderação w ⁻¹	$\sigma^2(F) + 0,0000 F^2$
Valor máximo do quociente desvio no refinamento/desvio padrão: (Δ/σ)	0,001
Densidade eletrônica residual máxima no mapa DF final	0,44 e Å ⁻³

Perkin-Elmer modelo 1710. Os espectros de massa foram tomados em um espectrômetro Varian Mat 8500 (70eV). A análise da estrutura por raio X foi efetuada em um difratômetro Siemens P4.

Preparação do alcanodiil diisotiouréia (I)

Tiouréia (0,8 mol) em 300 ml de etanol 95% foi aquecida ao refluxo. O dibrometo de alcanodiila (0,4 mol) foi, então, adicionado em uma porção e a mistura resultante foi mantida a 50°C por 4 horas. Um precipitado ou um óleo foi formado durante o período de reação. O produto foi separado e recristalizado a partir de etanol 95% para dar o composto desejado puro.

Preparação do bis-diisopropilfosforil alcanodiildiisotiouréia (II)

Procedimento geral. Dihidrobrometo de alcanodiila diisotiouréia I (0,01 mol) e hidróxido de sódio (0,02 mol) foram dissolvidos em uma mistura de 10 ml de água e 2 ml de etanol. Esta solução foi resfriada a 0°C e uma solução de diisopropilfosfite (0,01 mol) em 10 ml de tetracloreto de carbono foi adicionada gota a gota, nesta temperatura. A mistura foi agitada a 50°C por 4 horas. Após a reação, 10 ml de água e clorofórmio (1:1) foram adicionados. A camada orgânica foi separada e a solução aquosa foi extraída com 5 ml de clorofórmio, por três vezes. As camadas orgânicas foram combinadas, lavadas 1 vez com 5 ml de água e secas sobre sulfato de magnésio anidro. O solvente foi removido em vácuo para dar o produto cru.

Bis-diisopropilfosforil etilenodiisotiouréia (IIa). Recristalização a partir de etanol 95%, cristal incolor; m.p. 180-182°C, rendimento de 86%, IV (pastilha de KBr) cm^{-1} : 3360 (NH), 3270, 3100, 2960, 1630 (C=N), 1560, 1380, 1320, 1200, 1100 (P=O) 1000, 890; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1,25-1,35 (m, zyH, CH_3 de i-Pr), 3, 16 (largo S, 4H, CH_2 -S), 4,45-4,54

(M, 4H, CH-O), $^{31}\text{P-RMN}$: - 0,015; $^{13}\text{C-RMN}$: 23,8 (Me), 30,7 (S- CH_2), 71,0, 71,1 (O-CH), 168,4 (C=N); MS (m/e): 507 ($\text{M}^+ + 1$).

Bis-diisopropilfosforil-3-oxapentanodiildiisotiouréia (IIb). Óleo amarelo claro; 62% de rendimento, IV cm^{-1} : 3390 (NH); 3170, 2970, 1628 (C=N) 1560, 1200, 1100, (P=O), 1000, $^1\text{H-NMR}$ δ : 1,2-1,35 (m, 24H, Me do i-Pr); 2,80-3,00 (m, 4H, S- CH_2), 3,60-3,72 (m, 4H, O- CH_2), 4,44-4,59 (m, 4H, O-CH); $^{31}\text{P-RMN}$; 2,35, $^{13}\text{C-RMN}$: 23,7, 23,8 (Me), 30,7 (S- CH_2), 69,0 (O- CH_2), 70,8 (O-CH), 168,5 (C=N); MS (m/e): 548 ($\text{M}^+ - 2$).

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES), à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e ao Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

1. a. Cotton, F. A.; Winguist, B. H. C.; *J. Inorg. Chem.*, **1970**, *9*, 688.
b. Cotton, F. A.; Schunn, P. A.; *J. Amer. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 2394.
2. Siddallii, T. H.; *J. Inorg. Chem.*, **1963**, *25*, 883.
3. Petrov, G.; Velinov, I.; Kirilov, M.; *Monatsh. Chem.*, **1973**, *104*, 1301.
4. Si, S. K.; Zhao, Y. F.; Lin, W. O.; Souza, M. C.; *Syn. Comm.*, **1990**, *20*, 3295.
5. Lin, W. O.; Guimarães, C. N.; Souza, M. C.; Costa, J. B. N.; Alt, H. G.; *Phosphorus Sulfur & Silicon*, **1994**, *92*, 1.
6. Naumov, V. A.; Vilkov, L. V.; "Molecular structure of Organophosphorus Compounds", Nauka, Moscow, 1986, p.132.