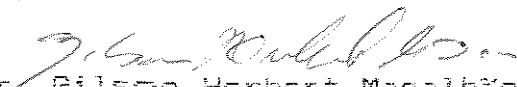


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"Este exemplar corresponde a redação final
da tese defendida por Raimunda Amorim
Duarte e aprovada pela Comissão Julgadora"

Campinas, 5 de maio de 1991.


Prof. Dr. Gilson Herbert Magalhães Dias

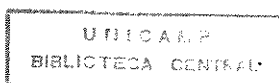
REAÇÕES DO 1,2-DIFENIL-3-DICIANOMETILENOCICLO-
PROPENO (TRYA) COM COMPLEXOS DE $Pt(CO)$ COM
QUEBRA DE LIGAÇÕES CARBONO-CARBONO SIMPLES OU
DUPLA.

Raimunda Amorim Duarte 

Tese de Doutorado

Orientador: Gilson Herbert Magalhães Dias 

Campinas - 1991



"...mas o que se gloriar, glorie-se nisto: em me conhecer e saber que eu sou o Senhor, e faço misericórdia, juízo e justiça na terra; porque destas cousas me agrado, diz o Senhor."

Jr. 9:24

Ao Senhor, meu Deus, que tem estado presente
em todas as circunstâncias de minha vida.

À memória de meus pais.

A Humberto e nossos filhos
Raquel, Paulo Henrique e Débora.

Agradecimentos

Ao departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pelo afastamento concedido para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Gilson Herbert Magalhães Dias pela valiosa orientação.

Ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas pelas condições de trabalho proporcionadas, especialmente aos técnicos Márcia e Fontana.

Ao companheiro de trabalho, Milton Morigaki, pela colaboração.

Ao Dr. M. Lenarda (Universidade de Veneza) pelos reagentes enviados.

Aos Profs. Drs. Fred Fujiwara e Anita J. Marsaioli, pela orientação na análise dos espectros de ressonância magnética nuclear de carbono -13.

Ao Prof. Dr. Francisco Gurgel de Azevedo (Universidade Federal do Rio Grande do Norte) pela ajuda na revisão.

Ao Centro de Pesquisa da Rhodia Campinas, pelas análises elementares.

A CAPES - PICD pela bolsa concedida.

A FAPESP pelo auxílio financeiro.

Í N D Í C E

	Página
RESUMO.....	I
ABSTRACT.....	IV
OBJETIVO.....	VII
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	VIII
 1 - INTRODUÇÃO	
1.1 - Complexos de Platina com valências baixas.....	2
1.2 - Compostos de Platina Livre de Ligantes.....	4
1.3 - Reatividade dos Compostos (fosfinas terciárias) (etileno) platina.....	9
1.4 - Comportamento Dinâmico dos complexos Bis(etileno) (fosfina terciária)platina.....	11
1.5 - Reações de inserção de metais com carbocíclicos	
1.5.1 - Ciclopropanos.....	13
1.5.2 - Triafulvenos.....	16
1.5.2.1 - 1,2-Difenil-3-dicianometileno- ciclopropeno (TRYA).....	16
1.5.2.2 - 1,2-Difenilciclopropenona (DCP).....	20
1.6 - Complexos de ciclopropenos platina(CO).....	23
1.7 - Complexos de metais de transição zerovalentes de isocianetos orgânicos.....	26
1.8 - Reações de Adição - oxidativa dos complexos isoci- anetos.....	28

1.9 - A teoria da Analogia dos Isólobos.....	30
1.10 - Ligações metal-metal na química da platina.....	37
1.10.1 - Formação de Ligações Metal-Metal a partir de complexos de Platina Zero-valentes.....	39
1.10.2 - Complexos metálicos trinucleares.....	41
1.11 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.	
1.11.1 - Introdução.....	43
1.11.2 - Deslocamento Químico.....	45
1.11.3 - Complexos Isonitrilas.....	46
1.11.4 - Efeito e Influência Trans.....	46

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Métodos físicos.....	51
2.2 - Purificação dos Solventes	52
2.3 - Purificação dos Reagentes.....	52
2.4 - Recuperação da Platina a partir de resíduos do laboratório.....	53
2.5 - Preparação dos compostos de Partida	
2.5.1 - Dicloro(1,5-ciclooctadieno)platina (II)...	55
2.5.2 - 1,3,5,7-ciclooctatetraeneto(-II) de lítio.	56
2.5.3 - Bis(1,5-ciclooctadieno)platina(0).....	57
2.5.4 - Tris- μ -(t-butil-isocianeto)-tris(t-butil- isocianeto)-triângulo-triplatina.....	59
2.5.5 - Bis(etileno)(triciclohexilfosfina) platina	

CO).....	59
2.5.6 - Bis(etileno)(trifenilfosfina)platina(CO)...	61
2.5.7 - 1,2-Difenil-3-dicianometilenociclopropeno (TRYA).....	62
2.5.8 - t-Butil-isocianeto.....	63
2.6. - Preparações de Compostos contendo Sistemas Anelares propanodilidenodiplatina e ciclobuteno- platina	
2.6.1 - μ -2-Dicianometileno-1,3-difenilpropanodi- lidenobis[bis(t-butil-isocianeto)platina] (1).....	64
2.6.1.1 - μ -2-Dicianometileno-1,3-difenilci- clopropanodilidenobis[bis(t-butil-isoci- aneto)platina] (1).....	65
2.6.1.2 - μ -2-Dicianometileno-1,3-difenilpro- panodilidenobis[bis(t-butil-isocianeto) platina] (1).....	65
2.6.2 - 3-Dicianometileno-1,2-difenilciclobuteno- 4-(1,5-ciclooctadieno)platina (2).....	66
2.6.3 - 3-Dicianometileno-1,2-difenilciclobuteno- 4-[bis-(t-butil-isocianeto)platina] (3).....	66
2.6.3.1 - 3-Dicianometileno-1,2-difenilciclo- buteno-4-[bis(t-butil-isocianeto)platina] (3).....	67
2.6.3.2 - 3-Dicianometileno-1,2-difenilciclo- buteno-4-[bis-(t-butil-isocianeto)plati-	

nal (3).....	68
2.6.4 - μ -3-Dicianometileno-1,2-difenilpropanodi - lidenobis[(1,5-ciclooctadieno)platina] (4)...	68
2.6.5 - Bis[3-dicianometileno-1,2-difenilciclobu - teno-4-(triciclohexilfosfina)platina] (5)....	69
2.6.6 - Bis[3-dicianometileno-1,2-difenilciclobu - teno-4-(tifenilfosfina)] (6).....	70
2.6.7 - 3-Dicianometileno-1,2-difenilciclobuteno-4 -[(triciclohexilfosfina)(t-butil-isocianeto) platina] (7).....	71
2.6.8 - 3-Dicianometileno-1,2-difenilciclobuteno-4 -[(trifenilfosfina)(t-butil-isocianeto)plati - nal (8).....	71
2.6.9 - 3-Dicianometileno-1,2-difenilciclobuteno-4 -[(trifenilfosfina)(trimetilfosfito)platina] (9).....	72
2.6.10 - Hexafluorofosfato de {[3-dicianometileno- 1,2-difenilciclobuteno-4-(trifenilfosfina pla - tina)]- μ -[3-dicianometileno-1,2-difenilciclo - buteno-4'-(trifenilfosfina platina)]} (10)...	73
3 - RESULTADOS.....	75
4 - ESPECTROS.....	87
5 - DISCUSSÃO.....	117
5.1 - Estudo sistemático das reações.....	118
5.1.1 - Características diferenciadoras entre os	

compostos	ciclobutenoplatina	(2)	e	
	propanodilideno (4).....			122
5.1.2	- Sistema ciclobutenoplatina.....			123
5.1.3	- Mecanismos de reações.....			127
5.2	- Espectroscopia e Peso Molecular			
5.2.1	- Infravermelho.....			134
5.2.2	- Ressonância magnética nuclear protônica...			135
5.2.3	- Ressonância magnética nuclear de ^{13}C			138
5.3	- Comparação entre os dados de Raios-X e RMN ^{13}C .			
	Sistemas metalacíclicos alílicos.....			147
6	- CONCLUSÃO.....			155
7	- APENDICE.....			159
8	- BIBLIOGRAFIA.....			166

ÍNDICE DE ESPECTROS

Espectro	Natureza	Composto	Página
E 1	IV	(1)	88
E 2	RMN ^1H	(1)	89
E 3	RMN ^{13}C	(1)	90
E 3.1	RMN ^{13}C	(1)	91
E 3.2	RMN ^{13}C	(1)	92
E 4	IV	(2)	93
E 5	RMN ^1H	(2)	94
E 6	RMN ^{13}C	(2)	95
E 7	IV	(3)	96

E 8	RMN ^1H	(3)	97
E 9	RMN ^{13}C	(3)	98
E 9.1	RMN ^{13}C	(3)	99
E 11	RMN ^1H	(4)	100
E 12	RMN ^{13}C	(4)	101
E 13	IV	(5)	102
E 15	RMN ^{13}C	(5)	103
E 16	IV	(6)	104
E 17	RMN ^1H	(6)	105
E 18	RMN ^{13}C	(6)	106
E 19	IV	(7)	107
E 20	RMN ^1H	(7)	108
E 21	RMN ^{13}C	(7)	109
E 21.1	RMN ^{13}C	(7)	110
E 22	IV	(8)	111
E 23	RMN ^1H	(8)	112
E 24	RMN ^{13}C	(8)	113
E 28	IV	(10)	114
E 29	RMN ^1H	(10)	115
E 30	RMN ^{13}C	(10)	116

INDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Obtenção do bis(1,5-ciclooctadieno)platina.....	6
Esquema 2 - Reação de obtenção do composto (VII).....	20

Esquema 3 - Reações do $[Pt_9(CNBU^t)_6]$ com acetilenos.....	30
Esquema 4 - Complexos dimetálicos com ligantes alquilidenos e alquilidinos em ponte.....	40
Esquema 5 - Compostos sintetizados contendo sistemas anelares propanodilidenodiplatina e ciclobutenoplatina.....	119
Esquema 6 - Mecanismo de protonação do composto (6).....	125
Esquema 7 - Mecanismo alternativo de protonação.....	126
Esquema 8 - Reações de ciclopropenonas com complexos fosfinas platina (0).....	128
Esquema 9 - Mecanismo para formação do metalaciclobutenona e μ -2-oxo-propanodilidenodiplatina.....	129
Esquema 10- Mecanismo proposto para a formação dos sistemas propanodilidenodiplatina e ciclobutenoplatina...	131
Esquema 11- Outro mecanismo alternativo para a formação dos sistemas ciclobutenoplatina e propanodilidenodi- platina.....	133
Esquema 12- Compostos da literatura usados para comparação..	162

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Interação proposta do ciclopropano e metal, conduzindo a inserção do metal.....	16
Figura 2 - Estrutura do TRYA.....	17
Figura 3 - Estrutura básica do ciclopropeno-platina.....	24

Figura 4 - Estrutura molecular do $[Pt_9(CNBu^t)_6]$	27
Figura 5 - Estrutura eletrônica dos fragmentos ML_n , com n = 3,4,5.....	32
Figura 6 - Analogia isolobal entre $d^7 - ML_5$ e CH_3	32
Figura 7 - Dimerização e codimerização dos fragmentos orgânicos e inorgânicos.....	33
Figura 8 - Analogia isolobal entre o fragmento metal-ligante $d^{10} - ML_2$ e o hidrocarboneto CH_2	35
Figura 9 - Analogia isolobal entre o fragmento metal-ligante $d^9 - ML_3$ e o hidrocarboneto CH	36
Figura 10- Tetraedranos orgânicos e inorgânicos.....	37

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Relação isolobal.....	31
Tabela 2 - Dados de RMN 1H dos compostos obtidos.....	136
Tabela 3 - Dados de RMN ^{13}C dos compostos obtidos.....	139
Tabela 4 - Distâncias internucleares (Å) e ângulos de ligações ($^\circ$) (com desvios padrões estimados entre parênteses).....	148
Tabela 5 - Dados de RMN ^{13}C dos compostos da literatura usados para comparação com os compostos obtidos neste trabalho.....	163

RESUMO

Título: Reações do 1,2-difenil-3-dicianometilenociclopropeno (TRYA) com complexos de Pt(0) com Quebra de Ligações Carbono-Carbono Simples ou Dupla.

Autora: Raimunda Amorim Duarte

Orientador: Prof. Dr. Gilson Herbert Magalhães Dias

Instituição: Instituto de Química - Unicamp.

Foram preparados metalaciclos derivados de reações de compostos de platina de valência zero, com o 1,2-difenil-3-dicianometilenociclopropeno (TRYA).

A meta deste trabalho foi de contribuir para o desenvolvimento da química organometálica, especificamente no que se refere à inserção de complexos de platina em anéis pequenos.

Reações do $[Pt(cod)_2]$ ($cod=1,5$ -ciclooctadieno) com o TRYA forneceram os complexos 3-dicianometileno-1,2-difenilciclobuteno-4'-(1,5-ciclooctadieno) platina (2) (sistema ciclobutenoplatina) e o μ -3-dicianometileno-1,2-difenilpropanodilideno-bis[(1,5-ciclooctadieno) platina] (4) (sistema propanodilidenodiplatina), de acordo com a estequiometria 1:1 e 2:1 respectivamente. Contudo, com o $Pt_3(CNBU^t)_6$, apenas o μ -3-Dicianometileno-1,2-difenilpropanodilideno-bis[bis(*t*-butil-isocianeto)platina] (1) (sistema propanodilidenodiplatina) foi formado, independente da estequiometria empregada. O tratamento dos complexos $Pt(PR_3)(C_2H_5)_2$ (R =fenil e ciclohexil) com o TRYA,

proporcionou a formação das espécies dinucleares ciclobutenoplatina: Bis [3-dicianometileno-1,2- difenilciclobuteno-4-(triciclohexilfosfina)platina] (5) e Bis[3-dicianometileno-1,2-difenilciclobuteno-4-(trifenilfosfina)platina](6). A partir da reação do complexo (6) com HPF_6 em excesso, foi formado o Hexafluorofosfato de $\{[3\text{-dicianometileno-1,2-difenilciclobuteno-4-(trifenilfosfina platina)-}\mu\text{-[3'-dicianometileno-1,2-difenilciclobutenilo-4'-(trifenilfosfina platina)]}\}$ (10), que constituiu um dado relevante para a caracterização e reafirmação da espécie dinuclear reagente (6).

O complexo 3-dicianometileno- 1,2-difenilciclobuteno-4-[bis-(t-butil-isocianeto)platina](3) foi sintetizado através da reação do complexo mononuclear (2) como também a partir das espécies dinucleares (5) e (6), com o uso do CNBu^t em excesso. No primeiro caso houve uma simples substituição do ligante cod, enquanto que no segundo ocorreu a quebra do composto dímero com subsequente substituição da fosfina dos respectivos reagentes. Por outro lado, as reações dos compostos (5) e (6) com Bu^tNC na proporção 1:2, resultaram nos compostos mononucleares: 3-dicianometileno-1,2-difenilciclobuteno-4-[(triciclohexilfosfina) (t-butil-isocianeto)platina] (7) e 3-dicianometileno-1,2-difenilciclobuteno-4-[(trifenilfosfina)(t-butil-isocianeto)platina] (8), com permanência do ligante fosfina e entrada de apenas um CNBu^t . De um modo semelhante, a formação da espécie mononuclear 3-dicianometileno-1,2-difenilciclobuteno-4-[(trifenilfosfina)(tri-

metilfosfito)platinal (9), resultou da reação do complexo (6) com o P(OMe)_3 , na razão molar 1:2.

Os complexos obtidos foram caracterizados por IV, RMN de ^1H e ^{13}C e análise elementar, além da determinação do peso molecular por Osmometria de pressão de vapor.

Para uma melhor elucidação estrutural dos novos complexos, foram feitas comparações entre parâmetros estruturais destes, com outros sistemas semelhantes já estudados, principalmente com relação aos dados de RMN ^{13}C e raios-X. Os mecanismos dessas reações foram propostos com base nos centros reativos nos reagentes.

ABSTRACT

Novel platinacarbocyclic derivatives were achieved in the ring-opening reactions of 1,2-diphenyl-3-dicyanomethylenecyclopropene (TRYA) (tetrahydrofuran, room temperature) with zero-valent platinum complexes.

The activation of TRYA, that resulted in ring cleavage of the carbon-carbon single or double bonds of the three-membered ring, was very dependent upon the nature to the starting platinum complex, and in special circumstances, on the mole ratio of the reactants used in the reaction.

Reaction of TRYA with the trinuclear platinum complex $[Pt_3(CNBu^t)_6]$ in 3/2 (or even in 3/1) mol ratio gave only a propanedilydenedi platinum compound $[Pt_2(\mu_2-(PhC)_2C:C(CN)_2)(CNBu^t)_4]$ (1).

Reactions of the $[Pt_2(cod)_2]$ (cod = 1,5-cyclooctadiene) with half molar equivalent of TRYA afforded a similar complex $[Pt_2(\mu_2-(PhC)_2C:C(CN)_2)(cod)_2]$ (4), while with one molar equivalent of TRYA gave the complex platinacyclobutene $[Pt(\overline{C(Ph):C(Ph)C:C(CN)_2})(cod)]$ (2).

Reactions of the compounds $[Pt(PR_3)(C_2H_4)_2]$ (R = phenyl and cyclohexyl) with one molar equivalent of TRYA, resulted platinacyclobutene dinuclear species $[Pt(\overline{C(Ph):C(Ph)C:C(CN)_2})(CPR_3)]_2$ (5, R = Ph; and 7, R = Cy).

The formation of dinuclear compounds was resulted of

bridge links between cyano groups to the forth coordination site of platinum atoms of two fragments $[\text{Pt}(\overline{\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{CNCN})_2}) (\text{PR}_3)]$.

Further experiments showed that the Pt-NC bonds can be readily broken by treatment of (5) or (7) with two mole equivalents of reagents such as $\text{P}(\text{OMe})_3$ and Bu^tNC , affording the mononuclear platinacyclobutene complexes $[\text{Pt}(\overline{\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{CNCN})_2}) (\text{PR}_3) (\text{L})]$ (9, $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$; 6, $\text{R} = \text{Cy}$, $\text{L} = \text{Bu}^t\text{NC}$; and 8, $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{L} = \text{Bu}^t\text{NC}$).

However, under forcing conditions, treatment of (5) and (7) with an excess of *tert*-butyl isocyanide led also to the displacement of the phosphine ligand, affording the complex $[\text{Pt}(\overline{\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{CNCN})_2}) (\text{CNBu}^t)_2]$ (3). A similar procedure was performed to obtain (3) from the cyclooctadiene complex (2). Compound (6) was protonated at methylene carbon atom of only one CNCN_2 group with HPF_6 to yield the salt (10): $[\text{Pt}(\overline{\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{CNCN})_2}) \text{Pt}(\overline{\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{CH}(\text{CNCN})_2}) (\text{PPh}_3)_2]^+ \text{PF}_6^-$.

The availability of X Ray data of analogous metallacyclic complexes prompted us the opportunity to investigate the structural identity of Pt-TRYA derivatives. Therefore, spectroscopy studies, together with additional evidences on a comparison of known molecular structures of platinacyclic complexes with great resemblances, suggested that a bonding description of PT-TRYA complexes should include contribution from the allylic arrangement.

The mechanisms of these reactions were discussed together with IR, ^1H and ^{13}C NMR spectra, elemental analyses, and osmometry molecular weight osmometry measurements in solution of the complexes isolated.

OBJETIVO

Trabalhos recentes, na literatura, têm mostrado a versatilidade dos complexos de platina (0) em reações com vários substratos orgânicos e organometálicos. Em virtude disto, o nosso objetivo foi conduzir reações de inserção dos complexos de Platina (0) no anel ciclopropeno do TRYA. Os produtos obtidos foram submetidos posteriormente a reações de substituição, com o intuito de conhecer melhor as características dos novos produtos.

Os complexos utilizados nas sínteses foram: $Pt(cod)_2$, $Pt_3(CNBu^t)_6$, $(PPh_3)_2Pt(C_2H_5)_2$ e $(PCy_3)_2Pt(C_2H_5)_2$ e como reagente orgânico o TRYA, tendo em vista a extraordinária reatividade dos derivados carbocíclicos dos anéis de 3 membros perante complexos de Platina.

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- TRYA - 1,2-difenil-3-dicianometilenociclopropeno.
- DCP - 1,2-difenilciclopropenona.
- P.F - ponto de fusão.
- RMN - ressonância magnética nuclear.
- δ - deslocamento químico (ppm); s, singlete; d, duplete; t, triplete e m, multiplete.
- IV - infravermelho; F, forte; f, fraco; m, médio; e o, ombro
- cod - 1,5-ciclooctadieno (C_8H_{12}).
- cot - 1,3,5,7-ciclooctatetraeno.
- cdt - trans-1, trans-5-trans-9-ciclododecatrieno.
- CNBU^t - t-butil-isocianeto.
- PCy₃ - triciclohexilfosfina.
- PPh₃ - trifenilfosfina.
- Eq. - equação.
- Fig. - figura.

1 - INTRODUÇÃO

1.1- Complexos de Platina com Valências Baixas

A platina, como os demais metais de transição, forma complexos com moléculas contendo átomos de carbono. Na verdade, organo derivados deste metal foram estudados interminantemente por um século anterior ao da descoberta do ferroceno. O reconhecimento de estruturas sanduiche dos metallocenos levou a extensivas pesquisas sobre os complexos π e compostos carbonílicos. Em paralelo com estes desenvolvimentos, foi descoberto [1] que muitas espécies organoplatina poderiam ser preparadas de complexos de haleto de platina (II) e organolítio ou reagentes de Grignard. Embora este caminho tenha permitido numerosas espécies alquil, aril, alquenil ou alil platina ele é limitado em extensão [2].

O desenvolvimento da química organoplatina é menos extensiva do que a dos outros metais do subgrupo 8, notavelmente o níquel.

Em 1890, Langer isolou o Ni(CO)_4 , considerado o primeiro composto de coordenação de um metal em baixo estado de oxidação [3]. Mond [4] e Berthelot [5] independentemente isolaram em 1891 o Fe(CO)_5 . O tetracarbonil níquel é razoavelmente estável à temperatura ambiente, mas com ligações CO substituíveis por outros grupos orgânicos, por exemplo RNC , $\text{RC}\equiv\text{CR}$, $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ ou $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ [6]. Em contraste, os mononucleares tetracarbonil de Pt e Pd existem

somente em matriz de gás raro a temperaturas muito baixas, e assim são impróprios para uso como compostos de partida para sínteses químicas. Mesmo $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ tem suas limitações para uso no preparo de outros compostos organoníquel devido a sua toxicidade, rápida decomposição térmica, volatilidade e dificuldade de substituir os quatro grupos CO em certas reações, onde seria um resultado final desejado.

A ampla extensão da química organoníquel (0) esteve durante um certo período, em marcante contraste com a reduzida química dos organoplatina (0) ou organopaládio (0) originado pela falta de precursores adequados a trabalhos sintéticos, e essa ausência tem sido um pouco minimizada pela facilidade com que Pt ou Pd em seus estados de oxidação +2 formam complexos estáveis com ligação metal carbono.

Felizmente esta diferença tornou-se menos acentuada, a partir de 1977 com a síntese do bis(1,5-ciclooctadieno)platina $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ [2].

Derivados da platina (0) do tipo $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_n]$ (R=aril, n=3 ou 4) foram obtidos por Malatesta e seus colaboradores, em 1957-1958, constituindo as primeiras espécies de Pt(0) preparadas. A reatividade do $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_n]$ está relacionada com sua habilidade para dissociar ligantes fosfinas em solução, criando sítios de coordenação vazios na platina, e também com sua nucleofilicidade, que é aumentada pela substituição dos grupos aril por grupos

alquil elétron-doadores. Contudo, apresenta a desvantagem de possuir ligantes PR_3 volumosos, que bloqueiam sítios de coordenação na platina e provocam reações laterais, reduzindo o rendimento do produto de platina desejado [2.7].

O composto $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ é obtido pela redução do $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ com hidrazina em etanol na presença de um excesso de PPh_3 [8].

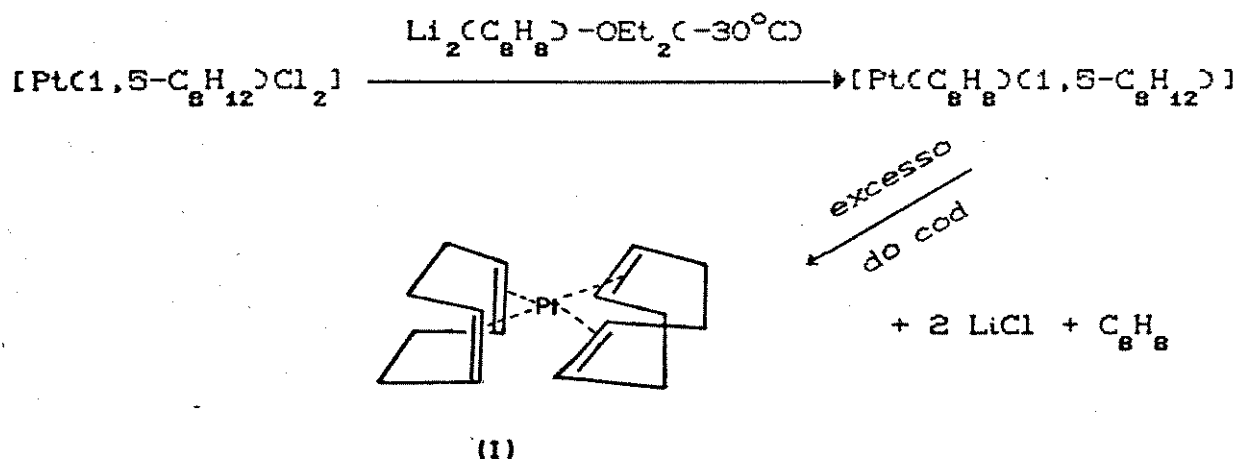
1.2- Compostos de Platina Livre de Ligantes

Trabalhos realizados a partir de 1960 mostraram que o níquel forma compostos, onde os ligantes são somente grupos olefínicos. Como estes ligantes são muito lábeis, os referidos compostos são de grande importância para os estudos de reatividade [9]. Conseqüentemente, complexos tais como $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ e $[\text{Ni}(\text{cdt})]$ (cdt =trans-1, trans-5, trans-9-ciclododecatrieno) tornaram-se reagentes padrões. A característica de alta reatividade, associada com a fácil substituição dos ligantes dieno ou trieno dessas moléculas substratos, levou Wilke a denominá-los de compostos níquel "nu" ou níquel "livre de ligante" [10]. Portanto, a denominação de compostos Livres de Ligantes diz respeito aos complexos que são hábeis de trocarem todos os seus ligantes originais, por outros, em reações. Esta descoberta pode ser considerada responsável pelo aparecimento nos últimos 20 anos de várias centenas de publicações sobre a química organoníquel [6].

Obviamente, compostos de Pt(0) "Livre de Ligantes" $[Pt(olefina)_n]$ seriam reagentes muito desejáveis para uso em uma variedade de sínteses [2]. Tendo em vista este objetivo, o $[Pt(cod)_2]$ foi obtido pela primeira vez por Müller e Göser (1967)[11] através da reação do $[PtCl_2(cod)]$ com haleto de isopropilmagnésio a baixas temperaturas, para obter $[Pt-i-Pr_2(cod)]$ (40% rendimento). Este foi irradiado com luz U.V na presença do cod onde ele sofreu uma reação de eliminação redutiva para dar $[Pt(cod)_2]$ (20% rendimento). Este método não foi praticável para exploração da reatividade do composto, pois uma reinvestigação desta sequência, tornou evidente que quantidades suficientes de $[Pt(cod)_2]$ para um estudo sintético não poderiam ser obtidas por este caminho.

Posteriormente, uma nova síntese do bis(1,5-ciclooctadieno) platina (até 70% de rendimento) foi desenvolvida por Stone (1977) com o objetivo de usar este complexo como um precursor de espécies mais reativas de Pt(0). O método consistiu na redução do $[PtCl_2(cod)]$ com ciclooctatetraeneto de lítio, na presença de excesso de 1,5-ciclooctadieno. O ânion cot^{2-} foi escolhido como agente redutor na expectativa de sua maior oxidação para cot, sendo que este não permaneceria coordenado com a Pt(0) na presença de um excesso de cod (Esquema 1). É suposto que a síntese envolva o ataque inicial, pelo $C_8H_8^{2-}$ sobre a Pt, com a formação do intermediário [(cicloocta-1,5-dieno)

(ciclooctatetraeno)Pt]. O composto $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ (1) é apreciavelmente mais estável (térmica e oxidativamente) do que o análogo do níquel, podendo ser manuseado na presença de ar por intervalo curto de tempo [12]. A estrutura molecular foi determinada por estudos de difração de raios-X do monocristal. Como o análogo níquel, o átomo está em um ambiente essencialmente tetraédrico como uma sequência da disposição das quatro ligações C=C dos dois ligantes cod. O ângulo de "ligação" dos anéis quelatos é, portanto somente de 86° ao invés de 110° para a platina $\text{Pt}(\text{O}) \text{d}^{10}$ tetraédrica, e isto pode em parte estar de acordo com a perda imediata de um grupo cod, agindo o $\text{Pt}(\text{cod})_2$ (18 elétrons) como fonte, em solução, do fragmento muito reativo $\text{Pt}(\text{cod})$ de coordenação insaturada (14 elétrons), ou de ambos ligantes cod, atuando como "livre de ligante".

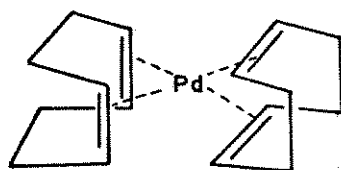


Esquema 1 - Obtenção do bis(1,5-ciclooctadieno)platina.

O uso do composto (I) é de certo modo limitado pela dificuldade no seu preparo.

A alta reatividade dos complexos de platina (0) é atribuída à facilidade com que estes complexos liberam seus ligantes, surgindo portanto sítios desocupados na esfera de coordenação dos centros metálicos, favorecendo as interações com o substrato.

Uma tentativa inicial para preparar o bis(1,5-ciclooctadieno)paládio(0), por uma adaptação direta do procedimento usado para o complexo de Pt, foi insatisfatória. Entretanto, quando a reação do $[\text{Pd}(\text{1,5-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}_2]$ com $\text{Li}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$ foi processada na presença de propeno, o composto (II) foi isolado (rendimento 30-40%) como um complexo cristalino branco estável a -20°C no estado sólido. À temperatura ambiente rapidamente se decompõe liberando 1,5-ciclooctadieno e depositando Pd metálico. O complexo tem sido também preparado a partir de vapor de paládio. É sugerido que a



(II)

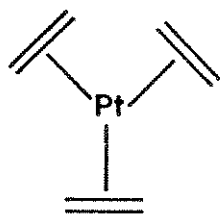
função do propeno na síntese descrita é para estabilizar o Pd^0 na solução como um complexo muito solúvel e impedir uma deposição

intensa de metal Pd. Neste procedimento, o propeno volátil é removido levando o 1,5-ciclooctadieno a coordenar ao Pd.

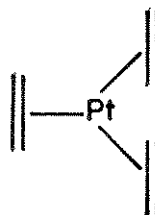
Um outro composto de grande interesse em síntese é o complexo de 16-elétrons $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$, formado a partir da reação do $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ em soluções saturadas de etileno. Algumas de suas propriedades físicas e químicas são semelhantes às do $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ no sentido de que o composto de platina é volátil e perde facilmente seus ligantes. O $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ é obtido do mesmo modo. O tris(etileno) platina é um composto cristalino branco, estável por diversas horas a 20°C sob 1 atm de etileno, podendo ser guardado por algumas semanas a -20°C . Ele se comporta como uma fonte de platina livre de ligantes e tem a propriedade de ser termicamente mais estável do que o $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$, que se decompõe a cerca de 0°C . O complexo tris(etileno)Ni é formado através da reação do etileno com $\text{Ni}(\text{cdt})$, tendo em vista que excesso de etileno desloca apenas, parcialmente, os ligantes cod do $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$, em contraste com os sistemas de Pt e Pd.

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C para o complexo (IIIa) mostraram deslocamentos químicos e constantes de acoplamentos ($^{195}\text{Pt}-^1\text{H}$ e $^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}$) típicos de um complexo de etileno-platina. Há duas possíveis estruturas para este complexo: uma trigonal-planar onde todos os átomos de carbonos olefínicos caem no plano coordenado (IIIa), e um arranjo trigonal-vertical onde as ligações duplas $\text{C}=\text{C}$ são perpendiculares ao plano de coordenação

(IIIb). Ambas têm a simetria D_{3h} .



(III a)



(III b)

Análise teórica, baseada em argumentos de simetria complementada por cálculos semi-empíricos de orbital molecular, sugeriu que a estrutura "planar" ilustrada fosse a preferida. A análise supõe que a ligação σ seja igualmente forte tanto na estrutura "planar" como na "vertical", mas que a retrodoação seja maximizada para a estrutura planar (IIIa)[50]. Posteriormente, estudos de difração de nêutron confirmaram estar correta a estrutura proposta.

1.3- Reatividade dos Compostos (Fosfinas Terciárias) (etileno) Platina

O tratamento do $[Pt(cod)_2]$ ou $[Pt(C_2H_4)_3]$ com moléculas PR_3 estericamente volumosas (por ex. $P(C_6H_{11})_3$ e $P(t-Bu)_2Me$) proporciona os complexos de platina com 14 elétrons $[Pt(PR_3)_2]$, que são isolados sem se decomporem [13,14]. Estes complexos apresentam reatividade alta, pois apresentam grupos doadores- σ fortes sobre a platina e sítios vazios, mas têm a desvantagem de possuírem ligantes fosfina robustos e, portanto estericamente

inibidores.

Mais importantes são as reações dos compostos de platina "livre de ligantes" com fosfinas terciárias contendo grupos substituintes menos volumosos, como as duas espécies de complexos úteis, $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PR}_3)_2]$ e $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PR}_3)]$. Os compostos, da primeira espécie, são preparados pela adição de 2 moles de PR_3 a uma solução do $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ saturada com etileno a 0°C , enquanto os da segunda podem ser isolados pela adição de 1 equiv. de PR_3 . Normalmente, os complexos $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PR}_3)_2]$ e $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PR}_3)]$ ($\text{R}=\text{Me}$, Et) não são isolados, mas são imediatamente utilizados *in situ* como reagentes em sínteses. Estas espécies são bastante reativas, visto que elas são fontes de grupos $\text{Pt}(\text{PR}_3)$ ou $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2$ através da perda de etileno.

Os compostos $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PR}_3)]$ têm estruturas trigonais, com a Pt, P e átomos de C do ligante C_2H_4 coplanares. As moléculas apresentam comportamento dinâmico em solução, com os ligantes C_2H_4 girando em torno de um eixo através do átomo metálico e dos pontos centrais das ligações $\text{C}=\text{C}$. Estes compostos, constituem uma classe de grande potencial em síntese, sendo usados na preparação de novos complexos trans-di- μ -hidreto-di-platina $([\text{Pt}(\mu\text{-H})(\text{SiR}_3)(\text{PR}_3)]_2)$ que subsequenteemente, são empregados como catalisadores em estudos de hidrossilação [15].

O complexo de $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PR}_3)]$ é o menos robusto da série, decompondo-se à temperatura ambiente em poucas horas no

estado sólido, mesmo quando guardado sob nitrogênio. Entretanto, sua decomposição é inibida por armazenamento sob atmosfera de etileno. Os dois complexos $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{L}]$ ($\text{L}=\text{PMe}_2\text{Ph}$ ou PMePh_2) são um pouco mais estáveis do que o derivado trimetilfosfina, mas apesar disso, decompõem-se lentamente mesmo em uma atmosfera inerte. Os três complexos $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{L}]$ ($\text{L}=\text{PPh}_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ ou AsPh_3) podem ser seguramente manuseados ao ar, mas são de preferência guardados por longos períodos em uma atmosfera inerte. Eles são pouco solúveis em éter de petróleo, mas dissolvem-se facilmente em solventes aromáticos para formarem soluções razoavelmente estáveis [7].

1.4- Comportamento Dinâmico dos Complexos Bis(etileno)(Fosfina Terciária)Platina

Para o $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_2)_2]$ o espectro de ^1H apresentou os seguintes valores para os grupos etileno: δ 2,5 J(PtH)-57 Hz (troca rápida a 34°C), δ_A 2,9; δ_B 2,3; J(PtH_A)60; J(PtH_B)53. J(H_AH_B)11,7 e 9,2 e J(H_AH_A)=J(H_BH_B) $\approx$ 5Hz (troca lenta a -62°C) [7]. Estes dados sugerem um comportamento dinâmico.

Os dados obtidos à temperatura baixa podem, usualmente, ser comparados com parâmetros similares para olefinas livres e ciclopropanos. Em particular, as constantes de acoplamento H-H vicinal são muito próximas aos valores observados nos ciclopropanos (tipicamente 9 e 7Hz) do que no etileno livre (19,1 e 11,7Hz) suportando o modelo metalaciclopropano [16,17] para a

ligação do etileno com a platina. Por outro lado, os valores das constantes de acoplamento $^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}$ (146 troca rápida, 139 e 158 Hz troca lenta) são, consideravelmente, mais baixos do que seria esperado para uma ligação- σ típica entre platina e carbono [18].

Com exceção do complexo de trifenilfosfina, as energias de ativação para rotação de olefina são, consideravelmente, semelhantes para os complexos $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PR}_3)]$. Fatores estéricos provavelmente não são envolvidos, pois as energias para rotação quando $\text{L}=\text{PMe}_3$ ou $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ são as mesmas. Contudo, estes ligantes são, geralmente, considerados doadores σ , mas diferem largamente em seus requerimentos estéricos. A barreira relativamente baixa para rotação do etileno nos complexos PPh_3 e AsPh_3 é como esperada. Estes ligantes são doadores σ mais fracos para o metal, de modo que haverá relativamente uma menor densidade eletrônica a ser transformada sinergisticamente para os orbitais π^* dos ligantes etileno. Em consequência, a menor retrodoação da platina para os orbitais antiligantes dos etilenos irá diminuir a barreira para rotação. Este efeito mostra, claramente, quando um ligante etileno em $\langle \text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3] \rangle$ é substituído pelo tetrafluoretileno, onde a barreira para a rotação do etileno remanescente é diminuída por, aproximadamente 3 kcal mol^{-1} . Entretanto, em contraste aos espectros do ligante etileno, o espectro de RMN ^{19}F do C_2F_4 em $\langle \text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_2\text{F}_4)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3] \rangle$ a temperatura ambiente, mostra que o fragmento $\text{Pt}(\text{C}_2\text{F}_4)$ é rígido com dois grupos CF_2 , ambientalmente, distintos. Os deslocamentos

químicos do ^{19}F dos dois flúor são 126,4 e 128,5 p.p.m (relativo ao CCl_3F a 0,0 p.p.m). Tetrafluoretileno é um forte acceptor π removendo carga da platina [19]. Conseqüentemente, a retrodoação para os orbitais π^* do etileno remanescente é reduzida, tornando sua rotação mais fácil.

Os valores das barreiras de rotação (12,8 e 11,8 kcal mol^{-1}) encontrados para $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PEt}_2\text{Ph})]$ e $[\text{PtCl}_2(\text{AsPh}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ respectivamente, são da mesma ordem de grandeza para $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ (12,4 kcal mol^{-1}) e para $[\text{Pt}(\text{AsPh}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (11,3 kcal mol^{-1}). Seria esperado que a retrodoação da platina para o etileno, fosse mais forte na platina (0) do que nas espécies platina (II), conduzindo a barreiras maiores para a rotação da olefina. Entretanto, nos complexos de platina (0), a densidade eletrônica disponível para a ligação $d_\pi-\pi^*$ seria dividida entre dois ligantes olefínicos ao invés de um. Além disso, com os complexos de platina (II), os efeitos estéricos são mais efetivos na inibição da rotação da olefina, visto que o metal está ligado a quatro ligantes ao invés de três.

1.5- Reações de Inserção de Metais em Carbocíclicos

1.5.1- Ciclopropanos

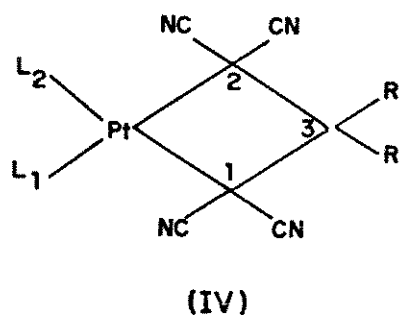
O crescente interesse da química organometálica pelos derivados ciclopropano, deve-se principalmente à similaridade destes com o propeno. Por exemplo, ambos compostos sofrem reações

de adição com hidrogênio e ácido bromídrico. Esta correspondência no comportamento origina-se, provavelmente, da energia de tensão do anel de três membros. Anéis maiores tal como ciclopentano apresentam pouca semelhança com a química do ciclopropano [20].

Ciclopropanos substituídos eletronegativamente como o 1,1,2,2-tetracianociclopropano (TCCP) reagem sob condições brandas com complexos de platina e paládio zerovalentes, para darem derivados metalacíclicos. No caso de inserção do fragmento $PtCl_2$ na ligação carbono-carbono do ciclopropano e seus derivados com substituintes alquil ou aril, tem sido proposto como um ataque eletrofílico sobre o anel orgânico [21].

Para metalacíclicos do 1,1,2,2-tetracianociclopropano com grupos alquil na posição -3, as absorções de RMN 1H da porção carbocíclica são praticamente idênticas àsquelas do ligante livre por causa da maior distância do átomo metálico.

Os dados de RMN e IV são consistentes com a seguinte formulação (IV).



A ligação entre o anel de três membros e a platina, tem sido interpretada com base nos orbitais de Walsh como intermediária entre um sistema σ -alquil e um π -olefina, parecendo este modelo ser mais útil. É notável que com variação na basicidade dos ligantes fosfina e arsina não há mudança significativa do deslocamento químico dos prótons metilênicos.

A análise de raios-X do complexo (IV) ($R=R'=H$ e $L_1=L_2=PPh_3$), revela uma distorção do arranjo quadrado - planar da esfera de coordenação interna da platina [22]. O ângulo diedral entre os planos $C(1)-Pt-C(2)$ e $L(2)-Pt-L(1)$ é $18,0^\circ$ embora as duas distâncias independentes $Pt-C(1)$ e $Pt-C(2)$ (2,137 e 2,139 Å), sejam semelhantes.

A presença de uma carga positiva sobre os átomos de carbonos que contêm os substituintes ciano no tetracianociclopropano foi proposta com base nas medidas de ESCA e cálculos teóricos [23]. Assim, a formação do produto (IV) metalaciclobutano procede através de um ataque nucleofílico da Pt^0 neste sítio de menor densidade eletrônica. Esta proposição ganha algum suporte por causa da observação de que, sob as mesmas condições experimentais, $[Pt(PPh_3)_4]$ não reage com o menos eletrofílico 1,2-dicianociclopropano [24].

A etapa inicial na clivagem da ligação carbono-carbono do ciclopropano é considerada como uma sobreposição entre orbitais do metal de simetria apropriada e orbitais moleculares de uma

parte do ciclopropano (envolvendo um componente σ -doador do orbital energeticamente mais baixo do ciclopropano, junto com retrodoação - π para o orbital antiligante, (Fig.1). Portanto, substituintes ciano em C(1) e C(2) favorecem a retrodoação e produzem caráter- σ efetivo nas ligações Pt-C(1) e Pt-C(2) do produto metalaciclobutano.

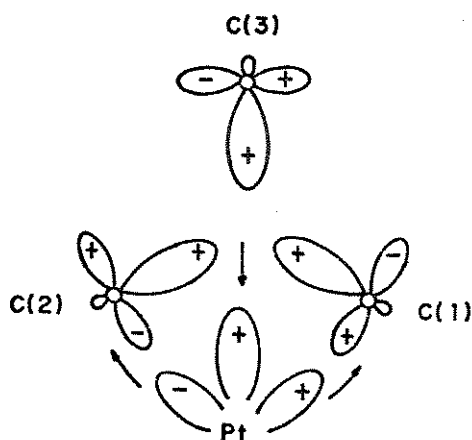


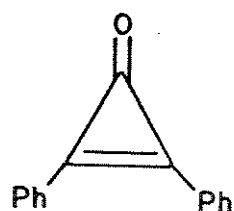
Fig.1 Interação proposta do ciclopropano e metal, conduzindo a inserção do metal.

1.5.2- Triafulvenos

1.5.2.1- 1,2-Difenil-3-dicianometilenociclopropeno (TRYA)

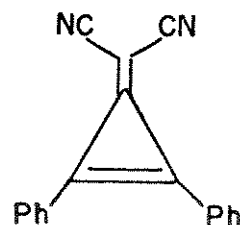
Reações de complexos de platina e paládio de valência baixa com anéis de três ou quatro membros com substituintes eletronegativos ocorrem com abertura e inserção do metal na ligação carbono-carbono. A presença da carga parcial positiva sobre os átomos de carbono parece ser a força dirigente nestas reações, ao invés da energia de tensão do anel pequeno [25].

Entre os compostos deste tipo mais estudados, estão os triafulvenos que têm um anel ciclopropeno, como a difenilciclopropenona (V) e a TRYA [1,2-difenil -3-dicianometilenociclopropeno ou 4,4-diciano-2,3- difeniltriafulveno, (VI)].



(V)

$$\mu = 5,14 \text{ D [26]}$$



(VI)

$$\mu = 7,89 \text{ D [27]}$$

O valor do momento dipolar alto determinado para o TRYA (7,89 D em dioxano a 30°C) [27] sugere uma deslocalização significativa de cargas na direção do grupo CCCN_2 , conseqüentemente, uma densidade de carga positiva considerável, estará presente no anel C_3 do TRYA. Por esta razão, foi sugerida uma estrutura pseudo-aromática (VI-a) para o estado fundamental da molécula, como justificativa para o valor alto do momento dipolar (Fig.2)[28].

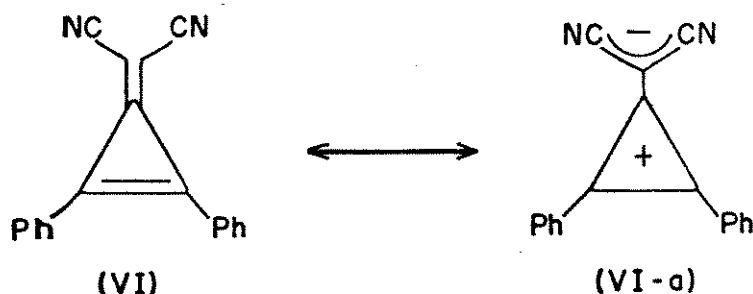


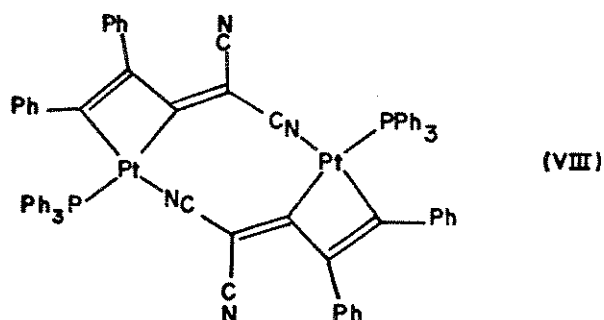
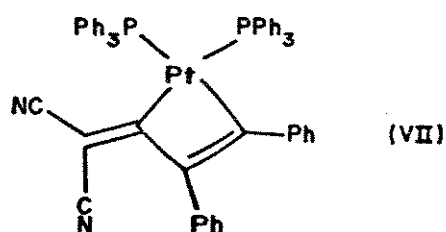
Fig.2 - Estrutura do TRYA.

Nos estudos da reatividade do TRYA (ataque nucleofílico e inserção de metais nas ligações carbono-carbono no anel) o efeito eletrônico é talvez muito mais efetivo do que a tensão entre as ligações no anel ciclopropeno do TRYA, na formação dessas reações [25].

Em princípio, o TRYA poderia reagir por vários modos alternativos: coordenar com metais através de seus grupos ciano (complexos η^1), dos carbonos olefínicos do anel C_3 e do dicianometileno (complexos η^2), ou sofrer inserções nas ligações carbono-carbono simples e dupla (metalacíclicos). Entretanto, é necessário considerar que vários fatores estão envolvidos no processo reacional: (i) os complexos de $Pt(CO)$ através de seus fragmentos PtL_2 gerados em solução agirão como centros nucleofílicos fortes, porém diferenciados pela natureza de seus ligantes; (ii) a carga positiva induzida no anel C_3 e a tensão das ligações serão determinantes no processo de abertura do anel; (iii) os impedimentos estéricos envolvendo os outros ligantes da platina, os substituintes dos triafulvenos e os desvios da coplanaridade do anel nos produtos metalocarbocíclicos impedirão ou favorecerão na formação de um dado produto; (iv) as condições experimentais (estequiometria, temperatura, solvente, etc.) poderão também alterar o curso de reação.

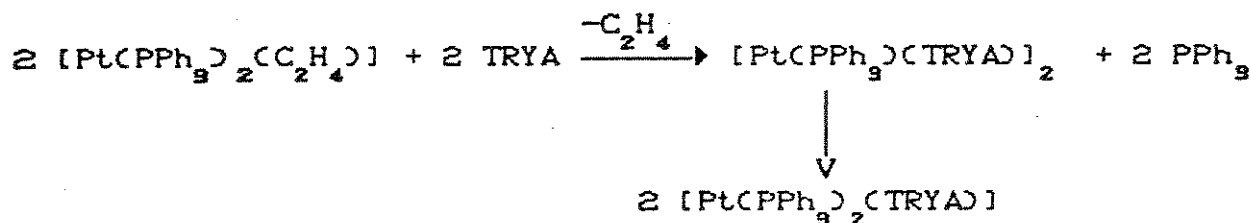
Por exemplo, a reação do $[Pt(PPh_3)_2(C_2H_4)]$ com TRYA conduzida em benzeno forneceu dois produtos (VII e VIII), enquanto

que, quando conduzida em THF somente o composto dinuclear (VIII) foi obtido. Os produtos foram caracterizados



completamente por análise de raios-X. O composto (VII) tem uma estrutura mais distorcida do que o (VIII). Este resultado foi creditado em termos de grande impedimento estérico exercido pelo ligante fosfina sobre o grupo $-\text{C}(\text{CN})_2$. Conseqüentemente, a liberação da fosfina do composto (VII) irá produzir a espécie dinuclear (VIII) menos tensionada. O uso de um solvente coordenante, como por exemplo THF, converte espontaneamente (VII) em (VIII), podendo em seguida (VII) ser regenerado pela adição de fosfina. Por conseguinte, a conversão envolve o equilíbrio $\text{VII} \rightleftharpoons \text{VIII} + \text{PPh}_3$. A melhor informação fornecida sobre esta questão, foi através da reação entre $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_2)]$ e o TRYA conduzida em CDCl_3 em um tubo de RMN com observação da mudança no espectro RMN ^{31}P da solução. Os resultados mostraram que o primeiro composto a ser formado na reação é a espécie dinuclear. Durante a reação, a fosfina acumula e então reage com a espécie dinuclear para dar o

composto (VII), de acordo com o Esquema 2. Portanto, os complexos



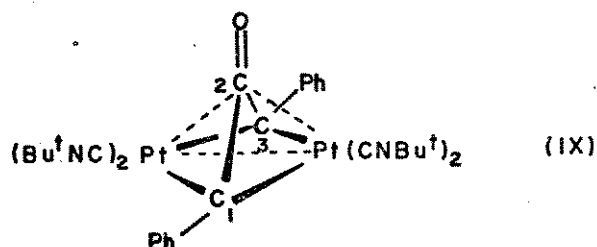
Esquema 2 - Reação de obtenção do composto (VII).

monoméricos $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{TRYA})]$ são instáveis não somente em THF, onde as moléculas do solvente coordenadas acima e abaixo do plano causariam desestabilização, mas também em solventes não coordenantes tal como clorofórmio. Estes resultados, quando vistos em associação com o impedimento estérico encontrado no estado sólido, indicam que o volume dos ligantes representam um papel importante nas reações. Esta observação foi reforçada com o estudo das reações $[\text{PtL}_4]$ (onde $\text{L}=\text{PMePh}_2$, PMe_2Ph e AsPPh_3) com TRYA em benzeno. Para $\text{L}=\text{PMePh}_2$, PMe_2Ph , somente as espécies mononucleares foram detectadas, enquanto que, quando $\text{L}=\text{AsPPh}_3$ obteve-se apenas o composto dinuclear, reforçando a idéia da natureza estérica da força dirigente destas reações.

1.5.2.2- 1,2-Difenilciclopropenona (DCP)

Nos últimos anos tem havido grande interesse em reações de metais de transição com moléculas orgânicas contendo anéis pequenos [29].

Reações do $[\text{Pt}_2(\text{CNBu}^t)_6]$ com difenilciclopropenona (razão molar 2:3) produziu o complexo $[\text{Pt}_2[\mu-(\text{PhC})_2\text{CO}](\text{CNBu}^t)_4]$ (IX), cuja estrutura molecular foi confirmada por dados de raios-X [30].



A molécula (IX) contém dois grupos $[\text{Pt}(\text{CNBu}^t)_2]$ ligados transversalmente em ponte pelo fragmento $\text{PhCC}(\text{O})\text{CPh}$, formado pela clivagem da ligação $\text{C}=\text{C}$ da difenilciclopropenona. O sistema ligante C_9 está quase perpendicular (89°) ao vetor $\text{Pt}-\text{Pt}$ e, na verdade, o fragmento $\text{PhCC}(\text{O})\text{CPh}$ forma um plano especular aproximado, mas não cristalográfico, para os dois fragmentos $\text{Pt}(\text{CNBu}^t)_2$. A coordenação em torno dos átomos de platina é essencialmente, quadrado planar.

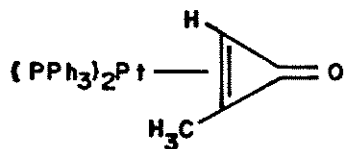
Uma evidência adicional entre os átomos de platina e carbono é proporcionada pela RMN ^{13}C , através das constantes de acoplamento entre Pt e os três átomos de carbono ponteantes. Embora, a constante de acoplamento $J[\text{PtC}(2)]$ 125 Hz] seja menor do que aquela encontrada para $J[\text{PtC}(1,3)]$ 342 Hz], a ordem de grandeza é tal, que surge também uma ligação da platina com este carbono C(2). O espectro de ^1H mostrou um único sinal para os grupos Bu^t e valores iguais para os carbonos o, m e p dos grupos fenil, constando tratar-se de uma molécula simétrica.

Um complexo diplatina análogo, foi obtido através da reação inicial entre $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ e metilvinilcetona (mvc), formando uma espécie reativa formulada como $[\text{Pt}(\text{cod})(\text{mvc})_2]$. Prosseguindo, a reação *in situ* com difenil-ciclopropenona resultou no complexo $\langle \text{Pt}_2[\mu-(\text{PhC})_2\text{CO}](\text{cod})_2 \rangle$.

Uma substituição posterior dos ligantes cod por CNBu^t , forneceu novamente o complexo (IX).

Tem havido muita discussão do papel dos clusters metálicos na ativação das ligações múltiplas carbono-carbono. Inicialmente foi considerada a possibilidade de que na reação do $[\text{Pt}_9(\text{CNBu}^t)_6]$ com $\text{Ph}.\overline{\text{C}:\text{C}(\text{Ph})\text{C}:\text{O}}$ a ciclopropenona interageria diretamente com o cluster. Entretanto, isto foi verificado como improvável, em vista da química semelhante observada com o $[\text{Pt}(\text{cod})(\text{mvc})_2]$ mononuclear, que aparentemente pode agir como uma fonte do fragmento $\text{Pt}(\text{cod})$. É suposto que a reatividade do $[\text{Pt}_9(\text{CNBu}^t)_6]$ deriva de sua habilidade para agir como uma fonte imediata do $[\text{Pt}(\text{CNBu}^t)_2]$.

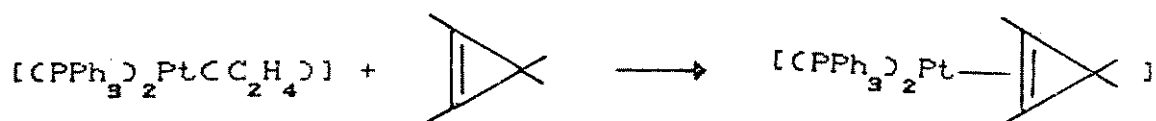
Ciclopropenonas reagem com complexos fosfinas-platina(O) para dar metalaciclobutenonas, via complexos η^2 -intermediários, podendo às vezes serem isolados a baixas temperaturas, como por exemplo o



1.6- Complexos Ciclopropenos Platina (0)

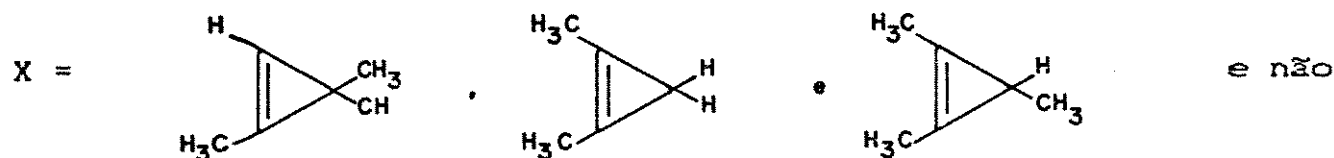
Os ciclopropenos, em particular, os homólogos mais baixos, apresentam uma estabilidade térmica limitada. Por exemplo, ciclopropeno se polimeriza, mesmo quando mantido a -80°C . Considerando que, hidrocarbonetos insaturados instáveis podem ser estabilizados pela coordenação com metais de transição [31], foram realizadas reações para averiguar se os ciclopropenos poderiam ser estabilizados de maneira similar [32].

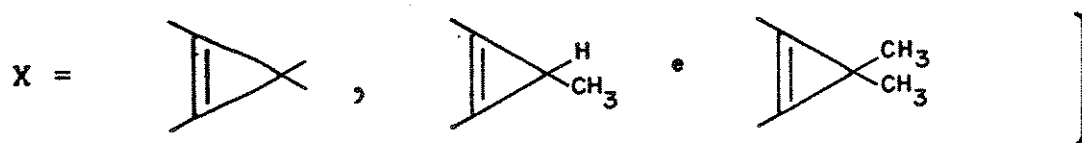
A adição de quantidade estequiométrica do ciclopropeno a uma solução do complexo $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ à temperatura ambiente, induziu substituição do etileno coordenado, de acordo com a equação 1.



(Eq. 1)

Os ciclopropenos são facilmente deslocados pelo CS_2 , enquanto que a trifenilfosfina substituiu somente aqueles que contêm grupos metil vinílicos [por exemplo $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtX}]$, onde





A partir desses resultados experimentais, pode-se concluir que o anel ciclopropeno permaneceu intacto na complexação. O efeito de coordenação é claramente mostrado através de estudos de RMN ^1H , onde o deslocamento químico dos hidrogênios vinílicos do ciclopropeno livre (δ 7,65 ppm) é fortemente deslocado para um campo alto após a coordenação (δ 2,86 ppm).

Estruturas moleculares obtidas a partir de difração de raios-X dos complexos bis(trifenilfosfina)-3-metilciclopropeno e 1,2-dimetilciclopropeno-platina(0), mostraram algumas peculiaridades estruturais conforme a figura padrão (Fig. 3). A defor-

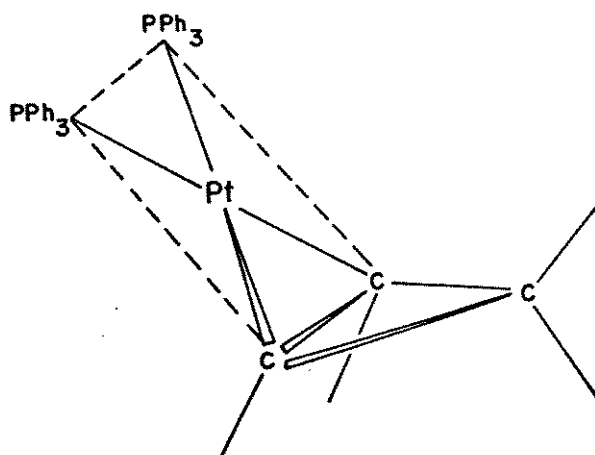
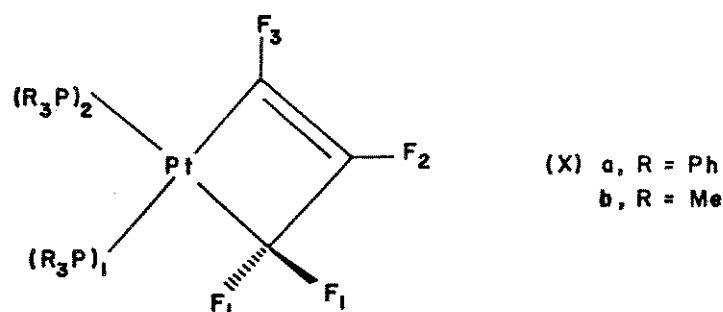


Fig. 3 - Estrutura básica dos derivados do ciclopropeno-platina.

mação dos grupos metil fora do plano do anel e o alongamento da dupla ligação de 0,20 Å são indicativos da rehibridação dos átomos

de carbono sp^2 para sp^3 com considerável caráter σ da ligação metal-olefina. Além disto, a distância entre Pt-C(3) é 2,83 Å, descartando qualquer interação entre estes átomos.

Por outro lado, a reação do perfluorociclopropeno com $[Pt(C_2H_4)(PR_3)_2]$ (R = Ph[114], Me[33]) a $-78^\circ C$ proporcionou os complexos tetrafluoroplatinaciclobuteno (X) [34].



Entretanto, exemplos de formação direta de um complexo metalaciclobuteno isolável, a partir da reação de um ciclopropeno simples com um metal de transição, não têm sido relatados.

Os complexos de Pt(II) têm demonstrado habilidade na quebra de ligação do anel de derivados do ciclopropeno. Por exemplo, o complexo de di- μ -clorodícloro-bis (etileno) diplatina(II) catalisa a conversão do 1,2,3-trifenilciclopropeno para 1,2-difenilideno [35].

1.7- Complexos de Metais de Transição Zerovalentes de Isocianetos Orgânicos

A química de complexos zerovalentes contendo somente ligantes isocianetos, iniciou com o isolamento de complexos tetrakis (aril isocianeto) níquel(0), preparados independente e quase simultaneamente em 1950 por Hieber e Böckly [36] e Klages e Moenkemeyer [37], pelas reações de substituição de tetracarbonil níquel(0) com aril isocianeto. Desde então, vários complexos de isocianeto de valência zero contendo somente isocianetos ou mistos tais como monóxidos de carbono, fosfinas etc. foram preparados, como por exemplo: $[\text{Cr}(\text{CNR})_6]$, $[\text{Mn}(\text{CNR})_6]$, $[\text{Fe}(\text{CNR})_5]$ e $[\text{Pt}_7(\text{CNR})_{12}]$.

Fotólise de $\text{Fe}(\text{CNR})_5$ [38] conduziu à formação de $\text{Fe}_2(\text{CNR})_9$ (R=Et), revelando um promissor campo de pesquisa paralelo à química de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [39].

Complexos trinucleares de platina, $\text{Pt}_3(\text{CNR})_6$, foram preparados por Stone pela reação de $\text{Pt}(\text{cod})_2$ com RNC (R=Me, Et, C_6H_{11} , Bu^t) e chegaram a ser as únicas espécies isoladas desta reação [40,41]. Complexos mononucleares não foram obtidos [42].

O complexo (X-I) $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNBu}^t)_3(\text{CNBut})_3]$ -[tris- μ -(t-butil-isocianeto)-tris-(t-butil-isocianeto)- triângulo- triplatina] contém, essencialmente, um triângulo equilátero de átomos de platina, cada qual contendo um ligante isocianeto terminal, com os três grupos isocianeto remanescentes ligados em forma de ponte nos lados do triângulo. A estrutura foi confirmada pelo estudo cristalográfico de raios-X (Fig. 4). Os grupos isocianeto terminais são efetivamente lineares

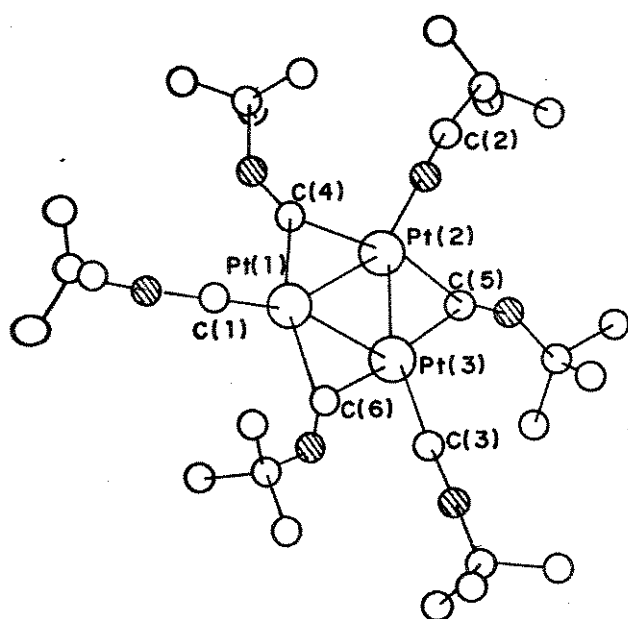


Fig. 4 - Estrutura molecular do $[Pt_3(CNBu^t)_6]$.

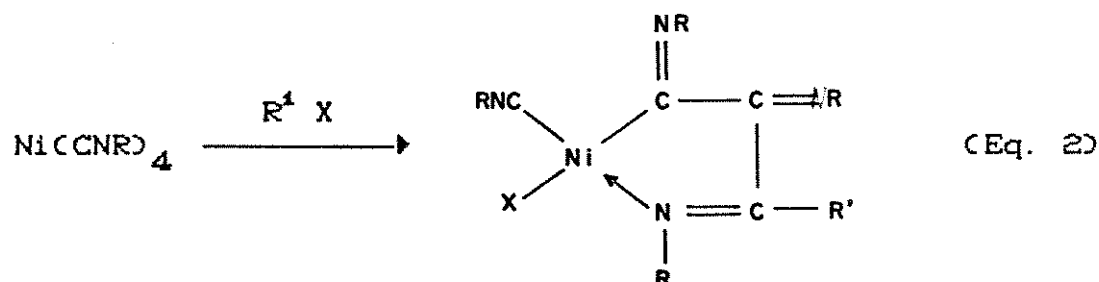
são efetivamente lineares $[CNC(médio)175^\circ]$, enquanto os grupos ligados com ponte são curvos $[CNC(médio)132,7^\circ]$. Os três átomos de platina e os seis átomos de carbono dos ligantes isocianeto são efetivamente coplanares (desvio máximo de 0,08Å), com o nitrogênio se afastando dos átomos de carbono, mostrando um pequeno, mas crescente desvio deste plano. Seus espectros de 1H e ^{13}C confirmaram a estrutura molecular estabelecida por raios-X. Experimentos a temperaturas variáveis revelaram comportamento dinâmico dos ligantes Bu^tNC , mas não deram nenhuma informação sobre o mecanismo de troca.

Deve-se mencionar, que este complexo age como fonte de fragmento PtL_2 em solução, conferindo uma grande reatividade, e por isto, foi utilizado neste trabalho.

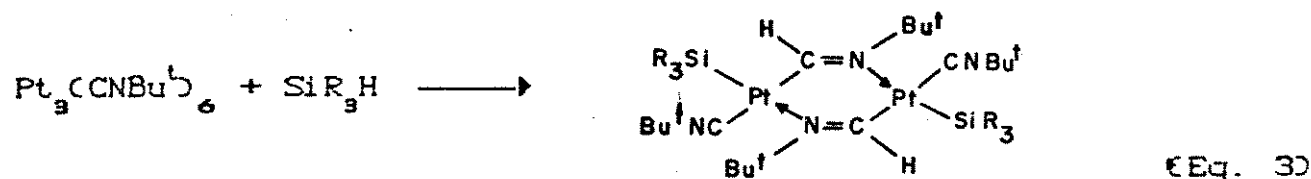
1.8- Reações de Adição-oxidativa dos Complexos Isocianetos

As reações de adição oxidativa constituem uma das mais importantes na química organometálica. Estas reações ocorrem com frequência em complexos isocianetos, em virtude destes ligantes induzirem uma densidade eletrônica alta sobre o metal [42].

Adições oxidativas de $\text{Ni}(\text{CNR})_4$ com haletos de alquila e acila resultaram em uma inserção sucessiva do isocianeto para produzir os compostos cíclicos N-quelatos (Eq. 2) [43].

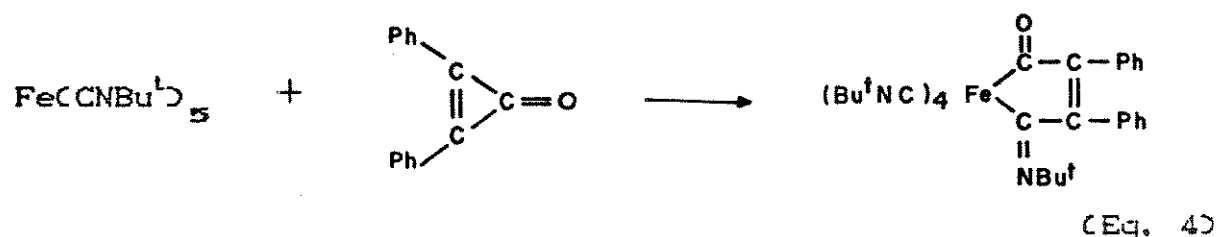


A reação do $\text{Pt}_3(\text{CNBu}^t)_6$ com triorganosilanos SiR_3H ($\text{SiR}_3 = \text{SiMe}_3, \text{SiEt}_3, \text{SiMe}_2\text{Ph}, \text{SiPh}_2$) forma produtos de inserção, $[\text{Pt}(\text{CH} = \text{NBu}^t)(\text{SiR}_3)(\text{CNBu}^t)]_2$ (Eq. 3) [44].

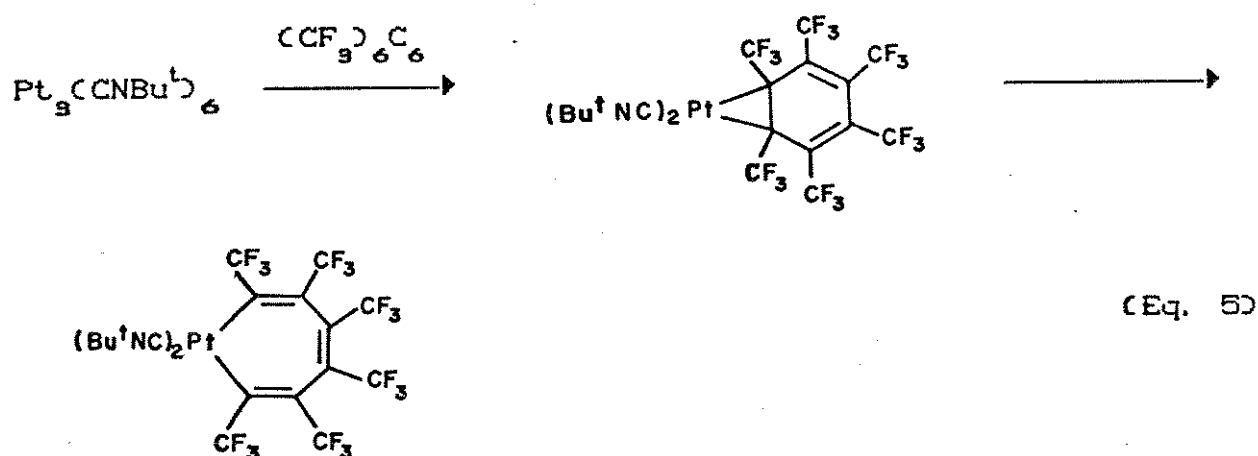


A estrutura do anel de 6 - membros, tendo conformação bote, foi determinada por estudo de raios-X.

A reação com $\text{Fe}(\text{CNBu}^t)_5$ procedeu com clivagem da ligação carbono-carbono e inserção do isocianeto (Eq. 4) [45].

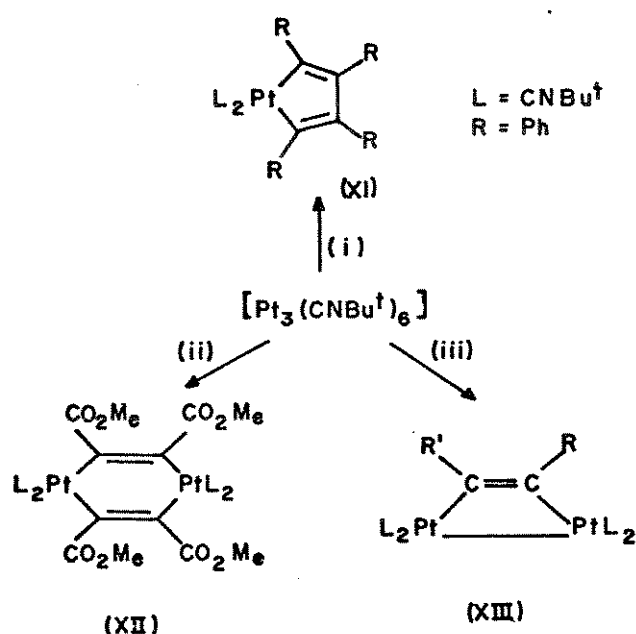


Uma reação de clivagem da ligação dupla foi também observada na reação do $\text{Pt}_3(\text{CNBu}^t)_6$ com hexakis(trifluorometil) benzeno, seguida pela expansão do anel (Eq. 5) [46].



Produtos não usuais são formados pela reação do $\text{Pt}_3(\text{CNBu}^t)_6$ com acetilenos. Com três equivalentes de $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$, $\text{Pt}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{CNBu}^t)_2$ é formado [47], convertendo-se para o platinaciclo-penta-2,4-dieno (XI) ($\text{R}=\text{Ph}$) (Esquema 3) com excesso

de acetileno [48]. O acetileno assimétrico $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ e o trimero isocianeto fornecem (XII), que é convertido para (XI) ($\text{R}=\text{CO}_2\text{Me}$) em tolueno sob refluxo. Os acetilenos assimétricos $\text{MeC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$, e $\text{RC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) produzem o composto (XIII) (anel diplatinacicllobuteno, $\text{R}=\text{CO}_2\text{Me}$, $\text{R} = \text{Me}$; $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CR}^1$; $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Ph}$) [48].



Esquema 3 - Reações do $[\text{Pt}_3(\text{CNBu}^t)_6]$ com acetilenos.

(i) $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$

(ii) $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$

(iii) $\text{MeC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ e $\text{RC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$)

1.9- A Analogia dos Isólobos

Uma grande dificuldade associada às sínteses é

estabelecer, com antecedência, as características reacionais de um composto perante um dado substrato e as projeções estruturais do produto. Para auxiliar, parte desses propósitos, tem-se fornecido créditos à Teoria de Analogia dos Isólobos (Analogia-Isolobal) de Hoffmann [49].

Hoffmann demonstrou, existir uma razoável similaridade entre os orbitais de fronteira de fragmentos organometálicos ML_n coordenativamente insaturados e as espécies orgânicas CH_3 , CH_2 e CH . A tabela 1 fornece alguns destes fragmentos e as espécies orgânicas correspondentes.

Tabela 1 - Relação isolobal

CH_3	CH_2	CH
$Mn(CO)_5$	$Fe(CO)_4$	$Co(CO)_3$
$Co(CO)_4$	$Cr(CO)_5$	$Re(CO)_4$
$Fe(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)$	$Rh(CO)(\eta^5-C_5Me_5)$	$Ni(\eta^5-C_5H_5)$
$Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)$	$Re(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)$	$W(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)$
$CH_3^{\oplus}$	$CH_2^{\oplus}$	$CH^{\oplus}$
$Cr(CO)_6$	$Mn(CO)_5$	$Fe(CO)_5$
$Mn(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)$	$Fe(CO)(\eta^5-C_5H_5)$	$Rh(\eta^5-C_5H_5)$
BH_3	BH_2	BH

Grupos são definidos como isolobal se o número, propriedades de simetria, energia aproximada e forma de seus orbitais de fronteira, e o número de elétrons que eles contêm são semelhantes [50]. Uma seta de duas cabeças com metade de um

orbital para baixo ($\longleftrightarrow$) é o símbolo usado para indicar uma conexão isolobal.

Os orbitais de fronteira dos fragmentos ML_n , consistem dos descendentes de um conjunto octaédrico t_{2g} em energia relativamente baixa, e acima deles $6-n$ (1 para $n=5$, 2 para $n=4$, 3 para $n=3$) híbridos apontando para os vértices ausentes do octaedro (Fig. 5) [45].

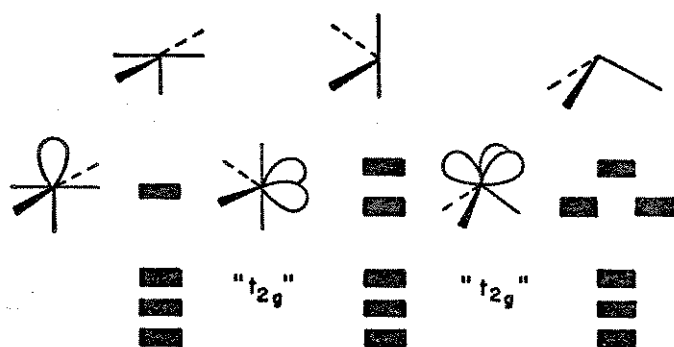


Fig. 5 - Estrutura eletrônica dos fragmentos ML_n , com $n = 5, 4, 3$.

A figura 6 ilustra como se procede a conexão dos orbitais de fronteira entre o fragmento $d^7 - ML_5$ e CH_3 .

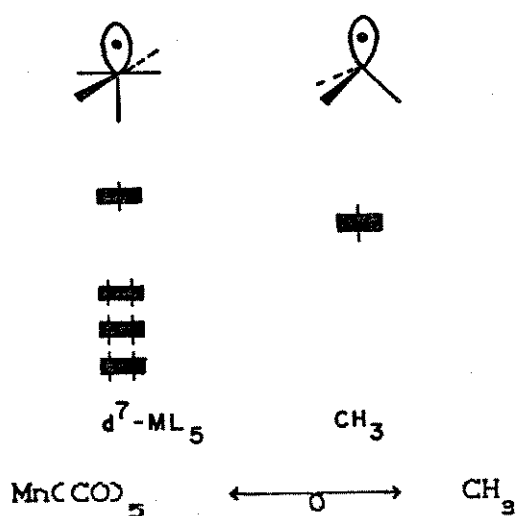


Fig. 6 - Analogia isolobal entre $d^7 - ML_5$ e CH_3 .

Se $d^7 - ML_5$ for como CH_3 , então deverá comportar-se semelhantemente. O radical metil dimeriza para o etano e principia série de radicais. $Mn(CO)_5$ ou $Co^{II}(CN)_5^{3-}$ reagem da mesma forma. Eles dimerizam para $Mn_2(CO)_{10}$ ou $Co^{II}(CN)_{10}^{6-}$ (Fig. 7) e cada um tem uma química do tipo radicais livres. Pode-se até "codimerizar" os fragmentos orgânicos e inorgânicos para dar $(CO)_5MnCH_3$. Essa maneira de obter o complexo "alquil organometálico" não deve ser o modo preferido ou normal em laboratório, mas a construção no papel é inteiramente lícita.

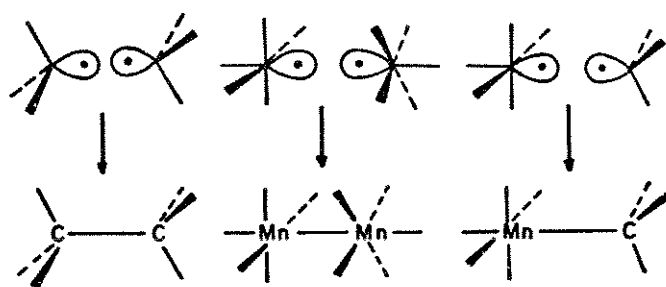


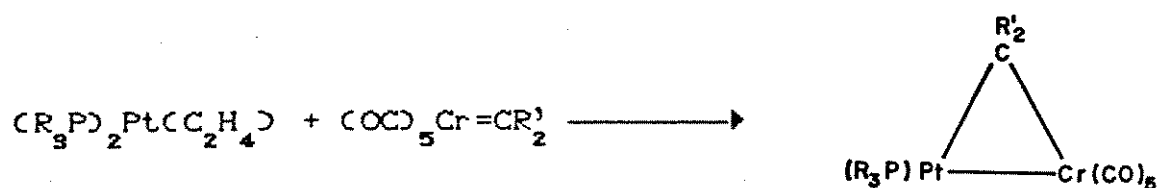
Fig. 7 - Dimerização e codimerização dos fragmentos orgânicos e inorgânicos.

A construção de modelos estruturais, muitas vezes, auxilia também na descrição da reatividade de complexos e no estudo dos mecanismos, envolvidos na formação dos produtos das reações. A teoria não discrimina satisfatoriamente os fatores que induzem ou inibem uma dada reação, nem garante a obtenção de produtos cineticamente estáveis. Esses fatores decorrem de diferenças

relativas nas energias dos orbitais de valência, dos efeitos estéricos e eletrônicos dos ligantes nos centros metálicos e do conhecimento de condições experimentais apropriadas antes de se iniciar uma reação.

Geralmente, os fragmentos organometálicos são gerados foto-quimicamente, ou termicamente, removendo solventes coordenativos (THF, RCN, py, etc.) ou ligantes lábeis (C_2H_4 , N_2 , CO, olefinas cíclicas, etc) da esfera de coordenação dos complexos.

A fragmentação de reagentes organometálicos ajuda a identificar os produtos. Por exemplo, na reação,



a eliminação do etileno no complexo $(R_3P)_2Pt(C_2H_4)$ resulta no fragmento $Pt(PR_3)_2(d^{10})$. Esse fragmento interagindo com o complexo $(CO)_5Cr = CR'_2$, análogo ao etileno, forma o sistema anelar heterodimetalaciclopropano, ou melhor, μ -1,1-alkylideno-dimetal (Fig. 8).

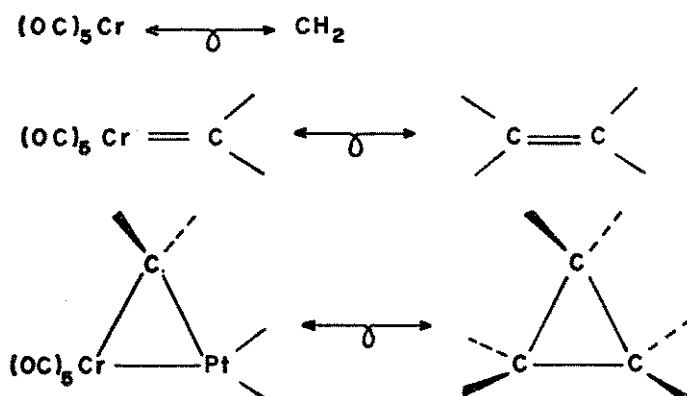
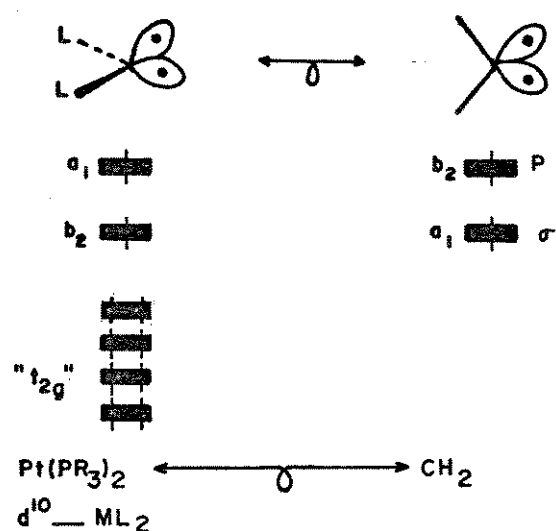
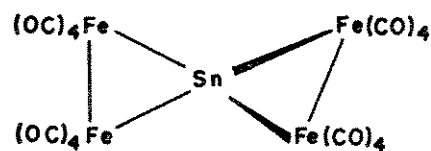


Fig. 8 - Analogia isolobal entre o fragmento metal-ligante $d^{10}-\text{ML}_2$ e o hidrocarboneto CH_2 .

A teoria da Analogia Isolobal é útil em relacionar as estruturas dos complexos metálicos com as moléculas orgânicas simples. O complexo (XIV), por exemplo, o qual foi preparado inesperadamente [51], pode, com percepção tardia, ser relacionado estruturalmente ao spiro [2.2] pentano. Isto dá-se porque $\text{Fe}(\text{CO})_4$ é isolobal com CH_2 , e Sn com C [52].



(XIV)

O fragmento d^9-ML_3 , $Co(CO)_3$ é isolobal com um metilidino (ou carbino) CH (Fig. 9)

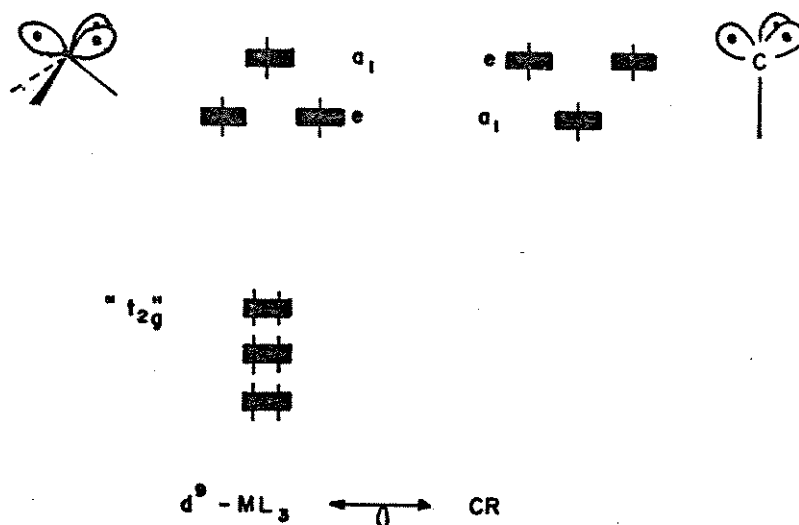


Fig. 9 - Analogia Isolobal entre o fragmento d^9-ML_3 e o hidrocarboneto CH .

A similaridade deles é revelada pela existência dos tetraedanos inorgânicos e orgânicos (Fig. 10).

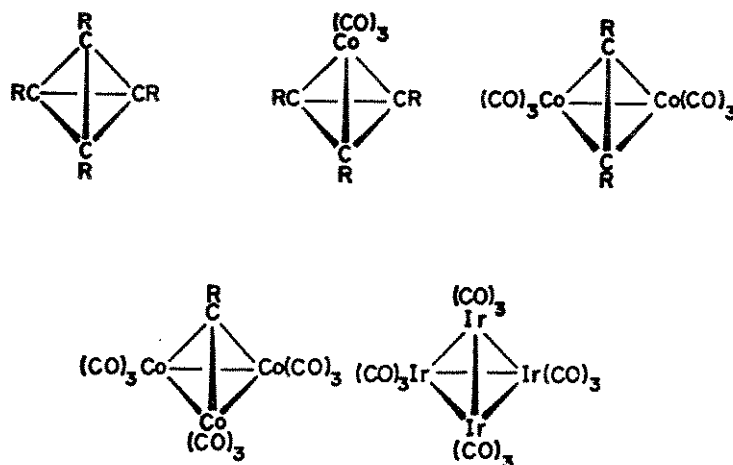


Fig. 10 - Tetraedranos inorgânicos e orgânicos.

Como foi demonstrado, a Teoria da Analogia dos Isólobos é importante, pois proporciona o entendimento da trajetória das reações e de seus produtos.

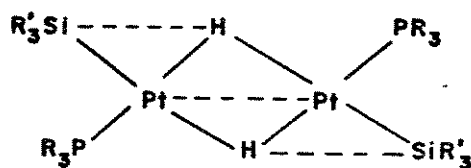
1.10- Ligações metal-metal na química da platina.

A formação de ligações metal-metal, frequentemente ocorre na química da platina, inclusive em muitos casos, resulta na obtenção de clusters. Os ânions clusters $[\text{Pt}_{18}(\text{CO})_{36}]^{2-}$ e $[\text{Pt}_{26}(\text{CO})_{92}]^{2-}$, descobertos por Chini e seus colaboradores [53,54], são exemplos notáveis da tendência da platina, neste sentido. O mecanismo de formação destes grandes clusters não é entendido, mas sem dúvida, procede de certo modo por etapas. Os sistemas mais simples com ligações metal-metal são os complexos dimetálicos, dentre os quais, três tipos são conhecidos: espécies

homonucleares com e sem ligantes em ponte, e espécies heteronucleares com ligantes em ponte. Estas classes são ilustradas pelos compostos $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{CO})_2]^{2-}$, e $(\text{PtW} - [\mu\text{-C}(\text{OMe})\text{Ph}](\text{CO})_5(\text{PMe}_3)_2)$, respectivamente.

Os primeiros exemplos de complexos de platina com outros metais foram os complexos carbonil obtidos através das reações entre compostos Malatesta, $[\text{Pt}(\text{Ph}_3)_4]$ e os carbonil de Fe, Ru e Os, por exemplo, o $[\text{Pt}_2\text{Ru}(\text{CO})_5(\text{PMePh}_2)_3]$. Frequentemente, em virtude da presença de PR_3 livres, liberadas dos compostos de partida $[\text{Pt}(\text{CPR}_3)_4]$, reações laterais produziram derivados de fosfinas dos metais utilizados [2]. Esta dificuldade não surgiu em reações usando o $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PR}_3)]$ como fonte de platina, pelo fato destas moléculas não dissociarem grupos PR_3 . Os compostos $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PR}_3)_2]$, embora preparados com uma maior facilidade, têm também uso limitado em síntese porque dois dos seus sítios de coordenação estão bloqueados pelos grupos PPh_3 .

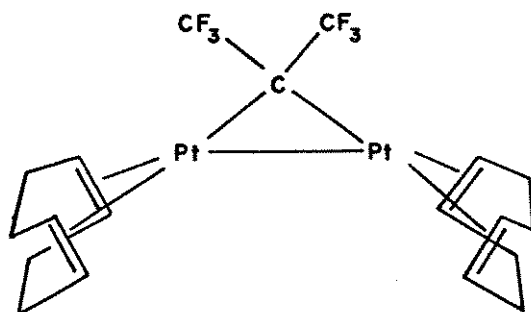
A faceta mais interessante da química da família dos complexos $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PR}_3)]$ e $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PR}_3)_2]$ [7] é seu uso na preparação de compostos com ligações entre platina e outros metais [55]. Os complexos $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PR}_3)]$ sofrem reações de adição-oxidativa com triorganosilanos SiHR'_3 , para fornecer compostos binucleares $[\text{Pt}(\mu\text{-H})(\text{SiR}'_3)(\text{PR}_3)]_2$ (XV).



(XV)

1.10.1 - Formação de ligações Metal-Metal a partir de Complexos de Platina Zero-valentes.

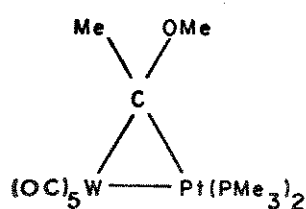
Vários compostos diplatina têm sido isolados através das reações entre espécies fluorocarbono e complexos $Pt(0)$. A reação entre $CF_3CF=CF_2$ e $[Pt(cod)_2]$, fornece $\{(cod)Pt[\mu-C(CF_3)_2]Pt(cod)\}$ (XVI), tornando-se um método versátil de formação de ligações heteronucleares. Parece provável que esta reação envolva um intermediário $(cod)Pt=C(CF_3)_2$ ou $[(cod)Pt^+-C(CF_3)_2]^-$, com uma ligação dupla do tipo $Pt \equiv C$, que é subsequentemente atacada por outro fragmento $Pt(cod)$ para fornecer o produto final [2].



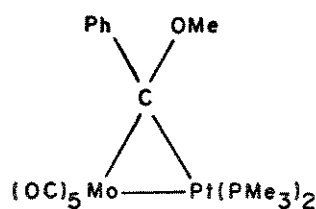
(XVI)

Desta forma, torna-se evidente que em complexos metálicos mononucleares com ligações múltiplas metal-carbono (p.ex., complexos metal-carbeno e -carbino) podem ser adicionados fragmentos PtL_2 para produzir compostos dimetálicos com ligantes

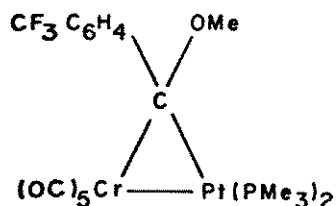
alquilidenos e alquilidinos, em ponte. Esta simples idéia, amplamente confirmada por experimentos, abriu uma nova área para pesquisa com a síntese de grande número de compostos [56]. Alguns complexos são mostrados no Esquema 4, sendo usualmente obtidos em



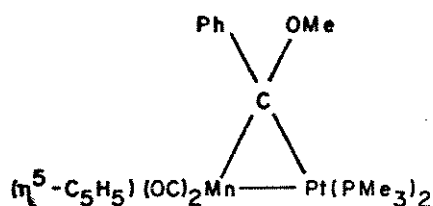
(XVII)



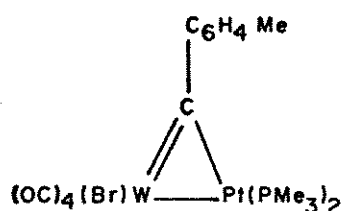
(XVIII)



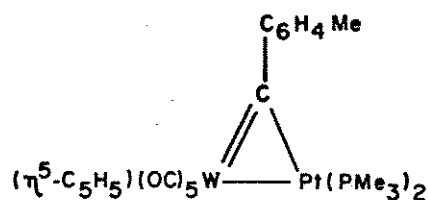
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

Esquema 4 - Complexos dimetálicos com ligantes alquilidenos e alquilidinos em ponte.

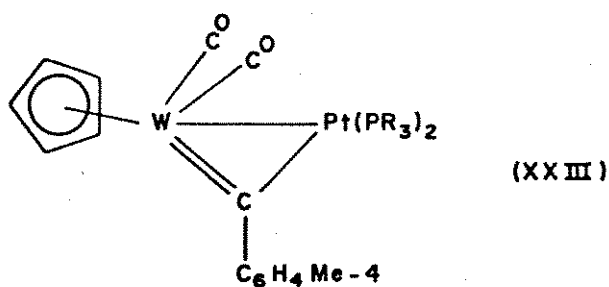
bons rendimentos pela reação de $[Pt(C_2H_4)(PMe_3)_2]$ (gerado *in situ*

a partir do $[Pt(C_2H_5)_3]$ com o composto apropriado metal-carbeno ou-carbino.

Em complexos que contêm uma estrutura dimetalacilopropano, os grupos alquilidenos em geral não são ligados simetricamente em ponte às ligações metal-metal. De fato, em alguns casos uma transferência completa do grupo alquilideno tem sido observada, de maneira que ele torna-se ligado terminalmente à platina.

1.10.2 - Complexos metálicos trinucleares

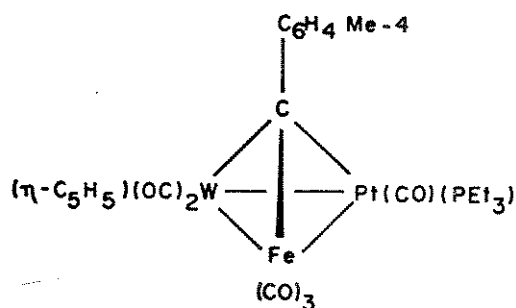
Compostos dimetálicos do tipo ilustrado pelo composto (XXIII) são insaturados, portanto, capazes de reagirem com outro fragmento metálico, para produzirem espécies trimetálicas, contendo um ligante alquilidino pontecendo triplamente três átomos metálicos



(R = PMe_3 , PEt_3 , PMe_2Ph)

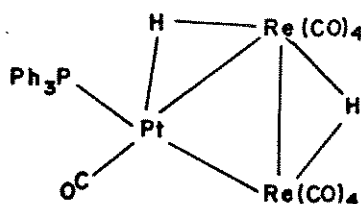
de transição diferentes. A síntese de um composto deste tipo, pode

ser exemplificada pelo tratamento do $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ com dois equivalentes de PEt_3 e por $[\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$ fornecendo $[\text{PtW}(\mu\text{-CC}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (XXIII). Reagindo em seguida com $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ produz $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)]$ e o complexo cluster (XXIV) [57].



(XXIV)

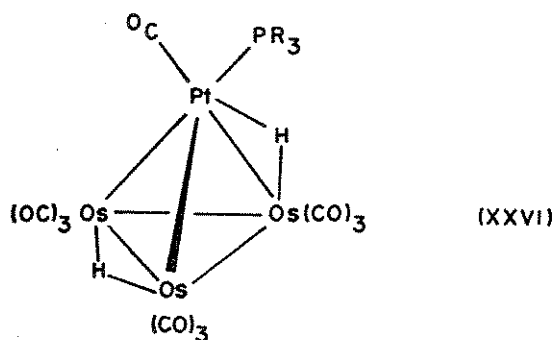
Visto que os reagentes $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PR}_3)_2]$ adicionam às ligações $\text{M}=\text{C}$ e $\text{M}\equiv\text{C}$, reações similares podem ocorrer com ligações múltiplas metal-metal. A espécie dirênio $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8]$ com uma ligação $\text{Re}=\text{Re}$ [58] reage com $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ para formar o composto tri-metálico (XXV) [55]. Observa-se que neste produto, um ligante CO está ligado à platina, e a fosfina foi deslocada. Este comportamento é uma característica comum nas reações de construção de clusters.



(XXV)

Também são conhecidos compostos metálicos tetranucleares.

por exemplo, o composto (XXVI) que é obtido através da reação dos complexos $[Pt(C_2H_5)_2(PR_3)]$ ($R = \text{ciclo-}C_6H_{11}$ ou C_6H_5) com o composto triósmio $[Os_3(\mu-H)_2(CO)_{10}]$, que formalmente contém uma ligação $Os=Os$.



1.11- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

1.11.1- Introdução

Desde o início de 1957 até cerca de 1968, o uso da espectroscopia de RMN ^{13}C esteve nas mãos de poucos especialistas que construíram seus próprios espectrômetros. Desde então, com avanços na sensibilidade dos espectrômetros RMN ^{13}C comerciais, o número de trabalhos contendo dados sobre compostos organometálicos tem crescido rapidamente [59]. No início da década de setenta, publicou-se que, o que foi possível para ^{13}C (abundância natural = 1,1%, sensibilidade relativa = $1,59 \times 10^{-2}$) certamente seria também possível para ^{195}Pt (abundância natural = 33,7%, spin 1/2, sensibilidade relativa $9,94 \times 10^{-3}$) [60].

A química da platina tem sido de grande interesse na pesquisa e em consequência o isótopo da platina ^{195}Pt , tem

adquirido espaço no campo da ressonância magnética nuclear [61].

O uso da RMN ^{13}C é de larga aplicação na solução de problemas químicos, incluindo numerosas aplicações para o estudo de compostos organometálicos onde várias vantagens são evidentes: o esqueleto carbono, incluindo os átomos ligados ao metal, pode ser observado diretamente; ligantes orgânicos aos quais nenhum próton está unido aos átomos de carbono interagindo com o metal podem ser investigados, por exemplo, alquinos ou olefinas substituídos π -ligados; informação sobre a hibridação do átomo de carbono pode ser obtida a partir da constante de acoplamento $^1J(\text{CH})$ [62].

Um dos problemas comuns na espectroscopia de RMN ^{13}C é o longo tempo de relaxação spin-rede, T_1 , usualmente encontrado para átomos de carbono sem próton, por exemplo, metais carbonil ou metais isocianeto. Como consequência, sinais devidos àqueles núcleos de ^{13}C são muito facilmente saturados quando observados no modo de onda contínuo ou levam um tempo longo para relaxar quando observados pela espectroscopia da transformada de Fourier, e os sinais são entretanto difíceis de serem detectados. Esta dificuldade pode ser removida pela adição de um composto paramagnético para reduzir o comprimento de T_1 . Por exemplo, adição de $\approx 0,2\text{M}$ $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ ao $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ causa um aumento de quarenta vezes na força do sinal ^{13}CO sem deslocamento de contato detectável. A adição de um composto paramagnético removerá o efeito nuclear Overhauser, reduzindo a intensidade dos sinais devidos aos

átomos de carbono substituídos com hidrogênio, mas tornará todos os sinais reais em intensidade ao número de átomos de carbono dando origem a cada sinal.

1.11.2- Deslocamento Químico

Os deslocamentos químicos dos prótons ligados diretamente aos metais de transição mostram uma grande variação em relação àqueles ligados ao carbono.

Complexação de um ligante orgânico ao metal é invariavelmente acompanhada por mudanças nos deslocamentos químicos dos átomos de carbono ligantes.

Em olefinas, a complexação com metais de transição é geralmente sucedida com um deslocamento grande das ressonâncias dos carbonos olefínicos para campo alto. A origem deste efeito é interpretada considerando haver interação entre o metal e os elétrons- π da olefina, sendo sugerido: 1) a redução da ordem da ligação carbono-carbono e desta forma do caráter π da olefina; onde a interação-metal-olefina π^* é sugerida e (2) aumento da densidade eletrônica total [62].

Os deslocamentos químicos de ^{13}C em fosfinas terciárias parecem proceder de modo semelhante aos alcanos [63,64].

A influência do fósforo sobre deslocamentos químicos de ^{13}C parece ser pequena. Por exemplo, o deslocamento de ^{13}C do PMe_3 é 14,3 ppm, muito semelhante ao observado para $\text{HC}(\text{CH}_3)_3$, 13,65 ppm.

1.11.3- Complexos Isonitrilas

O estudo de espectros de RMN^{13}C de complexos isonitrilas têm sido limitado, um dos principais impedimentos é a dificuldade de detecção da ressonância do átomo de carbono terminal dos ligantes isonitrila.

Para os complexos de Platina e Paládio contendo o ligante isonitrila, o sinal do carbono terminal isonitrila é dificultado devido ao longo tempo de relaxação envolvido e a possibilidade de relaxação quadrupolar pelo átomo de nitrogênio. Estes problemas têm sido superados pelo uso de um agente relaxante, longo tempo de acumulação e um tempo de repetição de 1 segundo. Contudo, o sinal é especialmente fraco e pobremente resolvido em muitos casos [65]. Os deslocamentos químicos dos átomos de carbono do ligante isonitrila [δ (C), ppm] são encontrados na faixa de 105-125 ppm a campo baixo de SiMe_4 . Esta faixa é mais alta do que aquela observada para os ligantes livres (próximo de 154-165 ppm a campo baixo do SiMe_4).

1.11.4- Efeito e Influência Trans

De acordo com Basolo e Pearson [66], o efeito-trans é definido como o efeito de um grupo coordenado A sobre a velocidade de reações de substituição de um grupo oposto a ele. Isto implica

que o efeito-trans pode ser discutido em termos de diferença da energia livre entre o estado de equilíbrio de um substrato mais nucleofílico e o complexo ativado.

Embora a teoria de Grinberg do efeito trans tenha sido baseada sobre a consideração do estado de equilíbrio do substrato, implicando que grupos de alto efeito-trans enfraquecem a ligação metal-ligante na posição trans ao grupo dirigente, teorias posteriores deram particular atenção ao complexo ativado, a maior parte delas enfatizando a influência da ligação - π entre o metal e o ligante dirigente.

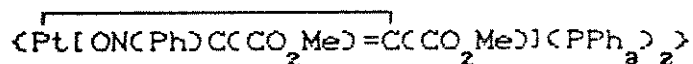
Clark e colaboradores [67] examinaram a relação entre os parâmetros de RMN ^{19}C e a influência trans em compostos organoplatina. A influência-trans é definida como a tendência de um ligante em um complexo metálico para enfraquecer a ligação trans a ele próprio no estado de equilíbrio [68,69], sendo suposto surgir de uma rehibridização dos orbitais d do metal, em resposta às mudanças nos orbitais dos ligantes usados na ligação σ [70].

O efeito trans de um ligante, por conseguinte, descreve um fenômeno cinético e é uma descrição parcial do estado de transição em uma reação de substituição. Ele pode ou não ser relacionado à sua influência-trans no estado de equilíbrio de um complexo [71].

A influência-trans de um dado ligante, L, depende: a) do

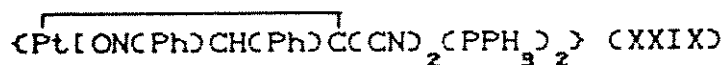
efeito de L sobre o orbital híbrido usado pelo metal em sua ligação com o ligante A trans, b) da transferência de carga líquida (σ covalente- π) do ligante para o metal.

Dados de raios-X [72] sugerem que a ligação Pt-olefina seja enfraquecida quando trans ao ligante de influência-trans alta. O conhecimento da influência-trans de um dado ligante é importante na determinação estrutural de determinado composto. Por exemplo, o espectro de RMN ^{31}P do composto



(XXVII) mostrou $\delta(\text{P}^1) = 14,9$ para fósforo trans ao oxigênio, $\delta(\text{P}^2) = 30,48$ para fósforo trans ao carbono, $J(\text{Pt}-\text{P}^1) = 3851$, $J(\text{Pt}-\text{P}^2) = 2275$ Hz. A influência labilizante trans forte do carbono olefínico no referido composto é confirmada não somente pelo marcado deslocamento a campo-baixo do P^2 e pela pequena constante de acoplamento com ^{195}Pt , mas também pela distância longa $\text{Pt}-\text{P}^2[2,307(4)\text{\AA}]$ com respeito a $\text{Pt}-\text{P}^1[2,239(4)\text{\AA}]$.

Para o composto $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{PhNO})]$ (XXVIII) o espectro de RMN ^{31}P apresentou [$\delta(\text{P}^1)17,01$ [$J(\text{Pt}-\text{P}^1)=3919$ Hz] e $\delta(\text{P}^2)16,3$ [$J(\text{Pt}-\text{P}^2) = 4784$ Hz], sugerindo que P^1 é trans ao oxigênio, e que fósforo trans ao nitrogênio requer uma constante de acoplamento com a platina muito mais alta [73]. O espectro de RMN ^{31}P de



mostrou [$\delta(\text{P}^1)7,81$ para P trans ao oxigênio, $\delta(\text{P}^2)20,46$ para P

trans ao carbono, $J(\text{Pt}-\text{P}^1) = 3365$, $J(\text{Pt}-\text{P}^2) = 2855$ Hz]. Com base no valor observado $\delta(\text{P}^2)$ e $J(\text{Pt}-\text{P}^2)$ no composto (XXIX) uma menor influência labilizante trans do carbono alceno em (XXIX) com respeito ao carbono alceno em (XVII) pode ser sugerido.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1- Métodos Físicos

Os espectros de absorção no infravermelho (IV) foram registrados em um espectrômetro Perkin-Elmer, modelo 337 usando uma suspensão de amostra em nujol e como referência a absorção em 1601 cm^{-1} de um filme de poliestireno.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H) foram registrados em espectrômetros Bruker AW-80 e Varian XL-100.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN ^{13}C) foram obtidos em um espectrômetro Varian XL-100.

O solvente utilizado foi clorofórmio deuterado (CDCl_3) tendo como referência interna o tetrametilsilano (TMS) ($\delta = 0,0$ ppm).

Os pontos de fusão foram determinados com o aparelho Mettler F.P - 52.

Os pesos moleculares foram determinados em solventes apropriados pelo Osmômetro de pressão de vapor Knauer.

As análises elementares foram realizadas no Centro de Pesquisas da Rhodia, Paulínia, S.P. e pelo I.Q. da U.S.P. (São Paulo).

As cromatografias em camada delgada (ccd) analíticas

foram efetuadas em sílica gel GF₂₅₄ da Merck sobre suporte de vidro (espessura de 0,25 mm), enquanto que as cromatografias em escala preparativa foram realizadas em sílica gel GF₂₅₄ (espessura de 1 mm) da Merck. Os compostos foram detectados por irradiação com lâmpadas ultra-violeta (254 nm).

Os experimentos foram conduzidos em frascos Schlenk, sob atmosfera inerte (argônio), usando solventes tratados e, previamente destilados nesta atmosfera.

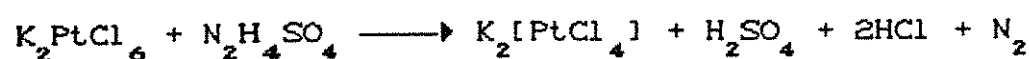
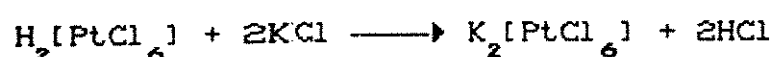
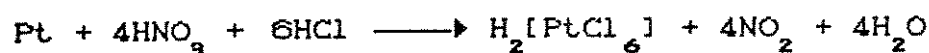
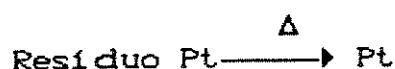
2.2-Purificação dos Solventes

O éter etílico p.a. e THF p.a. foram secos com cloreto de cálcio anidro, refluxados na presença de sódio metálico e benzofenona e destilados sob argônio. O éter de petróleo p.a. foi seco com sódio metálico e destilado sob argônio. O clorofórmio p.a. foi lavado cinco vezes com água, seco sucessivamente com cloreto de cálcio anidro, pentóxido de fósforo e destilado sob argônio. Por fim, foi passado através de uma coluna com alumina básica (30 cm de altura) e mantido sobre peneira molecular e esponja de prata. Os solventes cloreto de metileno, n-hexano e acetato de etila foram purificados segundo T. Morita [74].

2.3-Purificação dos Reagentes

O (1,5-ciclooctadieno) foi filtrado através de uma coluna contendo alumina sob argônio. O (1,3,5,7-ciclooctatetraeno) foi destilado sob pressão reduzida, e recolhido num trap em nitrogênio líquido.

2.4-Recuperação da Platina a partir de Resíduos do Laboratório [75]



Os voláteis do resíduo contendo uma mistura de complexos de Pt foram evaporados, e em seguida o resíduo seco foi pulverizado e lavado várias vezes com água fervente, a fim de remover a maioria dos sais solúveis. O resíduo lavado foi transferido para uma cápsula de porcelana juntamente com o papel de filtro, e colocados numa mufla a aproximadamente 450°C, durante cerca de 4 h, obtendo-se assim a Pt negra (13,8 g). Este resíduo foi aquecido em água régia (1 HNO₃:4HCl) em pequenas porções (usando um total de 30 ml de água régia por grama de platina), até toda a platina ter sido dissolvida; isto é, até que o líquido decantado, originalmente laranja avermelhado escuro, apresentasse uma cor palha.

A solução resultante (H₂PtCl₆), depois de resfriada, foi

acrescentado 1,0 g de KCl por 1,0 g de platina, e em seguida evaporada, suavemente com agitação, próxima à secura em uma placa aquecedora. O resíduo foi parcialmente coberto com ácido clorídrico e evaporado à secura com o objetivo de destruir quaisquer complexos nitro. A seguir, foi acrescentada água a fim de remover o ácido clorídrico e evaporado outra vez. Ao resíduo foram acrescentados cerca de 300 ml de água, e aquecido próximo à ebulição e neutralizado com bicarbonato de potássio (2,5 g; 0,029 mol). A mistura foi filtrada e o produto amarelo (K_2PtCl_6) lavado com água, álcool, acetona e éter etílico, depois secado fornecendo 12,35 g.

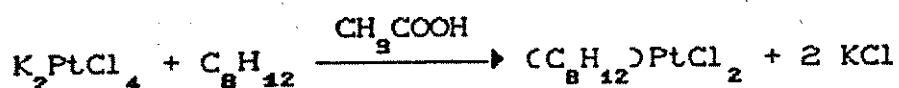
À uma suspensão do hexacloroplatinato de potássio (IV) (12,35 g; 0,025 mol) em 135 ml de água foi adicionada, pouco a pouco sob agitação, uma solução de sulfato de hidrazina (1,72 g; 0,013 mol). Excesso de sulfato de hidrazina foi evitado para impedir a formação de complexos de hidrazina e redução da platina metálica. A temperatura foi elevada para, aproximadamente 60°C por 4 h, até que somente uma pequena quantidade do hexacloroplatinato de potássio (IV) permanecesse insolúvel, na solução vermelha escura do K_2PtCl_4 . A solução foi resfriada à temperatura ambiente e filtrada para remover o hexacloroplatinato de potássio (IV) que não reagiu. Depois da solução resfriada à aproximadamente 0°C, foi acrescentada, com agitação, uma solução de éter etílico-acetona (1:1) (para uma maior precipitação do produto) e em seguida filtrada. O produto foi lavado com a mesma solução e secado

fornecendo (6,23 g; 0,015 mol) (21,2%).

2.5-Preparação dos Compostos de Partida

Os compostos dicloro (1,5-ciclooctadieno) platina (II), 1,3,5,7-ciclooctatetraeneto (-II) de lítio e o Bis-(1,5-ciclooctadieno) platina(0) foram preparados conforme procedimentos descritos na literatura, com algumas modificações.

2.5.1- Dicloro(1,5-ciclooctadieno)platina(II)- [Pt(1,5-C₈H₁₂)Cl₂] [76]



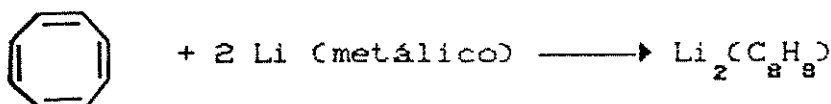
Tetracloroplatinato (II) de potássio (12,46 g; 29,90 mmol) foi dissolvido em 70 ml de água e filtrado. Ao filtrado vermelho escuro foram adicionados excesso de ácido acético glacial (90 ml) e 10 ml (80 mmol) de 1,5-ciclooctadieno. Após 4 h de agitação a aproximadamente 90°C a solução vermelha escura tornou-se amarela pálida, ao mesmo tempo que ocorria a deposição de cristais brancos. Filtrada a solução e separado este produto, o volume da solução foi reduzido para cerca de 30 ml por evaporação sob pressão reduzida, obtendo-se mais uma pequena quantidade do produto. Ambos os produtos foram lavados com sucessivas porções de água, etanol e

ter etílico, e secados a 80°C por 60 minutos. A soma dos produtos pesou 9,58g (86,0%), decompondo-se sem fundir entre 250 e 280°C. Literatura P.F. 220 -278°C (dec.).

Propriedades:

$\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ é um composto estável termicamente e à oxidação pelo ar e razoavelmente solúvel em CHCl_3 e CH_2Cl_2 a quente.

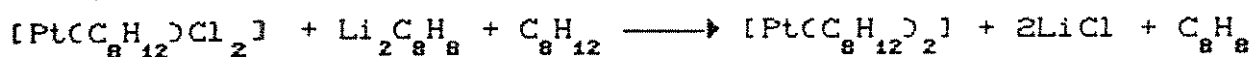
2.5.2- 1,3,5,7-ciclooctatetraeneto (-II)
de Lítio- $[\text{Li}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ [77]



A um balão de fundo redondo de duas bocas contendo éter etílico (80 ml) a 0°C em uma atmosfera de Ar, foi acrescentado lítio metálico em pequenas tiras (0,7 g; 100 mmol) sob agitação, e em seguida adicionado 1,3,5,7-ciclooctatetraeno (2,5 ml; 24 mmol) recentemente destilado sob vácuo. A mistura foi mantida sob agitação a 0°C por 30 min e em seguida a temperatura ambiente por 16 h. Após a adição de éter etílico (40 ml), uma alíquota da solução laranja foi removida com uma seringa para checar a molaridade por titulação com HCl 0,1 N padrão.

Precaução - O sólido $\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_8$ é pirofórico em contato com o ar.

2.5.3- Bis(1,5-ciclooctadieno)Platina(0) -[Pt(C₈H₁₂)₂][77,12]



Um balão de fundo redondo (500 ml) equipado com um funil de pressão equalizada e uma junta com torneira, contendo uma suspensão de pó finamente triturado [Pt(cod)Cl₂] (3,7 g; 10 mmol) em excesso de cod (15 ml) e éter etílico (20 ml), sob agitação magnética e atmosfera de argônio, foi submerso em uma mistura frigorífica entre -40 e -70°C (etanol + gelo seco)[12]. A solução de éter etílico de 1,3,5,7-ciclooctatetraeneto (-II) de lítio (10 mmol) foi transferida para o funil (contendo 1 ml de cod) com uma seringa hipodérmica e adicionada gota a gota durante 40 min. Em seguida a mistura foi agitada por mais 30 min a 0°C e por 30 min a 15°C. Todos os voláteis foram removidos sob vácuo e o resíduo extraído com éter de petróleo (300 ml) saturado com etileno a 0°C. A solução castanha resultante foi filtrada através de uma coluna de alumina (≈ 1 cm) sob atmosfera de etileno, em um balão contendo 1ml de 1,5-ciclooctadieno. O volume do solvente foi reduzido para, aproximadamente 10 ml, e o líquido mãe decantado do produto branco, o qual foi lavado com (3 x 5 ml) de éter de petróleo sob atmosfera de argônio e secado sob vácuo.

Foi introduzida uma modificação importante no procedimento descrito por Spencer [12]. O [Pt(cod)₂] foi extraído

da mistura reacional com éter de petróleo saturado com etileno, ao invés do tolueno de acordo com o procedimento original. A vantagem desta extração, está relacionada com a boa solubilidade do $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ em éter de petróleo na presença de etileno, que resulta na formação do composto lábil $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$, que depois na presença de cod reconverte-se novamente durante o processo de evaporação, no $\text{Pt}(\text{cod})_2$, constituindo assim o uso da característica de um complexo pelado "naked", que significa livre de ligante. Em consequência, há um ganho de tempo com o processo de evaporação minimizando as perdas com contaminações pela decomposição do produto. O material assim preparado, com um rendimento superior (faixa de 45,0 - 60,0%), é suficientemente puro para o uso em reações posteriores.

Cristais puros podem ser obtidos, dissolvendo o material bruto em éter de petróleo (p.e. 40 - 60°C) ($\approx$ 80 ml para cada mmol do $\text{Pt}(\text{cod})_2$), filtrando através de alumina (6 cm), e resfriando a -78°C.

Propriedades:

O $\text{Pt}(\text{cod})_2$ pode ser mantido em atmosfera de argônio, no congelador por vários meses e pode também ser manuseado por período curto sem se decompor.

O espectro de RMN ^1H (C_6D_6) mostrou ressonâncias a δ 4,20(m, 8H, CH, $J(\text{PtH})55$ Hz) e 2,19(m, 16H, CH_2). O espectro de RMN ^{13}C (C_6D_6) forneceu ressonâncias a δ 73,3 [$\text{C}=\text{C}$, $J(\text{PtC})134$ Hz] e 33,2 [CH_2 , $J(\text{PtC})15$ Hz] ppm.

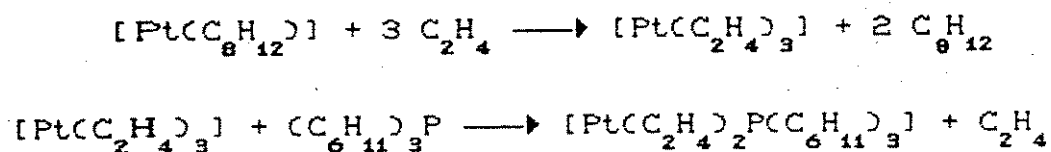
2.5.4- Tris- μ -(t-butil-isocianeto)-tris(t-butil isocianeto)-triângulo-triplatina-[Pt₃(CNBu^t)₆] [40].



Um excesso de t-butil-isocianeto (0,75 ml $\approx$ 7 mmol) em éter de petróleo (20 ml) foi tratado com pequenas porções do bis(1,5-ciclooctadieno) platina (1,23 g; 3 mmol) sob agitação. Após 0,5 h, o líquido sobrenadante foi decantado e o resíduo lavado com éter de petróleo (5x3ml) e secado sob vácuo fornecendo (1,0g; 92,0%) de microcristais vermelhos.

O espectro de RMN ¹H [²H₈]tolueno apresentou sinais a δ 1,75 e 1,37 (CH₃) ppm. O espectro de RMN ¹³C (C₆H₆) mostrou picos a δ 31,0 e 30,3 (CH₃); 57,8 e 55,4 [C(CH₃)₃].

2.5.5- Bis(etileno)(tríciclohexilfosfina)platina(0) [7]



Em um Schlenk contendo 30 ml de éter de petróleo a 0°C com agitação, foi borbulhado com etileno por 15 min para a saturação do solvente. O bis(1,5-ciclooctadieno) platina(0,600g; 1,458 mmol) foi adicionado em pequenas porções tomando-se cuidado

de esperar a completa dissolução da porção anterior.

Uma solução da triciclohexilfosfina (0,520g; 1,458 mmol) em éter de petróleo (10 ml) contida em outro Schlenk foi em seguida adicionada lentamente. O fluxo de etileno foi então removido do sistema e substituído por um fluxo de argônio por 1 h, formando um precipitado branco. O líquido sobrenadante foi retirado com uma seringa e posto noutra Schlenk. O produto foi lavado com (2x3 ml) de éter de petróleo, guardando as lavagens no líquido mãe. Por fim, o precipitado branco foi secado sob vácuo.

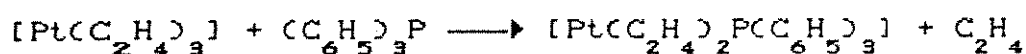
Uma segunda porção do produto foi obtida pela evaporação das soluções mãe e sobrenadantes sob vácuo, dissolvendo o resíduo em éter de petróleo (10 ml) sob atmosfera de etileno e filtrando através de uma pequena coluna de alumina (2 cm) adaptada a um Schlenk sob etileno. A evaporação do solvente para um pequeno volume resultou na segunda colheita do produto. O rendimento total foi de 0,619 g (80,0%).

Propriedades:

Bis(etileno)(triciclohexilfosfina)platina(0) é um sólido cristalino branco que pode ser manuseado ao ar por um período curto, mas deve ser guardado em uma atmosfera inerte, abaixo de 0°C. Ele é ligeiramente solúvel em éter de petróleo e se dissolve facilmente em solventes aromáticos formando soluções razoavelmente estáveis, mesmo na ausência de uma atmosfera de etileno.

O espectro de RMN ^1H em $[\text{}^2\text{H}_8]$ tolueno apresentou o valor de δ 2,6 ppm [$=\text{CH}_2$, $J(\text{PtH})57$ Hz].

2.5.6- Bis(etileno)(trifenilfosfina)platina(0) [78]



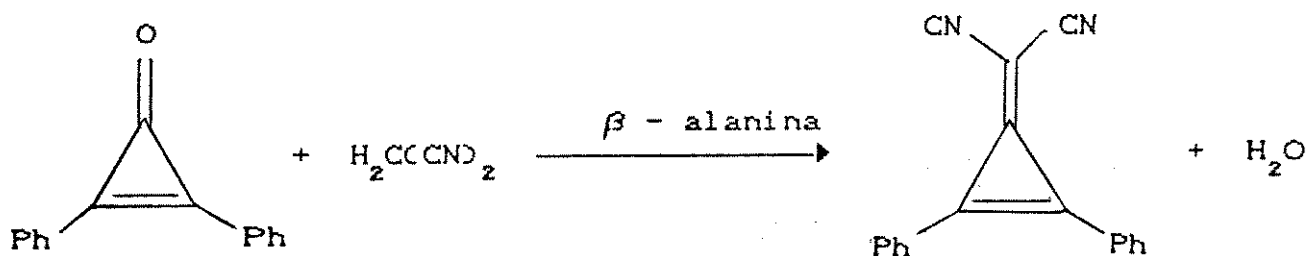
Sob atmosfera de argônio foram adicionados 40 ml de éter de petróleo a um Schlenk. Depois de diminuído o volume sob pressão reduzida para aproximadamente 35 ml, um fluxo de etileno foi introduzido no éter a 0°C por 10 min com agitação. O bis(1,5-ciclooctadieno)platina (0,206 g; 0,5 mmol) foi adicionado em pequenas porções, lentamente, e a seguir do mesmo modo a trifenilfosfina (0,130g; 0,5 mmol) triturada. Após as adições encerradas, a mistura reacional foi agitada por 30 min a 0°C e 30 min a temperatura ambiente. A solução resultante foi filtrada através de uma coluna pequena com (2 cm) de alumina adaptada a um outro Schlenk sob atmosfera de etileno, e evaporada até aproximadamente 15 ml. Resfriada a -78°C numa mistura frigorífica (álcool + gelo seco), ocorreu a precipitação do produto branco (o sobrenadante foi removido e colocado em outro Schlenk sob etileno). O produto foi lavado com (2 x 1 ml) de éter de petróleo frio, secado sob vácuo por 1 h, e guardado sob atmosfera de argônio. Uma segunda colheita foi obtida por evaporação das combinações dos

sobrenadantes sob pressão reduzida para cerca de 3 ml e seguindo o mesmo procedimento acima. Rendimento total 0,205 g (80,0%).

Propriedades - As mesmas descritas para o $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]$.

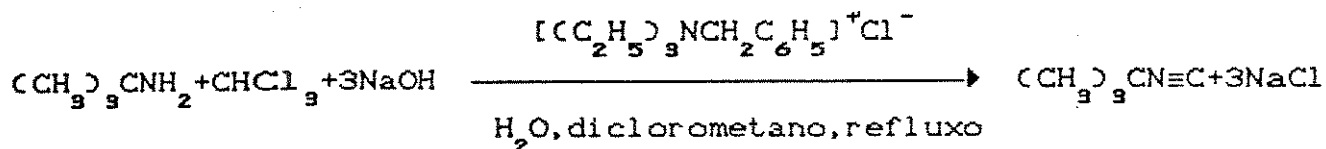
O espectro de RMN ^1H em $[\text{}^2\text{H}_8]$ tolueno mostrou o pico em δ 2,7 ppm [$=\text{CH}_2$, $J(\text{PtH}) 57$ Hz].

2.5.7- 1,2-Difenil-3-dicianometilenociclopropeno (TRYA) [79]



Para 0,67 g (3,25 mmol) de difenilciclopropenona e 0,25g (3,8 mmol) de malononitrila em 3,5 ml de anidrido acético foi adicionado 0,01g de β -alanina. A mistura foi refluxada por 2 h e deixada em repouso por uma noite. A seguir, a mistura reacional foi resfriada em um banho de gelo e filtrada, resultando 0,17 g (19,5%) de cristais amarelo essencialmente puros para reações posteriores. A recristalização em acetonitrila forneceu o produto com ponto de fusão 288-290°C (dec.).

2.5.8-t-butil-isocianeto [80]



A um balão equipado com agitador mecânico, um condensador de refluxo e um funil com pressão equalizada foram adicionados 130 ml de água e 150 g de hidróxido de sódio. O funil foi carregado com uma mistura de 104 ml de t-butilamina, 40 ml de clorofórmio, 100 ml de diclorometano e 1g de cloreto de benziltriethylamônio. Esta mistura foi adicionada gota a gota à mistura alcalina com agitação vigorosa, numa velocidade suficiente para manter um aquecimento de aproximadamente 45°C (refluxo suave). Após a adição total (2 h), a agitação foi continuada por mais 1 h. A mistura obtida foi diluída com gelo picado (aprox. 250g) de modo a promover a total dissolução do cloreto de sódio produzido. A fase orgânica foi separada e guardada. A camada aquosa foi extraída com 50 ml de diclorometano e a solução de diclorometano foi juntada com a fase orgânica anterior. A solução orgânica resultante foi sucessivamente lavada com 50 ml de água, 50 ml de cloreto de sódio a 5% e secada sobre sulfato de magnésio anidro durante uma noite. Após a remoção do agente secante por filtração, o filtrado foi destilado sob argônio e a fração que destila a faixa de temperatura constante (87 - 89°C) foi colhida para produzir 14,6g (36% relativo ao clorofórmio) de t-butil-isocianeto líquido.

2.6- Preparações de Compostos Contendo
Sistema Anelar Propanodilidenodiplatina
e Cilobutenoplatina

2.6.1- μ -2-Dicianometileno-1,3-difenilpropanodilideno-
bis[bis(t-butil-isocianeto)platina],



Num Schlenk dissolveu-se $\text{Pt}_2(\text{CNBu}^t)_6$ (0,228g; 0,21 mmol) em 15ml de THF a temperatura ambiente, e foi adicionada em pequenas porções TRYA (0,080g; 0,315mmol). Após agitação por 3h a 25°C, a mistura foi passada por uma pequena coluna de alumina (2 cm). A solução laranja foi reduzida para aproximadamente 3 ml a vácuo e com a adição de éter etílico formou-se um precipitado. O líquido sobrenadante foi removido, e o produto lavado com éter etílico (4x3 ml) e secado a vácuo para obter microcristais amarelo claro de (1) (0,111g; 36,0% P.F. 270°C (dec.). Análise elementar; encontrado: C 46,5; H 4,8; N 8,3; $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{Pt}_2$ calculado: C 46,7; H 4,7; N 8,6%. Peso molecular em CHCl_3 encontrado: 988,0; calculado: 977,0.

NOTA: O composto (1) foi obtido novamente, através dos mesmos reagentes, mas com estequiometria diferente (2.6.1.1); como também a partir da reação do composto (4) com CNBu^t (2.6.1.2), o que foi constatado por meio dos resultados idênticos.

2.6.1.1- μ -2-Dicianometileno-1,3-difenilpropanodilideno-
bis[bis (t-butil-isocianeto)platinal],
 $\langle \text{Pt}_2 [\mu-(\text{PhC})_2 \text{C}(\text{CN})_2] (\text{CNBu}^t)_4 \rangle$ (1).

A uma suspensão de TRYA (0,076g; 0,3 mmol), em THF(15ml), foi acrescentado, em pequenas porções, $\text{Pt}_3(\text{CNBu}^t)_6$ (0,108 g; 0,1 mmol) a 0°C. A reação foi conduzida à temperatura ambiente por 2 h, resultando numa solução, que foi filtrada em uma coluna de alumina (2cm). A seguir, a mesma foi concentrada para, aproximadamente 3 ml, e acrescentado éter etílico formando um precipitado amarelo claro. O líquido sobrenadante foi retirado, e o produto lavado com éter etílico (3x3 ml) e secado sob vácuo, fornecendo (1) (0,056 g; 38,4%). Análise elementar; encontrado: C 46,0; H 4,6; N 8,4; $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{Pt}_2$ calculado: C 46,7; H 4,7; N 8,6%.

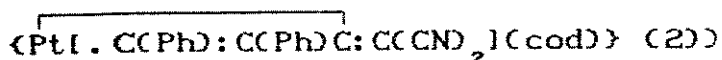
2.6.1.2- μ -2-Dicianometileno-1,3-difenilpropanodilideno-
bis[bis (t-butil-isocianeto)platinal],
 $\langle \text{Pt}_2 [\mu-(\text{PhC})_2 \text{C}(\text{CN})_2] (\text{CNBu}^t)_4 \rangle$ (1).

Em um Schlenk contendo o complexo (4) (0,05g; 0,058 mmol) em THF (10 ml), foi adicionada lentamente uma solução de t-butil-isocianeto (0,02 ml; 0,18 mmol) dissolvido em 2 ml de THF a 0°C. A mistura foi agitada por 3 h à temperatura ambiente. A solução resultante foi concentrada para, aproximadamente 2 ml e a

adição de éter etílico e éter de petróleo resultou na formação de um precipitado amarelo claro. O líquido sobrenadante foi removido e o produto lavado com éter de petróleo (2x3 ml) e secado a vácuo fornecendo (1) (0,034 g; 60,7%).

2.6.2- 3-Dicianometileno-1,2-difenilciclobuteno-

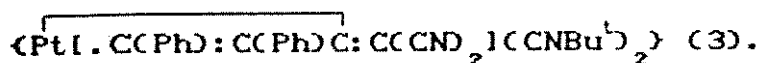
4-(1,5-ciclooctadieno)platina,



A uma solução de $\text{Pt}(\text{cod})_2$ (0,308 g; 0,75 mmol) em THF (15 ml) a 0°C foi adicionada TRYA (0,191 g; 0,75 mmol). A mistura foi agitada a 0°C (40 min) e a 25°C (3 h). A solução vermelha resultante foi reduzida a vácuo e com a adição de éter etílico (5 ml) obteve-se um precipitado laranja, o qual foi lavado com o mesmo solvente e secado sob vácuo. O produto foi purificado através de uma coluna de sílica usando como eluente n-hexano-cloreto de metileno (1:1) fornecendo (2) (0,375g; 89,6%) P.F. 230°C (dec). Análise elementar; encontrado: C 55,33; H 4,09; N 4,99; $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{PtN}_2$ calculado: C 56,0; H 3,97; N 5,0%.

2.6.3- 3-Dicianometileno-1,2-difenilciclobuteno-

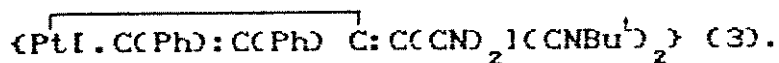
4-[bis(t-butil-isocianeto)platina],



A uma solução do (2) (0,352) g; 0,63 mmol) em THF (15ml) foi adicionado lentamente Bu^tNC (0,22 ml; 2 mmol). Após agitação por 10 min a 0°C e 30 min a 25°C, a mistura foi passada em uma pequena coluna de alumina (2 cm). Esta solução foi concentrada para, aproximadamente 3 ml e, em seguida, adicionado éter etílico formando-se um precipitado amarelo, que após lavado com o mesmo solvente (3x3 ml) e secado sob vácuo forneceu (3) (0,302g; 78,0%) P.F. 185°C (dec). Análise elementar; encontrado: C 53,7; H 4,8; N 9,4. $C_{28}H_{28}N_4Pt_2$ calculado: C 54,6; H 4,6; N 9,1%. Peso molecular em CHCl₃ encontrado: 689,0; calculado: 615,6.

NOTA: O composto (3) foi também obtido, a partir dos compostos (5) e (6) em reação com Bu^tNC em excesso (2.6.3.1 e 2.6.3.2). Os resultados obtidos, que conduziram a sua identificação, nestes experimentos, foram os mesmos descritos no item 2.3. Os valores de RMN de ¹H e ¹³C encontrados foram idênticos nas três obtenções.

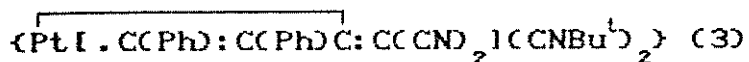
2.6.3.1- 3-Dicianometileno-1,2-difenilciclobuteno-4-[bis-(t-butil-isocianeto)platina]



Em um Schlenk contendo t-butil-isocianeto (0,040 ml; 0,363 mmol) em THF (15ml) foi adicionado lentamente o complexo(5) (0,207 g; 0,142 mmol) sob agitação. A reação foi conduzida durante

3 h a 0°C e a solução resultante filtrada em uma coluna de alumina (2 cm). Esta, foi concentrada para aproximadamente 3ml, sendo em seguida adicionado éter de petróleo, resultando na precipitação de um sólido amarelo, o qual foi lavado com éter etílico (3x1 ml), éter de petróleo (3x3 ml) e secado sob vácuo. O mesmo foi recristalizado com THF -éter de petróleo, fornecendo (3) (0,165g; 95,0%).

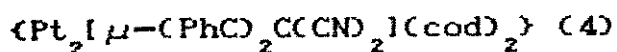
2.6.3.2- Dicianometileno-1,2-difenilciclobuteno-
4-(1,5-ciclooctadieno)platinal



A uma solução de t-butil-isocianeto (0,040 ml; 0,363 mmol) em éter de petróleo (15 ml), foi acrescentado lentamente o complexo (6) (0,200 g; 0,140 mmol) à temperatura ambiente e com agitação. A reação prosseguiu por 30 min com formação de um precipitado amarelo. O sobrenadante foi eliminado e o produto lavado com éter de petróleo (4x5 ml) e secado sob vácuo. Em seguida, este foi recristalizado com dicloro metano - éter de petróleo e, lavado com éter etílico (5 ml), éter de petróleo (4 ml) e finalmente secado, fornecendo (3) (0,138 g; 80,0%).

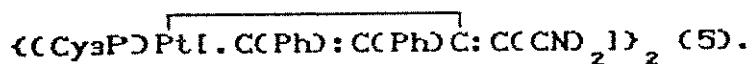
2.6.4- μ -3-Dicianometileno-1-2-difenilpropanodilideno-

bis(1,5-ciclooctadieno)platina],



Ao bis(1,5-ciclooctadieno)platina (0,025 g; 0,5 mmol) em THF (15 ml) foi adicionada TRYA (0,063 g; 0,25 mmol) a 0°C. Prosseguindo a reação à temperatura ambiente sob agitação por 4 h, formou-se um precipitado alaranjado. A mistura resultante foi concentrada e, em seguida, acrescentados 5 ml de éter etílico. O líquido sobrenadante foi removido, e o produto lavado com o mesmo solvente (3x3 ml) e secado sob vácuo. Este foi purificado através de cromatografia sobre camada delgada em sílica, usando como eluente n-hexano-acetato de etila (70%), fornecendo (4) (0,074 g; 35,0%. P.F. 200°C (dec.). Análise elementar; encontrado: C 46,2; H 4,2; N 2,8; $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{Pt}_2\text{N}_3$ calculado: C 47,4; H 3,98; N 3,2%.

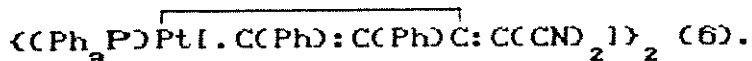
2.6.5- Bis[3-dicianometileno-1,2-difenilciclobuteno-4-(tríciclohexilfosfina)platina],



A uma suspensão de TRYA (0,118 g; 0,464 mmol) em THF (15 ml) foi acrescentado $(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (0,246 g; 0,464 mmol) em pequenas porções. A reação foi conduzida por 64 h à temperatura ambiente, formando-se um precipitado amarelo (5) (0,344g; 50,8%). A mistura foi concentrada e adicionado éter etílico. O sobrenadante

foi removido, e o precipitado lavado com o mesmo solvente e secado sob vácuo. Este foi purificado através de cromatografia em camada delgada em duas etapas; 1^a eluição: com a mistura de n-hexano-acetato de etila (70%), 2^a eluição: n-hexano-acetato de etila-metanol (50:25:25%, respectivamente). Em seguida, o mesmo foi cristalizado com diclorometano-hexano, fornecendo (5) (0,192 g; 28%) P.F. 267–275°C (dec.). Análise elementar; encontrado: C 57,4; H 5,8; N 3,5; $C_{36}H_{43}PtN_2P_2$ calculado: C 59,2; H 5,9; N 3,8%. Peso molecular em tricloroetileno encontrado: 650,0; calculado: $1459 \div 2 = 729,0$.

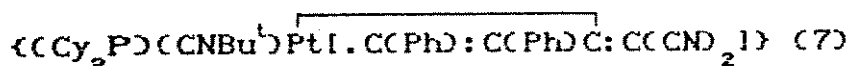
2.6.6- Bis[3-dicianometileno-1,2-difenilciclobuteno-4-(trifenilfosfina)],



A uma suspensão de TRYA (0,054 g; 0,216 mmol) em THF (15ml) foi acrescentado $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (0,110 g; 0,216 mmol) a 0°C. A reação prosseguiu por 74 h à temperatura ambiente sob agitação. A solução resultante foi passada por uma pequena coluna de alumina (2 cm), e concentrada para aproximadamente 3 ml a vácuo. Com adição de éter etílico, formou-se um precipitado. O líquido sobrenadante foi removido, e o produto lavado com éter etílico (4x3 ml) e secado a vácuo. Cristalização deste com benzeno-metanol forneceu (6) (0,148 g; 96,3%) P.F. 287 – 290°C. Análise elementar; encontrado: C 60,7; H 3,7; N 3,3; $C_{72}H_{50}PtN_2P_2$ calculado: C 60,6; H 3,54; N 3,9%. Peso molecular em THF encontrado: 379,0; calculado:

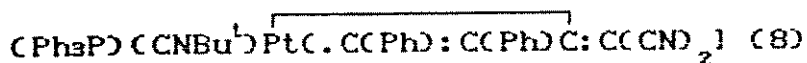
$$1423 \div 4 = 356,0.$$

2.6.7- 3-Dicianometileno-1,2-difenilciclobuteno-4-[(triciclohexilfosfina)(t-butil-isocianeto)(platina)]



A uma solução de (5) (0,155 g; 0,106 mmol) em diclorometano (15 ml) foi adicionada, por um período de 30 min, uma solução de t-butil isocianeto 0,023 ml (0,213 mmol) dissolvido em 5 ml de diclorometano a 0°C. A reação prosseguiu por 1 h à temperatura ambiente. Com a concentração da solução e adição de éter de petróleo, formou-se um precipitado creme, que após cristalizado em diclorometano - éter de petróleo forneceu (7) (0,109 g; 62,9%). P.F. 274°C (dec.). Análise elementar; encontrado: C 61,5; H 6,5; N 5,4; $C_{41}H_{52}PtN_3P$ calculado: C 60,57; H 6,45; N 5,17%. Peso molecular em $CHCl_3$ encontrado: 837,0; calculado: 812,9.

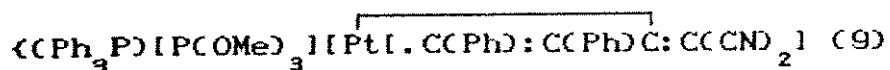
2.6.8- 3-Dicianometileno-1,2-difenilciclobuteno-4-[(trifenilfosfina)(t-butil-isocianeto) platina],



Em um Schlenck contendo o complexo (6) (0,200 g; 0,140 mmol) dissolvido em diclorometano (15 ml) foi adicionada, por um período de 35 min, uma solução de t-butil-isocianeto (0,030 ml;

0,281 mmol) dissolvido em 5 ml de diclorometano a 0°C. A reação prosseguiu por 1:20 h à temperatura ambiente sob agitação, resultando uma solução, a qual foi filtrada em uma pequena coluna de alumina (2 cm). Com a concentração da solução e adição de éter de petróleo, formou-se um precipitado, o qual foi lavado com o mesmo solvente éter etílico e, finalmente, secado sob vácuo. Este foi purificado através de cromatografia em camada delgada, usando como eluente n-hexano-acetato de etila (40%) e extraído da mesma com diclorometano-metanol, fornecendo (8) (0,155g; 69,4%). P.F. 176°C. Análise elementar; encontrado: C 62,4; H 4,2; N 4,9; $C_{41}H_{34}PtN_3P$ calculado: C 61,96; H 4,3; N 5,28%. Peso molecular em $CHCl_3$ encontrado: 824,4; calculado: 794,8.

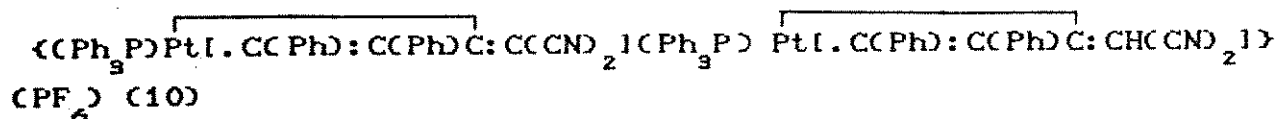
2.6.9- 3-Dicianometileno-1,2-difenilciclobuteno-4-[(tri-fenilfosfina)(trimetilfosfito)platinal,



A uma solução de (6) (0,250 g; 0,175 mmol) em diclorometano (15 ml) foi acrescentada uma solução (no período de 40 min) de $P(OMe)_3$ recentemente destilado (0,041 ml; 0,351 mmol) em diclorometano a 0°C. A mistura foi agitada por 1:40 h à temperatura ambiente. A solução resultante foi filtrada em uma camada de alumina (2 cm) e evaporada a vácuo. O resíduo seco foi cristalizado em THF-éter de petróleo, fornecendo um precipitado

creme. Este foi purificado através de cromatografia em camada delgada, usando como eluente n-hexano-acetato de etila (70%) e extraído da mesma com diclorometano-metanol para formar o complexo (9) (0,115 g; 42,2%. P.F. 100-150°C (dec.). Análise elementar; encontrado: C 56,6; H 4,4; N 3,2; $C_{39}H_{34}PtN_2O_3$ calculado: C 60,5; H 4,4; N 3,6%.

2.6.10- Hexafluorofosfato de ([3-dicianometileno-1,2-difenil-ciclobuteno-4-(trifenilfosfina platina)]- μ -[3-dicianometino-1,2-difenilciclobuteno-4'-(trifenilfosfina platina)]),

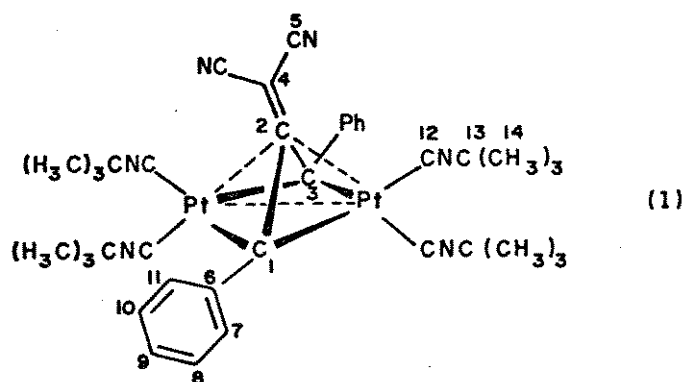


Uma suspensão de (6) (0,190 g; 0,133 mmol) em éter etílico foi tratada com um excesso de HPF_6 anidro (0,5 ml; 0,535 mmol de uma solução 1,16 M preparada pela dissolução do ácido 60% em anidrido propiônico). Após 4 h o solvente foi eliminado e o precipitado lavado com éter etílico e secado sob vácuo. A solução deste em diclorometano foi filtrada em uma coluna de alumina (2 cm) e em seguida adicionado éter etílico, fornecendo (10) (0,112 g;

53,4%. P.F. 300°C (dec.). Análise elementar; encontrado: C 54,3; H 3,2; N 3,4; $C_{72}H_{51}PtN_2P_4F_6$ calculado: C 55,10; H 3,27; N 3,57%.
Peso molecular em $CHCl_3$ encontrado: 1610,0; calculado: 1569,0.

3 - RESULTADOS

3.1- μ -2-Dicianometileno-1,3-difenilpropanodilideno-
bis-[bi(t-butil-isocianeto)platina]

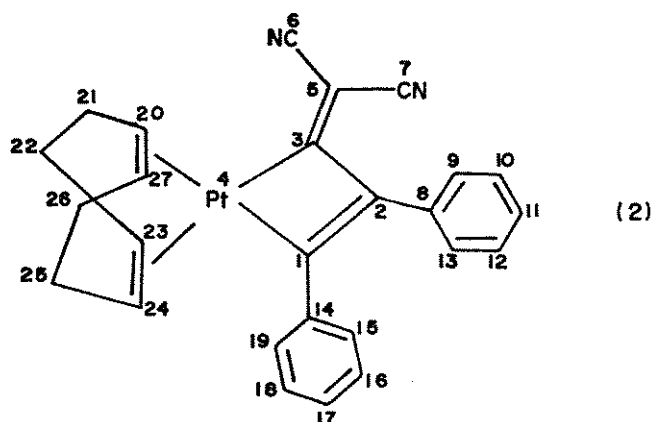


E1 - I.V: (ν máx) 3049 f; 2925 F; 2860 F; 2195 O, 2185 F, 2155 F
(ν CN do TRYA e do CNBu^t); 1597 f (ν c=c); 1490 f; 1462 m; 1430 F;
1376 m; 1290 f; 1235 f; 1200 m; 705 m (cm⁻¹) (δ CH arom.).

E2 - RMN ¹H: δ 1,40 (s, 36H, Bu^t); 7,23 (m, 2H, p-Ph); 7,33 (m, 4H,
m-Ph) e 7,62 ppm (m, 4H, O-Ph).

E3, E3.1, E3.2- RMN ¹³C(¹H): δ 29,2 C(14) ; 56,6 [s, C(13)]; 80,4
[C (1,3), J(CPt)558]; 86,8 C(4); 120,1 [C(5)]; 124,4 [s, C(9)];
125,5 [s, C(8 e 10)], 126,9 C(12); 129,9 [C(7 e 11), J(CPt)19];
144,0 [C(6), J(CPt) 9Hz] e 160,2 ppm C(2).

3.2- 3-Dicianometileno-1,2-difenilciclobuteno-
4-(1,5-ciclooctadieno)platina

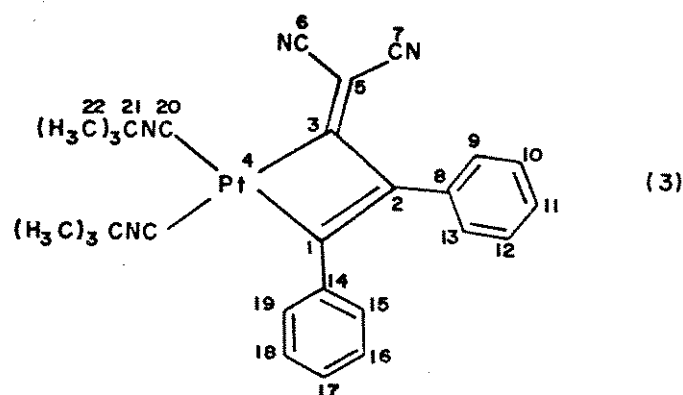


E4 - I.V: (ν máx) 3050 f, o; 2920 F; 2857 F; 2210 m, 2200 o (ν CN); 1493 m; 1463 F; 1373 m; 713 m (cm^{-1}) (δ CH arom.).

E5 - RMN ^1H : δ 2,00 - 2,90 (m, 8H, CH_2); 5,30 (t, 2H, =CH, J(Pt-H) 48 Hz); 6,36 (t, 2H, =CH, J(Pt-H) 44 Hz) e 6,68 - 7,53 ppm (m, 10H, Ph).

E6 - RMN $^{13}\text{C}(^1\text{H})$: δ 29,2 [C(21 e 22) J(PtC) 18]; 29,9 C(25 e 26); 71,4 C(5); 103,7 [C(23 e 24), J(PtC) 48]; 103,9 [C(20 e 27), J(PtC) 65]; 116,7 C(6); 119,3 C(7); 126,0 C(11 e 17); 127,4 C(10 e 12); 128,0 C(16 e 18); 128,1 C(9 e 13); 128,3 C(15 e 19); 134,3 [C(1); J(PtC) 113]; 139,0 [C(2), J(PtC) 24]; 154,8 C(8); 156,4 [C(14) e 166,5 ppm [C(3), provável J(PtC) 95 Hz].

3.3- 3-Dicianometileno-1,2-difenilciclobuteno-
4-[bis(t-butil-isocianeto)platina]

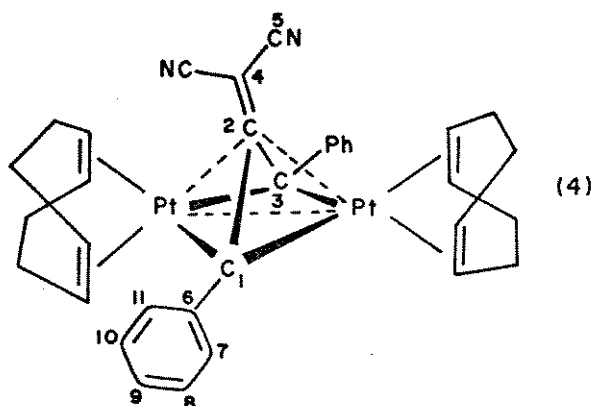


E7 - I.V: ν máx) 3055 f; 2930 F; 2860 F; 2220 F, 2210 o, 2190 F e 2160 o (ν CN do TRYA e do CNBu^t); 1495 m; 1470 F; 1443 m; 1373 m; 1235 f; 1205 m; 765f; 715 m e 700 m (cm^{-1}) (δ CH arom.).

E8 - RMN ^1H : δ 1,46 (s, 9H, Bu^t); 1,61 (s, 9H, Bu^t) e 7,10 - 7,50 ppm (m, 10H, Ph).

E9, E9.1 - RMN ^{13}C (^1H): δ 29,7 e 29,9 [d, C(22 e 23)]; 58,1[s, C(21)]; 71,2 C(5); 115,6 e 120,3 C(6 e 7); 127,5 C(11 e 17); 127,7 C(10, 12, 16 e 18); 128,5 C(9 e 13); 128,8 C(15 e 19); 129,4 C(20); 136,7 [C(1), J(PtC) 99]; 140,5 [C(2), J(PtC) 30]; 154,7 C(8); 157,5 C(14) e 166,5 ppm [C(3), J(PtC) 84 Hz].

3.4- μ -2-Dicianometileno-1,3-difenilpropanodilideno-
bis[(1,5-ciclooctadieno)platinal].

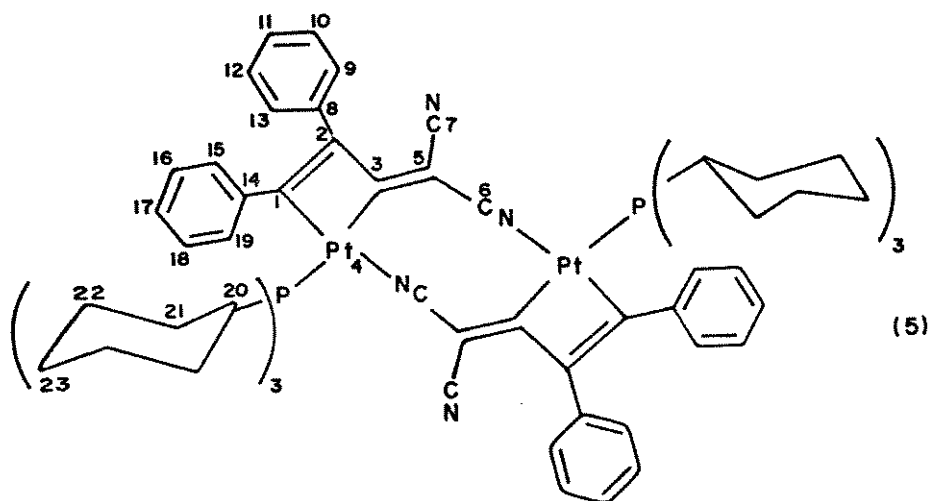


E10 - I.V: (ν máx) 3050 f; 2930 F; 2860 F; 2170 m, 2130 m (ν CND); 1465 F; 1378 F; 775 f e 700 m (cm^{-1}) (δ CH arom.).

E11 - RMN ^1H : δ 2,45 (m, 16H, CH_2); 4,30 - 6,60 [m, 1, 8H, $\text{CH}=\text{CH}$ (cod)] e 6,64 - 7,60 ppm (m, 10H, Ph).

E12 - RMN ^{13}C (^1H): δ ($\text{CDCl}_3 + \text{CHCl}_3$) 28,0 (CH_2); 31,0 [CH_2 , J(PtC) 601]; 93,6 [$\text{C}=\text{C}$, J(PtC) 1191]; 95,5 [$\text{C}=\text{C}$, J(PtC) 95]; 97,2 [C(1 e 3) J(PtC) não discernível] 99,3 C(4); 112,6 C(5); 127,9 C(9); 128,4 C(8 e 10), 128,5 C(7 e 11); 139,6 [C(6) J(PtC) 48 Hz] e 165,4 ppm C(2).

3.5- Bis-[3-dicianometileno-1,2-difenilciclobuteno-4-(triciclohexilfosfina)platina]

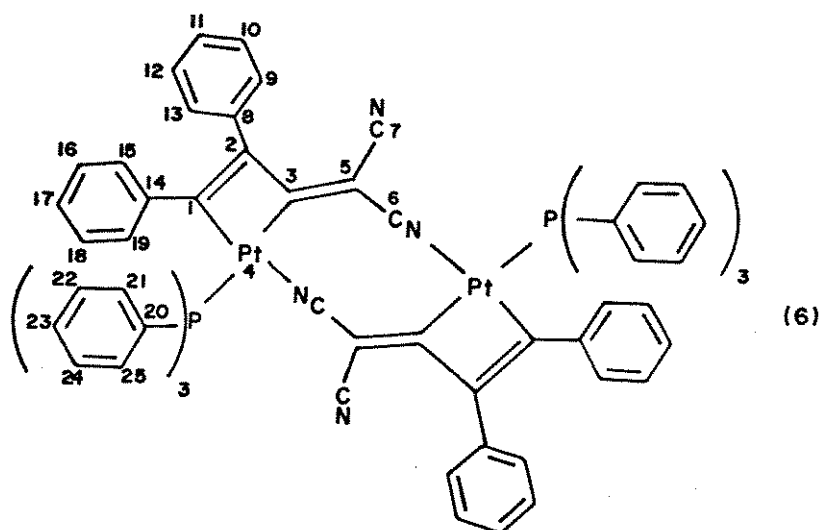


E13 - I.V. (ν máx) 3053 f; 2923 F; 2857 F; 2227 m, 2200 m(ν CN); 1600 f (ν C=C); 1548 f; 1485 m; 1459 F; 1434 F; 1378 m; 708 m e 699 m (cm^{-1}) (δ CH arom.).

E14 - RMN ^1H : δ (CD_2Cl_2): 0,68 - 2,13(m, 33H, Cy), 6,75 - 7,40 ppm (m, 10H, Ph).

E15 - RMN ^{13}C (^1H): δ (CD_2Cl_2): 26,2 C(23); 27,0 [C(22), J(PC) 10,2]; 29,4 [C(21), J(PtC) 18]; 32,1 [C(20), J(PtC) 27,0 e J(PC) 21]; 124,7 C(6 e 7); 125,4 C(11); 126,0 C(17); 126,8 C(10, 12, 16 e 18); 127,5 C(9 e 13); 129,0 C(15 e 19); 135,5 [C(1), J(PtC) não discernível]; 142,3 [C(2), provável J(PtC) 60 Hz]; 147,0 C(8); 148,2 C(14) e 168,3 ppm [C(3), J(PtC) não discernível].

3.6- Bis-[3-dicianometileno-1,2-difenilciclobuteno-4-(trifenilfosfina)platina].



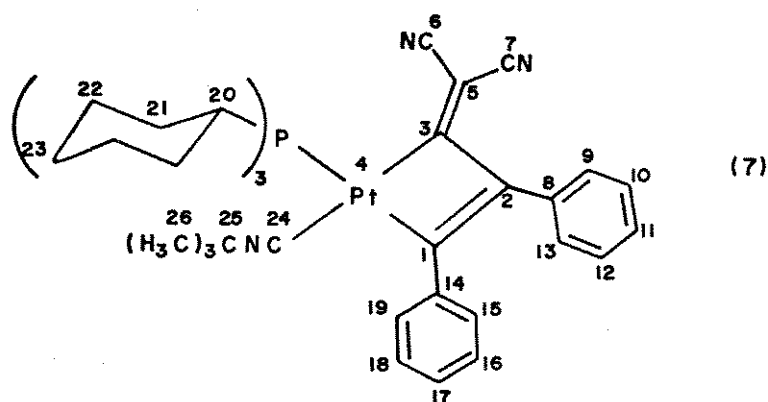
E16 - I.V: (ν máx) 3050 f, 2955 o; 2925 F; 2855 F; 2930 F; 2220 F, 2200 m (ν CN do TRYAD); 1479 m; 1453 F; 1435 F; 1375 f; 1308 f; 1095 f; 740 m, 714 m e 695 F(cm^{-1}) (δ CH arom.).

E 17 - RMN ^1H : δ 6,15 - 6,85 (m, 5H, Ph) e 6,85 - 8,10 ppm (m, 20H, Ph).

E18 - RMN ^{13}C (^1H): δ 125,5 C(7); 126,0 C(6); 126,3 C(11); 126,8 C(17); 127,1 C(10, 12, 16 e 18); 128,3 (C(22 e 24, J(PC) 10,4), 9 e 13 podem estar juntos); 129,0 C(15 e 19); 130,8 C(8); 130,2 C(23); 133,6 [C(21 e 25), J(PC) 12]; 133,7 [C(20), J(PC) 36 Hz]; 135,2 C(14); 139,9 C(1); 145,8 C(2); 167,4 ppm C(3); J[PtC(1,2 e 3) não discerníveis].

3.7- 3-Diclanometileno-1,2-difenilciclobuteno-4-

[(triciclohexilfosfina)(t-butil-isocianeto)platina]



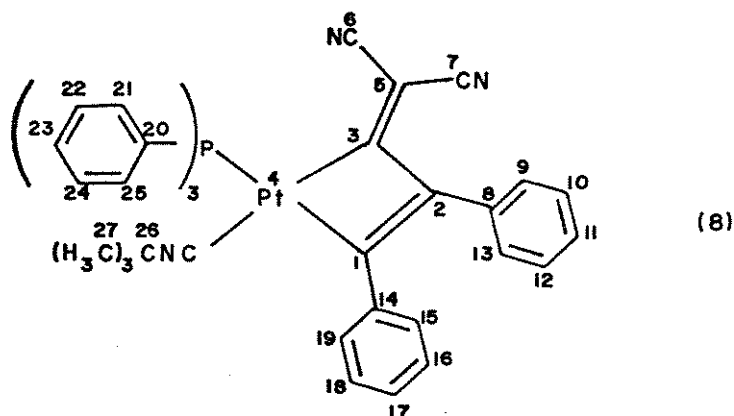
E19 - I.V: (ν máx) 3055 f; 2950 F; 2919 F, 2865 o; 2850 F; 2205 F, 2200 o, 2180 F (ν CN do TRYA e do CNBu^t); 1593 f, 1550 f (ν C=C); 1495 m; 1467 F; 1458 F; 1445 o; 1376 m; 1369 o; 1225 f; 1198 f; 698 m (cm^{-1}) (δ CH arom.).

E20 - RMN ¹H: δ 0,68 - 2,13 (m, 33H, Cy), 1,61 (s, 9H, Bu^t) e 6,80 - 7,27 ppm (m, 10H, Ph).

E21, E 21.1 - RMN ¹³C(¹H): δ 26,1 C(23); 27,2 [C(22), J(PC) 10,6 Hz]; 29,7 C(26); 29,8 [C(21), J(PC) 12]; 33,7 [C(20), J(PtC) 18,0 e J(PC) 24]; 48,6 C(5); 58,5 [C(25), J(PtC) 38]; 116,3 C(6); 120,6 e 120,8 [C(7) ou C(24)]; 125,6 C(11); 126,3 C(17); 127,0 C(10, 12, 16 e 18); 127,4 C(9 e 13); 128,9 C(15 e 19); 136,5 [C(1), J(PtC) 84]; 143,2 [C(2), J(PtC) 42]; 159,3 [C(8), J(PtC) 47,76 Hz]; 164,2 C(14) e 169,3 ppm C(3).

3.8- 3-Diclanometileno-1,2-difenilciclobuteno-

4-[(trifenilfosfina)(t-butil-isicianeto)platina]



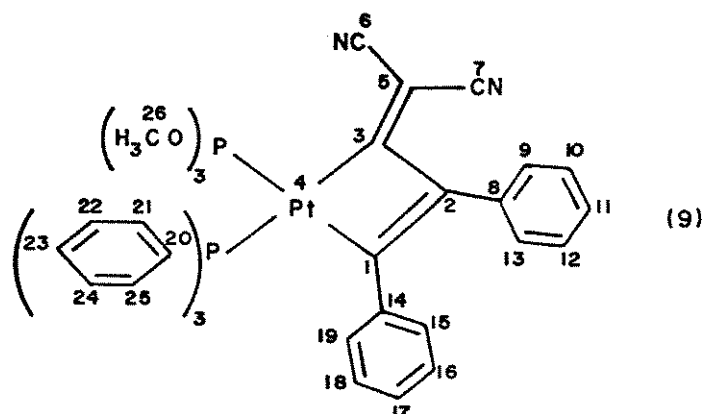
E22 - I.V: (ν máx) 3050 f; 2957 o; 2920 F; 2865 o; 2855 F; 2010 F, 2185 (ν CN do TRYA e CNBu^t); 1493 F; 1475 o; 1465 F; 1458 o; 1438 F; 1375 F; 1200 m, l; 748 m e 697 F(cm^{-1}) (δ CH arom.).

E23 - RMN ¹H: δ 1,10 (s, 9H, Bu^t); 6,15 - 6,73 (m, 5H, Ph) e 6,90 - 7,90 ppm (m, 20H, Ph).

E24 - RMN ¹³C(¹H): δ 29,3 C(27); 49,0 C(5); 58,4 C(26); 125,7 C(6); 125,8 C(7); 127,0 C(11 e 17); 127,5 C(10, 12, 16 e 18); 128,5 [C(22 e 24), J(PC) 10,1]; 128,4 C(9 e 13); 129,1 C(15 e 19); 130,7 C(23); 134,1 [C(21 e 25), J(PC) 11,1]; 134,2 [C(20), J(PC) 32,7]; 136,6 [C(1), provável J(PtC) 95 Hz]; e provavelmente 138,4 C(2); 158,5 C(8); 158,9 C(14) e 168,5 ppm C(3).

3.9- 3-Diclanometileno-1,2-difenilciclobuteno-4-

[(trifenilfosfina)(trimetilfosfito)platina]

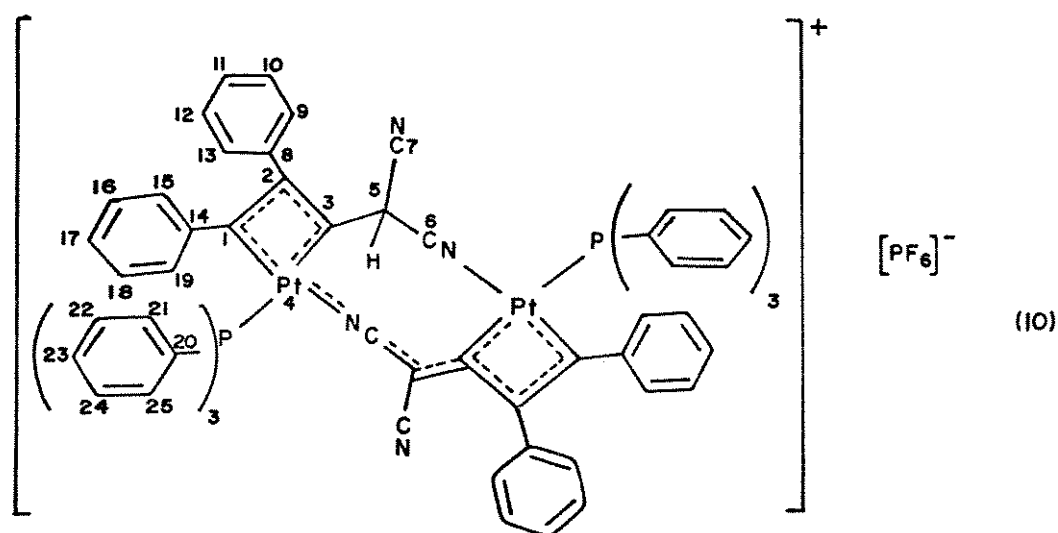


E25 - I.V: (ν máx) 3050 f; 2970 - 2920 l; 2858 F; 2238 m, 2215 F (ν CN); 1495 o; 1480 o; 1458 F; 1440 F; 1378 F; 1188 m, l (provável ν P-O); 1100 F; 1028 F (provável ν C-O); 820 m; 749 m e 700 F (cm^{-1}) (δ CH arom.).

E26 - RMN ^1H : δ 2,80 - 4,00 (m, 9H, MeO), J(PH) 11,6Hz] (mudança no multiplete durante as medidas) e 5,9 a 8,00 ppm (m, 25H, Ph).

E27 - RMN ^{13}C (^1H): δ 52,5 [C(26), J(PtC) 23,8]; 123,8 C(6); 125,8 C(7); 126,6 C(11); 127,0 C(17); 127,5 C(10, 12, 16 e 18); 128,0 [C(22 e 24, 9 e 13 podem estar juntos), J(PC) 9,6]; 128,2 C(15 e 19); 129,9 C(23); 137,5 C(1); 133,5 [C(21 e 25), J(PC) 12,0]; 133,2 [C(20), J(PC) 36 Hz]; 143,5 C(2); 157,0 C(8); 157,4 C(14) e 165,0 ppm C(3); atribuições tentativas para C(1, 2, 3, 8 e 14). Obs: decomposição prematura do complexo em solução prejudicou a obtenção de dados mais confiáveis.

3.10- Hexafluorofosfato de ((3-dicianometileno-1,2-difenilciclobuteno-4-(trifenilfosfina) platina) -μ-[3-dicianometileno-1,2-difenilciclobuteno-4-(trifenilfosfina platina)]).



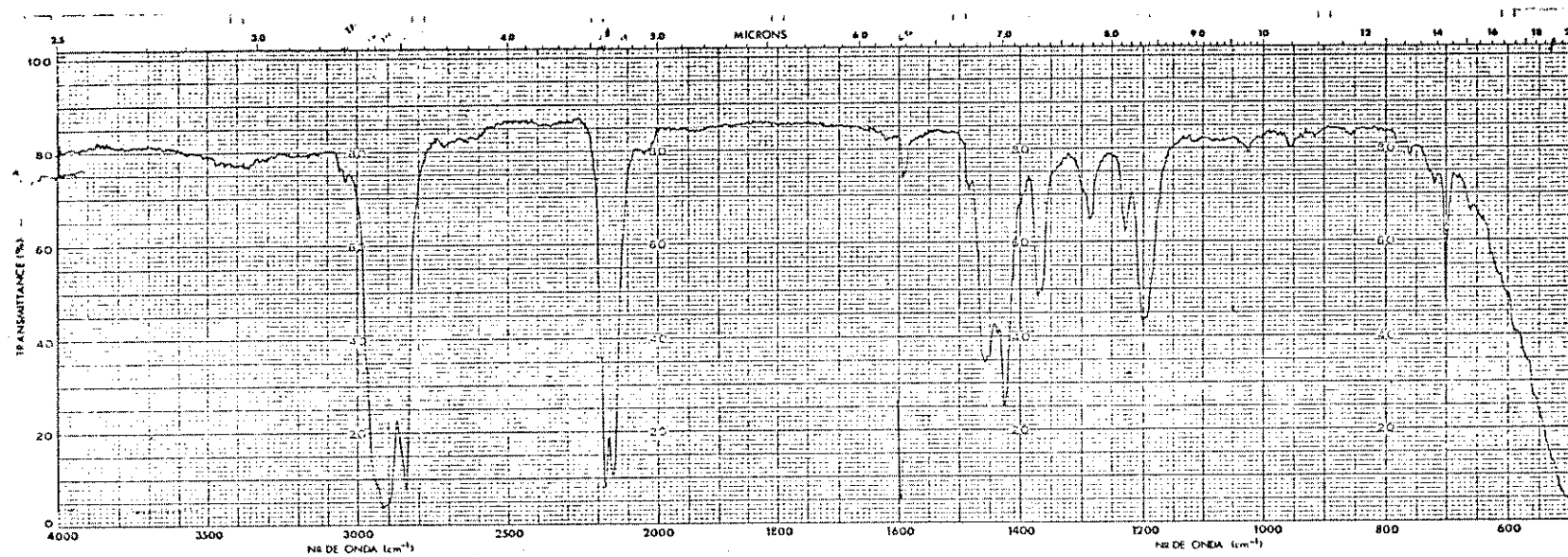
E28 - (ν máx) 3060 f; 2960 o; 2930 F; 2877 o; 2860 F; 2235 m, l (ν CN); 1482 o; 1460 F, l; 1438 F; 1378 m; 1307 f; 1100 F; 841 F (ν PF_6); 750 m e 697 F (cm-1) (δ CH arom.).

E29 - RMN ^1H : δ 2,15 [s, 1H, $\text{CH}(\text{CN})_2$] e 5,80 - 8,10 ppm (m, 50H, Ph).

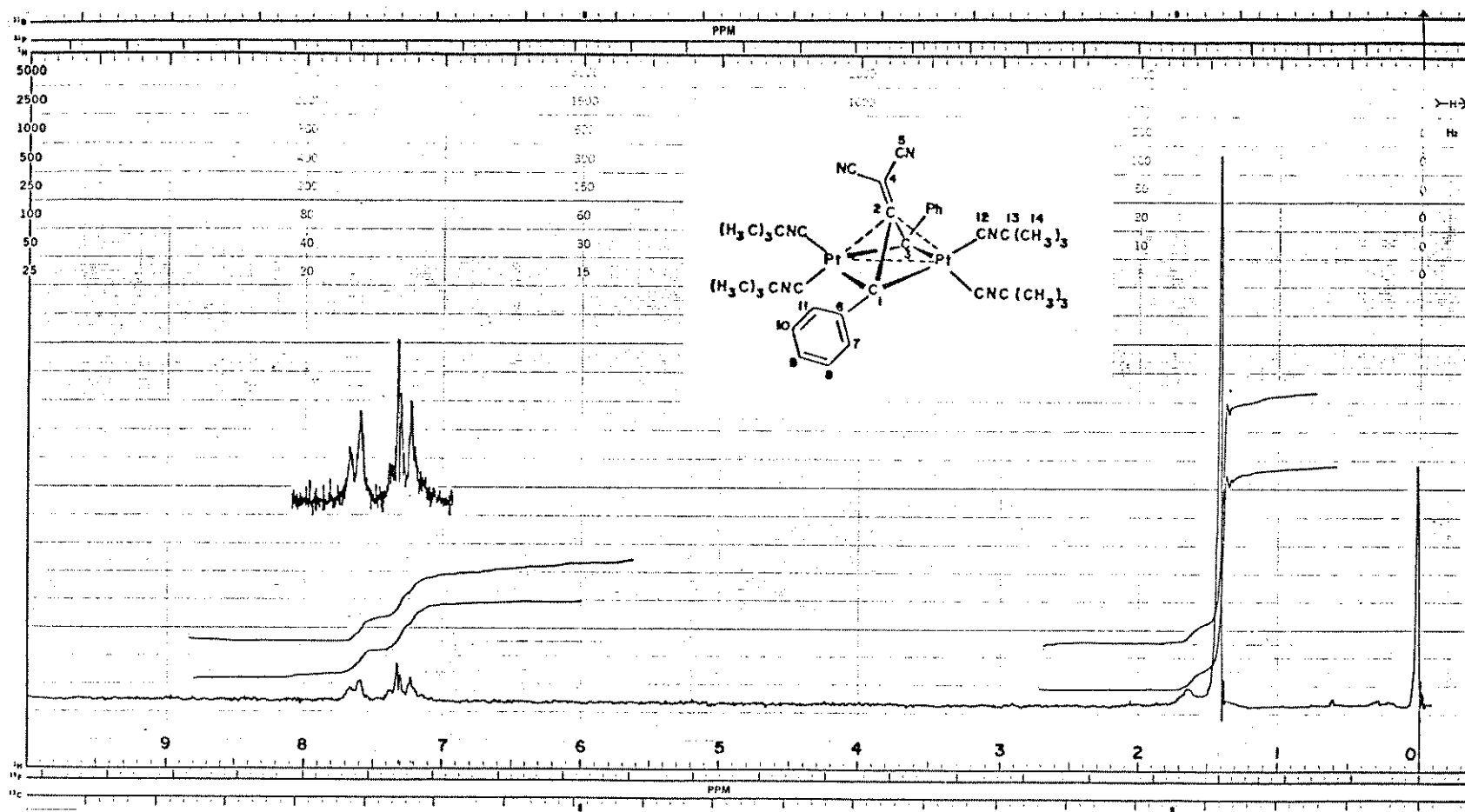
E30 - RMN ^{13}C (^1H): δ 62,6 [C(1), J(PtC)22]; 70,9 [C(3), J(PtC)24 e J(PC) 9,6]; 72,5 [C(2), J(PtC)18]; 74,0 [C(5), J(PtC)22]; 126,2 C(6 e 7); 127,2 C(11); 127,5 C(17); 128,2 C(10, 12, 16 e 18); 128,7

[C(22 e 24), J(PC)7, 9 e 13 podem estar juntos]; 129,7 C(15 e 19);
130,6 C(23); 132,1 C(8); 133,7 [C(21 e 25), J(PC)8 Hz]; 133,9
C(20); 135,34 ppm C(14).

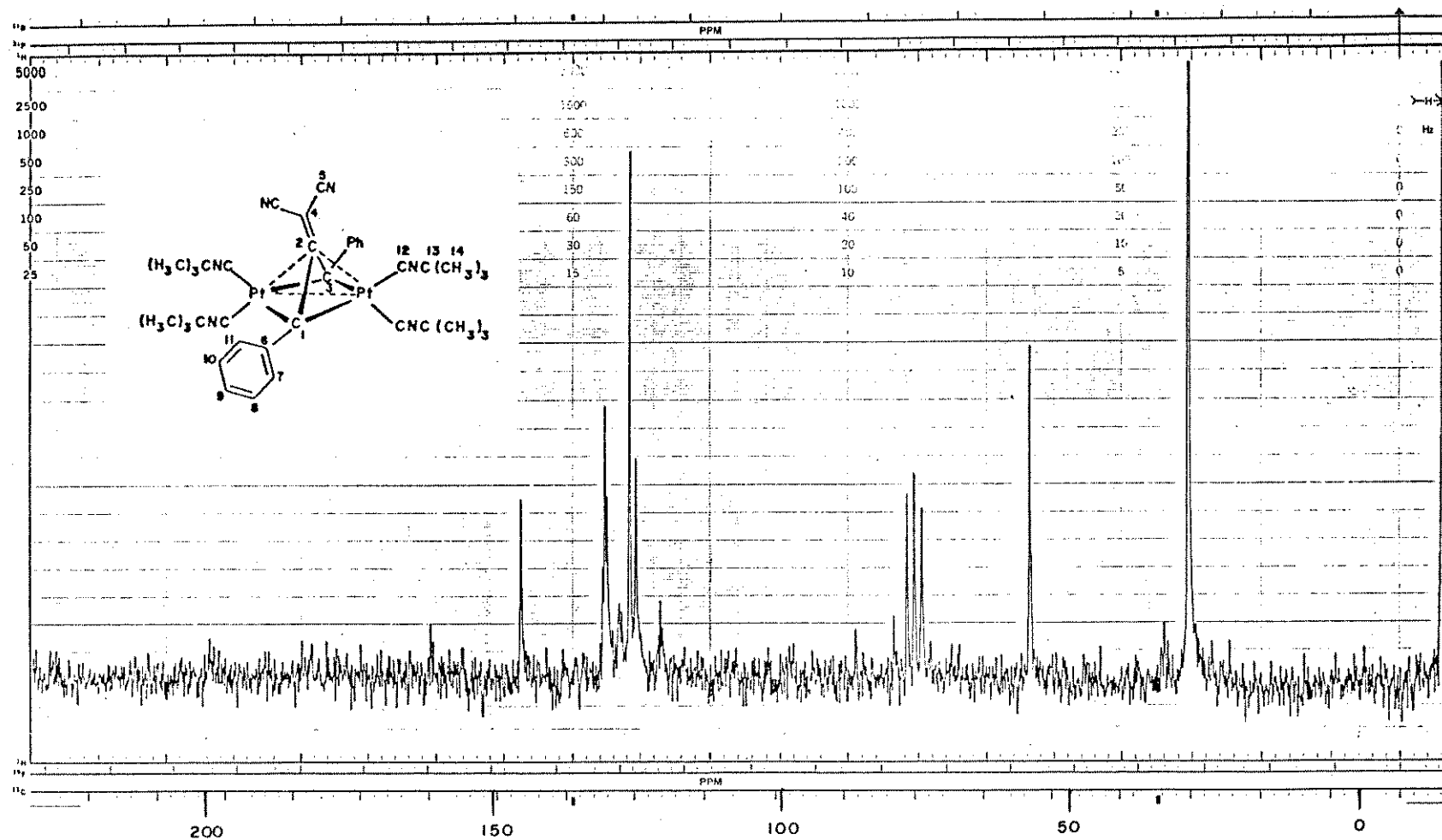
4 - ESPECTROS



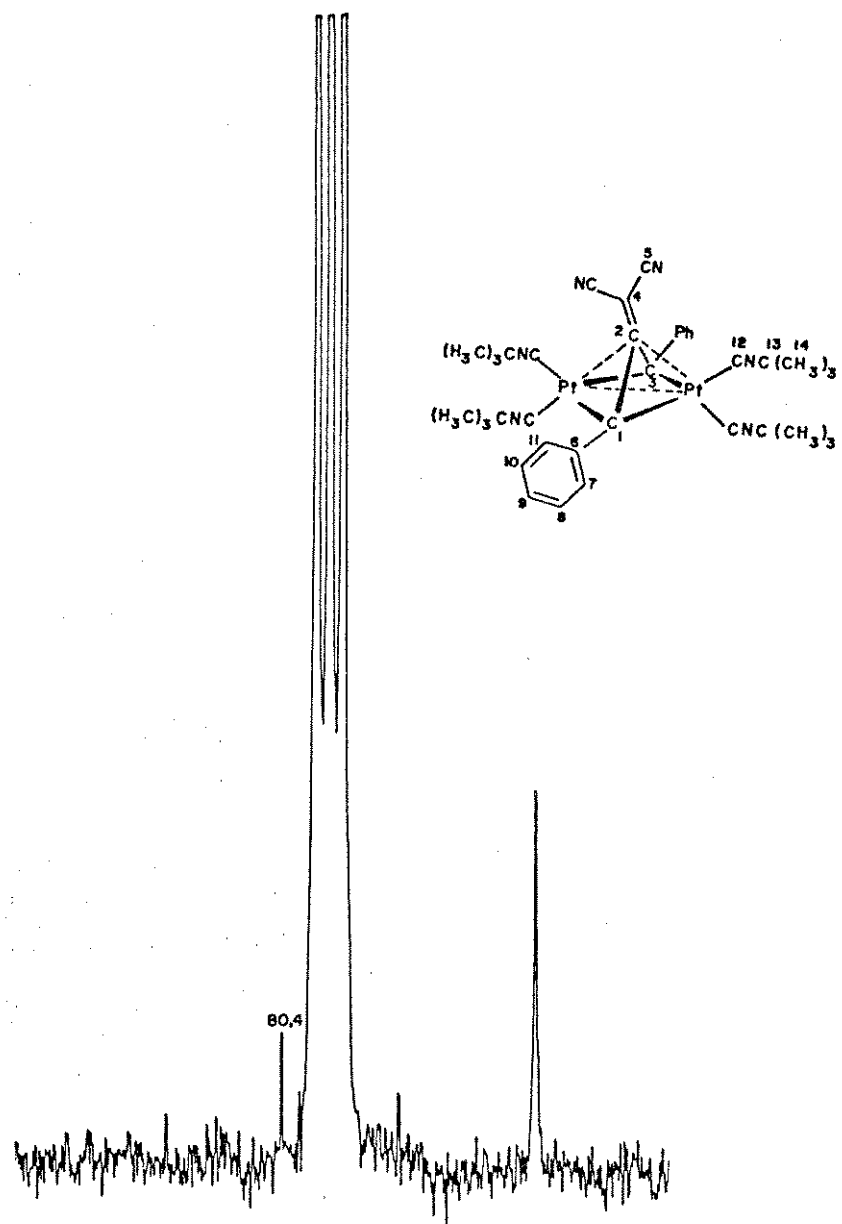
E1 - Espectro IV (Nujol) do composto (1).



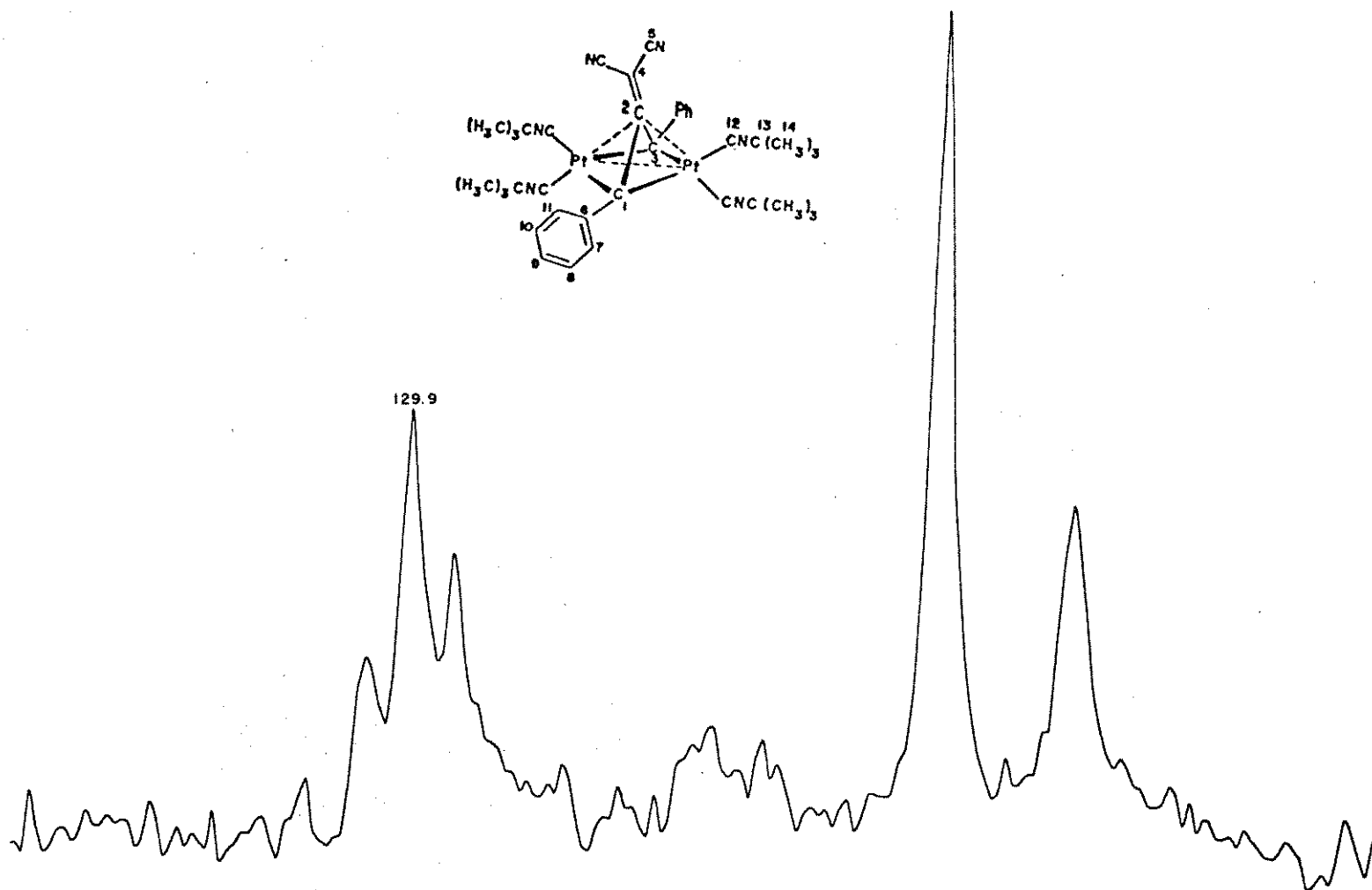
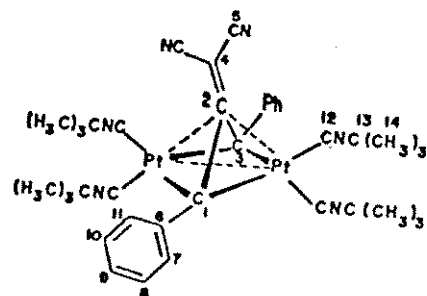
E 2 - Espectro RMN ^1H (100,1 MHz, CDCl_3) do composto (1).



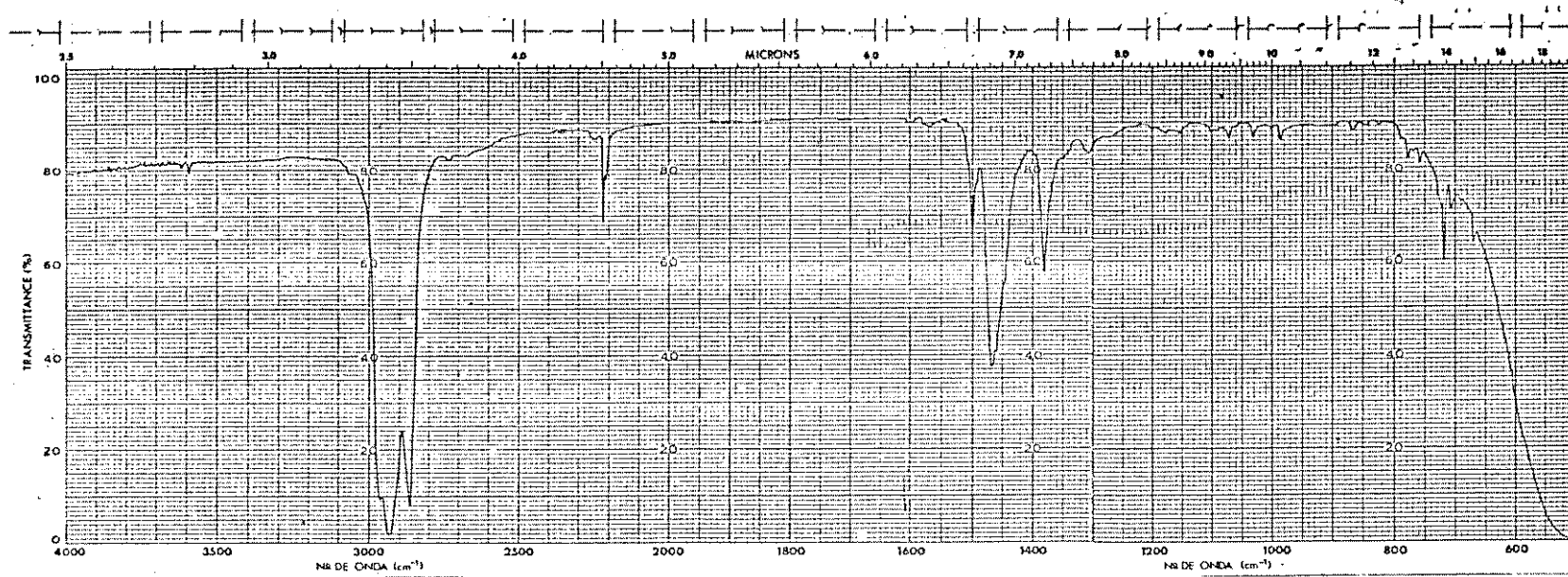
E 3 - Espectro RMN ^{13}C (25,2 MHz, CDCl_3) do composto (1).



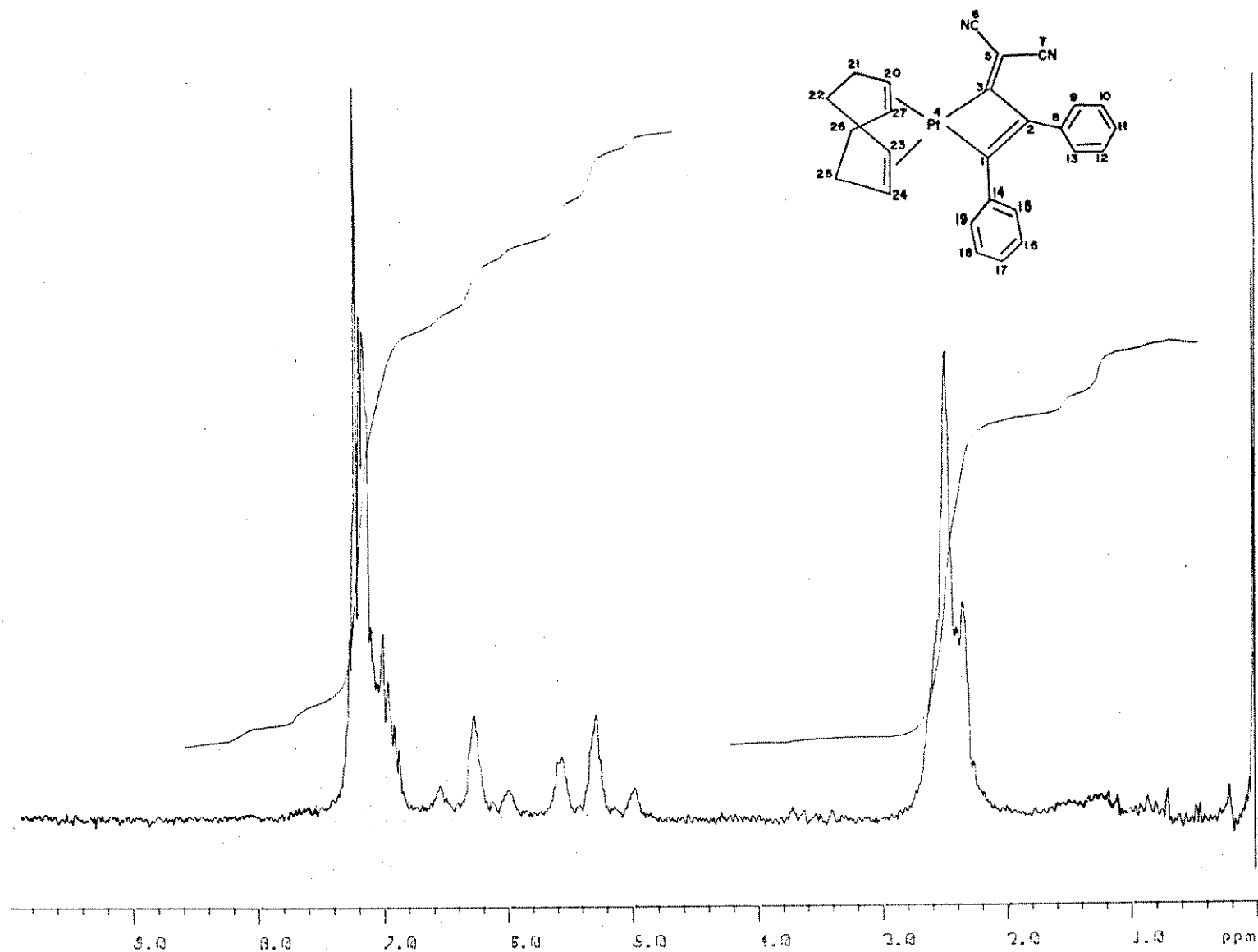
E 3.1 - Espectro RMN ^{13}C com adição de $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (25.2 MHz, CDCl_3) do composto (1).



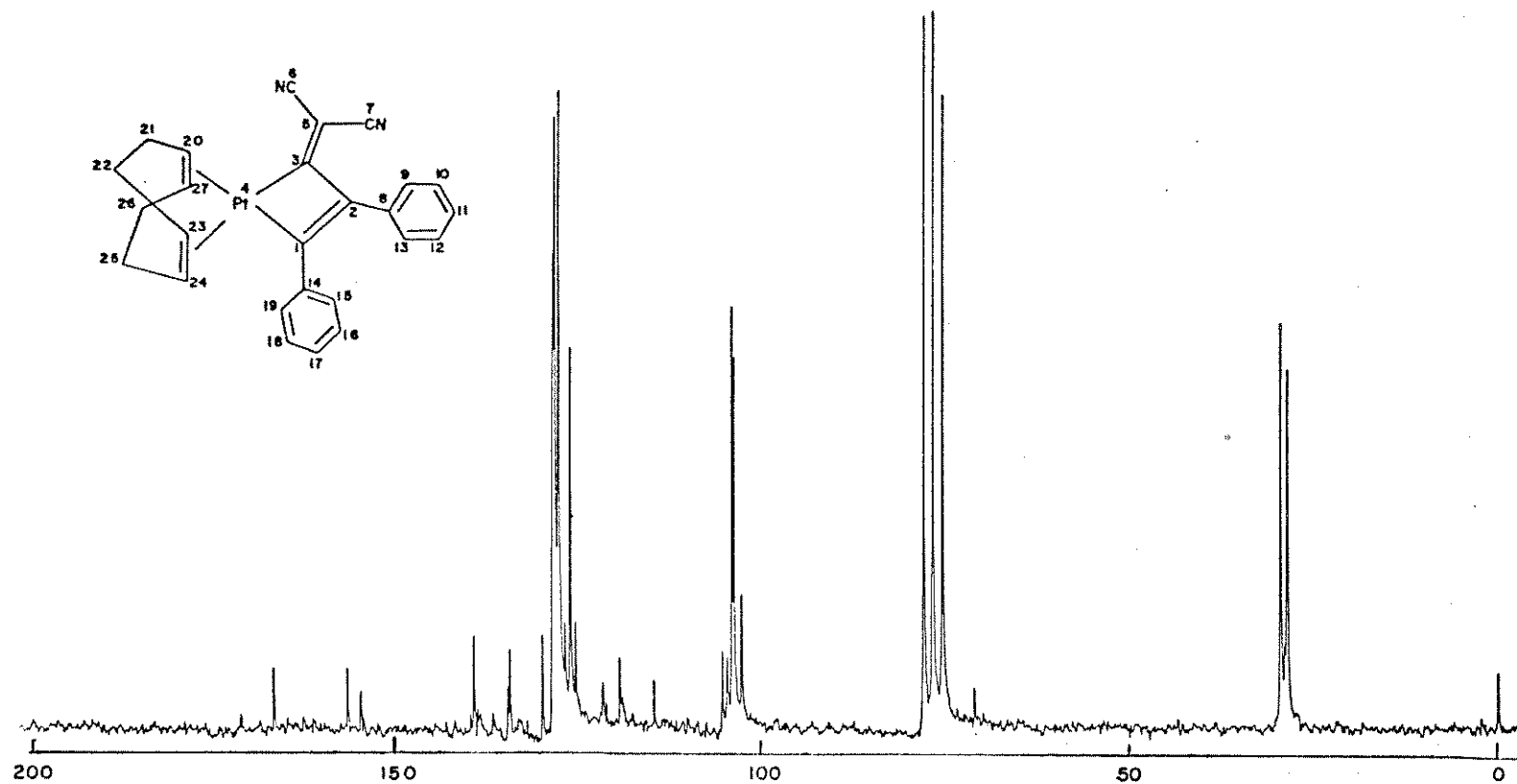
E 3.2 - Espectro RMN ^{13}C expandido (25,2 MHz, CDCl_3) do composto (1).



E 4 - Espectro IV (Nujol) do composto (2).



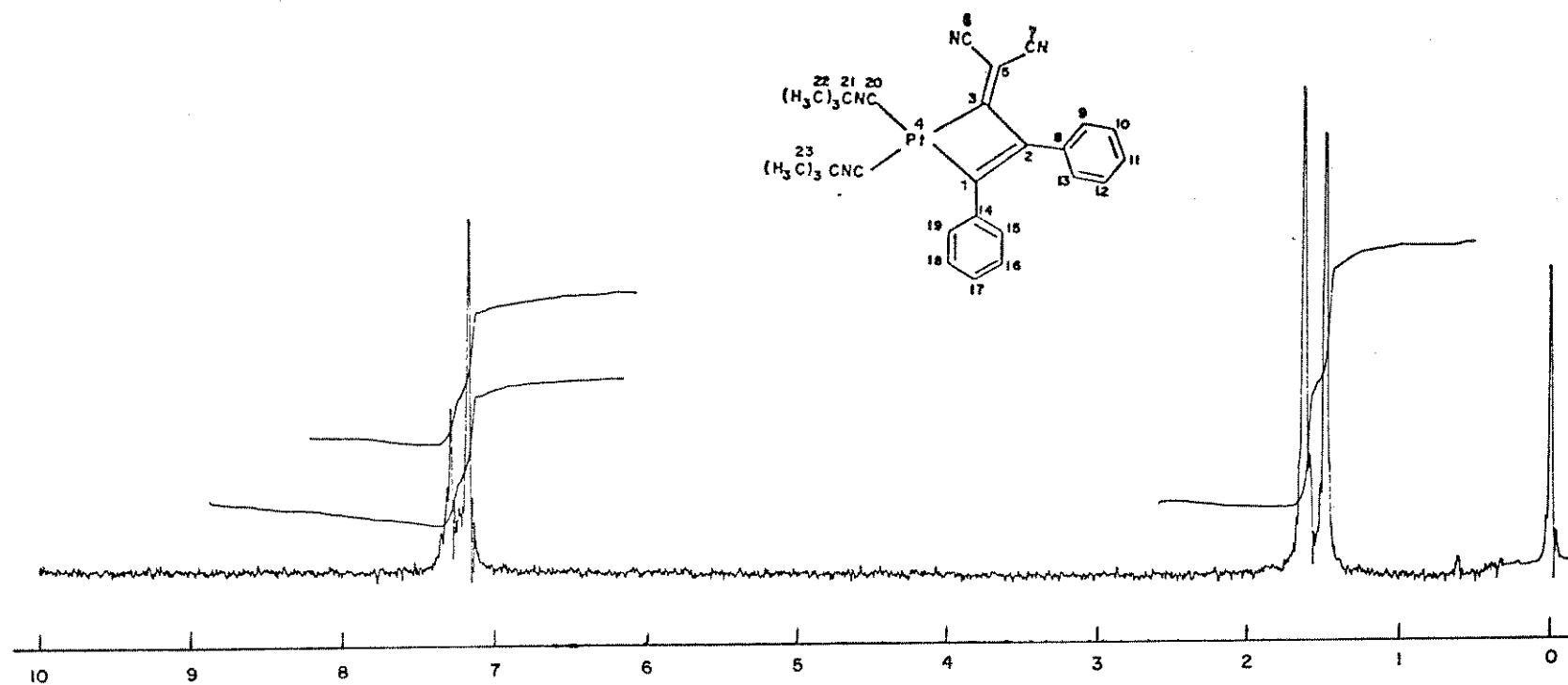
E 5 - Espectro RMN ^1H (80 MHz, CDCl_3) do composto (2).



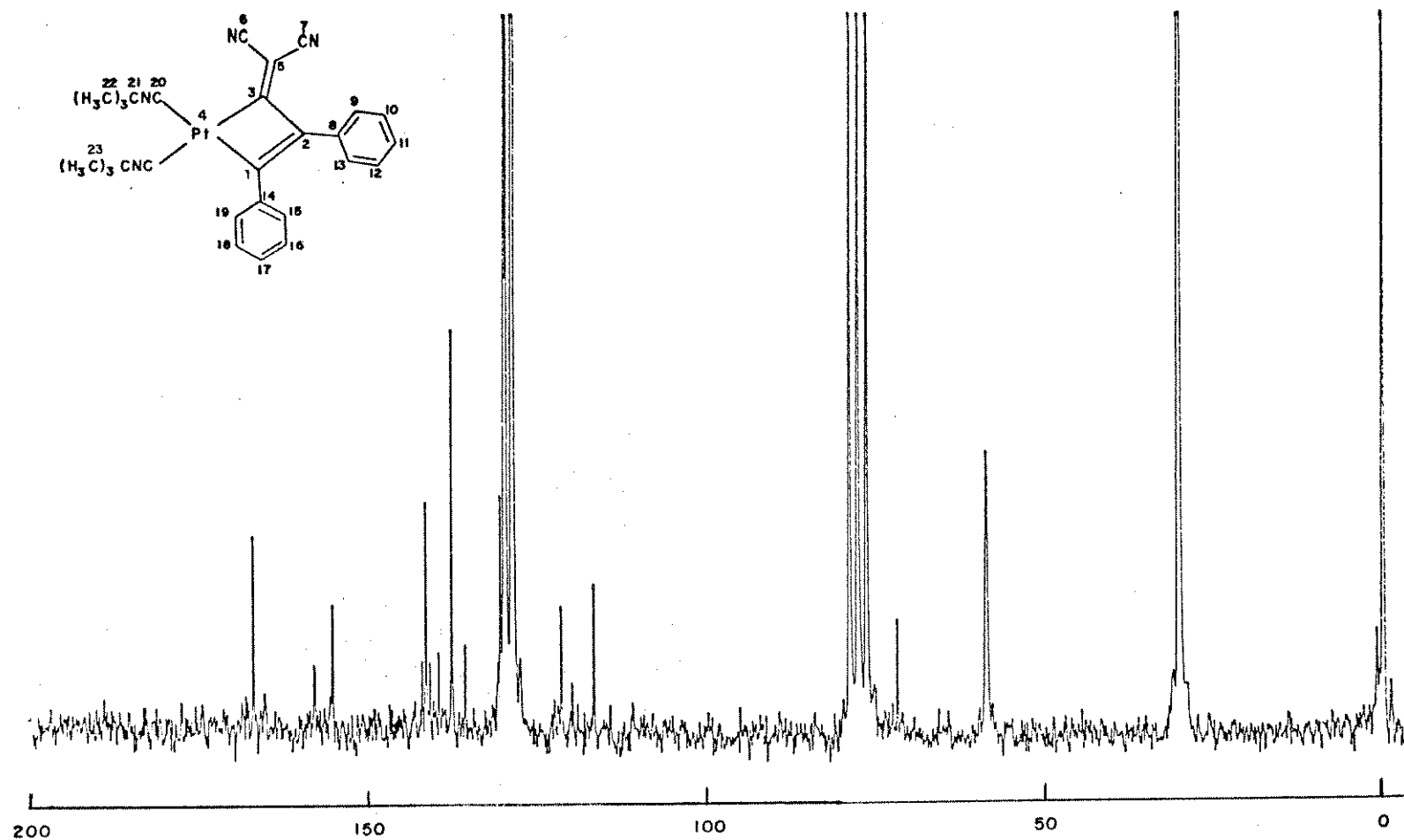
E 6 - Espectro RMN ^{13}C (25,2 MHz, do composto (2).



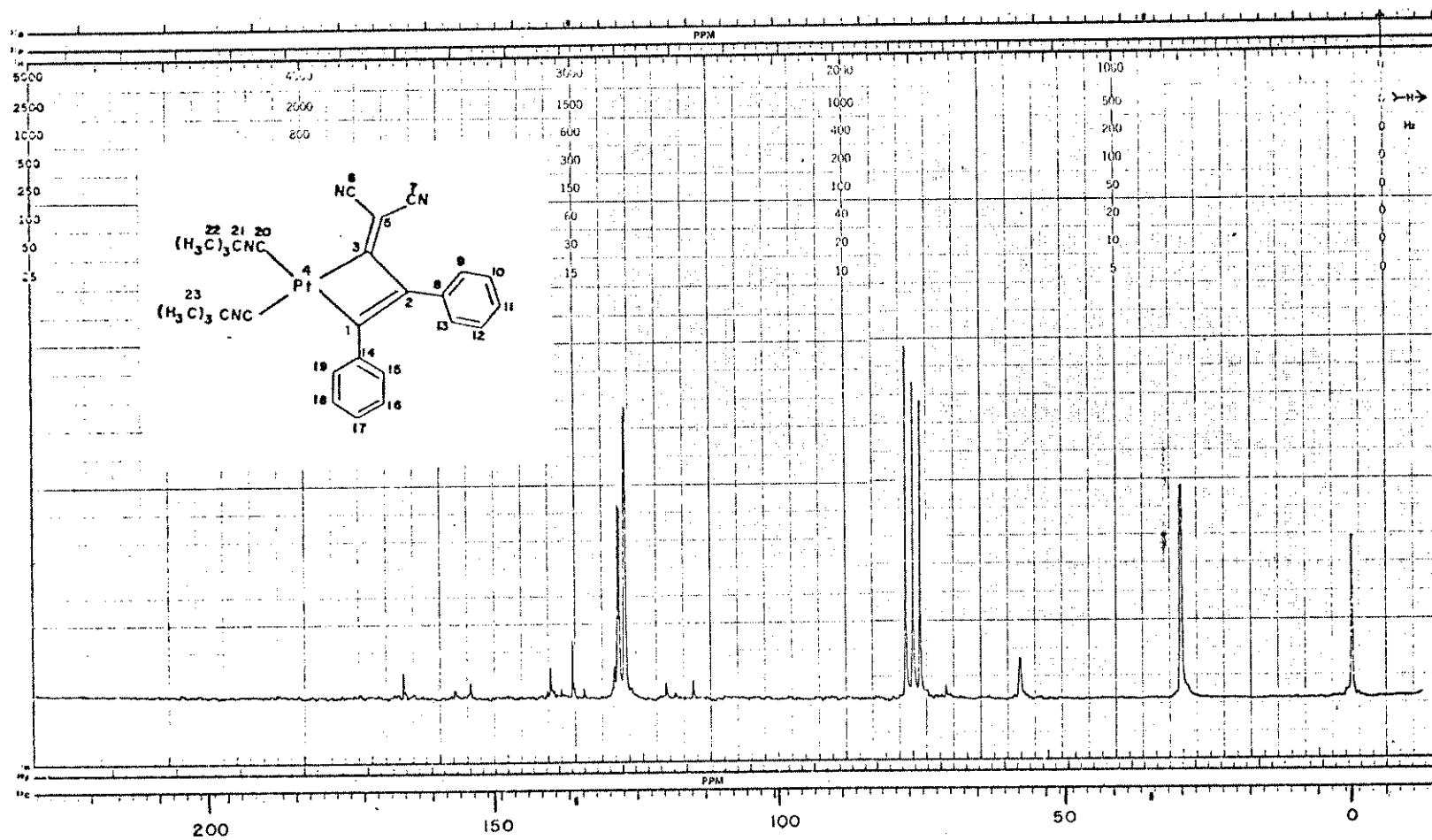
E 7 - Espectro IV (Nujol) do composto (3).



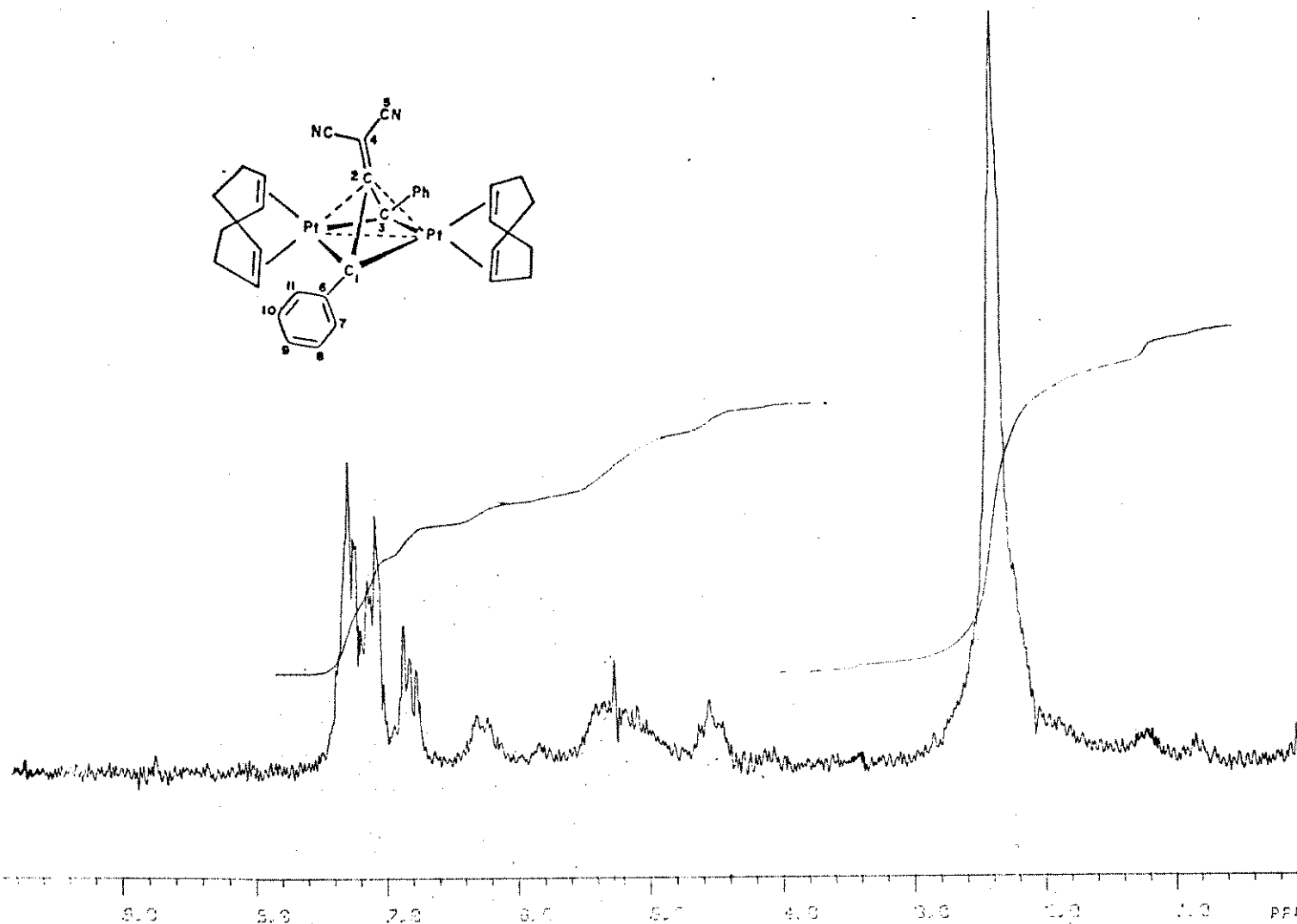
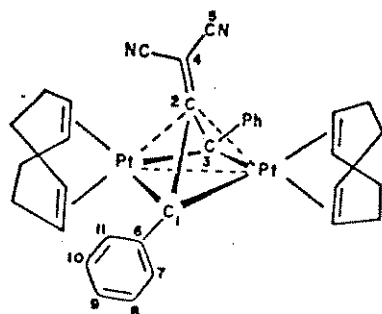
E 8 - Espectro RMN ^1H (100,1 MHz, CDCl_3) do composto (3).



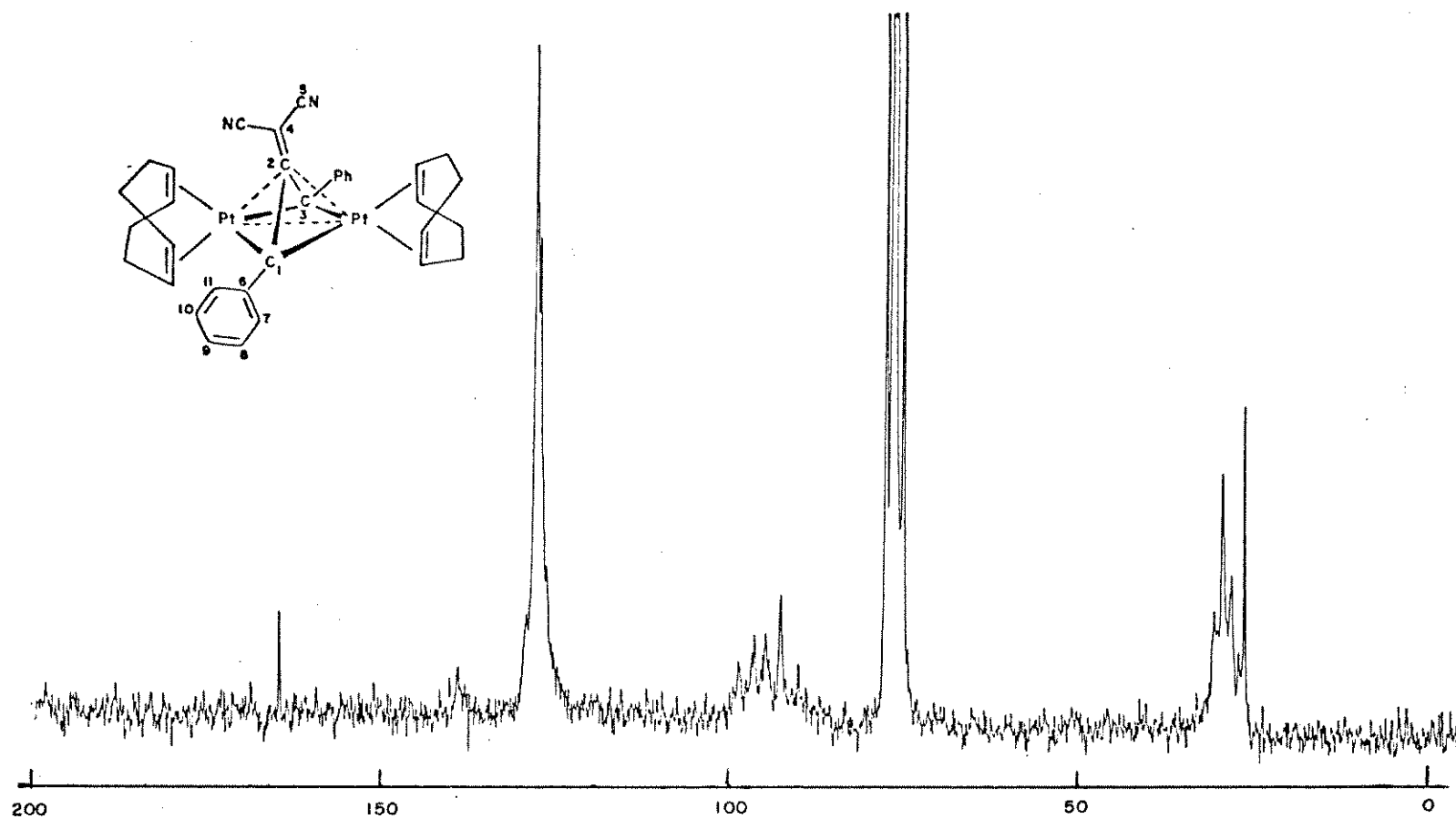
E 9 - Espectro RMN ^{13}C (25,2 MHz, CDCl_3) do composto (3).



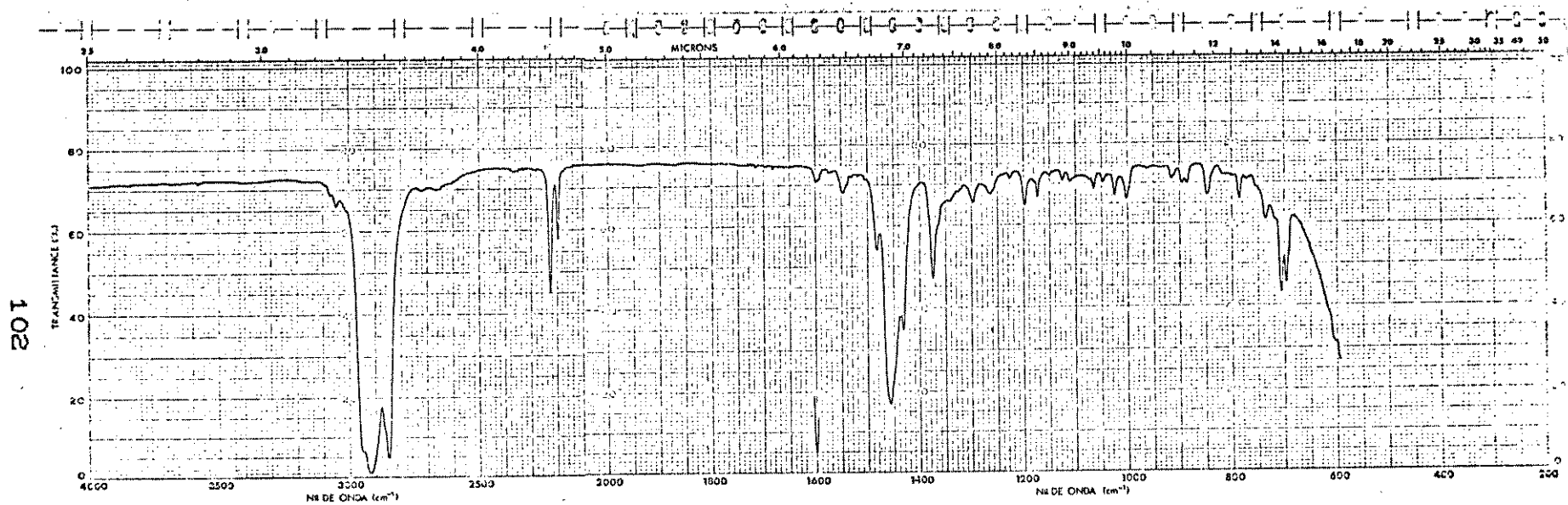
E 9.1 - Espectro RMN ^{13}C (25,2 MHz, CDCl_3) do composto (3).



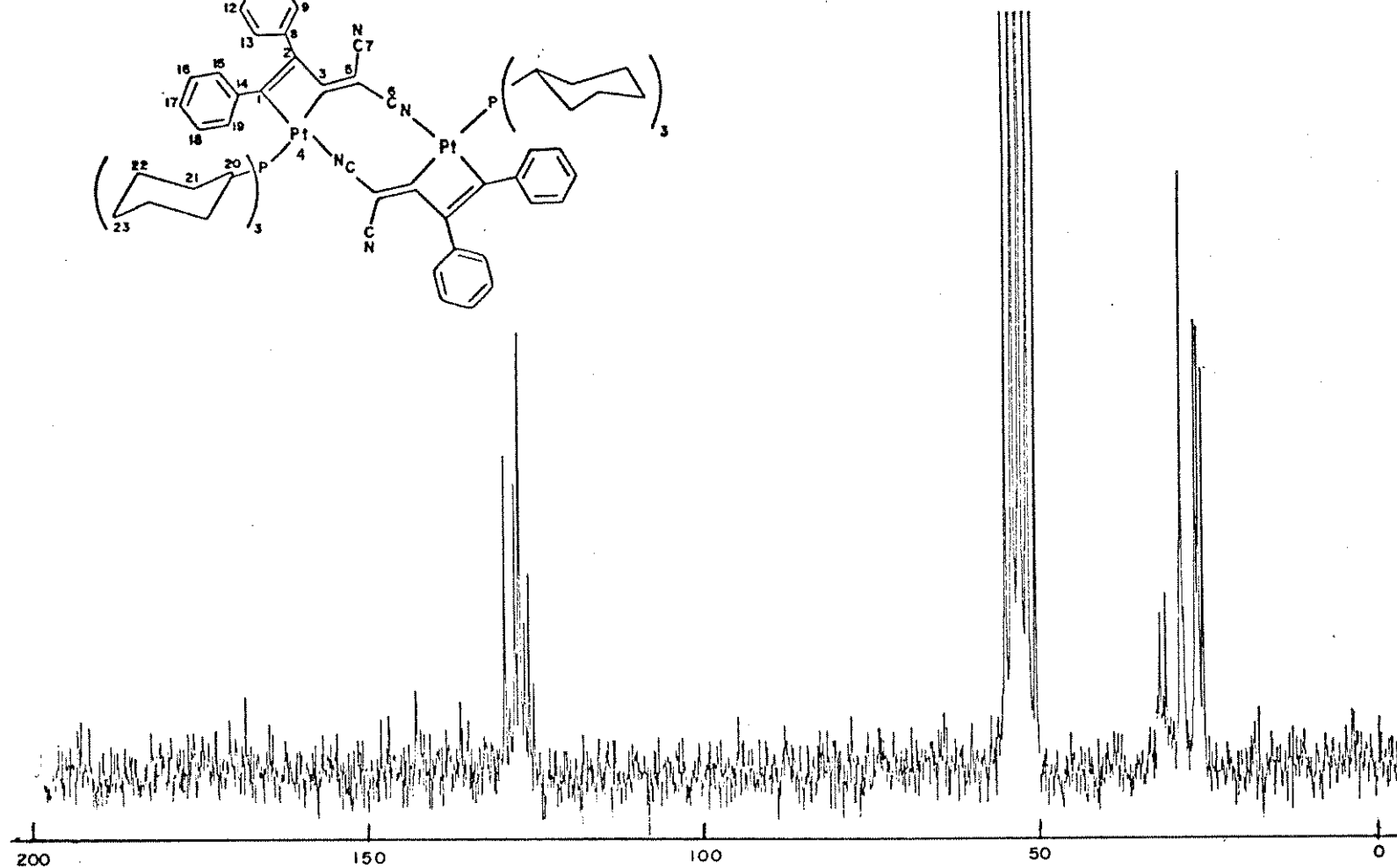
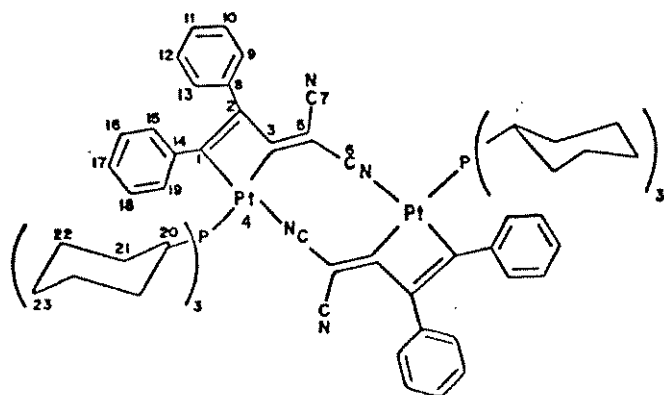
E 11 - Espectro RMN ^1H (80 MHz, CDCl_3) do composto (4).



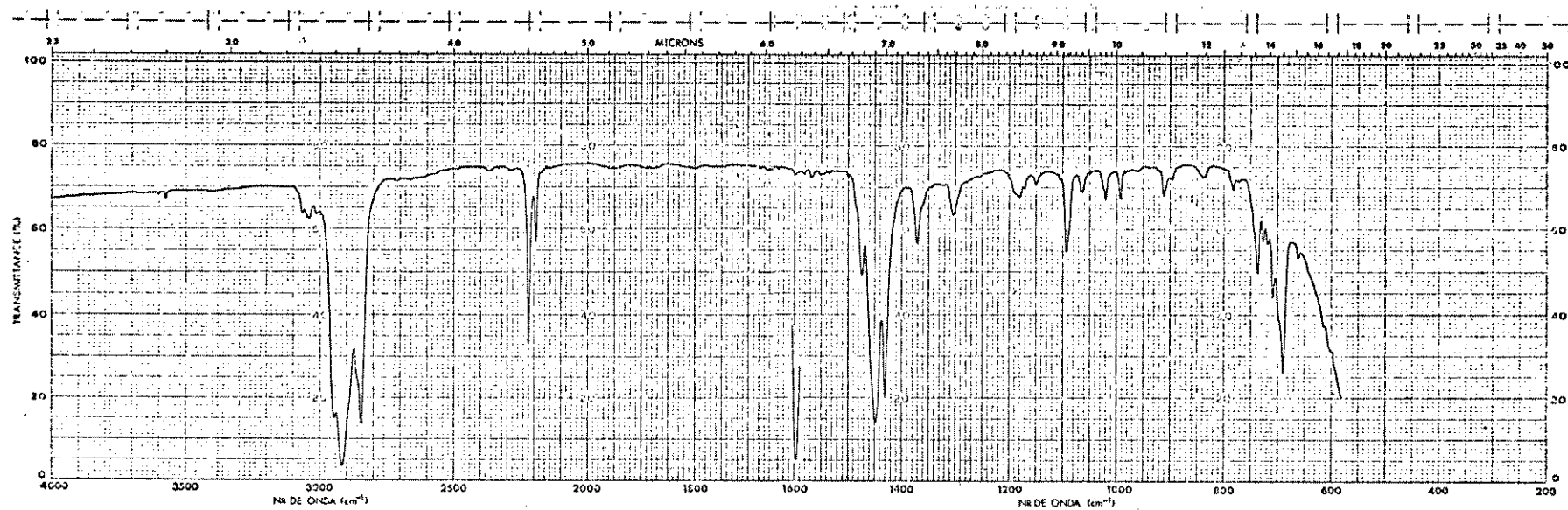
E 12 - Espectro RMN ^{13}C (25,2 MHz, CDCl_3) do composto (4).



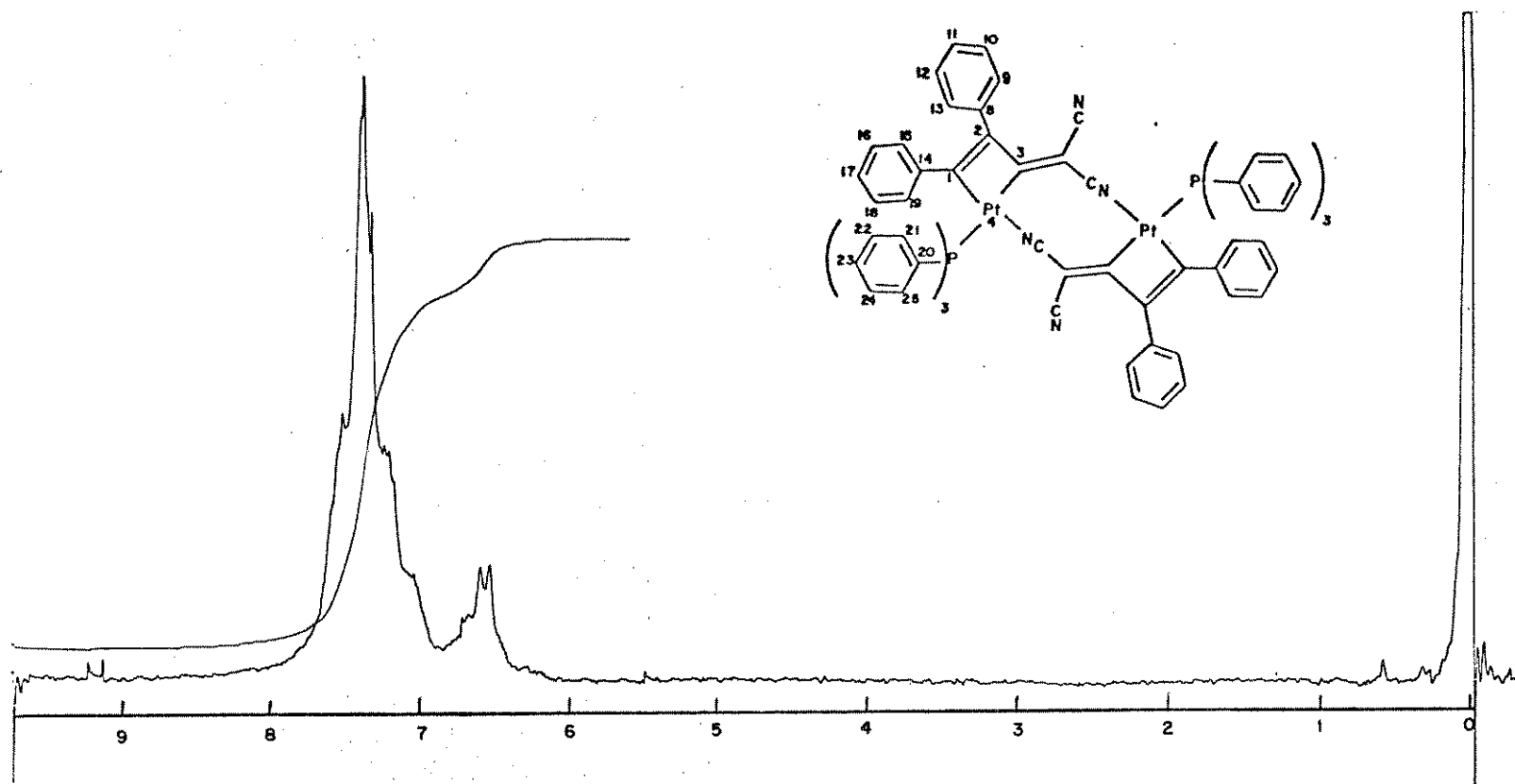
E 13 - Espectro IV (Nujol) do composto (5).



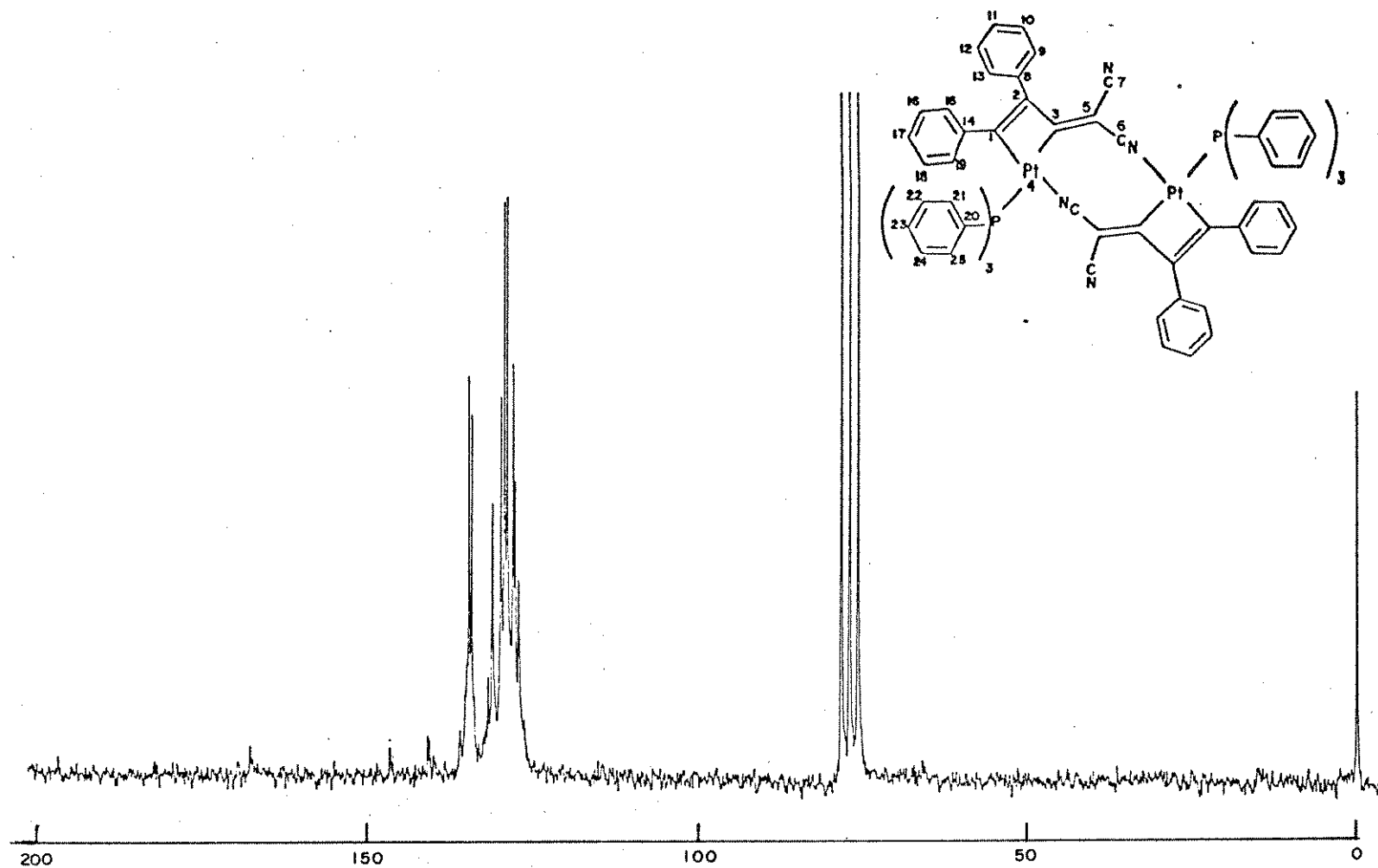
E 15 - Espectro RMN ^{13}C (25,2 MHz, CDCl_3) do composto (5).



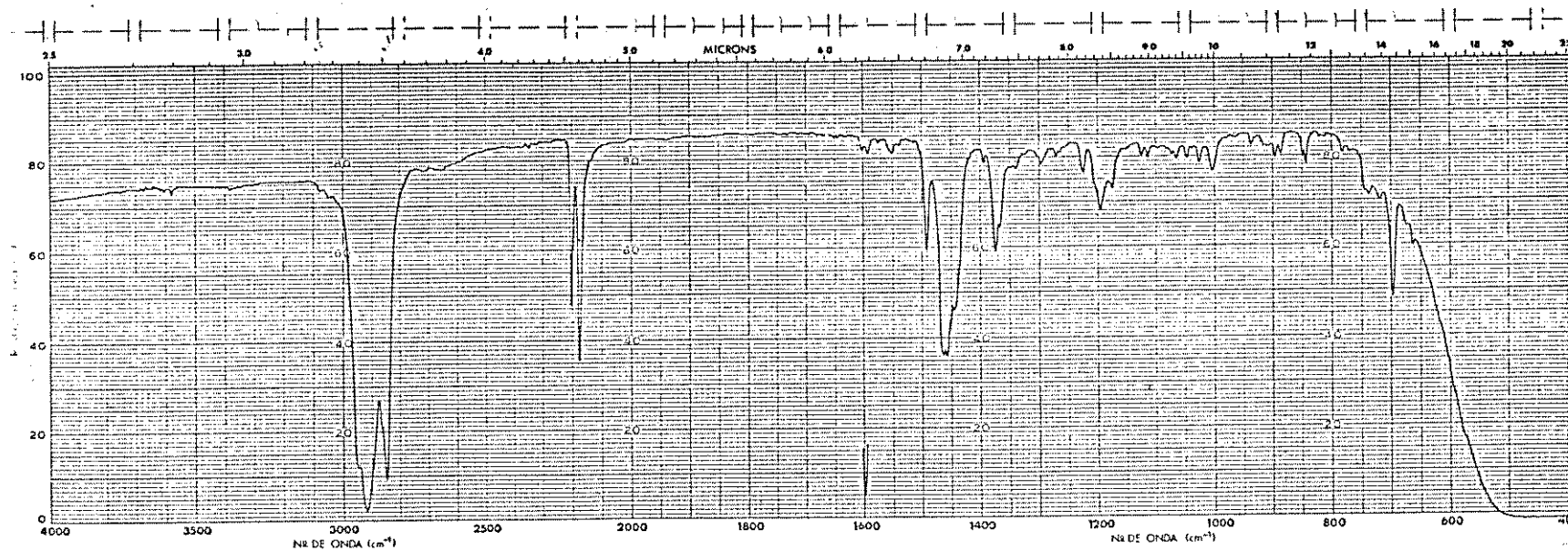
E 16 - Espectro IV (Nujol) do composto (6).



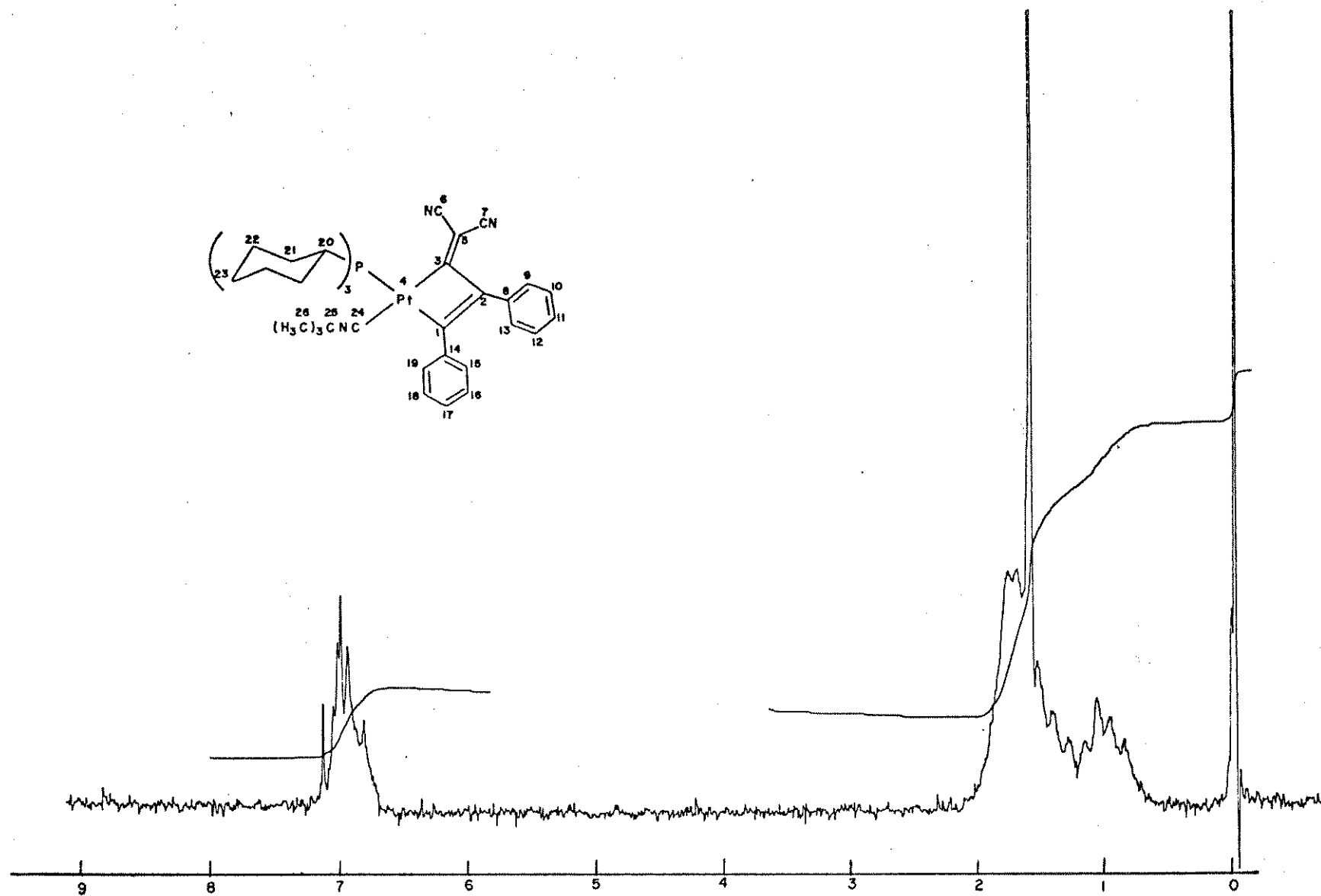
E 17 - Espectro RMN ^1H (100,1 MHz, CDCl_3) do composto (6).



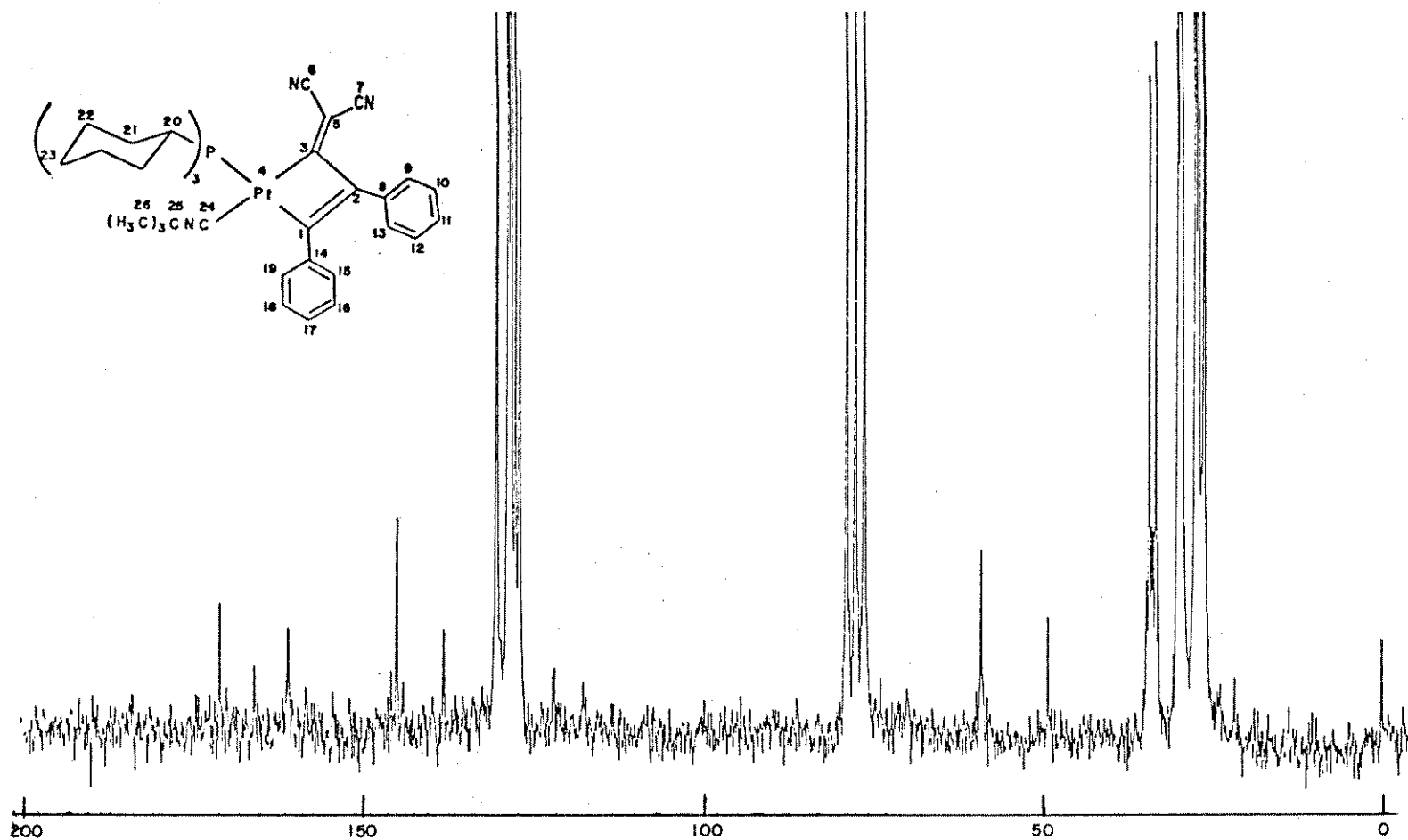
E 18 - Espectro RMN ^{13}C (25,2 MHz, CDCl_3) do composto (6).



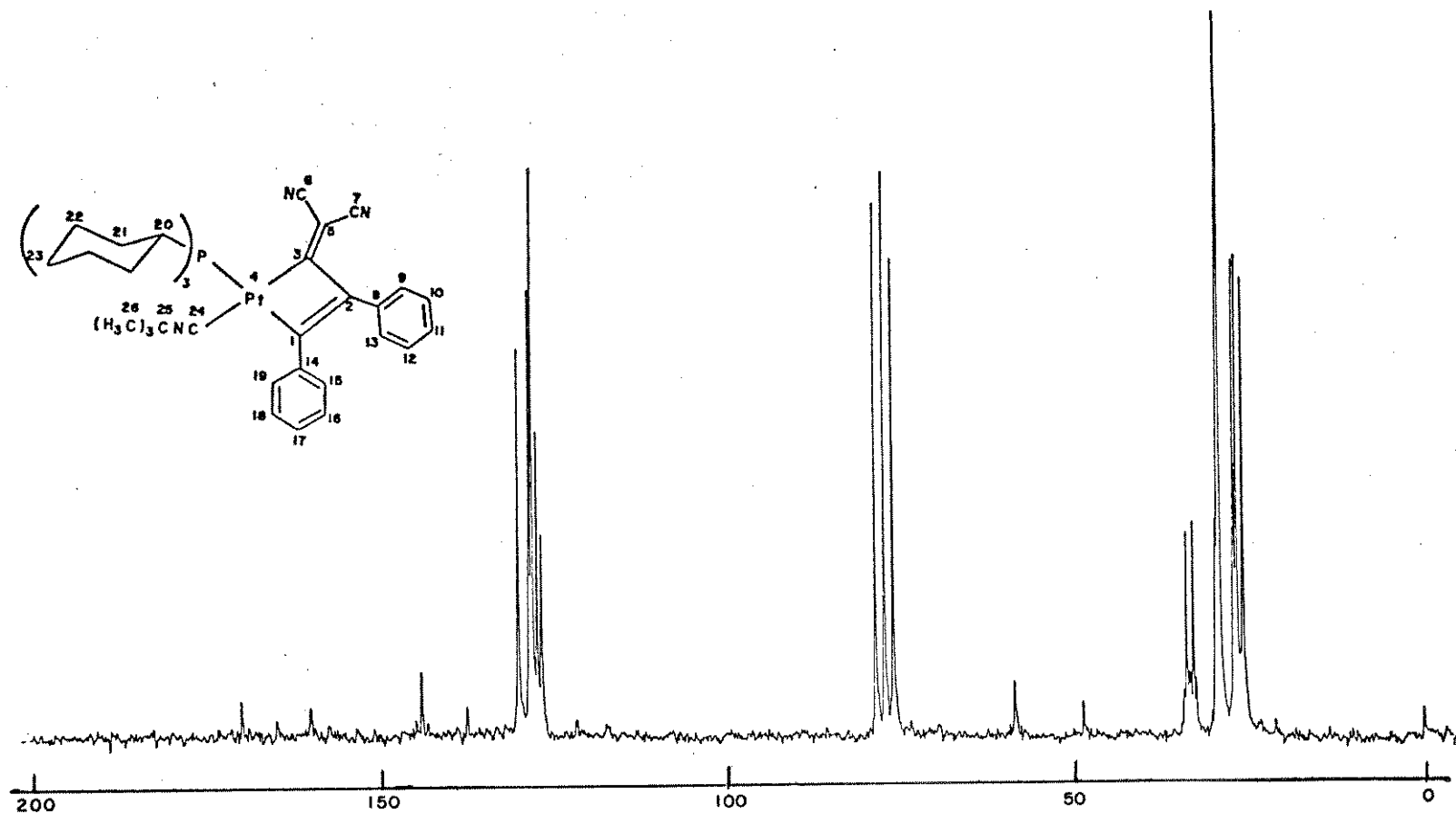
E 19 - Espectro IV (Nujol) do composto (7).



E 20 - Espectro RMN ^1H (100,1 MHz, CDCl_3) do composto (7).

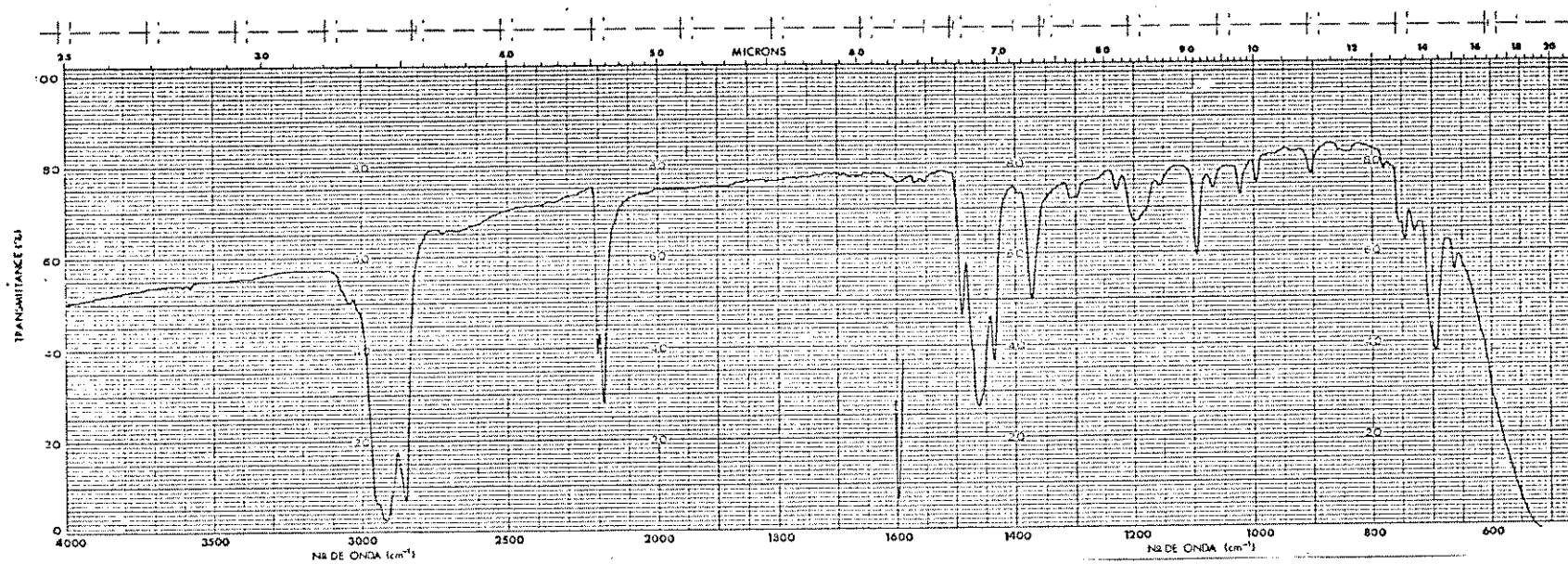


E 21 - Espectro RMN ^{13}C (25,2 MHz, CDCl_3) do composto (7).

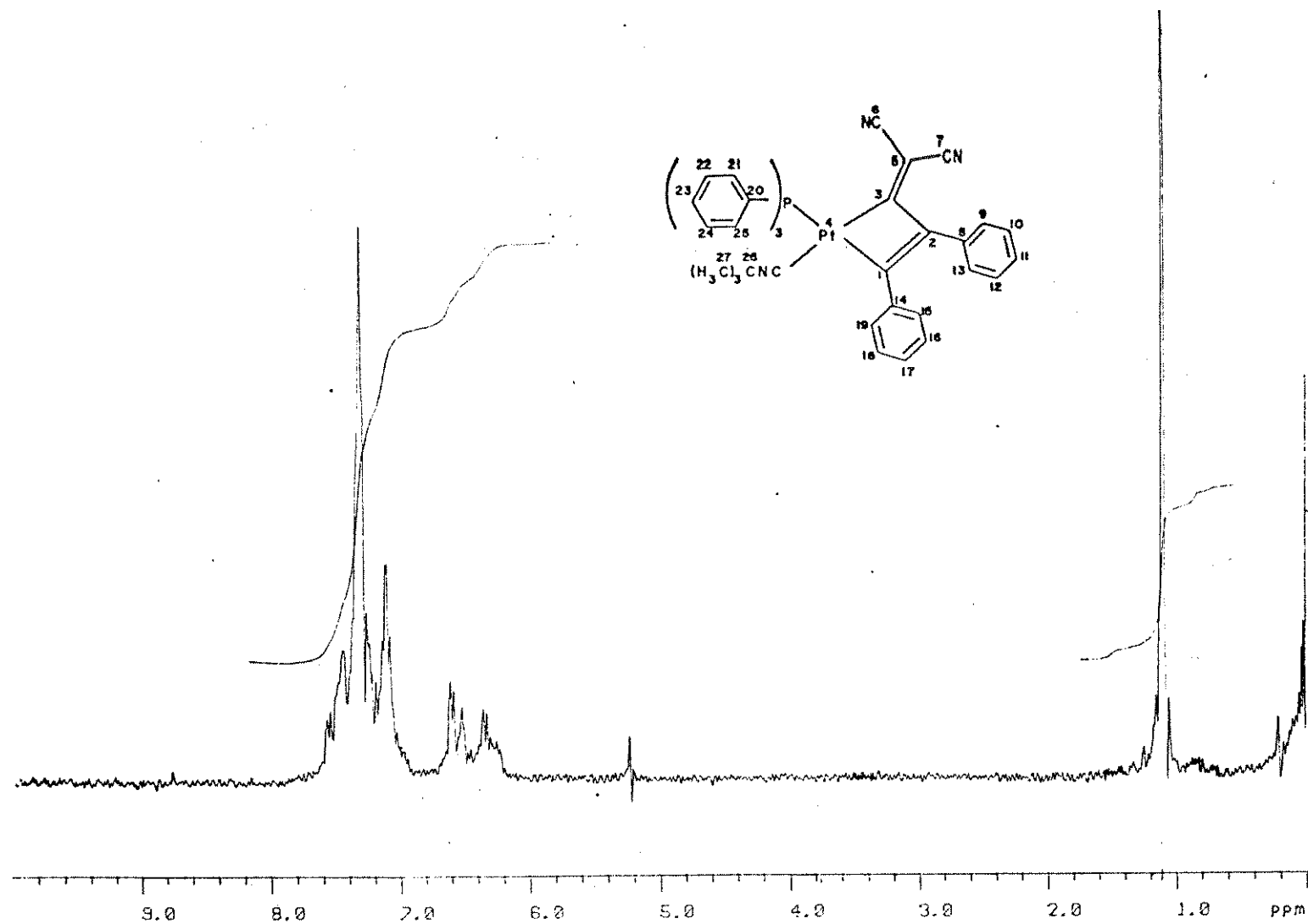


E 21.1 - Espectro RMN ^{13}C (25,2 MHz, CDCl_3) do composto (7).

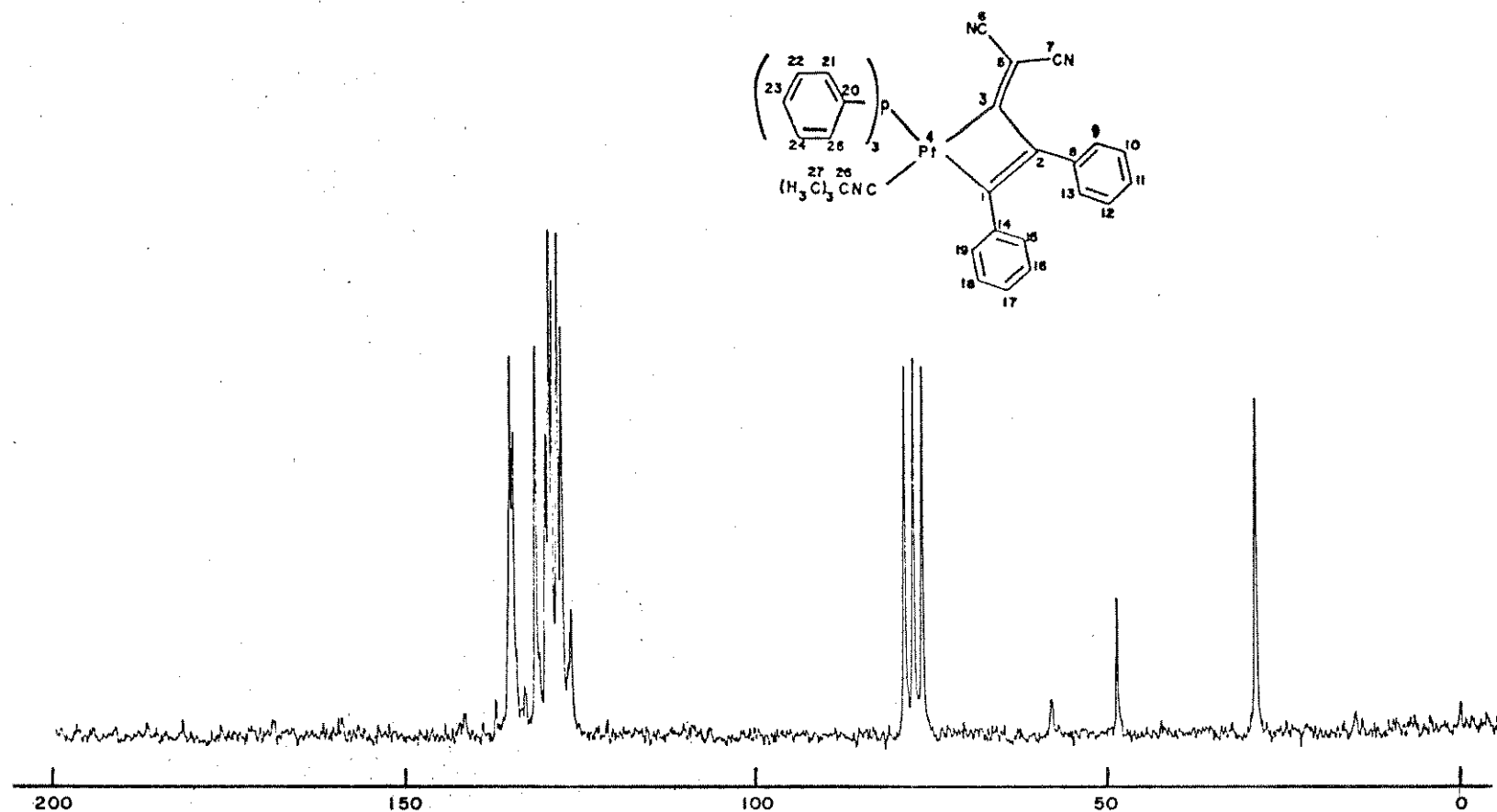
111



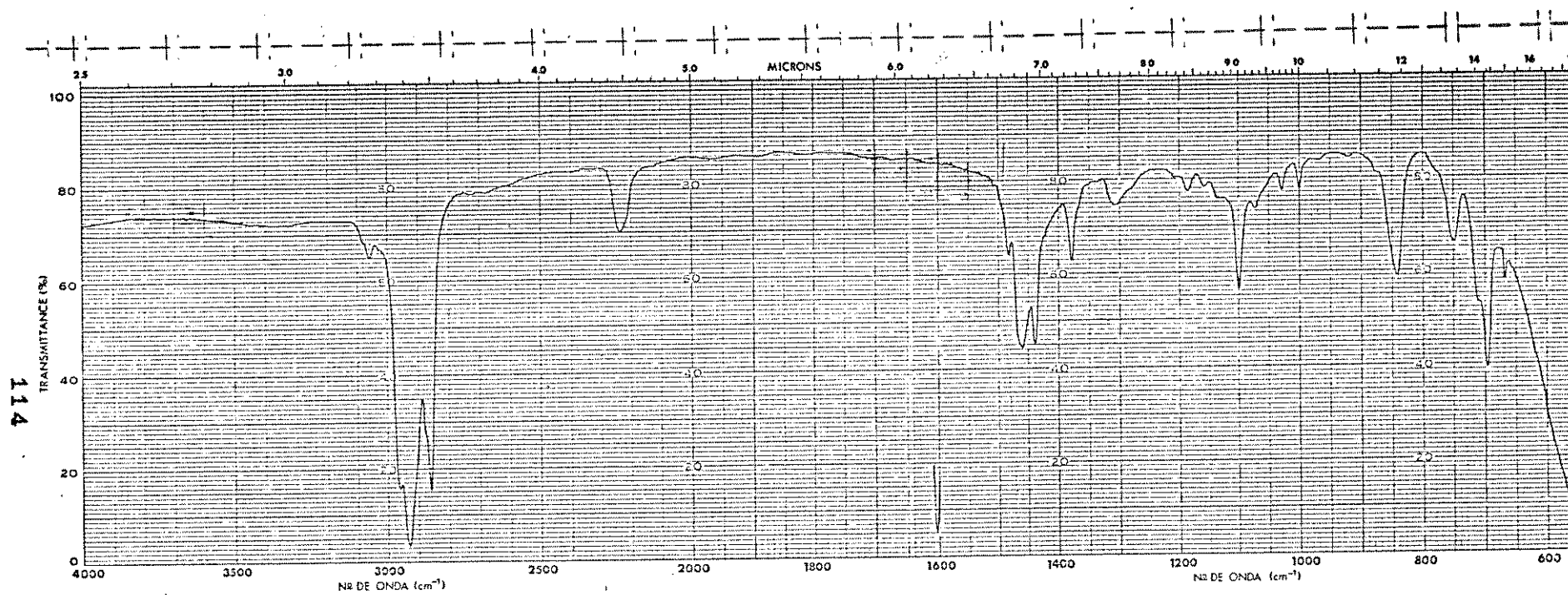
E 22 - Espectro IV (Nujol) do composto (8).



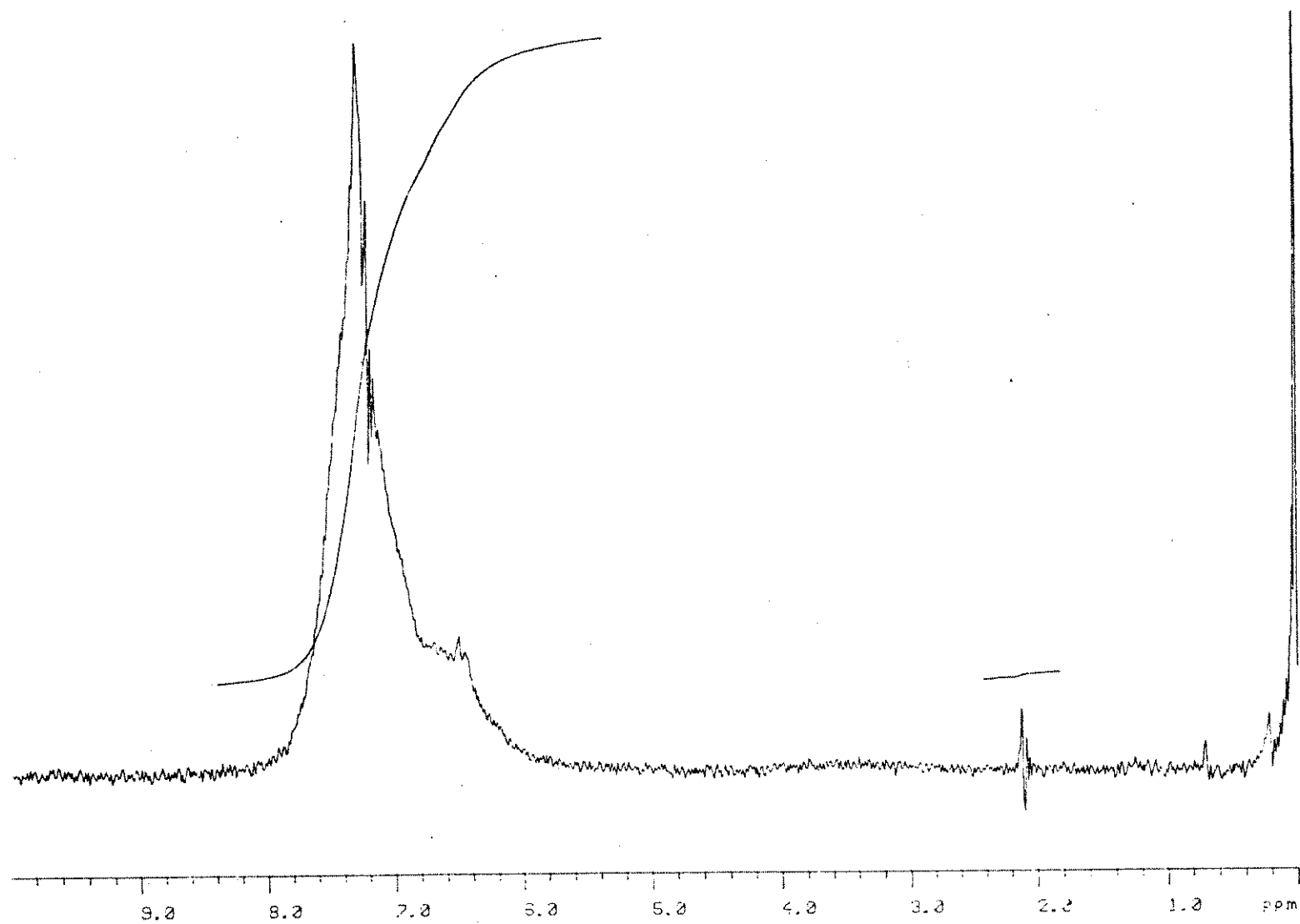
E 23 - Espectro RMN ^1H (80 MHz, CDCl_3) do composto (8).



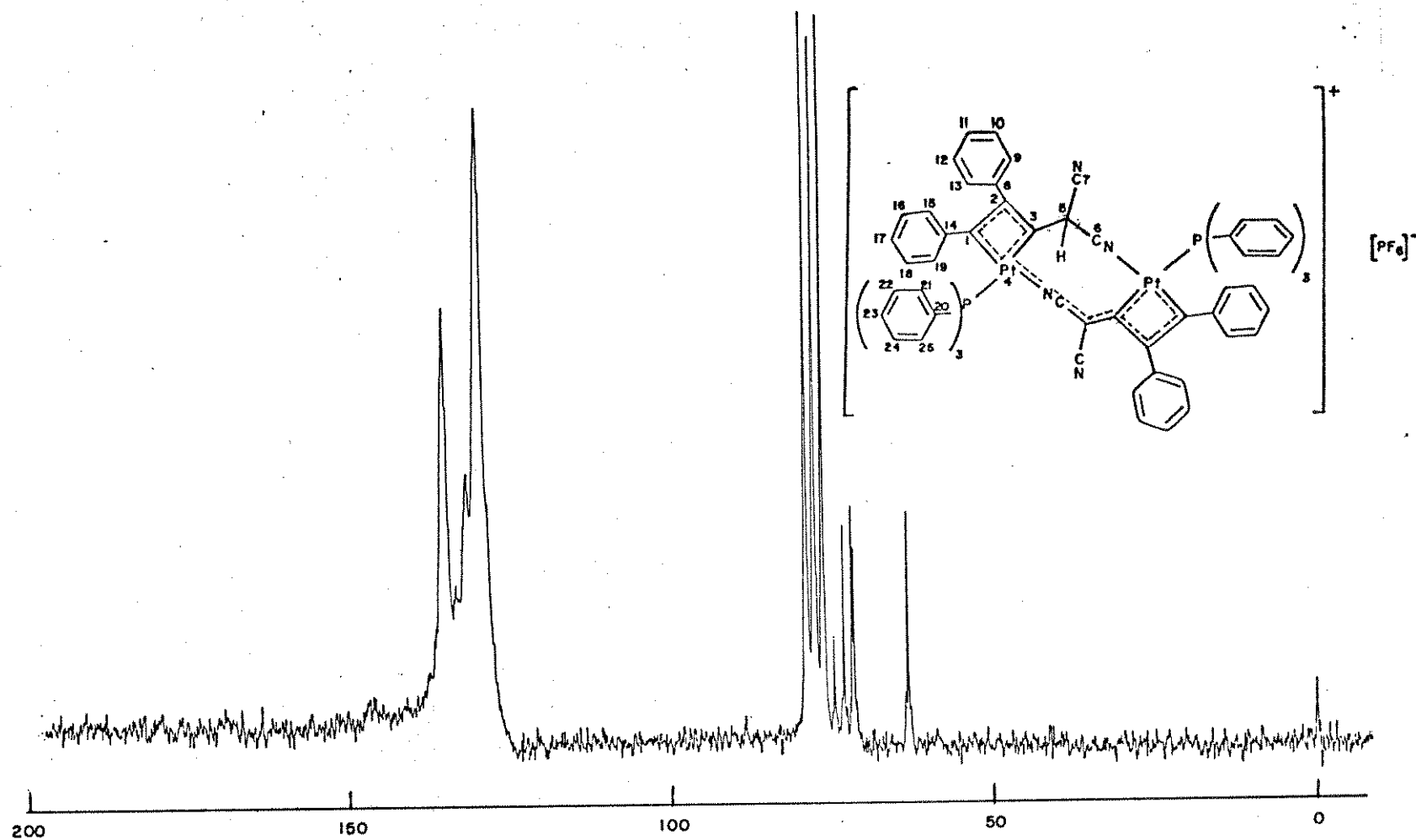
E 24 - Espectro RMN ^{13}C (25,2 MHz, CDCl_3) do composto (8).



E 28 - Espectro IV (Nujol) do composto (10).



E 29 - Espectro RMN ^1H (80 MHz, CDCl_3) do composto (10).



E 30 - Espectro RMN ^{13}C (25,2 MHz, CDCl_3) do composto (10).

5 - DISCUSSÃO

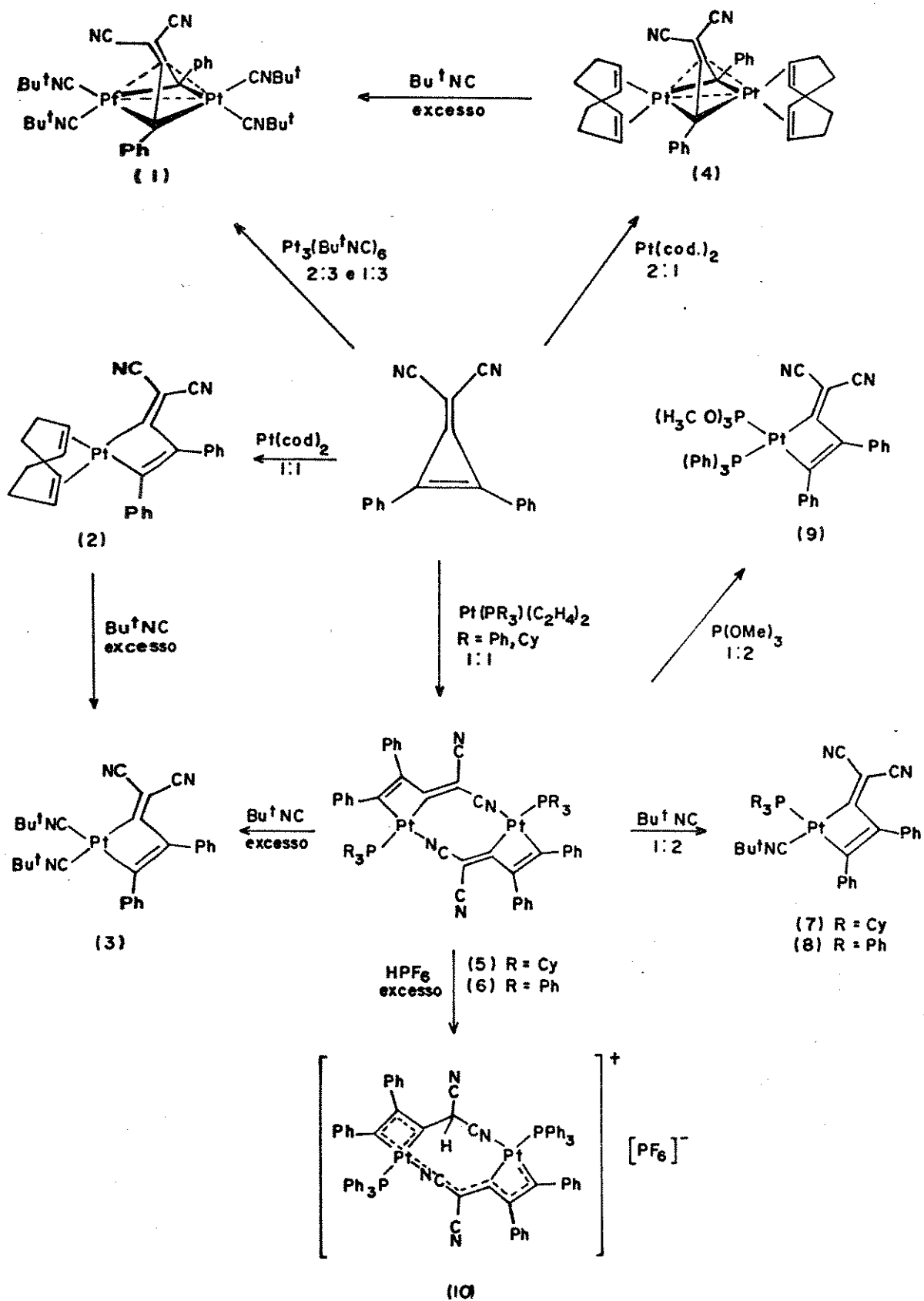
5.1- Estudo Sistemático das Reações

Os resultados experimentais obtidos, a partir das reações estudadas entre compostos de $\text{Pt}(\text{O})$ e TRYA (Esquema 5), indicam que a reação do TRYA com o $\text{Pt}_3(\text{CNBu}^t)_6$ forma como produto somente o sistema propanodilidenodiplatina [composto (1)]. Na reação com o $\text{Pt}(\text{cod})_2$ produz o sistema propanodilidenodiplatina [composto (4)] ou ciclobutenoplatina [composto (2)], conforme a estequiometria utilizada. É necessário salientar que, na obtenção do composto (2), foi detectada também a presença do composto (4) em quantidades mínimas, o qual foi facilmente eliminado durante o processo de purificação.

Uma evidência experimental que confirma a obtenção do composto (4), é a reação imediata deste com CNBu^t , para fornecer o composto (1).

Nas reações com o complexo $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}$, Cy), resultaram complexos dinucleares ciclobutenodiplatina [compostos (5) e (6)], que com facilidade foram convertidos em espécies simples mononucleares [compostos (3), (7), (8) e (9)], ou no sal [composto (10)].

Uma das características observadas no sistema ciclobutenoplatina foi a pronta substituição de ligantes da esfera de coordenação da platina, especialmente com o reagente t-butil-isocianeto. Por exemplo, o complexo (2), com ligante cod



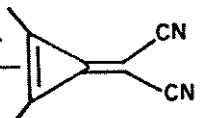
ESQUEMA 5 - COMPOSTOS SINTETIZADOS CONTENDO SISTEMAS ANELARES PROPANODILIDENODIPLATINA E CICLOBUTENOPLATINA

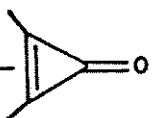
tensionado, é deslocado de imediato por este reagente, para formar o complexo (3) mais estável. O ligante trimetilfosfito no composto (9), demonstrou extrema labilidade em solução. Conforme indícios da presença do ligante livre no espectro de ressonância de prótons (E29), este comportamento pode ser descrito através do equilíbrio $C(9) \rightleftharpoons C(6) + P(OMe)_3$, de uma maneira análoga às espécies Lenarda [25]. Além do fator estérico, uma possível explicação para esta grande labilidade, está relacionada com uma maior retrodoação requerida pelo trimetilfosfito. No entanto, como a Pt está eletrodeficiente, a carga líquida disponível para este grupo será menor. Conseqüentemente, ocorre um enfraquecimento da ligação Pt- $P(OMe)_3$ e liberação desse ligante.

A natureza dos fragmentos (eletrônica e estérica) $Pt(CNBU^1)_2$, $Pt(cod)$ e $Pt(PR_3)$ ou $[Pt(PR_3)(C_2H_4)]$ deve ser importante na formação dos respectivos sistemas obtidos. O ligante PR_3 , e um pouco menos acentuado o cod , contribui para diminuir o caráter elétron-deficiente do anel, induzido pelos grupos ciano. Por conseguinte, o sistema ciclobutenoplatina, provavelmente formado primeiro, torna-se menos susceptível ao segundo ataque nucleofílico desses fragmentos. Seguindo este raciocínio, com $Pt(PR_3)$ ou $[Pt(PR_3)_2]$, os mais fortes nucleófilos, é observado que estes restringem apenas à formação do sistema platinaciclobuteno, enquanto o fragmento moderado $Pt(cod)$ pode, alternativamente, formar os dois tipos de sistema (dependendo da estequiometria $[Pt(cod)_2]$ e TRYA). Já o fragmento mais fraco, $Pt(CNBU^1)_2$, permite

que um outro fragmento ataque os orbitais σ curvos do anel C_3 , formando o sistema propanodilidenodiplatina. Este processo é ilustrado no item 5.1.3.

As evidências experimentais são fortes indicações da inserção da platina no carbocíclico TRYA, com a formação do ciclobutenoplatina. Os compostos obtidos são muito estáveis (termicamente e ao oxigênio), indicando um estado de oxidação (II) para a platina. Portanto, podemos descrever essas reações como adição oxidativa, $Pt(CO) \longrightarrow Pt(II)$. Além disso, essa estabilidade origina-se também pela redução da torção anelar através da deslocalização dos elétrons, entre o átomo de platina e as ligações adjacentes $C=C$ ou $C=C(CN)_2$ [81]. Consolidando esta afirmação, há o fato do TRYA não ser deslocado por outros ligantes, como por exemplo PR_3 e $CNBut$, sendo portanto pouco

viável uma estrutura do tipo $Pt-\pi$ . Vale lembrar que, os

compostos $Pt-\pi$  existem somente em temperaturas baixas

($-65^\circ C$). Um aumento de temperatura resulta em reação de inserção [82].

O sistema anelar ciclobutenoplatina demonstrou ser insensível às reações de abertura do anel e inserção do CO. No entanto, nas reações com CO, observaram-se as substituições usuais [25].

5.1.1- Características diferenciadoras entre os compostos ciclobutenoplatina (2) e propanodilideno (4).

Os deslocamentos químicos (δ) de ^{13}C para os carbonos C=C do ligante cod do complexo (2) (sistema ciclobutenoplatina) foram 103,9 [J(PtC) 65 Hz] e 103,7 [J(PtC) 48 Hz] e do complexo (4) (sistema propanodilidenodiplatina) 95,5 [J(PtC) 95 Hz] e 93,6 [J(PtC) 119 Hz] ppm. O primeiro complexo apresentou valores de δ em campo mais baixo. Provavelmente porque, no sistema ciclobutenoplatina, a platina esteja ligada, no anel TRYA, aos átomos de carbono, com hibridação sp^2 . Estes removem carga da platina, que por sua vez retira elétrons dos carbonos da dupla ligação do grupo cod com maior intensidade. Isto também contribui, para que a retrodoação da platina para o ligante cod seja relativamente reduzida e justifica os valores menores das constantes de acoplamento encontrados [7]. No segundo complexo, a platina está ligada, no anel TRYA, aos átomos de carbono com hibridação sp^3 , de menor eletronegatividade. A remoção de carga de platina por estes, é menor. Em consequência, a platina retira menos carga do ligante cod, aparecendo os valores dos deslocamentos dos carbonos olefínicos do referido ligante em campo mais alto. As constantes de acoplamento com valores maiores, indicam uma maior retrodoação do metal para estes carbonos, evidenciando que os carbonos do TRYA do composto (4) exercem uma menor influência trans sobre os mesmos, do que no composto (2).

Como foi visto, uma peculiaridade do sistema ciclobutenoplatina, refere-se à influência trans exercida por todo o anel, no enfraquecimento das ligações dos outros ligantes com a platina. As ligações P-Pt e CN-Pt dos complexos dinucleares (5) e (6), foram rompidas utilizando-se o reagente t-butil-isocianeto em excesso, para a formação do complexo (3). Esta reação foi facilmente conduzida, porque a fosfina se encontrava em uma posição trans ao grupo $C=CCN)_2$, o que torna sua ligação com a platina enfraquecida, e por ser a ligação CN-Pt relativamente fraca, embora a deslocalização de carga que há neste sentido, favoreça a formação das respectivas espécies dinucleares na reação com $[Pt(C_2H_4)_2(PR_3)_2]$ e o TRYA. Vale ressaltar que, quando foi usado $CNBu^t$ na proporção 1:2, foram formados outros compostos (7) e (8), com a entrada de um único ligante $CNBu^t$, permanecendo a fosfina coordenada.

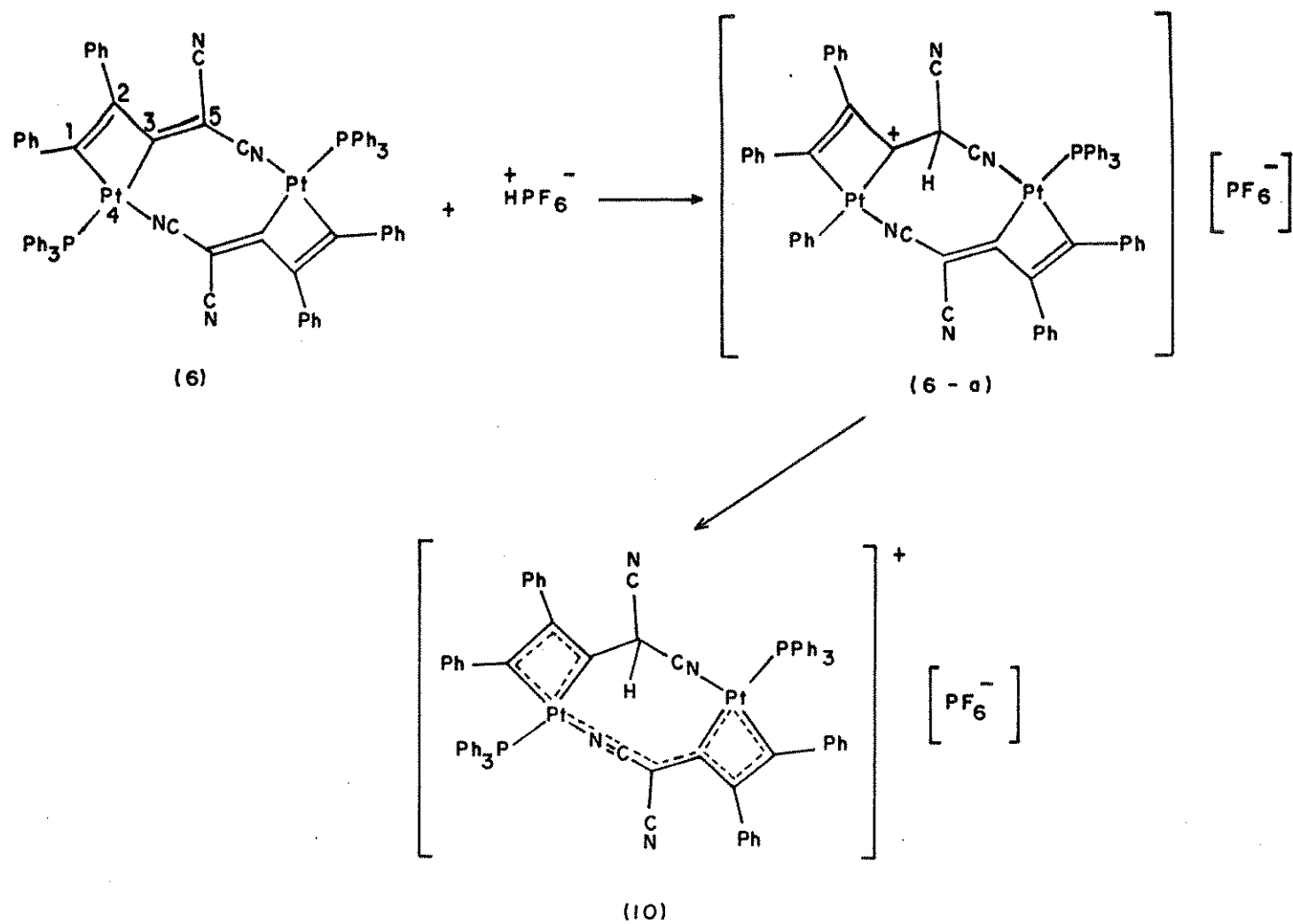
Os fatores favoráveis à quebra das espécies dinucleares são uma certa tensão contida no anel central que une as duas partes mononucleares e o entrópico. As entropias dos complexos dinucleares (5) e (6) são menores do que a do complexo mononuclear (3) favorecendo a sua formação.

5.1.2.- Sistema ciclobutenoplatina

As espécies dinucleares (5) e (6) resultantes da reação entre o TRYA e o $\text{Pt}(\text{PR}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (R = Cy e Ph respectivamente) envolvem provavelmente, o intermediário mononuclear $[\text{Pt}(\text{C}(\text{Ph})_2:\text{C}(\text{Ph})_2\text{C}:\text{C}(\text{CN})_2)(\text{PR}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)]$, instável, devido à labilidade do ligante etileno. Este é substituído posteriormente, por um dos grupos ciano do TRYA coordenados de outro complexo, formando os sistemas dinucleares. Esta substituição é também favorecida pelo meio reacional contendo o solvente polar THF, o qual ao coordenar com o intermediário mononuclear, aumenta o impedimento estérico em torno do metal, desestabilizando a molécula e favorecendo assim a formação exclusiva da espécie dinuclear, termodinamicamente mais estável.

A obtenção do composto (10) foi muito importante e esclarecedora para a compreensão e confirmação do sistema ciclobutenoplatina dinuclear.

Seu espectro de ^{13}C (E30) (item 5.2.3), apresentou picos de intensidades próximas para os carbonos C(1, 2 e 3) em campo bem mais alto do que para os respectivos carbonos correspondentes ao complexo reagente (6) que lhe deu origem. Isto constitui uma diferença marcante entre estes compostos e evidencia suas estruturas. O aparecimento destes sinais, em campo mais alto, é atribuído à protonação do C(5) no composto (6) pelo HPF_6 , originando um carbocátion (6-a), que é estabilizado por ressonância pelo anel Ph do TRYA (Esquema 6). Desse modo, o C(3)

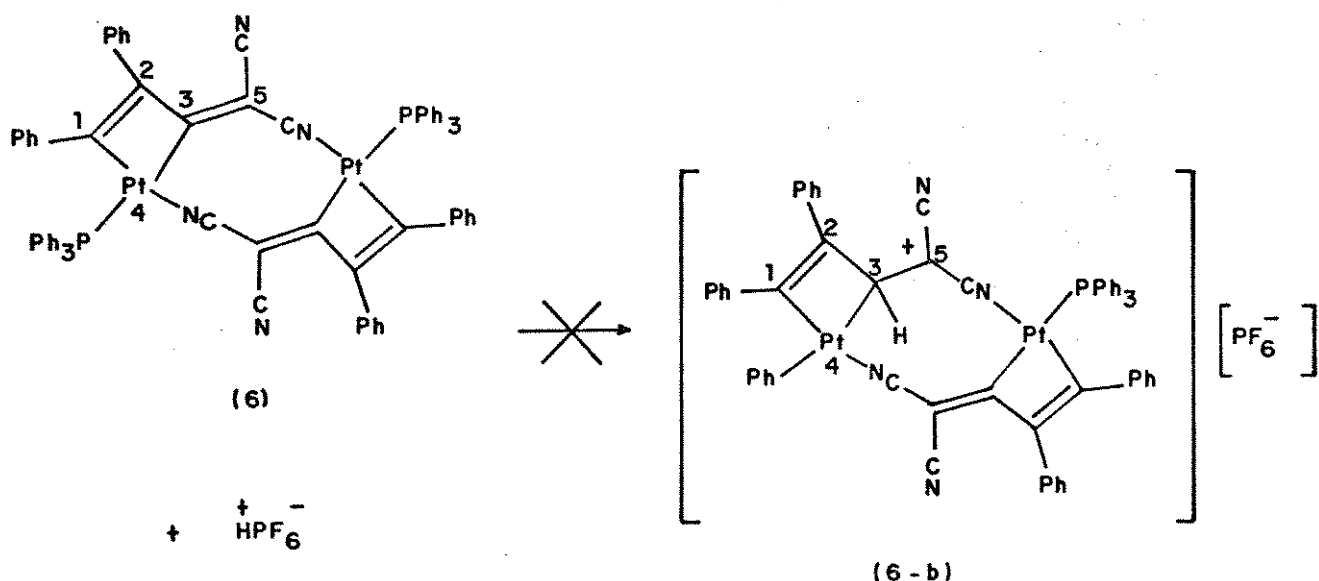


Esquema 6 - Mecanismo da protonação do composto (6).

assume um caráter elétron-deficiente justificando os valores baixos de δ . Provavelmente, esta conjugação torna o carbono C(5) um centro mais reativo à adição eletrofílica, em relação aos demais carbonos do anel.

O sistema (6-a) tende a adquirir um estado de equilíbrio em termos de densidade eletrônica em todo o sistema molecular ou seja, o anel ciclobutenoplatina "menos eletronicamente deficiente", tende a suprir a deficiência do anel ciclobutenoplatina (alílico catiônico) resultando, provavelmente, o sistema híbrido de ressonância de caráter alílico (10), onde a carga positiva pode estar localizada em quaisquer átomos da molécula, inclusive da Pt.

A protonação do carbono C(3) no composto (6) é pouco provável, pois formaria um carbocátion (6-b), que não seria estabilizado por ressonância. Além disso, os grupos ciano desestabilizariam-no ainda mais pela retirada de elétrons, intensificando assim a carga positiva (Esquema 7).



Esquema 7 - Mecanismo alternativo de protonação.

A possibilidade de protonação do nitrogênio foi descartada, pois o espectro de I.V. (E28) não indicou banda característica do grupo imina C=NH ($3400 - 3300 \text{ cm}^{-1}$). Além disso, as iminas simples (com H ligado a N) são tão instáveis que só são conhecidas como intermediários reativos. Portanto, é pouco provável que o produto obtido possa corresponder a uma imina, já que o produto é muito estável [83].

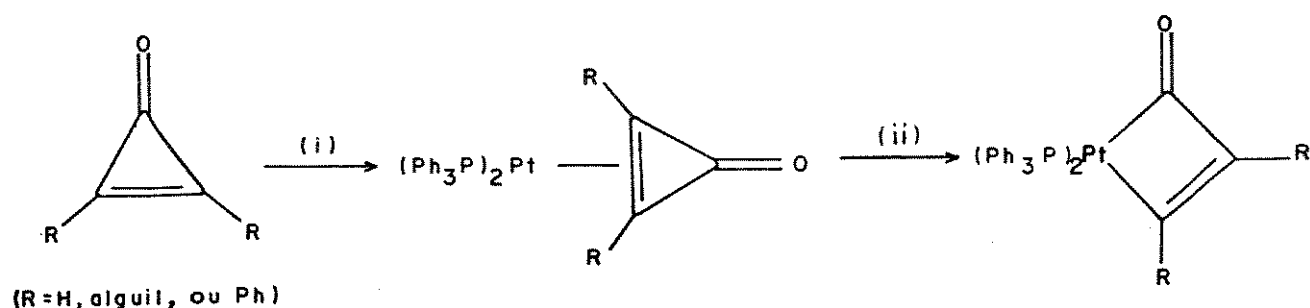
A indicação da protonação de apenas um átomo de carbono e não dois, foi confirmada pelo resultado da determinação do peso molecular, cujo valor foi 1610, correspondente a uma molécula não dissociada, condizente com a entrada de apenas uma molécula de HPF_6 .

5.1.3- Mecanismos de reações.

Segundo Stone [30], a combinação de uma ligação dupla C=C e ligações σ C-C curvas na ciclopropenona, levou a sugerir que moléculas desta natureza comportam-se como um homodifenil-acetileno, em reações com $[\text{Pt}_3(\text{CNBu}^t)_6]$ ou $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$. Como já foi visto na introdução, a reatividade de compostos deste tipo deriva da habilidade em agirem como uma fonte de fragmentos $[\text{Pt}(\text{CNBu}^t)_2]$ ou $[\text{Pt}(\text{cod})]$ de coordenação insaturada. Reações de alguns complexos de platina (0) com difenil-acetileno e outros acetilenos [84, 85, 86] conduzem à formação de espécies di- e tri-platina $[\text{Pt}_2(\mu\text{-ac})\text{L}_4]$ e $[\text{Pt}_3(\mu\text{-ac})_2\text{L}_4]$ (ac = acetileno). As

constantes de acoplamento $J^{195}\text{Pt} - ^{13}\text{C}$, nestes complexos acetilênicos ponteados, são próximas à constante encontrada para os carbonos ponteantes C(1) e C(2) do complexo (1) propanodilidenodiplatina.

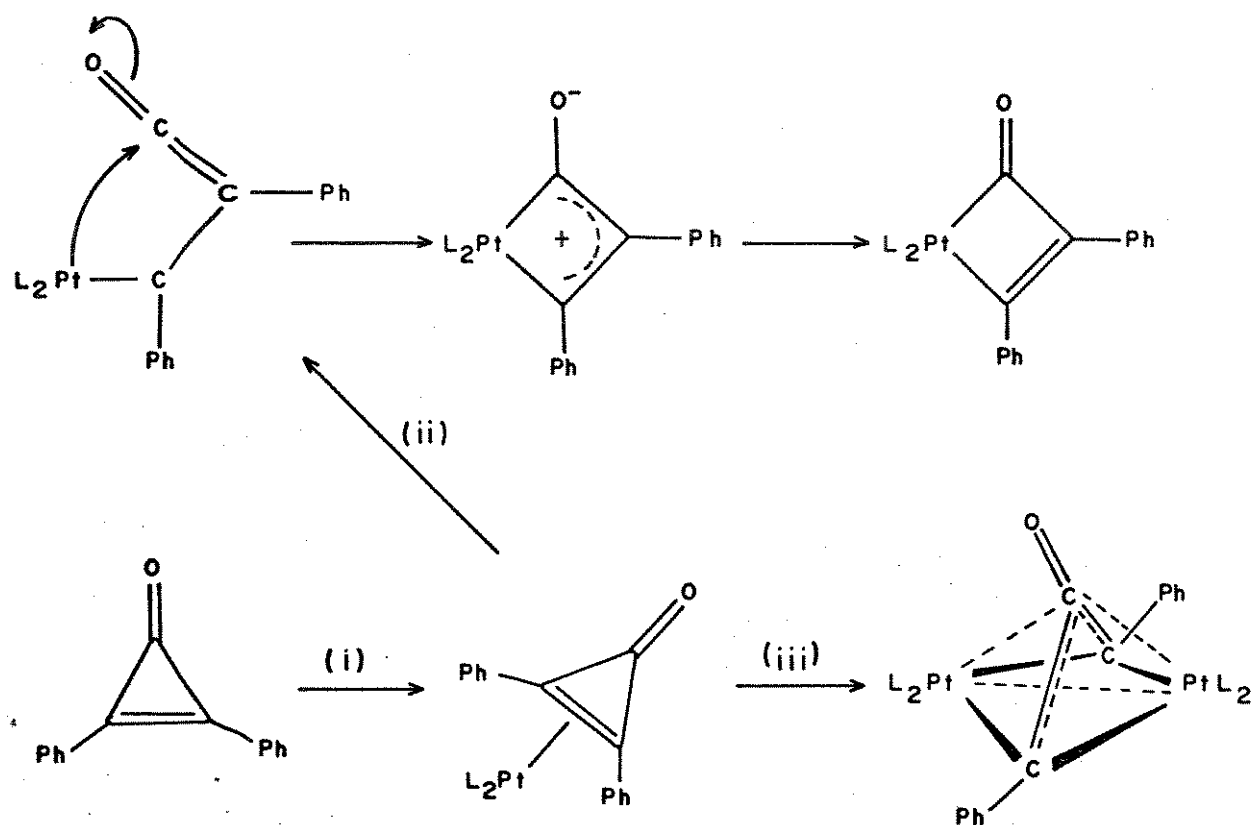
É conhecido que ciclopropenonas reagem com complexos fosfinas platina(0) para dar metalaciclobutenonas, via complexos η^2 intermediários (Esquema 8) [82,87].



Esquema 8 - Reações de ciclopropenonas com complexos fosfina platina (0). (i) $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$, -65°C ; (ii) -30°C .

Como os η^2 complexos formam-se inicialmente a baixas temperaturas, a abertura do anel de três membros deve ocorrer através da formação de um complexo η^2 [82] (Esquema 9). O mecanismo posterior para a formação do metalaciclobutenona não está esclarecido, mas é plausível sugerir que se forme um complexo carbenometal [30]. Tais complexos têm sido propostos como intermediários em várias reações de moléculas orgânicas de anéis pequenos promovidas por metal [88, 89, 90]. Para a reação que conduziu à formação do complexo $(\text{Pt}_2[(\mu\text{-PhC})\text{CO}](\text{CNBu}^t)_4)$ [30], envolvendo quebra da ligação dupla carbono-carbono, é provável que

a etapa inicial também envolva formação de um complexo η^2 . A etapa posterior, entretanto, pode ser descrita pelo ataque do segundo PtL_2 ($\text{L} = \text{CNBu}^t$ ou $\text{L}_2 = \text{cod}$) no lado oposto do complexo π , envolvendo os orbitais antiligantes do sistema C_3 , de modo a causar a quebra da dupla ligação carbono-carbono.



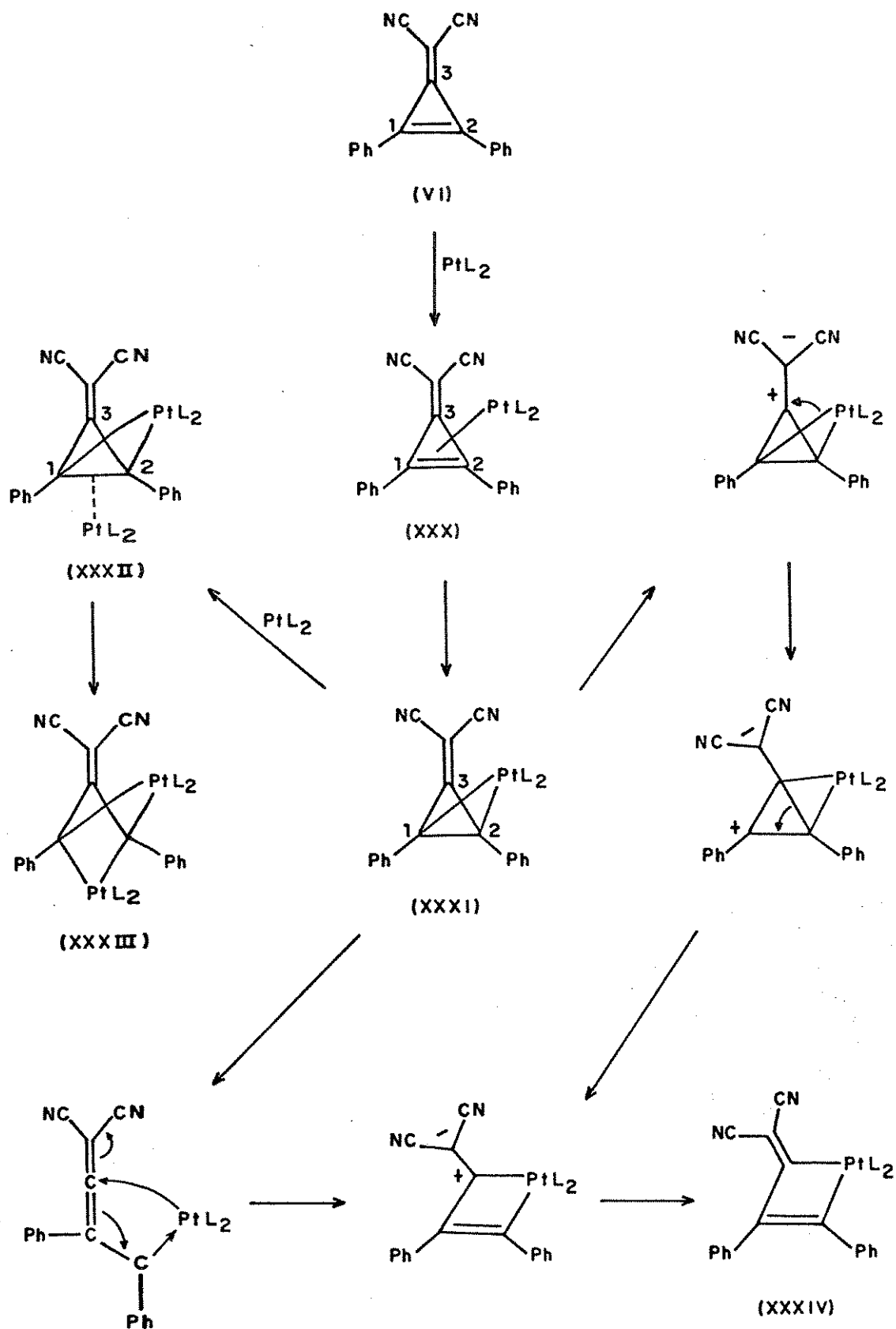
Esquema 9 - Mecanismo proposto para a formação do platinaciclobutenona e μ -2-oxo-propanodilenodiplatina, (i) PtL_2 com $\text{L} = \text{PPh}_3$, CNBu^t , ou $\text{L}_2 = \text{cod}$; (ii) $\text{L} = \text{PPh}_3$; (iii) PtL_2 com $\text{L} = \text{CNBu}^t$ ou $\text{L}_2 = \text{cod}$.

Não estão definidos quais os fatores que controlam os caminhos das duas reações diferentes, mas uma característica

importante poderia ser a natureza dos ligantes CNBu^t ou cod versus PR_3 . Em contraste às fosfinas terciárias, talvez os ligantes doadores mais fracos CNBu^t ou cod sejam capazes de diminuir a conversão de um complexo carbeno, via o complexo η^2 , permitindo que um segundo grupo PtL_2 ($\text{L} = \text{CNBu}^t$ ou $\text{L}_2 = \text{cod}$) ataque os orbitais σ curvos do anel C_3 . Concomitantemente ocorreria a interação Pt-Pt e a quebra da ligação dupla $\text{C}=\text{C}$, formalmente ponteante, resultando o sistema propanodilidenodiplatina.

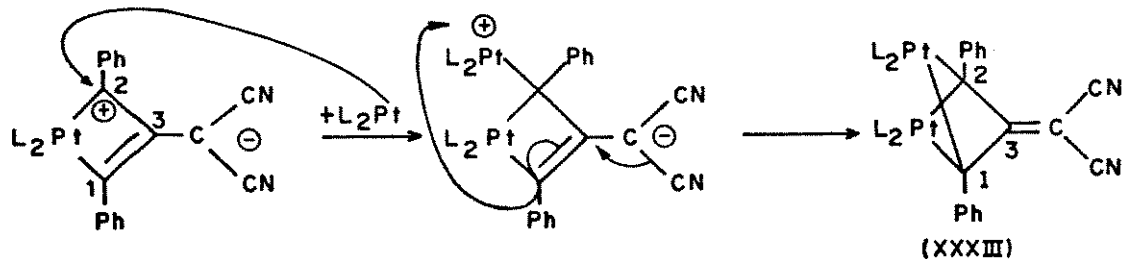
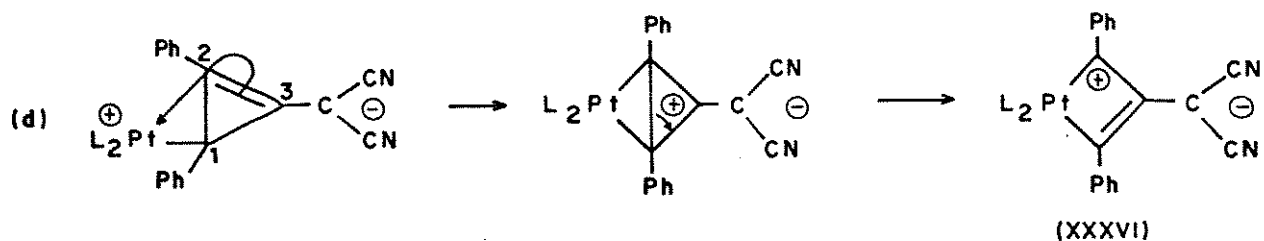
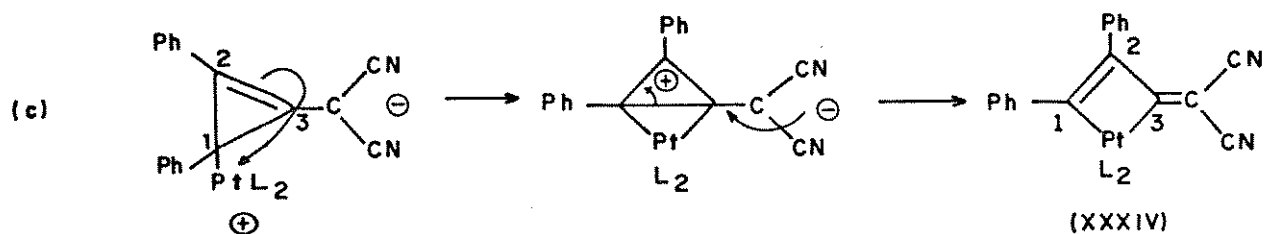
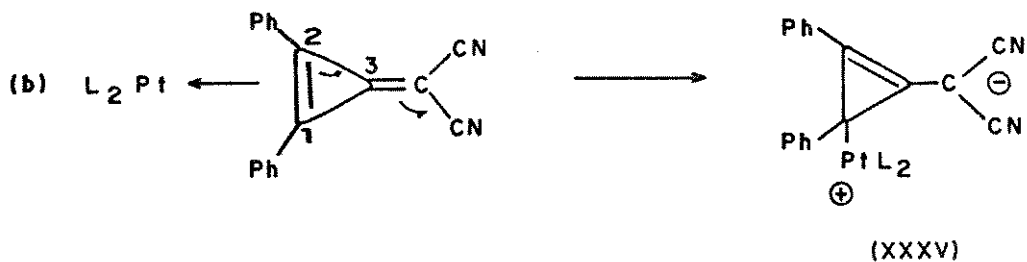
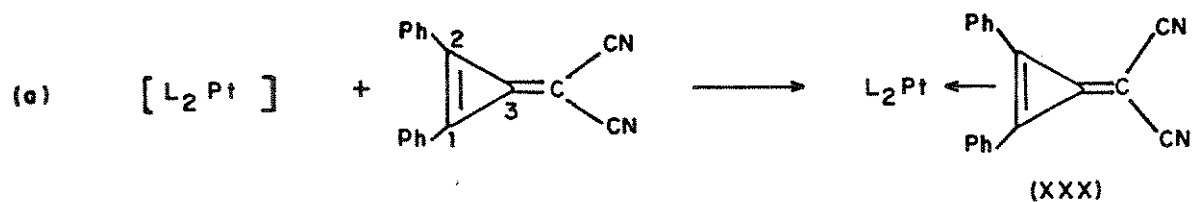
Mecanicamente é interessante comparar a quebra da ligação dupla observada neste trabalho com a dos estudos anteriores mencionados [30, 82, 91]. Embora a abertura do anel de três membros (VI) ocorra através da formação inicial de um complexo η^2 -ciclopropenoplatina (XXX), a adição oxidativa com a quebra da ligação dupla formaria o biciclobutanoplatina (XXXI). A segunda etapa entretanto, poderia ser decorrente do ataque do fragmento PtL_2 ($\text{L} = \text{CNBu}^t$ ou $\text{L}_2 = \text{cod}$) na ligação $\text{C}_1 - \text{C}_2$ (XXXI) resultando finalmente o sistema propanodilidenodiplatina (XXXIII) (Esquema 10).

A formação dos complexos ciclobutenoplatina (XXXIV) resulta provavelmente também pela formação inicial das espécies (XXX) e (XXXI). Contudo, nas etapas posteriores há dois caminhos alternativos, envolvendo ou não uma espécie carbenometal.



ESQUEMA 10 - MECANISMO PROPOSTO PARA A FORMAÇÃO DOS SISTEMA PROPANO-DILIDENODIPLATINA E CICLOBUTENOPLATINA.

Outro mecanismo proposto para as reações de formação dos complexos propanodilidenodiplatina e ciclobutenoplatina (XXXIII e XXXIV, respectivamente) é apresentado no Esquema 11. Este envolve as seguintes etapas: (a) - o fragmento nucleofílico PtL_2 interage com o TRYA para formar inicialmente o complexo η^2 (XXX); (b) - a capacidade receptora do grupo $CCCN_2$, deslocando os elétrons em sua direção favorecerá a formação de ligações entre PtL_2 e o carbono C(1) do anel (XXXV); (c) - neste intermediário, a platina eletrofílica ligar-se-ia também ao C(3), conduzindo à quebra da ligação C(1)-C(3) tensionada, e interrompendo o processo reacional para formar o complexo ciclobutenoplatina (XXXIV). Na formação do sistema propanodilidenodiplatina, a reação proceder-se-ia, inicialmente, através das mesmas etapas (a) e (b), embora depois na etapa (d), ocorresse a formação de ligação da platina com o carbono C(2) no lugar de C(3). A ligação C(1)-C(2) seria quebrada, e formar-se-ia o sistema reativo ciclobuteniloplatina (XXXVI), propiciando o ataque de outro fragmento nucleofílico PtL_2 . No final, o rearranjo das cargas levaria ao complexo dinuclear propanodilidenodiplatina (XXXIII).



ESQUEMA 11 - OUTRO MECANISMO ALTERNATIVO PARA A FORMAÇÃO DOS SISTEMAS CICLOBUTENOPLATINA E PROPANODILIDENOPLATINA

5.2.- Espectroscopia e Peso Molecular

5.2.1.- Infravermelho

Nos espectros de infravermelho, a região mais importante se restringe à do estiramento CN ($2100 - 2250 \text{ cm}^{-1}$). O grupo diciano metileno, dos anéis ciclobutenoplatina mononucleares, assim como dos propanodilidenodiplatina, apresentou duas absorções características nessa região, atribuídas aos modos simétricos e assimétricos. Resultados estes, diferentes da única absorção encontrada por Lenarda para seus compostos ciclobutenoplatina mononucleares [25].

Em relação aos ciclobuteno dinucleares, há concordância com os valores obtidos por Lenarda. Os compostos apresentaram duas bandas mais evidenciadas, devido aos grupos ciano livre e coordenado. A única exceção encontrada, foi para o composto (10), que apresentou uma banda larga, provavelmente por causa de efeitos eletrônicos, gerados pelo deslocamento de carga em todo o sistema. Uma forte banda em 841 cm^{-1} correspondente ao νPF_6^- , forneceu uma outra evidência para a caracterização deste último composto.

Na presença de ligante CNBu^t na esfera de coordenação da platina, houve uma leve alteração nos espectros. Na maioria dos casos, ocorreu um aumento da intensidade na de menor energia, talvez creditada ao estiramento CN do t-butil-isocianeto.

Os compostos obtidos apresentaram bandas na região $690 -$

780 cm^{-1}), correspondentes à deformação C-H aromático dos grupos fenil do TRYA.

5.2.2. - Ressonância Magnética Nuclear Protônica

Os dados do RMN ^1H são mostrados na TABELA 2.

Os espectros do RMN ^1H foram importantes para a caracterização dos compostos obtidos. Além de confirmarem a presença dos ligantes, também indicaram o número correto desses ligantes, na esfera de coordenação da patina.

O espectro de RMN ^1H do composto (1) apresentou sinais definidos para os hidrogênios *orto*, *meta* e *para* dos grupos fenila do TRYA. Os compostos (6) e (8) apresentaram dois multipletos para os hidrogênios aromáticos do grupo fenil do TRYA e da fosfina. Os sinais a campo mais alto devem ser correspondentes aos hidrogênios *para* dos respectivos grupos. Para os demais compostos, apenas um multipletos para os hidrogênios dos diferentes grupos, foi encontrado.

Para o espectro de RMN ^1H (E8) do composto (3), foram observados dois sinais para os grupos CH_3 de dois Bu^tNC não equivalentes, em consequência da rigidez no sistema ciclobutenoplatina. O sinal em δ 1,46 é atribuído aos prótons unidos ao C(22). Isto porque, o C(23) sofre uma maior influência trans do grupo $-\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$, resultando portanto num deslocamento dos hidrogênios ligados ao mesmo, em campo mais baixo.

TABELA 2 - Dados de RMN ^1H dos compostos obtidos.

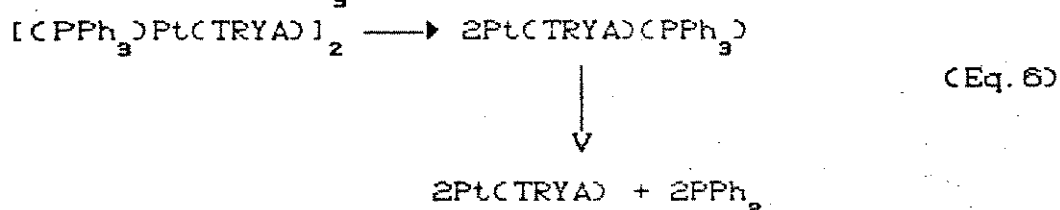
compostos	Bu ^t	Ph	CH ₂ (cod)	=CH(cod)	Cy	CH(CN) ₂	MeO
(1)	1,40(s,36H)	7,23(m,2H,p-Ph) 7,33(m,4H,m-Ph) 7,62(m,4H,o-Ph)					
(2)		6,68 - 7,53 (m, 10H)	2,00-2,90 (m, 8H)	5,30(t,2H) J(PtH) 48 6,36 (t,2H) J(PtH) 44			
(3)	1,46(s,9H) 1,61(s,9H)	7,10 - 7,50 (m, 10H)					
(4)		6,64 - 7,60 (m, 10H)	2,45 (m,16H)	4,30-6,60 (m,8H)			
(5)		6,75 - 7,40 (m, 10H)			0,60-2,20 (m,33H)		
(6)		6,15-6,85(m,5H) 6,85-8,10(m,20H)					
(7)	1,61(s,9H)	6,80 - 7,27 (m,10H)			0,60-2,13 (m,33H)		
(8)	1,10(s,9H)	6,15-6,73(m,5H) 6,90-7,90(m,20H)					
(9)		5,90-8,00 (m,25H)					2,80-4,00 (m,9H) J(PH)11,6
(10)		5,80 - 8,10 (m,50H)				2,15(s,1H)	

Deslocamentos químicos em δ (ppm) relativos ao SiMe₄ (0,00)

Constantes de acoplamento J em Hertz (Hz).

A ausência do pico em δ 2,7, no espectro de RMN ^1H (E14) do composto (5), referente ao etileno presente no reagente de partida $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PCy}_3)]$, indicou que este ao reagir com o TRYA, resultou numa espécie dinuclear sem a participação do etileno, conforme a estrutura indicada. Medidas de peso molecular forneceram o valor de 650,0 (calculado: 1459,0), mostrando que a molécula no solvente tricloro etileno, dissocia-se em duas partes monoméricas $[(\text{PCy}_3)_3\text{Pt}(\text{TRYA})]$, ocupando o solvente, o sítio de coordenação disponível. Este dado foi importante, pois confirmou que as ligações Pt-NC são relativamente fracas e podem ser rompidas em solução.

Para o composto dinuclear (6), o peso molecular encontrado em THF foi 379,0, indicando que houve uma dissociação completa do composto em espécies mononucleares, e destas nos fragmentos PtTRYA e PPh_3 , a qual é representada pela equação 6.



Considerando o conjunto de resultados (RMN e peso molecular) para a série de compostos ciclobutenoplatina, é possível sugerir a seguinte ordem de labilidade dos ligantes $\text{P}(\text{OMe})_3 > \text{PPh}_3 > \text{PCy}_3$. Observa-se que esta ordem está correlacionada com a capacidade receptora π^* desses ligantes. Portanto, o efeito estérico pode ser considerado secundário com relação à estabilidade em soluções (ângulo cone = $\text{P}(\text{OMe})_3 = 107^\circ$, $\text{PPh}_3 = 145^\circ$, $\text{PCy}_3 = 170^\circ$ e $\text{P}(\text{Bu}^t)_3$

= 182°) [92].

O composto (6) é o único dentre os demais compostos sintetizados que não é inédito. Contudo, a sua obtenção foi conduzida com $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ em condições mais amenas. No método conhecido [25], o reagente de partida foi $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$, que exige a liberação de uma fosfina para a formação do composto.

Com relação ao espectro RMN ^1H (E29), este mostrou um multiplete na região δ 5,80 - 8,10 para os 50 H aromáticos e um singlete em 2,15 para o H do grupo $-\text{CH}(\text{CN})_2$, constituindo mais uma informação para a caracterização do mesmo.

5.2.3. - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

Na ausência de monocristais apropriados para o estudo cristalográfico de difração de raios-X, dirigimos a nossa atenção para a análise dos dados de espectros de RMN ^{13}C , cujos parâmetros obtidos foram fundamentais para a identificação das estruturas propostas. Nos compostos de platina, as magnitudes dos sinais satélites originados pelos acoplamentos spin-spin entre o ^{13}C e o isótopo ^{195}Pt (spin 1/2, abundância natural 33,7%), permitem avaliar corretamente o tipo de interação Pt-C. Os carbonos do TRYA ligados à platina são quaternários. Os sinais de intensidades fracos destes carbonos, muitas vezes são mascarados pelos ruídos, tornando-se difíceis as atribuições.

Para uma melhor visualização, os dados de RMN ^{13}C com

C A R B O N O S																											
COMPOSTOS	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	C(15)	C(16)	C(17)	C(18)	C(19)	C(20)	C(21)	C(22)	C(23)	C(24)	C(25)	C(26)	C(27)
(1) ^a	88,4 (55,8)	160,2	88,4 (55,8)	86,8	120,1 (16)	144,8 (9)	129,9 (19)	125,5	124,4	125,5	129,9	126,9	56,6	29,2													
(4) ^a	97,2	165,4	97,2	99,3	112,6	139,6 (48)	128,5	128,4	127,9	128,4	128,5																
(2) ^b	134,3 (11,3)	135,0 (24)	166,5 (95,5)		71,4	116,7	119,3	154,8	128,1	127,4	126,0	127,4	128,1	156,4	128,3	128,0	126,0	128,0	128,3	103,9 (65)	29,2 (18)	29,2 (18)	103,7 (48)	103,7 (48)	29,9	29,9	103,9 (65)
(3) ^b	163,7 (19)	148,5 (38)	166,5 (84)		71,2	115,6	120,3	154,7	128,5	127,7	127,5	127,7	128,5	157,5	128,0	127,7	127,5	127,7	128,9	125,4	58,1	29,7	29,9				
(7) ^b	136,5 (84)	143,2 (42)	169,3		48,6	116,3	120,6	159,3 (47,6)	127,4	127,0	125,6	127,0	127,4	164,2	128,9	127,0	126,3	127,0	128,9	33,7 (18) (24)	29,8 (12)	27,2 (10,6)	26,1	120,8	58,5 (38)	29,7	
(8) ^b	136,6 (95)	138,4	168,5		49,0	125,7	125,6	158,5	128,4	127,5	127,0	127,5	128,4	158,9	129,1	127,5	127,0	127,5	129,1	134,2 (12,7)	134,1 (11,1)	128,5 (10,1)	130,7	128,5 (10,1)	134,1 (11,1)		
(9) ^b	137,5	143,5	165,0			123,8	125,8	157,0	128,0	127,5	136,6 (19,6)	127,5	128,0 (9,6)	157,4	128,2	127,5	127,0	127,5	128,2	133,2 (16)	133,5 (12)	128,0 (9,6)	129,9	128,0 (9,6)	133,5 (12)	52,5 (23,8)	
(5) ^c	135,5	142,3 (68)	168,3			124,7	124,7	147,0	127,5	126,8	125,4	126,6	127,5	148,2	129,0	126,8	126,0	126,8	129,0	32,1 (12,1)	29,4 (18)	27,0 (10,2)	26,2				
(6) ^c	139,9	145,8	167,4			126,0	125,5	130,8	128,3	127,1	126,3	127,1	128,3 (10,4)	135,2	129,0	127,1	126,8	127,1	129,0	133,7 (16)	133,6 (12)	128,3 (10,4)	130,2	128,3 (10,4)	133,6 (12)		
(10) ^c	62,6 (22)	72,5 (16)	70,9 (17) (9,6)		74,0 (22)	126,2	126,2	132,1	128,7	128,2	127,2	128,2	128,7	135,3	129,7	128,2	127,5	128,2	129,7	133,9	133,7 (18)	128,7 (17)	130,6	128,7	133,7		

Deslocamentos químicos em δ (ppm) relativo ao SiMe₄ (0,0). Constantes de acoplamento J em Hertz (Hz); J(PtC) entre parenteses, J(PC) entre colchetes. a: Sistema propanodilidenodiplatina; b: Sistema ciclo-butenodiplatina; e c: Sistema ciclobutenodiplatina.

TABELA 3 - Dados de RMN ¹³C dos compostos obtidos.

No espectro de RMN ^{19}C de (1) - sistema propanodilidenodiplatina -, a ressonância 80,4 ppm relativa aos carbonos C(1 e 3), apresentou satélite correspondente a uma constante de acoplamento $J[^{195}\text{Pt}-^{19}\text{C}(1,3) = 558 \text{ Hz}]$. Este sinal foi observado somente depois da adição de $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$. A magnitude deste acoplamento é característica de ligações σ entre carbono e metal, sugerindo ligações em ponte entre átomos de carbono com os dois átomos de platina. Um único valor para δ sugere um carbocíclico C_9 simétrico aos dois átomos de platina, com uma estrutura dinuclear (1), onde as platinas permanecem essencialmente quadrado planar [30]. O espectro também mostrou sinais idênticos para os carbonos (o, m e p) dos dois grupos fenila.

A estrutura proposta também é compatível com o espectro RMN ^1H , o qual mostrou uma única ressonância fina (δ 1,40) atribuída aos prótons do grupo Bu^t .

O espectro de RMN ^{19}C de (2) - sistema ciclobutenoplatina -, com dois valores (103,9 e 103,7) para os deslocamentos dos carbonos olefínicos [C(20,27) e C(23,24), respectivamente] e para os carbonos metilênicos (29,2 e 29,9) do ligante cod, indicou que esta molécula não apresenta comportamento dinâmico em solução [93]. A atribuição diferenciada dos carbonos olefínicos C(20,27), foi realizada por apresentarem um valor de $J(\text{PtC})$ maior, em virtude do grupo oposto exercer uma menor influência trans. A não equivalência dos seus grupos, estabelece

um anel rígido. Um carbono sp^2 livre apresenta um deslocamento químico de ^{13}C em torno de 130 ppm. Portanto, as ressonâncias observadas próximas de 100 ppm, para os carbonos olefínicos, são consistentes. Lembrando que a formação da ligação π com um metal, converte a hibridação do carbono sp^2 para uma posição intermediária entre sp^2 e sp^3 , com conseqüente alongamento da ligação carbono-carbono, e um deslocamento das ressonâncias para campo mais alto [59]. O espectro RMN 1H mostrou para ($=CH$), dois tripletos de iguais intensidades em δ 5,30 e 6,36 ppm com satélites de Pt com valores de 48 e 44 Hz, respectivamente. Constantes de acoplamento desta ordem de grandeza são características de ligações duplas carbono-carbono coordenadas à platina.

O espectro de ^{13}C do complexo (3) apresentou os valores de ressonâncias para os carbonos C(1) 136,7; C(2) 140,5 e C(3) 166,5 ppm, com valores respectivos de $J(PtC)$ 99; 30 e 84 Hz, evidenciando que os átomos de carbono estão em ambientes químicos diferentes, de acordo com a seguinte ordem $C(1) < C(2) < C(3)$. O valor observado para C(3) pode ser justificado pelo efeito elétron-atraente dos grupos ciano. O valor menor de δ para C(1) é atribuído a um efeito de proteção da platina. Os valores maiores de $J(PtC)$ para os carbonos C(1) e C(3) e menor para C(2) são correspondentes a 1J e 2J , respectivamente e confirmam a ligação destes carbonos com a platina. O complexo (7) também apresentou valores semelhantes de δ e J para os carbonos C(1) e C(2). Apesar

do C(3) apresentar o δ na região esperada, o acoplamento com a platina não foi visível, possivelmente por estar difundido entre os ruídos. Os espectros de ^1H e ^{13}C do complexo (3) mostraram cada um, duas ressonâncias para os prótons e os carbonos metílicos dos grupos Bu^t (indicando que estes não são equivalentes), e sinais diferentes para os carbonos *orto* dos dois grupos fenila, e mesmos sinais para os carbonos *meta* como também para os carbonos *para*. As ressonâncias 128,8 e 128,5 ppm no ^{13}C foram atribuídas aos carbonos *orto* C(15 e 19) e C(9 e 13) respectivamente, em virtude dos C(15 e 19) estarem em conjugação com o grupo $\text{C}(\text{CN})_2$, o que não acontece com os C(9 e 13). O mesmo fato também ocorre com os carbonos *orto* dos correspondentes compostos (2), (7), (8) e (9). Estas atribuições estão de acordo com o fato de que os grupos fenila são coplanares com um substituinte retirador de elétrons, ficando os carbonos aromáticos desprotegidos. Com relação aos carbonos *orto*, estes, invariavelmente, aparecem em um campo mais baixo do que os carbonos *meta* e *para*. Usualmente assume-se que os deslocamentos químicos dos carbonos *meta* são consequência do efeito indutivo dos substituintes, enquanto os deslocamentos químicos dos carbonos *orto* e *para* refletem em adição, as alterações na densidade eletrônica originada dos efeitos de ressonância [94].

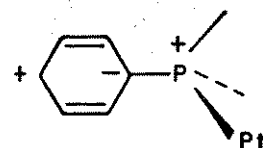
Os espectros de ^{13}C dos complexos (5) e (7) apresentaram, para os carbonos do grupo ciclohexil, apenas quatro sinais ao invés de seis, indicando haver comportamento dinâmico em

solução. O TRYA é um forte acceptor π removendo extensivamente a densidade eletrônica da platina e desse modo contribuindo para uma redução da retrodoação para o grupo PCy_3 [71]. Os valores dos deslocamentos químicos e das constantes de acoplamento $J(\text{PC})$ e $J(\text{PtC})$ estão dentro dos valores esperados [95,96].

É importante salientar que os carbonos *para*, dos fenila do TRYA nos complexos (2), (3) e (8) foram os menos afetados com relação aos deslocamentos químicos, apresentando um único sinal, com exceção dos complexos (7) e (9).

As atribuições das ressonâncias dos carbonos *ipso*, *orto* e *meta* para o grupo fenil na PPh_3 , nos complexos (6), (8), (9) e (10) foram baseadas e diferenciadas dos fenila do TRYA pelas magnitudes relativas dos acoplamentos $J(^{13}\text{C}^{31}\text{P})$, onde $[^1J(^{13}\text{C}^{31}\text{P}) \gg ^2J(^{13}\text{C}^{31}\text{P}) > ^3J(^{13}\text{C}^{31}\text{P})]$ [95]. Um fato importante é que os carbonos *para* apresentaram um valor de δ maior (campo mais baixo) do que os carbonos *meta*, sugerindo que uma carga parcial reside sobre o fósforo. A doação de elétrons para a platina pelo fósforo, polariza o sistema $-\pi$ aromático localizando-se uma pequena carga positiva no carbono *para*, que em consequência passa para um campo

ligeiramente mais baixo [97]. A estrutura



ilustra

esta observação.

A posição do ligante fosfina, próxima ao grupo CN do TRYA, nos compostos (7) e (8) e oposta para o composto (9), foi

proposta por requerer uma menor compressão estérica. A troca de ligantes, praticamente não altera os valores das absorções dos carbonos do TRYA, com exceção dos carbonos ligados aos cianos, que se deslocam para campo mais alto na presença de fosfinas, fortes doadoras para o anel ciclobutenoplatina. Os sinais para o carbono metileno do grupo $[\underline{C}(\text{CN})_2]$, apresentaram os maiores valores de δ para o sistema propanodilideno, intermediários para o ciclobutenoplatina com ligantes CNBu^t ou cod , e valores menores para este último sistema, contendo ligante PR_3 . No sistema propanodilidenodiplatina, a platina não está diretamente ligada ao carbono $[\underline{C}=\text{C}(\text{CN})_2]$. Com isso, o efeito de proteção é menos efetivo do que no sistema ciclobutenoplatina e, conseqüentemente a característica elétron-atraente dos grupos ciano torna-se mais acentuada. Os valores menores de δ encontrados para os sistemas ciclobutenoplatina, são justificados pelo fato da fosfina ser um ligante com característica elétron-doadora mais eficaz do que os demais, havendo portanto um maior deslocamento de carga, em direção ao referido grupo, desse modo, protegendo-o.

Os carbonos dicianometileno $[\text{C}(\underline{\text{CN}})_2]$ apresentam um único sinal para os sistemas propanodilidenodiplatina, enquanto para o restante, dois. O único sinal expressa uma molécula simétrica. Os valores encontrados são compatíveis com os da literatura [96].

A constatação da tendência do ligante PR_3 , em induzir uma maior densidade de carga ao carbono do $[\underline{\text{C}}(\text{CN})_2]$, no sistemaciclobutenoplatina, sugeriu que a protonação deste carbono

poderia ocorrer com uma certa facilidade. De fato, a reação do composto (6) com HPF_6 produziu o composto (10).

A geometria quadrado planar em torno da platina para os complexos ciclobutenoplatina é sugerida, em virtude das constantes de acoplamento dos carbonos C(1) e C(3) com a platina, como foram evidenciadas nos complexos (2) e (3). O C(2), provavelmente, está fora do plano, tendendo a uma posição mais próxima da Pt.

O valor do deslocamento químico δ (80,4 para o composto 1), em um campo alto, associado aos átomos de carbono C(1) e C(2) ligados às platinas no sistema propanodilidenodiplatina, indica átomos de carbono - sp^3 , ao passo que os valores para os carbonos C(1) e C(3) no sistema ciclobutenoplatina [138,7 C(1) e 166,5 C(3) exemplificando o composto (3)] encontram-se deslocados a um campo baixo, condizentes a carbonos - sp^2 .

Uma característica diferenciadora entre os complexos contendo sistemas propanodilidenodiplatina e ciclobutenoplatina, é a magnitude dos valores de $J(\text{PtC})$. No primeiro sistema é marcante o caráter de ligação σ platina-carbono, confirmado pelo valor alto da constante de acoplamento, como esperado para ligantes de carbono com ligação - σ em complexos de platina (II) [30,60]. Já no sistema ciclobutenoplatina, os valores baixos para os acoplamentos com a platina, surgem um sistema π -alílico positivamente deslocalizado pela presença dos grupos ciano, tornando desse modo, menor a densidade eletrônica sobre a platina. Resultante deste sistema π deslocalizado, há um decréscimo do

componente σ entre as ligações σ Pt-C e, conseqüentemente dos respectivos acoplamentos. Os valores incomuns e baixos encontrados para $J(^{195}\text{Pt}^{13}\text{C})$ nos complexos (2) e (3), refletem esta "característica". Inclusive, os carbonos C(1) e C(3) apresentam $J(\text{PtC})$ maiores e o carbono C(2) menor, típico de um sistema 1,3- η -alil altamente desprotegido [93,98]. No composto (10) o caráter alílico é mais evidenciado através dos deslocamentos dos sinais dos carbonos C(1), C(2) e C(3) do anel TRYA para um campo mais alto ($\Delta\delta \approx 70$ ppm relativo aos carbonos correspondentes aos demais sistemas ciclobutenoplatina). A atribuição do C(3) a campo mais baixo em relação ao C(1), deve-se à ação da fosfina. Além disso, esta atribuição foi evidenciada pelo acoplamento $J(\text{PC})$ característico [99]. O C(2) apresenta um valor de δ maior que o C(3), uma vez que o C(2) está ligado ao anel aromático, o qual exerce um efeito mesomérico, enquanto o C(5) do grupo dicianometino age apenas por indução, pois o efeito mesomérico foi interrompido pela protonação do C(5). Contudo, estas diferenças não são marcantes, o que é constatado pelos valores próximos de δ e $J(\text{PtC})$ dos carbonos C(1), C(2) e C(3). Nos sistemas ciclobutenoplatina restantes é o C(3) que apresenta maior deslocamento δ , em virtude do efeito de desproteção dos grupos ciano. Evidências complementares foram obtidas através dos valores de acoplamento [$J(\text{PtC}), \text{C}(3) > \text{C}(1) > \text{C}(2)$]. Esses valores para os acoplamentos foram menores do que os encontrados para os outros sistemas ciclobuteno, indicando uma maior deslocalização

eletrônica dos componentes π nos anéis. Uma estrutura alternativa para o composto (10), constituída por dois anéis em ambientes diferentes, não é concordante com o espectro de ^{13}C obtido.

5.3.- Comparação entre os dados de Raios-X e RMN ^{13}C . Sistemas Metálicos alílicos

Uma análise comparativa das estruturas derivadas por raios-X, descritas na literatura para vários compostos similares ciclobutenoplatina (VII e VIII) [100], propanodilidenodiplatina (IX) [30] e ciclobutanoplatina (XXXVII e XXXIX) [60], forneceu subsídios adicionais e necessários, para esclarecer onde ocorreu a inserção da platina no anel C_3 na formação do sistema ciclobutenoplatina, condizentes com os valores de acoplamentos $J(\text{PtC})$ observados. Os dados de raios-X são mostrados na tabela 5.

A descrição sumária da estrutura dos compostos ciclobutenoplatina (VII e VIII) [100], onde estão ausentes imprescindíveis comprimentos e ângulos de ligações, não permitia uma análise absoluta da estrutura (conforme relato pessoal do Lenarda, não foi possível conseguir cristais bem formados). A partir dos dados da estrutura do propanodilidenodiplatina (IX) [30], foi então possível correlacionar os dados ausentes, dentro de certo limite de confiabilidade.

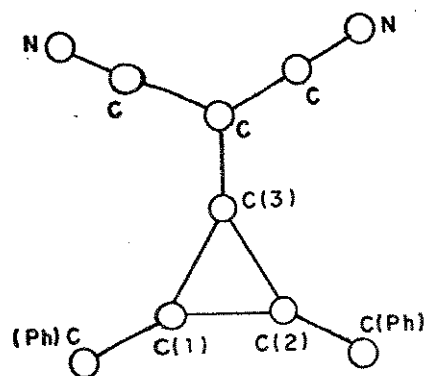
TABELA 4— Distâncias internucleares (Å) e ângulos de ligações (°) (com desvios padrões estimados entre parênteses)

	(IX)	(VII)	(VIII)	(VI)	(XXXVII)	(XXXIX)
a) Ligações						
Pt(1) - C(1)	2,11(2)					
Pt(1) - C(2)	2,48(2)					
Pt(1) - C(3)	2,10(2)					
Pt(2) - C(1)	2,13(2)					
Pt(2) - C(2)	2,50(2)					
Pt(2) - C(3)	2,10(2)					
C(1) - C(2)	1,41(2)				1,470(9)	1,535(9)
C(1) - C(3)	2,18(3)					
C(2) - C(3)	1,45(3)			1,400(5)	1,493(9)	1,536(9)
Pt - C(1)			2,02(2)		2,133(5)	2,080(6)
Pt - C(2)					2,416(5)	2,698(5)
Pt - C(3)			2,06(2)		2,155(6)	2,086(6)
b) Ângulos						
C(1) - Pt(1) - C(3)	62,4(7)					
C(1) - Pt(2) - C(3)	62,1(7)					
C(1) - C(2) - C(3)	99(1)	101	101			
C(1) - Pt - C(3)		63	65,7			

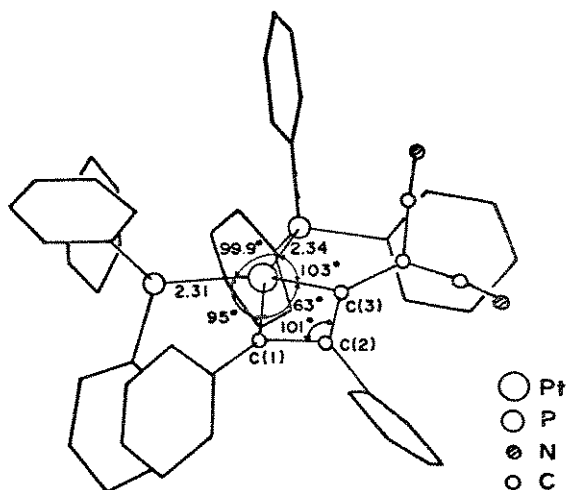
O resultado emergido de imediato com a confrontação, foi a coincidência de valores entre os ângulos das ligações nas duas estruturas. O ciclobutenoplatina (VII) apresentou ângulos: C(1)-Pt-C(3) = 63° e C(1)-C(2)-C(3) = 101°, enquanto o propanodilidenodiplatina (IX): C(1)-Pt(1)-C(3) = 62,4(7)°, C(1)-Pt(2)-C(3) = 62,1(7)° e C(1)-C(2)-C(3) = 99(1)°.

A análise das distâncias das ligações é também relevante, fornecendo subsídios para avaliações qualitativas das estruturas dos compostos obtidos neste trabalho. O composto propanodilidenodiplatina (IX) apresenta as distâncias

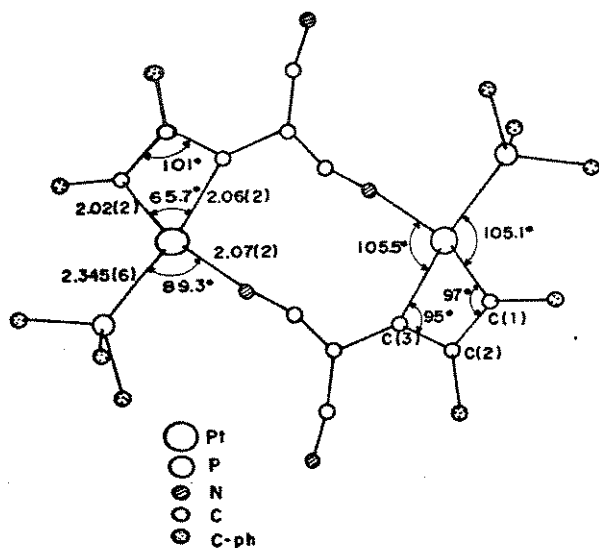
$\text{Pt(1)-C(1)}=2,11(2)\text{\AA}$, $\text{Pt(1)-C(2)}=2,48(2)\text{\AA}$ e $\text{Pt(1)-C(3)}=2,10(2)\text{\AA}$,
 $\text{C(1)-C(2)}=1,41(2)\text{\AA}$, $\text{C(1)-C(3)}=2,18(2)\text{\AA}$, $\text{C(2)-C(3)}=1,45(3)\text{\AA}$,
 $\text{Pt(2)-C(1)}=2,13(2)\text{\AA}$, $\text{Pt(2)-C(2)}=2,50(2)\text{\AA}$ e $\text{Pt(2)-C(3)}=2,10(2)\text{\AA}$,
 mostrando que os átomos de Pt(1) e Pt(2) se ligam aos carbonos
 ponteantes C(1) e C(3) e que não há ligação entre os átomos
 C(1)-C(3), pois a sua distância supera muito a soma dos raios
 covalentes $\text{C}_1(\text{sp}^2)-\text{C}_3(\text{sp}^2)=0,68\text{\AA}+0,68\text{\AA}=1,36\text{\AA}$. Para os compostos
 ciclobutenoplatina [mononuclear (VII) e dinuclear (VIII)] [100],
 as distâncias Pt-C(2) e C(1)-C(3) não são informadas. No entanto,
 com os subsídios dos dados estruturais descritos na literatura
 [100] para o composto dinuclear (VIII), onde $\text{Pt-C(1)}=2,02(2)\text{\AA}$ e
 $\text{Pt-C(3)}=2,06(2)\text{\AA}$, e para o TRYA (VI) [28] onde $\text{C(2)-C(3)}=1,400(5)$,
 foi avaliado serem estas distâncias da mesma ordem de grandeza,
 invalidando, assim, qualquer suposição da existência de ligação
 C(1) e C(3). Estes dados sugerem que a inserção da platina no
 carbocíclico TRYA, ocorreu realmente entre C(1) e C(3), para
 formação do sistema ciclobutenoplatina (VII) e que não se pode dar
 crédito a uma estrutura carbocíclica η^2 ou de um íon
 ciclopropênio. Por conseguinte, conclui-se que a distorção anelar
 do ciclobutenoplatina, descrita como consequência somente de
 fatores estéricos provenientes da proximidade dos grupos fenila
 (PPh_3) e dicianometileno, poderia também refletir uma aproximação
 do carbono(2) com a Pt, condição para existência de um sistema
 alílico.



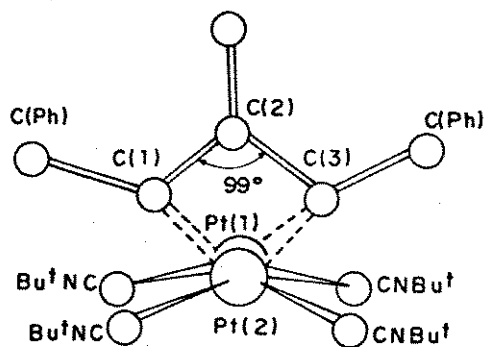
TRYA (VI)



CICLOBUTENOPLATINA (VII)



CICLOBUTENODIPLATINA (VIII)



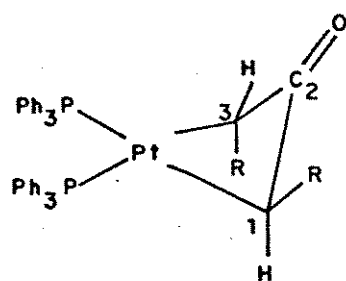
PROPANODILIDENODIPLATINA (IX)

Por outro lado, apesar da distância $\text{Pt}-\text{C}(2)=2,5\text{\AA}$, no sistema propanodilidenodiplatina superar a soma dos raios covalentes [$\text{C}(\text{sp}^2) = 0,68\text{\AA}$ e $\text{Pt} = 1,31\text{\AA} = 1,99\text{\AA}$], uma interação entre estes átomos foi constatada pela constante de acoplamento ($J[\text{Pt}-\text{C}(2)]=125\text{ Hz}$). Isso nos leva a crer que, em nosso sistema ciclobutenoplatina, também há considerável interação entre os átomos Pt e C(2). Uma evidência para esta interação, foi

proporcionada pelo espectro RMN ^{13}C (E9) do composto ciclobutenoplatina (3), o qual apresentou a constante de acoplamento $\{J[\text{PtC}(2)] = 30 \text{ Hz}\}$.

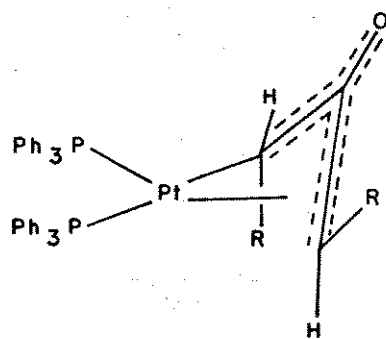
Foi sugerido também, para o sistema ciclobutenoplatina em estudo, a não planaridade do plano $\text{C}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(3)$ em relação ao plano $\text{C}(1)\text{-Pt-C}(3)$, o que é condizente com o fato de que este constitui um sistema η^3 -alil, o que é confirmado por dados de RMN ^{13}C [30,101], como também por comparação de dados de raios-X com outros compostos [30,100,102]. Estudos estruturais de raios-X de complexos metalociclobutanonas $[\text{M}\overline{\text{CCHR}\text{COCHR}}\text{L}_2]$ ($\text{M}=\text{Pd}$ ou Pt ; L =ligante fosfina ou arsina-terciária) estabeleceram a presença de anéis metacíclicos não-planares e indicaram que uma descrição da ligação destes complexos incluiria contribuição da estrutura alílica $[\text{M}\overline{\eta^3\text{-CHR}\text{COCHR}}\text{L}_2]$ [102,103,104]. Um destes compostos escolhido para ser comparado com o nosso sistema ciclobutenoplatina foi $\{\text{Pt}[\overline{\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{COCH}(\text{CO}_2\text{Me})}]\text{(PPh}_3)_2\}$ (XXXVII). Este apresenta uma distância $\text{Pt-C}(2) = 2,416(5)\text{\AA}$, que apesar de ser maior do que a soma dos raios covalentes [$\text{C}(\text{sp}^2) 0,68$, $\text{Pt } 1,31\text{\AA} = 1,99\text{\AA}$], sugere ter uma considerável interação entre os átomos do Pt e $\text{C}(2)$. Uma evidência adicional para tal interação é proporcionada pelos dados de RMN ^{13}C . A observação de que os valores de $J(\text{Pt-C})$ são, significativamente, maiores para os carbonos do anel $\text{C}(1)$, $\text{C}(3)$, $\{^1J[\text{Pt-C}(1,3)] 273,9 \text{ Hz}\}$ e $\text{C}2$ (do anel) maior do que os carbonos C=O dos grupos CO_2Me $\{^2J[\text{Pt-C}(2)] = 175,5 \text{ Hz} > ^2J(\text{Pt-C}) 35,1 \text{ Hz}$ (C=O do grupo CO_2Me) $\}$ é consistente

com uma interação ligante entre a platina e os carbonos do anel. As distâncias Pt-C(1) e Pt-C(3) são 2,133(5) e 2,155(6) Å respectivamente, cujos valores são aproximadamente da mesma ordem do dímero (VIII) apresentado na referência [100] [Pt-C(1) = 2,02(2) e Pt-C(3) = 2,06(2) Å]. Consistentes com uma contribuição do η^3 -alil (estrutura XXXVIII) para (XXXVII) são as distâncias menores C(1)-C(2) = 1,470(9) e C(2)-C(3) = 1,493(9) Å para o composto (XXXVII), comparadas com aquelas em platinaciclobutanos (1,535(9) e 1,536(9) Å para o composto (XXXIX) [Pt(CH₂CMe₂CH₂) - PEt₃]). Esses dados reforçam o argumento de que os carbonos em (XXXVII) têm um caráter aproximadamente sp², pois os valores destas distâncias são próximos à soma dos raios covalentes [C(sp²) 0,68 + C(sp²) 0,68 = 1,36 Å].



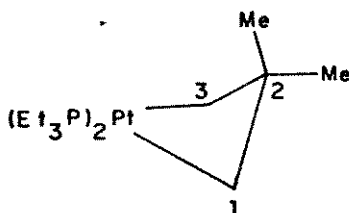
(XXXVII)

R = CO₂Me



(XXXVIII)

R = CO₂Me



(XXXIX)

Em ambos os compostos (XXXVII) e (XXXIX) a coordenação em volta da platina é, essencialmente, quadrado planar. A maior diferença entre estes compostos está no grau de não-planaridade do sistema de anel $\overline{\text{Pt-C-C-C}}$, como medido pelos ângulos entre C(1)-Pt-C(3) e C(1)-C(2)-C(3) . Em (XXXVII) este ângulo é $50,4(4)^\circ$ muito maior do que o encontrado em platinaciclobutanos saturados, onde a faixa é de 0° para 30° [$22,4^\circ$ em (XXXIX)]. Uma consequência do maior ângulo no composto (XXXVII) é que a distância Pt-C(2) é somente $2,416(5)\text{\AA}$, comparada com $2,698(6)\text{\AA}$ em (XXXIX).

Toda a geometria do anel platinaciclobutan-3-ona em (XXXVII) conduz a uma forte semelhança com o complexo μ -2-oxo-1,3-difenilpropanodilideno $(\text{C}(\text{Bu}^t\text{NC})_2)_2 \text{Pt}[\mu-(\text{PhC})_2 \text{CO}] \text{Pt}-(\text{CNBu}^t)_2$ (IX) [30]. Este pode também ser visto como um derivado platinaciclobutan-3-ona: os ângulos envolvidos para os anéis são 55 e 52° , a média da distância transanular Pt-C é $2,50(2)\text{\AA}$, a média das distâncias dos carbonos terminais Pt-C é $2,11(\text{\AA})$, o fragmento C_3 aberto mostra separações C-C [média $1,43(2)\text{\AA}$] comumente encontradas em complexos alílicos [30,102,105]. Um outro aspecto a considerar é que, em espécies alil-platina mononucleares, tal como $[\text{Pt}(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{cod})]^+$, o acoplamento entre a platina e o carbono central do grupo alil ($\approx 46 \text{ Hz}$) é menor do que aquele para os carbonos terminais ($\approx 145 \text{ Hz}$) [101]. Os valores de $J(\text{PtC})$ para os carbonos do anel ciclobutenoplatina (3) são próximos aos mencionados acima, corroborando com a idéia de que o sistema em estudo poderia ter realmente um caráter alil.

As informações que nos foram possível obter, são suficientes para suposições estruturais com segurança, apesar de não dispormos de dados de raios-X.

6 - CONCLUSÃO

O presente trabalho permitiu a síntese de novos complexos organoplatina, a partir de reações do reagente carbocíclico TRYA com complexos $Pt(cod)_2$, $Pt(C_2H_4)_2 PR_3$ ($R = Cy$ e Ph) e $Pt_3(CNBu^t)_6$, de grande reatividade. Isto se tornou possível, devido ao fato destes complexos atuarem como fontes de fragmentos nucleofílicos reativos $Pt(cod)$, $Pt(PR_3)$ e $Pt(CNBu^t)_2$, respectivamente. A deficiência eletrônica do TRYA promove portanto o ataque nucleofílico, e possibilita assim, a inserção da platina na ligação carbono-carbono, com conseqüente formação dos compostos metalacíclos.

Reações do TRYA com o $Pt(cod)_2$ resultaram na formação de dois sistemas, ciclobutenoplatina (mononuclear) e propanodilenediplatina (dinuclear) [compostos (2) e (4), respectivamente]; com o $Pt_3(CNBu^t)_6$ proporcionaram a obtenção exclusiva do sistema propanodilidenodiplatina (composto 1), fato atribuído à natureza dos fragmentos $Pt(cod)$ e $Pt(CNBu^t)_2$ presentes nos sistemas ciclobutenoplatina (produtos que se formaram na primeira etapa destas reações) favorecendo ou não, o segundo ataque nucleofílico dos fragmentos $Pt(cod)$ e $Pt(CNBu^t)_2$.

Os compostos $Pt(C_2H_4)_2 PR_3$ ($R = Cy$ e Ph) ao reagirem com o TRYA forneceram somente espécies dinucleares (sistema ciclobutenoplatina) (5) e (6), devido à grande labilidade dos grupos etileno, originando portanto produtos, termodinamicamente, estáveis.

Reações posteriores dos complexos obtidos com

t-butil-isocianeto, consolidaram as atribuições estruturais propostas. A estrutura do composto (4) foi confirmada através da reação deste com Bu^tNC , gerando o composto (1), em consequência da facilidade de deslocamento do ligante cod. Um fato interessante foi a obtenção do composto (3) a partir dos compostos (2), (5) e (6) ao ser usado CNBu^t em excesso, mas, quando este foi empregado na razão molar 1:2, outros produtos foram formados (7) e (8), ao invés de (3).

A obtenção do composto (10) foi muito importante, pois confirmou mais ainda a espécie dinuclear ciclobutenoplatina (composto 6) que lhe deu origem.

O sistema propanodilidenodiplatina apresenta uma ligação σ entre o C e a Pt, o que foi verificado através do valor alto da constante de acoplamento $J[^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}(1,3) = 558 \text{ Hz}]$ observada no composto (1), cuja magnitude é característica de ligação σ entre carbono e metal. O sistema ciclobutenoplatina, apresenta valores baixos para os acoplamentos com a platina, sugerindo um sistema π -alílico positivamente deslocalizado. A formação deste último sistema conduz a um decréscimo do componente σ entre as ligações Pt-C e, conseqüentemente, dos valores dos respectivos acoplamentos. Como evidência deste fato, temos como exemplo os acoplamentos de $J(\text{PtC})$ 99,0; 30,0 e 84 Hz, correspondentes aos carbonos C(1), C(2) e C(3) do composto (3), típico de um sistema 1,3- η -alil.

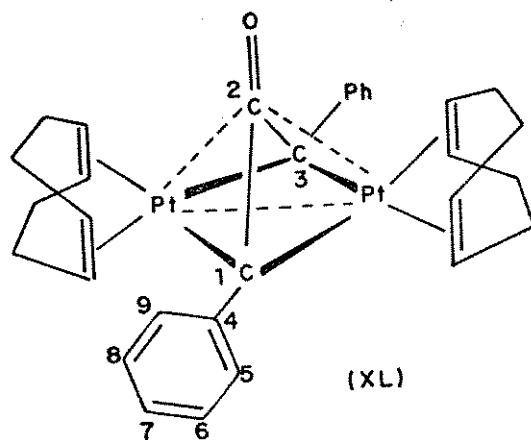
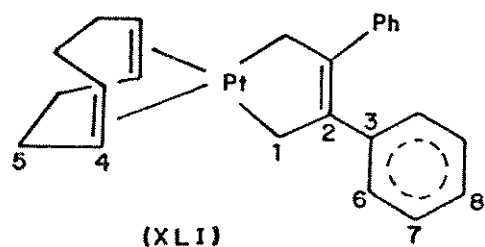
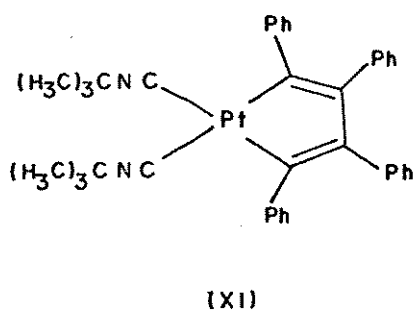
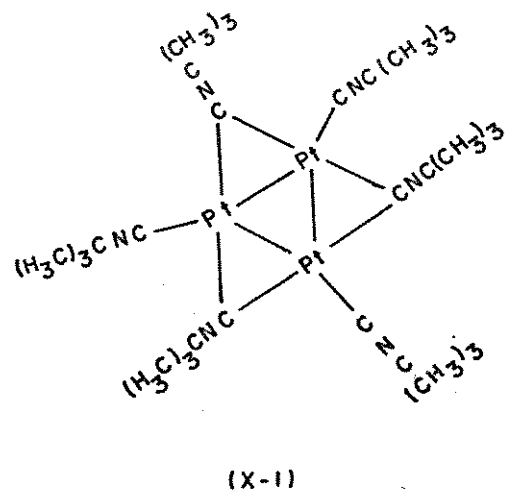
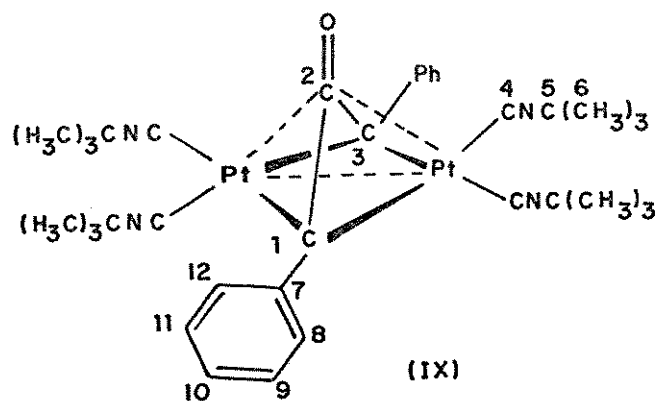
Estudos comparativos de raios-X entre estruturas

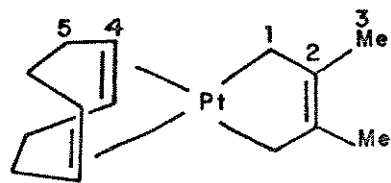
moleculares de compostos semelhantes, além das análises de ^{13}C , nos forneceram subsídios suficientes para sugerirmos que a inserção da platina no carbocíclico TRYA, ocorreu com ruptura da ligação simples C_1 e C_3 , resultando os dois sistemas ciclobutenoplatina e propanodilidenodiplatina com geometria quadrado planar, em torno da platina.

7 - A P E N D I C E

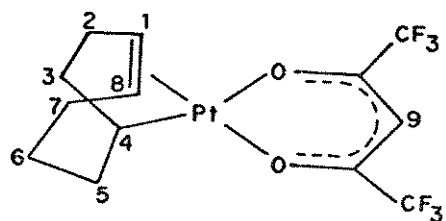
Compostos de Referência

Em virtude da falta de dados, na literatura de RMN ^{13}C de compostos contendo o composto TRYA, os compostos apresentados no Esquema 12, cujos dados de RMN ^{13}C são mostrados na Tabela 5, foram consultados e por conseguinte auxiliaram nas atribuições dos compostos obtidos.

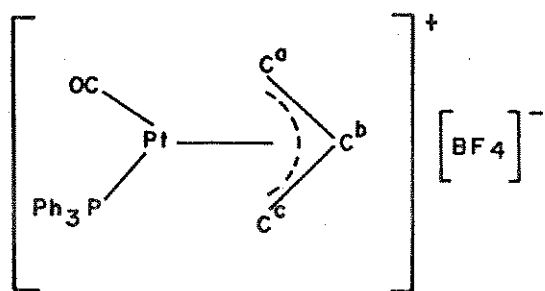




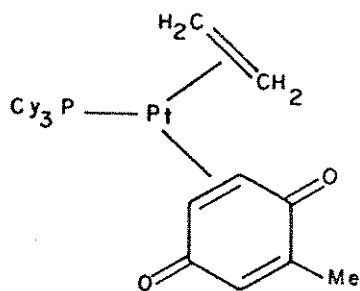
(XLII)



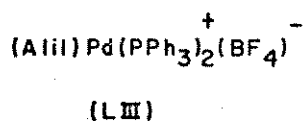
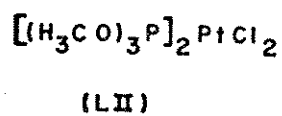
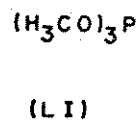
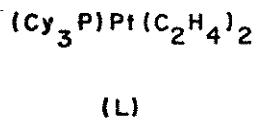
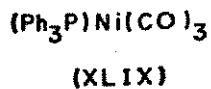
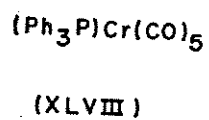
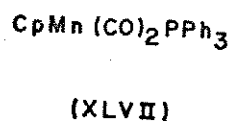
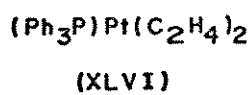
(XLIII)

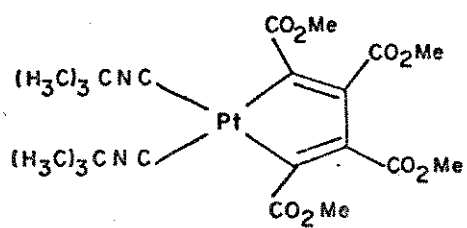


(XLIV)

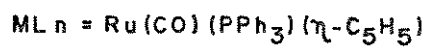
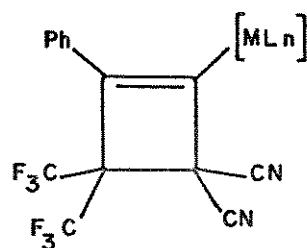


(XLV)

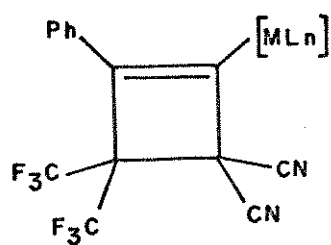




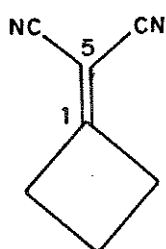
(LIV)



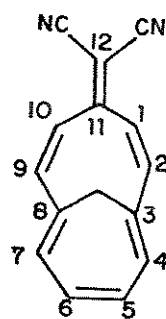
(LV)



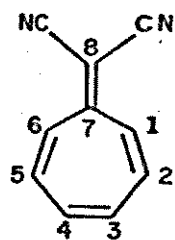
(LVI)



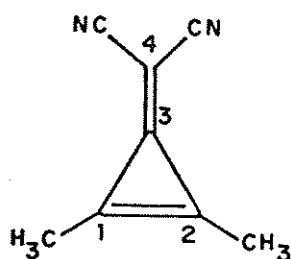
(LVII)



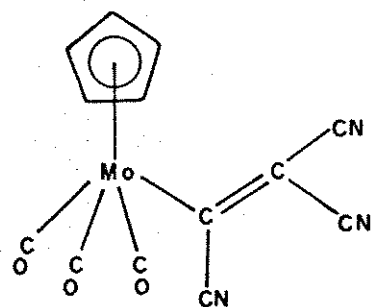
(LVIII)



(LIX)



(LX)



(LXI)

Esquema 12 - Compostos da literatura usados para comparação.

Tabela 5 - Dados de RMN ^{13}C dos compostos da literatura usados para comparação com os obtidos neste trabalho.

compostos:

- (IX) [30] : 30,3 C(6); 56,4 C(5); 86,6 [C(1,3), J(PtC) 342]; 123,0 C(10); 126,8 C(9,11); 129,0 C(8,12); 148,5 C(7) e 155,9 [C(2), J(PtC) 125].
- (X-I) [40] : 30,3 e 31,0 (C do CH_3)^a; 55,4 e 57,8 [C do $\text{C}(\text{CH}_3)$]^a; 55,9 (C do $\text{C}(\text{CH}_3)$ terminal), $^3\text{J(PtC) 231}^b$;
a: em benzeno
b: em $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ -1,2
- (XI) [48] : 29,5 (Me); 57,0 ($\text{C}(\text{Me}_3)$); 122,9 [δ - C(Ph)]; 124,0 [δ - C(Ph)]; 126,1 C [γ - C(Ph)]; 126,7 [γ -C(Ph)], 128,3 [β - C(Ph)]; 130,6 [β - C(Ph)]; 141,6 [α - C(Ph)]; e 152,5 [α - C(Ph)].
- (XL) [30] : 30,2 (CH_2); 31,0 (CH_2); 91,6 [C=C, J(PtC) 99]; 94,2 [C=C, J(PtC) 111]; 108,8 [C(1,3), J(PtC) 429]; 125,3 C(7); 127,0 C(6,8); 128,0 C(5,9); 143,7 C(4) e 155,9 [C(2), J(PtC) 144].
- (XLI) [106] : 29,6 C(5) e 98,7 [C(4), J(PtC) 54].
- (XLII) [106] : 29,6 C(5) e 96,8 [C(4), J(PtC) 52].
- (XLIII) [93] : 24,7 [C(5), J(PtC) 50,4]; 28,2 C(6); 28,6 [C(7), J(PtC) 36,6]; 39,0 [C(3), J(PtC) 74] e 35,6 [C(2), J(PtC) 36,6 Hz].
- (XLIV) [99] : 66,1 [s, C(a), J(PtC) 131]; 73,5 [d, C(c), J(PC) 21, J(PtC) 35]; 124,0 [s, C(b), J(PtC) 34]; 128,6 [d, α -

CPh), J(PC) 60, J(PtC) 37]; 129,6 [d, γ - CPh); J(PC) 12]; 132,4 [s, δ - CPh)] e 133,4 [d, β -CPh), J(PC) 12, J(PtC) 21].

(XLV) [96] : 26,8 C(Cy); 27,5 [d, C(y), J(PC)11]; 30,0 [C(Cy);J(PtC) 18] e 34,0 [d, (C 1 - Cy), J(PC) 23, J(PtC) 33].

(XLVI) [7] : 128, [(C3 - Ph), J(PC) 11]; 133,8 [(C2 - Ph), J(PC) 12, J(PtC) 20] e 135,8 [(C1 - Ph), J(PC) 44, J(PtC) 18].

(XLVII) [95] : 127,97 [(C3,5 - Ph), J(PC) 10,01; 129,32 (C4 - Ph); 132,69 [(C2,6 - Ph), J(PC) 10,9] e 137,95 [(C1 - Ph), J(PC) 40,7].

(XLVIII) [95] : 128,54 [(C 3,5 - Ph); J(PC) 9,51; 130,08 (C4 - Ph); 132,73 [(C 2,6 - Ph), J(PC) 11,5] e 135,24 [(C1 - Ph), J(PC) 35,9].

(XLIX) [95] : 128,6 [(C3,5 - Ph), J(PC) 9,31; 129,82 (C4 - Ph); 133,12 [(C2,6 - Ph), J(PC) 13,6] e 135,65 [(C1 - Ph), J(PC) 34,5].

(L) [7] : 27,0 (C4 - Cy); 28,0 [(C3 - Cy), J(PC) 10]; 30,4 [(C2 - Cy), J(PC) 21] e 37,8 [(C1 - Cy), J(PC) 20, J(PtC) 31].

(LI) [107] : 24,2 [C(1), 2 J(PC) 10,6].

(LII) [107] : 51,2 [C(1), J(PtC) 10,7].

(LIII) [107] : 128,0 [(C3,5 - Ph), J(PC) 5,11; 130,0 (C4 - Ph) e 133,5 [(C2,6 - Ph), J(PC) 6,5].

- CLIV) [48] : 30,0 (Me); 58,3 (CMe₃) e 130,0 (CNBu^t).
CLV) [108] : 113,4 (d, J=8, CN) e 114,8 (d, J=11, CN).
CLVI) [108] : 115,6 (m, CN).
CLVII) [109] : 82,3 C(5) e 191,8 C(1).
CLVIII) [109] : 83,6 C(12) e 165,1 C(11).
CLIX) [109] : 70,1 C(8) e 163,8 C(7).
CLX) [109] : 39,4 C(4) e 153,3 C(3).
CLXI) [110] : 112,3 e 116,2 (CN).

Obs.: Medidos em tolueno -[²H₈] tolueno os compostos (XLVI) e (L),
os demais em CDCl₃; deslocamento químico em δ(ppm) e
constantes de acoplamento em Hz.

8 - BIBLIOGRAFIA

1. Chatt, J. e Shaw, B. L., *J. Chem. Soc.*, (1959) 705.
2. Stone, F.G.A., *Acc. Chem. Res.*, 14 (1981) 318.
3. Mond, L.; Langer, C.; Quinke, F.; *J. Chem. Soc.*, 57 (1890) 749.
4. Mond, L.; Quinke, F.; *J. Chem. Soc.*, 59 (1891) 604.
5. Berthelot, M.; *Comp. Rend*, 112 (1891) 1343.
6. Jolly, P.W.; Wilke, G.; "The Organic Chemistry of Nickel", vol. 1,2, Academic Press, New York, (1974 and 1975)
7. Harrison, N.C.; Murray, M.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1978) 1337.
8. Belluco, U.; "Organomet. and Coordination Chemistry of Platinum", Academic Press, London and New York, vol 2, (1974).
9. Wilke, G.; *Angew. Chem.*, 72 (1960) 581.
10. Wilke, G.; *Adv. Organomet. Chem.*, 1 (1966) 699.
11. Muller, J.; Göser, P.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 364.
12. Green, M.; Howard, J. A.; Spencer, J.L.; Stone, F.G.A.; *J. Chem. Soc. Dalton. Trans*, (1977) 271
13. Fornies, J.; Green, M.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc. Dalton. Trans*, (1977) 1006
14. Immirzi A.; Musco, A.; Zambelli P.; Carturan, G.; *Inorg. Chim. Acta*, 13 (1975) L 13.
15. Green, M.; Spencer, J. L.; Stone, F. G.A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1977) 1519.
16. Ittel, S. D.; Ibers, J. A.; *Adv. Organometal. Chem.*, 14 (1976)

17. Mingos, D. M. P.; *Adv. Organometal. Chem.*, 15 (1977) 1.
18. Mann, B. E.; *Adv. Organometal. Chem.*, 12 (1974) 135.
19. Stone, F. G. A.; *Rev. Pure Appl. Chem.*, 32 (1972) 551.
20. Lenarda, M.; Ros, R.; Granziani, M.; Belluco, U.; *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) 407.
21. McQuillan, F. J.; Powell, K. Q.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1972) 2123.
22. Yarrow, D. J.; Ibers, J. A.; *Organomet. Chem.*, 70 (1974) 133.
23. Stucky, G. D.; Matthews, D. A.; Hedman, J.; Klasson, M.; Nordling, C.; *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 8009.
24. Graziani, M.; Lenarda, M.; Ros, R.; Belluco, U.; *Coord. Chem. Rev.*, 16 (1975) 35.
25. Farcolin, S.; Pellizer, G.; Graziani, M.; Lenarda, M.; Ganzela, R.; *J. Organometal. Chem.*, 194 (1980) 203.
26. Breslow, R.; Eicher, T.; Krebs, A.; Peterson, R. A.; Posner, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1320.
27. Weiler-F, H.; Agranat, J.; Bergman, D. E.; *J. Chem. Soc. Trans. Faraday.*, (1966) 2084.
28. Pahor, N. B.; Calligaris, M.; Randaccio, L.; Lenarda, M.; *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1979) 130.
29. Bishop, K. C.; *Chem. Rev.*, 76 (1976) 461.
30. Carroll, W. E.; Green, M.; Howard, J. A. K.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1978) 1472.
31. Coates, G. E.; Green, M. L. H.; Wade, K.; "Organometallic

Compounds", vol II, Methuen, London, (1968).

32. Visser, J. P.; Schipperijn, A. J.; Lukas, J.; *J. Organometal. Chem.*, **47** (1973) 433.
33. Packett, D. L.; Syed, A.; Trogler, W. G.; *Organometallics*, **7** (1988) 159.
34. Hemond, R. G.; Hughes, R. P.; Robinson, D. J.; Rheinold, A. L.; *Organometallics*, **7** (1988) 2239.
35. Walker, J. A.; Orchin, M.; *J. Chem. Soc. Dalton* (1968) 1239.
36. Hieber, W.; Böckly, E.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **262** (1950) 344.
37. Klages, F.; Mönkemeyer, K.; *Naturwissenschaften*, **37** (1950) 210
38. Bassett, J. M.; Berry, D. E.; Barker, G. K.; Green, M.; Howard, J. A. K.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1979) 1003.
39. Bassett, J. M.; Barker, G. K.; Howard, J. A. K.; Stone, F. G. A.; Wolsey, W. C.; *J. Chem.* (1981) 219.
40. Green, M.; Howard, J. A. K.; Murray, M.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1977) 1509.
41. Green, M.; Howard, J. A. K.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, (1975) 3.
42. Yamamoto, Y.; *Coord. Chem. Rev.*, **32** (1980) 193.
43. Otsuka, S.; Nakamura, A.; Yoshida, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 7198.
44. Ciriano, M.; Green, M.; Gregson, D.; Howard, J. A. K.; Spencer, Stone, F. G. A.; Woodward, P.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1979) 1294.

45. Bassett, J. M.; Green, M.; Howard, J. A. K.; Stone, F. G. A.;
J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1977) 853.
46. Singleton, E.; Oosthuizen, H.; *Adv. Organomet. Chem.*, 22
(1983) 209.
47. Boag, N. M.; Green, M.; Grove, D. M.; Howard, A. K.; Spencer,
J. L.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1980)
2170.
48. Boag, N. M.; Dias, G. H. M.; Green, M.; Spencer, J. L.; Stone,
F. G. A.; Vicente, J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1981)
1981.
49. Hoffmann, R.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*; 21 (1982) 711.
50. Elian, M.; Cen, M. M. L.; Mingos, D. M. P.; Hoffmann, R.;
Inorg. Chem., 15 (1976) 1148.
51. Cotton, J. D.; Knox, S. A. R.; Paul, I.; Stone, F. G. A.;
J. Chem. Soc., A (1967) 264.
52. Stone, F. G. A.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 89.
53. Chini, P.; Longoni, G.; Albano, V. G.; *Adv. Organomet. Chem.*,
14 (1976) 285.
54. Chini, P.; *J. Organomet. Chem.*, 200 (1980) 37
55. Stone, F. G. A.; *Inorg. Chim. Acta*, 50 (1981) 33.
56. Ashworth, T. V.; Howard, J. A. K.; Stone, F. G. A.; *J. Chem.
Soc. Chem. Commun.*, (1979) 42.
57. Chetcuti, M.; Green, M.; Howard, J. A. K.; Jeffery, J. C.;
J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1980) 1507.
58. Bennett, M. J.; Graham, W. A. G.; Hoyano, J. K.; Hutcheon, W.

- L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 6232.
59. Mann, B. E.; *Ad. Organomet. Chem.*, **12** (1974) 135.
60. Pregosin, P. S.; *Coord. Chem. Rev.*, **44** : 2 (1982) 247.
61. Maddox, M. L.; Stafford, S. L.; Kaesz, H. D.; *Ad. Organometal Chem.*, **3** (1965) 1.
62. Jolly, P. W.; Mynott, R.; *Ad. Organomet. Chem.*, **19** (1981) 257.
63. Mann, B. E.; *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1972) 30.
64. Grant, D. M.; Paul, E. G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (1964) 2984.
65. Crociani, B.; Richards, R. L.; *J. Organomet. Chem.*, **144** (1978) 85.
66. Basolo, F.; Pearson, R. G.; *Progr. Inorg. Chem.*, **4**(1962) 381.
67. Chisholm, M. H.; Clark, H. C.; Manzer, L. E.; Stothers, J. B.; *J. Chem. Soc. Commun.*, (1971) 1627.
68. Pidcock, A.; Richards, R. E.; Venanzi, L. M.; *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1007.
69. Zumdahl, S. S.; Drago, R. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968) 6669
70. Chisholm, M. H.; Godleski, S.; *Progress. Inorg. Chem.*, **20** (1976) 299.
71. Appleton, T. G.; Clark, H. C.; Manzer, L. E.; *Coord. Chem. Rev.*, **10** (1973) 335.
72. Mason, R.; Robertson, G. B.; Whimp, P. O.; Shaw, B. L.; *J. Chem. Soc. Commun.*, (1968) 868.
73. Cenini, S.; Porta, F.; Pizzotti, M.; Monica, G.; *J. Chem.*

Soc. Dalton Trans, (1984) 355.

74. Assunção, R. M. V.; Morita., "Manual de Soluções, Reagentes e Solventes - Padronização - Preparação - Purificação"; Edgard Blucher Ltda, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1968.
75. Kauffman, G. B.; Teter, L. A.; *Inorg. Synth.*, 7 (1963) 232.
76. McDermott, J. X.; White, J. F.; Whitesides, G. M.; *J. A. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6521.
77. Spencer, J. L.; *Inorg. Synth.*, XIX (1979) 213.
78. Stone, F. G. A.; Comunicação interna.
79. Andreades, S.; *J. Am. Chem. Soc.*, 87 : 17 (1965) 3941.
80. Gobel, G. W.; Widera, R. P.; Werber, W. P.; *Org. Synth.*, 55 (1976) 96.
81. Burgess, J.; Kemmitt, R. D. W.; Morton, N.; *Chem.*, 191 (1980) 477.
82. Visser, J. P.; Ramakers-B, J. E.; *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) C 63.
83. Norman L. Allinger, Michael P. Cava, Don C. de Jongh, "Química Orgânica", Editora Guanabara Dois S.A. Rio de Janeiro - RJ, (1978)
84. Boag, N. M.; Green, M.; Howard, J. A. K.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1977) 930.
85. Boag, N. M.; Green, M.; Howard, J. A. K.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1981) 862.
86. Boag, N. M.; Green, M.; Howard, J. A. K.; Spencer, J. *Chem. Soc. Dalton Trans*, (1980) 2182.

87. Wisser, J. P.; Schipperijn, A. J.; Lukas, J.; Bright, D.; Boer, J. J.; *Chem. Comm.*, (1971) 1266.
88. Noyori, R.; Kawauchi, H.; Takaya, H.; *Tetrahedron Letters*, (1973) 1961.
89. Binger, P.; McMeeking, J.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 13 (1974) 466.
90. Jolly, P. W.; Wilke, G.; *"The Organic Chemistry of Nickel"*, Academic Press, New York, vol 2 (1975) ch.1.
91. Wong, W.; Singer, S. J.; Pitts, W. D.; Watkins, S. F.; Baddley, W. H.; *J Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1972) 672.
92. Tolman, C. A.; *Chem. Rev.*, 7 (1977) 313.
93. Green, M.; Grove, D. M.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1977) 2228.
94. Breitmaier, E.; Voelter, W.; *"¹³C NMR Spectroscopy: Methods and Applications in Organic Chem."*, 2nd Ed., Verlag Chemie, Weinheim. New York (1978).
95. Bordner, G. M.; Gaul, M.; *J. Organomet. Chem.*, 101 (1975) 63.
96. Chetcuti, M. J.; Herbert, J. A.; Howard, J. A. K.; Pfeffer, M.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1981) 284.
97. Balimann, G.; Motschi, H.; Pregosin, P. S.; *Inorg. Chim. Acta*, 23 (1977) 191.
98. Boag, N. M.; Green, M.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1980) 1220.
99. Boag, N. M.; Green, M.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1980) 1208.

100. Lenarda, M.; *Inorg. Chim. Acta*, 26 (1978) L 19.
101. Boag, N. M.; Green, M.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.;
Trabalho não publicado.
102. Clarke, D. A.; Kemmitt, R. D. W.; Mazid, M. A.; McKenna, P.;
Russell, D. R.; Schilling, M. D.; Sherry, L.J.S.; *J. Chem.
Soc. Dalton. Trans*, (1984) 1993.
103. Henderson, W.; Kemmitt, R. D. W.; Prouse, L. J. S.; Russell,
D. R.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1989) 259.
104. Imran, A.; Kemmitt, D. W.; Marckwick, A. J. W.; McKenna, P.;
Russell, D. R.; Sherry, L. J. S.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*,
(1985) 549.
105. Marsh, R. A.; Howard, J. A. K.; Woodward, P.; *J. Chem.
Soc. Dalton Trans*, (1973) 778.
106. Barker, G. K.; Green, M.; Howard, A. K.; *J. Chem. Soc.
Dalton Trans*, (1978) 1839.
107. Verstuyftand, A. W.; Carry, L. W.; *Inorg. Chem.*, 15 : 3
(1976) 732
108. Bruce, M. I.; Hambley, T. W.; Liddell, M. J.; Snow, M. R.;
Swincer, A. G.; Tiekink, E. R. T.; *Organometallics*, 9 (1990) 96.
109. Toda, F., Oshima, T.; "Handbook of ^{13}C NMR Spectra", Sankyo
Shuppan Ltd, (1981)
110. King, R. B.; Saran, S. M.; *Inorg. Chem.*, 14:5 (1975) 1018