



Eclética Química

ISSN: 0100-4670

atadorno@iq.unesp.br

Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho
Brasil

Ananias, Sandra Regina; Mauro, Antonio Eduardo; Nogueira Martins, Vânia; Haddad, Paula Silvia;
Almeida, Eduardo Tonon de
Investigação eletroquímica de alguns compostos organopaládio (II). determinação dos processos de
redução do centro metálico em ciclopaladados.
Eclética Química, vol. 26, núm. 1, 2001, p. 0
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Araraquara, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42902607>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica
Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

INVESTIGAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ALGUNS COMPOSTOS ORGANOPALÁDIO (II). DETERMINAÇÃO DOS PROCESSOS DE REDUÇÃO DO CENTRO METÁLICO EM CICLOPALADADOS.

Sandra Regina ANANIAS*
Antonio Eduardo MAURO*
Vânia Martins NOGUEIRA*
Paula Silvia HADDAD*
Eduardo Tonon de ALMEIDA**

RESUMO: Investigou-se o comportamento eletroquímico dos dímeros ciclopaladados $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-X})]_2$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**1**), NCO (**2**), NCS (**3**), CN (**4**)] ($\text{dmba} = \text{N,N-dimetilbenzilamina}$) e do monômero $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2][\text{NO}_3]$ ($\text{MeCN} = \text{acetonitrila}$). Os resultados experimentais mostraram redução de Pd(II) para Pd(I) para os compostos **1-3**, enquanto que somente para **1** observou-se a redução de Pd(I) para Pd(0) em uma única etapa. O complexo **5** mostrou redução de Pd(II) para Pd(0) . Observou-se que a estabilidade eletroquímica destes compostos diminuem na seguinte ordem: $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-CN})]_2$ (**4**) > $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-NCO})]_2$ (**2**) > $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SCN})]_2$ (**3**) > $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2][\text{NO}_3]$ (**5**) > $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})]_2$ (**1**).
PALAVRAS-CHAVE: voltametria cíclica, ciclopaladado, pseudohalogênio

Introdução

A última década revelou um desenvolvimento marcante da Química de organometálicos, salientando-se, em particular, o interesse despertado pelos ciclometalados. Ao lado de uma química estrutural diversificada, a atenção sobre ciclometalados foi acentuada por auxiliar na elucidação de mecanismos de ativação da ligação C-H^4 por centros metálicos. Mais recentemente, o interesse sobre esta classe de compostos intensificou-se pelas várias e significativas aplicações encontradas. Entre estas destacam-se seus usos em sínteses orgânicas¹⁵, catálise homogênea¹,

drogas anti-tumorais⁸, fotoquímica¹⁴ e como materiais líquido-cristalinos³.

Particularmente, os ciclometalados diméricos, contendo haletos em ponte, são adequados para a síntese de novos compostos mediante reações com nucleófilos¹³, além de apresentarem inserções de alcenos⁹ e alcinos¹⁰ na ligação Pd-C. Considerando que são raras as investigações eletroquímicas de ciclopaladados encontradas na literatura, aliado ao nosso interesse nesta classe de compostos^{2,5,6,12}, investigou-se, no presente trabalho, o comportamento eletroquímico dos dímeros $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-X})]_2$ ($\text{dmba} = \text{N}$, N- dimetilbenzilamina, $\text{X} = \text{Cl}$ (**1**), NCO (**2**), SCN (**3**), CN (**4**)) e do monômero $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2][\text{NO}_3]$ (**5**), através da voltametria cíclica e coulometria.

Experimental

Todas as reações foram realizadas à temperatura ambiente e os reagentes, todos de grau analítico, foram empregados sem purificação prévia.

Preparação dos Compostos

Os compostos do tipo $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-X})]_2$, $\text{X} = \text{Cl}$ (**1**), NCO (**2**), SCN (**3**), CN (**4**)) foram preparados como descrito na literatura⁵.

Síntese do $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2][\text{NO}_3]$ (**5**)

A uma solução de 0,35 g (0,63mmols) de $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})]_2$ em 15 mL de diclorometano, protegida da luminosidade, foram adicionados 3 mL de acetonitrila e 0,21 (1,3 mmols) de AgNO_3 . A mistura foi agitada por 1h finda a qual isolou-se o precipitado de AgCl por filtração. Evaporou-se o solvente da solução amarela resultante até quase à secura e então se adicionou éter etílico e pentano. O precipitado amarelo formado foi isolado por filtração, lavado com éter etílico e seco sob vácuo. O composto foi recristalizado em diclorometano / éter etílico. O rendimento foi de 84 %. Análise elementar: Enc.: C, 41,40; H, 5,45; N, 15,40; calc.: C, 40,58; H, 4,73; N, 16,10.

Técnicas Experimentais

Os espectros no IV foram obtidos em um espectrofotômetro NICOLET FT-IR *IMPACT 400*, no intervalo de 4000-400 cm^{-1} e com resolução de 4 cm^{-1} , em pastilhas de KBr.

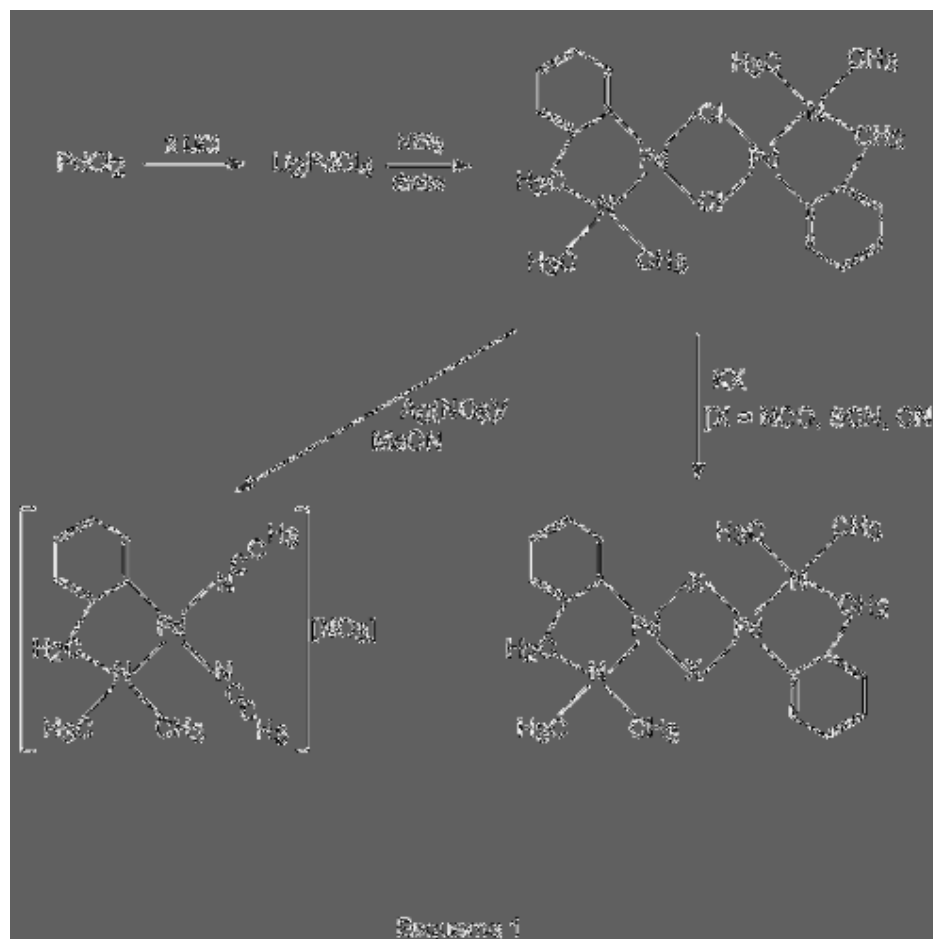
Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos em um espectrofotômetro BRUCKER AC-200. O solvente empregado foi o clorofórmio deuterado (CDCl_3) e como padrão interno o tetrametilsilano (TMS).

As medidas de voltametria cíclica e coulometria em potencial controlado foram realizadas em um potenciostato PAR 273 acoplado a um software modelo 270/250. Foram utilizados como eletrodos de trabalho um disco plano de Pt na voltametria cíclica e um disco de carbono vítreo na coulometria em potencial controlado (eletrólise); como eletrodo de referência (Ag^0/Ag^+) um fio de prata mergulhado em solução de Ag^+ (AgClO_4 1,0 mol.L^{-1} , 0,50 mol.L^{-1} NaClO_4 , dimetilformamida) e um fio de platina helicoidal como eletrodo auxiliar. Como eletrólito de suporte empregou-se o NaClO_4 , que foi recristalizado em etanol e seco a 110° C por 24h. Dimetilformamida (HPLC) tratada para fins eletroquímicos foi o solvente empregado. Todas as soluções foram desaeradas com argônio. O intervalo de potencial investigado foi de -0,8 a +0,8 V.

Resultados e discussão

Espectros no IV e de RMN

Os íons pseudohaleto NCO , SCN e CN atuam como ligantes monodentados ou em ponte levando à formação de complexos com uma ampla diversificação estrutural. A partir do $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})]_2$ (**1**) foram obtidos os análogos **2**, **3**, e **4** contendo os pseudohalogênios em ponte entre os átomos de Pd, bem como o composto catiônico $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2][\text{NO}_3]$ (**5**). (esquema 1).



As frequências vibracionais (cm^{-1}) mais importantes são dadas na [Tabela 1](#).

Tabela 1. Frequências vibracionais nos espectros no IV (cm^{-1}) para os compostos 1 – 5				
Composto	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CX})$	$\nu(\text{ONO})$	$\delta(\text{NX})$
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{p-Cl})_2]_2^a$				
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{p-NCO})_2]_2$	2175 vs	1287 w ^b		635 w, 568 w
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{p-SCN})_2]_2$	2138 vs ^c	840 m ^c		442 w
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{p-CN})_2]_2$	2180 vs			
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2][\text{NO}_3]$	2362 w, 2240 w ^d		1387 vs, 850 m	
^a $\nu(\text{Pd-Cl}) = 330 \text{ cm}^{-1}$; ^b NCO; ^c SCN; ^d CH ₃ CN				

Os modos vibracionais característicos dos pseudohalogênios indicam a coordenação em ponte dos mesmos nos complexos **2-4**, enquanto para o $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2[\text{NO}_3]]$ (**5**) os dados espectroscópicos indicam a presença de nitrato iônico⁷.

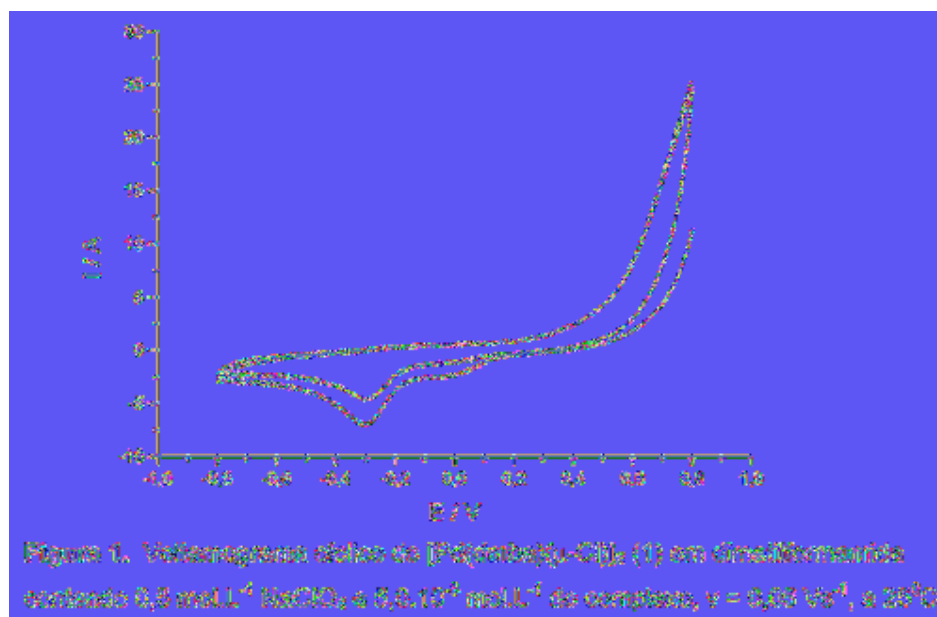
Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C indicaram a formação dos produtos **1-4** como descrito na literatura⁵. O espectro de RMN de ^1H do composto **5** apresentou sinais de ressonância referentes aos grupos $[-\text{N}-\text{CH}_2]$, $[-\text{N}-(\text{CH}_3)_2]$ e $[-\text{NCCH}_3]$ em δ 3,91; 2,78 e 2,36, respectivamente. O espectro RMN de ^{13}C exibiu sinais de ressonância para $[\text{Pd}-\text{C}]$ em δ 146,9; 72,9 para $[-\text{N}-\text{CH}_2]$ e 51,6 para $[-\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ e $[-\text{NCCH}_3]$.

Voltametria Cíclica

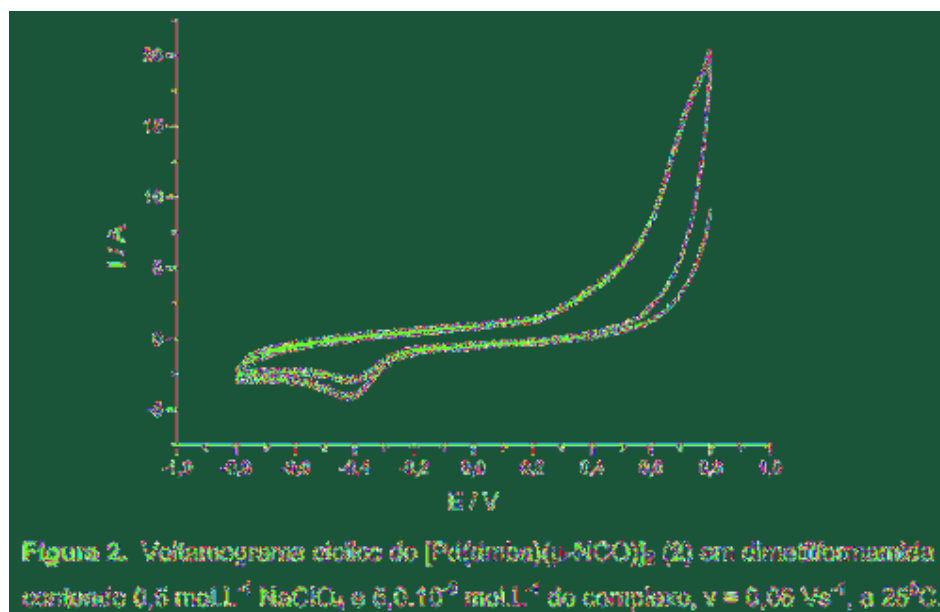
As condições empregadas neste trabalho para investigação eletroquímica dos processos de redução e oxidação permitiram constatar a redução de Pd (II)- Pd (I) nos compostos **1-3**, seguida da redução de Pd (I) - Pd (0) em **1**, e a redução de Pd (II) - Pd (0) somente em **5**. As varreduras de potencial foram realizadas em várias velocidades, e nenhuma mudança significativa nos valores de potenciais foi observada.

Primeiramente investigou-se o comportamento eletroquímico da solução denominada branco, NaClO_4 0,5 mol.L⁻¹ em dimetilformamida (DMF), no intervalo de -0,8 a +0,8 V, com eletrodo de Pt, não se notando qualquer reação eletroquímica. Posteriormente, realizaram-se as medidas da dmbs, KSCN, KSCN, KCN e MeCN, utilizando-se as condições pré estabelecidas para a solução branco. Somente os ligantes dmbs e SCN apresentaram um pico de oxidação irreversível em $E_{\text{pa}}^1 = +0,64$ V e +0,75 V, respectivamente, indicando a formação de espécies eletroativas em solução.

No voltamograma cíclico (VC) do $[\text{Pd}(\text{dmbs})(\mu\text{-Cl})]_2$ (**1**) há dois picos catódicos irreversíveis em $E_{\text{pc}}^1 = 0,0$ V e $E_{\text{pc}}^2 = -0,30$ V ([Figura 1](#)). Considerando os dados disponíveis na literatura para $[\text{Pd}(\text{RCN})_4(\text{PF}_6)_2]$ e $[\text{Pd}(\text{diphos})(\text{RCN})_2]_2^+$ (RCN = isocianato, diphos = difosfina)¹¹, E_{pc}^1 e E_{pc}^2 são atribuídos à redução do átomo de paládio em duas etapas, cada uma envolvendo um elétron. Ou seja: inicialmente Pd (II) é reduzido a Pd (I) e posteriormente Pd (I) é reduzido a Pd (0). A eletrólise em potencial controlado, tanto em E_{pc}^1 quanto em E_{pc}^2 , mostrou o consumo de dois elétrons em cada uma, o que está de acordo com a redução de Pd (II) a Pd (I) e de Pd (I) a Pd (0), respectivamente, em consequência da redução dos dois átomos de Pd da espécie investigada.



O VC do $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-NCO})]_2$ (**2**) apresentou um pico catódico irreversível em $E_{p_c}^1 = -0,41 \text{ V}$, referente à redução $\text{Pd (II)} \rightarrow \text{Pd (I)}$ e um pico anódico irreversível, em $E_{p_a}^1 = +0,69 \text{ V}$, correspondente à oxidação da dmba ([Figura 2](#)). A eletrólise sob potencial controlado em $E_{p_c}^1$ mostrou o envolvimento de dois elétrons, considerando um elétron para cada átomo de Pd.



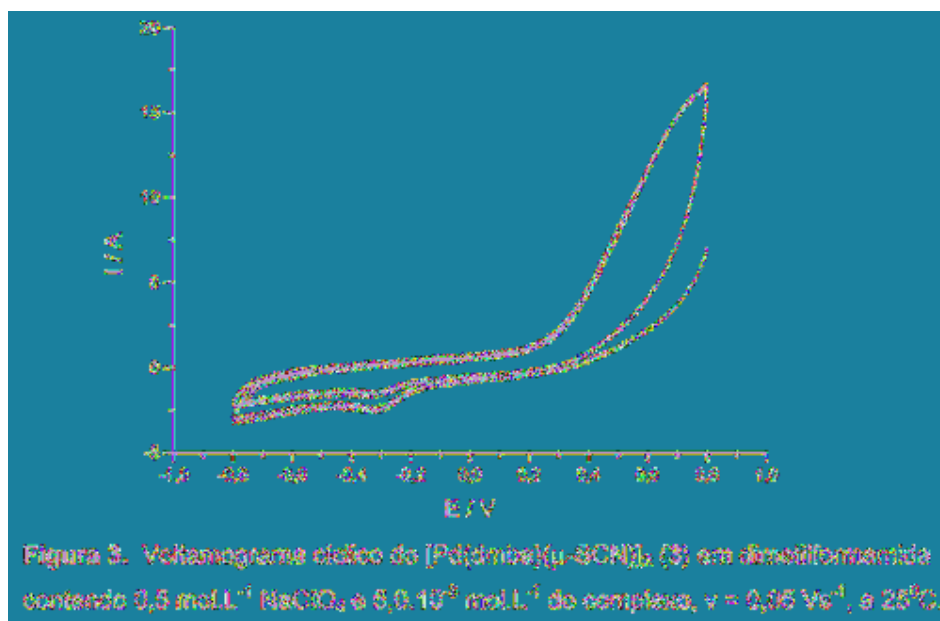
A comparação dos comportamentos eletroquímicos de **2** e **1** sugere que a redução de Pd (I) a Pd(0) em **2** ocorre em potencial mais negativo, ou seja, fora do intervalo explorado. Este fato é atribuído à presença do ligante NCO, o qual possui caráter s doador mais acentuado do que o Cl. É interessante observar que a oxidação da dmmba só ocorre quando há, em solução, a espécie eletroativa de Pd (I); caso contrário, quando em solução houver paládio metálico, o pico de oxidação da dmmba não é notado. Na presença de Pd (II) a dmmba coordena-se fortemente ao centro metálico, de forma bidentada, originando um anel quelato estável de cinco membros. Entretanto na presença de Pd (I) a interação metal - dmmba enfraquece ficando este ligante suscetível à oxidação eletroquímica. Vale ressaltar que no VC de **1** ([Fig.1](#)) não é observado a oxidação da dmmba, face à sua descoordenação do centro metálico, e nesta situação o seu processo oxidativo acontece, provavelmente, próximo a 0,70 V.

Após a coulometria em potencial controlado realizada para o composto $[Pd(dmmba)(\mu-NCO)]_2$ (**2**) removeu-se o solvente à pressão reduzida até $\frac{3}{4}$ do seu volume. A seguir, adicionou-se éter etílico para precipitação do NaClO_4 e o produto eletrolisado foi extraído com diclorometano. Após a completa evaporação do solvente isolou-se um sólido amarelo.

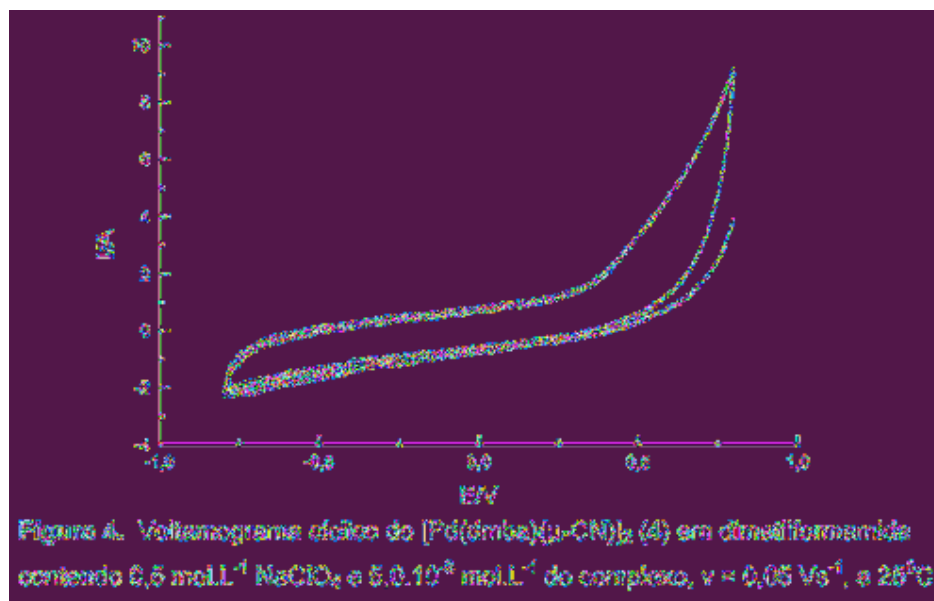
O produto de eletroredução de **2** isolado após a eletrólise foi investigado pela espectroscopia vibracional no IV, pelo fato do grupo NCO apresentar estiramentos característicos e facilmente identificáveis. O

espectro no IV mostrou a ausência das bandas características da dmba e do ânion perclorato e a presença daquelas referentes aos ligantes DMF e do NCO coordenado⁷ através do átomo de N: 2171, ν_{CN} ; 1356, ν_{CO} e 623, δ_{NCO} . Considerando os dados espectrais, e que espécies de Pd (I) são paramagnéticas, sugere-se a formação de um composto¹¹ contendo a ligação Pd (I)-Pd (I), no qual há grupos NCO coordenados terminalmente; estando os sítios de coordenação remanescentes provavelmente ocupados por moléculas da DMF.

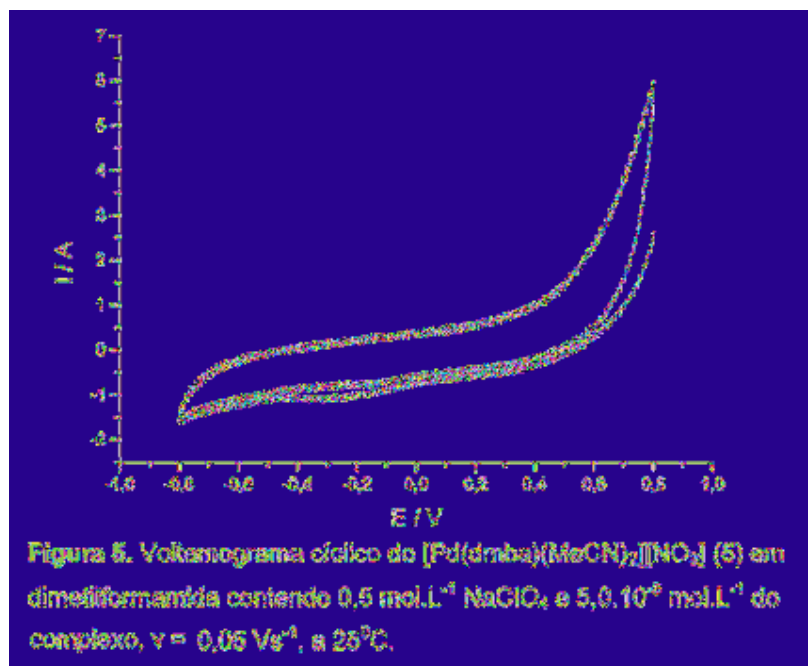
No VC de **3** há um pico catódico em $E_{\text{pc}}^1 = -0,30$ V, atribuído à redução Pd (II)- Pd (I), e um anódico em $E_{\text{pa}}^1 = +0,55$ V referente à oxidação da dmba ([Figura 3](#)). A eletrólise em E_{pc}^1 indicou o consumo de dois elétrons, ou seja, um para cada átomo de paládio do composto. A redução Pd (I)- Pd (0) também se desloca para valores de potenciais mais negativos, em decorrência do SCN coordenado e novamente a espécie eletroativa de Pd (I) facilita a oxidação da dmba.



O VC do $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-CN})_2]$ **4** não apresentou picos de redução ou oxidação nas condições de trabalho empregadas ([Figura 4](#)).



O VC do $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2][\text{NO}_3]$ (**5**) mostrou um único pico catódico irreversível, em $E_{p_c}^1 = -0,12 \text{ V}$ ([Figura 5](#)). A eletrólise em potencial controlado, neste pico, indicou o envolvimento de dois elétrons. Considerando que o composto é monomérico, o processo eletroquímico é atribuído à redução $\text{Pd (II)} \rightarrow \text{Pd(0)}$.



Conclusão

Considerando os potenciais de redução $E_{p_c}^1$, ([Tabela 2](#)), sugere-se a seguinte ordem relativa de estabilidade eletroquímica para os compostos investigados: $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-CN})_2]$ (4) > $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-NCO})_2]$ (2) > $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SCN})_2]$ (3) > $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2][\text{NO}_3]$ (5) > $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$ (1). O $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$ (1) apresenta a menor estabilidade eletroquímica, frente a redução, pois o Cl possui um caráter s doador mais fraco do que os íons pseudohaletos, acarretando portanto uma menor densidade eletrônica ao redor do centro metálico.

Composto	Veloc.(mV/s)	$E_{p_c}^1$ (V)	$E_{p_a}^1$ (V)	E_{p_a} (V)
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$	50	0,00	-0,30	
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-NCO})_2]$	50	-0,41		+0,59
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SCN})_2]$	50	-0,30		+0,55
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-CN})_2]$	50			
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2][\text{NO}_3]$	50	-0,12		

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro.

ANANIAS, S.S. et al. Electrochemical investigation of some organopalladium(II) compounds. Determination of the metallic center reduction process in cyclopalladated complexes. *Ecl. Quím.* (São Paulo), v.26, p. , 2001.

ABSTRACT: The electrochemistry behaviour of compounds $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-X})]_2$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (1), NCO (2), NCS (3), CN (4)] and $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2][\text{NO}_3]$ (5) (dmba = N,N-dimethylbenzylamine, MeCN = acetonitrile) are reported. The experimental results showed the reduction of Pd (II) to Pd (I) for complexes 1- 3 while 1 was the only one to show the reduction of Pd (I) to Pd (0). It was observed that the electrochemical stability of these compounds decreased in the order: $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-CN})]_2$ (4) > $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-NCO})]_2$ (2) > $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SCN})]_2$ (3) > $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2][\text{NO}_3]$ (5) > $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})]_2$ (1).
KEYWORDS: cyclic voltammetry; cyclopalladated; pseudohalogen.

Referências bibliográficas

- 1 BOSE A., SAHA C. R. Orthometallated palladium(II) complex-catalyzed reduction of nitroalkanes and nitriles. *J. Mol. Catal.*, v.49, p.271-83,1989.
- 2 CAIORES A. C.; MAURO A. E.; SANTOS R.H.A.; GAMBARDELLA M. T. P.; LECHAT J. R Synthesis and crystal-structure of a novel cyclopalladated complex $\text{DI}(\mu, \text{N}, \text{S}, \eta^2\text{-quinoline-2-thiolate})\text{-bis}[(\text{N}, \text{N-dimethylbenzylamine-C}(2), \text{N}) \text{ palladium(II)}]$. *Gaz. Chem. Ital.*, v.123, p.495, 1993.
- 3 CAVE G. W.V.; LYDOND. P.; ROUKE J.P. Cyclopalladated Schiff's base liquid crystals: the effect of the acac group on the thermal behaviour. *J. Organomet. Chem.*, v.555,p.81-8, 1998.

- 4 COPE A. C.; FRIEDRICH E. C. Electrophilic aromatic substitution reactions by platinum(II) and palladium(II) chlorides on N,N-dimethylbenzylamines. *J. Am. Chem. Soc.*, v.90, p.909,1968.
- 5 LUCCA NETO V. A.; MAURO A. E.; CAIRES A. C.F.; ANANIAS S. R.; ALMEIDA E. T. Synthesis, characterization and thermal behavior of cyclopalladated compounds of the type $[Pd\{C_6H_4CH_2N(CH_3)_2\}(\mu-X)]_2$ (X= Cl, NCO, SCN, CN). *Polyhedron*, v.18, p.413-7,1998.
- 6 MAURO A. E.; CAIRES A. C.; SANTOS R.H.A.; GAMBARDELLA M. T. P. Cycloaddition reaction of the azido-bridged cyclometallated complex $[Pd(dmba)N_3]_2$ with CS_2 . Crystal and molecular structure of $DI(\mu,N,S-1,2,3,4-thiatriazole-5-thiolate)bis[(N,N-dimethylbenzylamine-C-2,N) palladium(II)]$. *J. Coord. Chem.*, v.48, p.521-8,1999.
- 7 NAKAMOTO K. *Infrared and Raman spectroscopy of inorganic and coordination compounds*. New York: Wiley Interscience. 1986, p. 282.
- 8 NAVARRO-RANNINGER C.; LÓPEZ-SOLERA I.; GONZÁLES V. M.; PÉREZ J. M.; ALVAREZ-VALDÉZ A.; MARTÍN A.; RAITHBY P. R.; MASAGUER J. R.; ALONSO C. Cyclometallated complexes of platinum and palladium with N-(4-chlorophenyl)-alpha-benzoylbenzylideneamine. In vitro cytostatic activity, DNA modification, and interstrand cross-link studies. *Inorg. Chem.*, v.35, p.5181-7,1996.
- 9 RYABOV A. D.; SAKODINSKAYA J. K.; YATSIMIRSKY A. K. Kinetics and mechanism of vinylation of orthopalladated N,N-dialkylbenzylamines by para-substituted styrenes. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, v.2, p.1511-8,1983.
- 10 RYABOV A. D.; VAN ELDIK R.; LE BORGNE G.; PFEFFER M. Insertion of alkynes into the Pd-C bond of palladacycles. Mechanistic information from high-pressure kinetic and x-ray structural data. *Organometallics*, v.12, p.1386-93,1993.
- 11 TANASE T.; KAWAHARA K.; UKAJI H.; KOBAYASHI K.; YAMAZAKI H.; YAMAMOTO Y. Electrochemical preparation and characterization of binuclear palladium(II) complex containing aromatic isocyanide and chelating diphosphine ligands. *Inorg. Chem.*, v.32, p.3682-8,1993.
- 12 TOMITA K.; CAIRES A. C.; LUCCA NETO V. A.; MAURO A. E. Structure of a cyclopalladated complex $[PdCl(C_{37}H_{32}N)]$. Resolutions of tertiary phosphines and arsines with orthometallated palladium(II)-amine complexes. *Acta Cryst.*, v.C50, p.1872-3, 1994.

13 VILA J. M.; GAYOSO M.; FERNANDEZ J.J.; ORTIGUEIRA J. M.; SUARES A. Reactivity of cyclometallated palladium(II) dimer complexes with diphosphines. *Polyhedron*, v.9, p.2741-5,1990.

14 WAKATSUKI Y.; YAMAZAKI H.; GRUSTCH P. A.; SANTHANAM M.; KUTAL C. Study of intramolecular sensitization and other excited-state pathways in orthometallated azobenzene complexes of palladium(II). *J. Am. Chem. Soc.*, v.107, p.8153-9,1987.

15 WILD, S.B. Resolutions of tertiary phosphines and arsines with orthometallated palladium(II)-amine complexes *Coord.Chem.Rev.*, v.166, p.291-311,1997.

Recebido em 21.2.2001.

Aceito em 29.3.2001.

* Instituto de Química - UNESP, C.P. 355, 14.800-900 Araraquara-SP-Brazil

** Universidade Católica de Brasília-UCB-Águas Claras -72.030-170-Taguatinga - Brasília-DF-Brazil