

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

SÍNTESE E REATIVIDADE DE COMPLEXOS *CIS*-  
BIS(ALQUINILA)PLATINA(II) E CLUSTERS DE FERRO-  
PLATINA

Cleber Vinicius Ursini

Orientador: Prof. Dr. Gilson Herbert Magalhães Dias

TESE DE DOUTORADO

Maio/2001

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE



UNIDADE 32  
 N.º CHAMADA:  
T/UNICAMP  
Ursini  
 V. Ex.  
 TOMBO BC/ 46737  
 PROC. 16-892107  
 C ☐ D ☒  
 PREÇO R\$ 11,00  
 DATA 31/10/01  
 N.º CPD

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
 BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
 UNICAMP

CM00161040-4

~~Ursini~~

UR7A

Ursini, Cleber Vinicius

Síntese e reatividade de complexos *cisbis*  
 (alquinila) platina(II) e clusters de ferro-platina /  
 Cleber Vinicius Ursini. -- Campinas, SP:  
 [s.n], 2001.

Orientador: Gilson Herbert Magalhães Dias.

Tese (doutorado) – Universidade  
 Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Alquinila. 2. Platina. 3. Clusters ferro-platina.  
 I. Dias, Gilson Herbert Magalhães. II .Universida-  
 de Estadual de Campinas, Instituto de Química.  
 III. Título.

# Síntese e Reatividade de Complexos *cis*-Bis(Alquinila)Platina(II) e Clusters de Ferro-Platina

Tese de Doutorado

Cleber Vinicius Ursini

Orientador: Prof. Dr. Gilson Herbert Magalhães Dias

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001

*Palavras chave: alquinila, diino, platina, ouro, ferro, acoplamento cruzado, cluster.*

## RESUMO

Esta tese explorou a reatividade de *cis*-bis(alquinila)platina(II), *cis*-[Pt(C≡CR)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>], e a formação de heterometálicos de platina-ferro com o precursor [Fe(CO)<sub>4</sub>(dppm-*P*)] (1). As preparações de *cis*-[Pt(C≡CR)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] foram efetuadas através de alquinilações do [Pt(cod)Cl<sub>2</sub>] e substituições do ligante *cod*, fornecendo os complexos *cis*-[Pt(C≡CPh)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] {L<sub>2</sub>= *cod* (4a), *dppf* (5a), PBu<sup>n</sup><sub>3</sub> (5c), CNBu<sup>1</sup> (6), *phen* (7), [Fe(CO)<sub>4</sub>(μ-dppm)] (8)} e *cis*-[Pt(C≡CSiEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] {L<sub>2</sub>= *cod* (4b), *dppf* (5b)}. Os compostos 4a, 5a e 7, na presença de [Cu(NCMe)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> ou AgO<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>, geraram {[PtL<sub>2</sub>(μ-C≡CPh)<sub>2</sub>Cu}PF<sub>6</sub>, L<sub>2</sub>= *cod* (9), *dppf* (10), *phen* (11), e {[PtL<sub>2</sub>(μ-C≡CPh)<sub>2</sub>Ag}O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub> (12). As reações de 5a e 8, com complexos [Au(thf)L]X (L= PPh<sub>3</sub>, PPh<sub>2</sub>Me; X<sup>-</sup> = O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub><sup>-</sup>), resultaram nos diinos [Pt(η<sup>2</sup>-PhC≡CC≡CPh)(dppf)] (17) e [Pt(η<sup>2</sup>-PhC≡CC≡CPh)(μ-dppm)Fe(CO)<sub>4</sub>] (18), respectivamente. Espécies intermediárias [Pt{η<sup>3</sup>-C(C≡CPh)=C(Ph)AuL}(dppf)]X foram isoladas. A adição de [Au(thf)L]X ao complexo 17 também forneceu [Pt{η<sup>3</sup>-C(C≡CPh)=C(Ph)AuL}(dppf)]X. Um ciclo, que converte 5a em 17, foi proposto a partir de estudos de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}.

Diversas reações, envolvendo 1 e complexos mono- e polinucleados de platina, geraram os produtos heteronucleados: 18, [Pt(μ-dppm)<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>], [Pt<sub>2</sub>(CO)-(μ-dppm)<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>3</sub>], [Pt-(PPh<sub>3</sub>)(μ-dppm)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>], [Pt<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(μ-dppm)<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>3</sub>], [Pt(PPh<sub>3</sub>)(μ-dppm)(μ-CO)Fe(CO)<sub>3</sub>], [Pt<sub>2</sub>(CNBu<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(μ-dppm)Fe(CO)<sub>4</sub>], [Pt<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-dppm)Fe(CO)<sub>4</sub>] e [Pt<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(μ-dppm)Fe(CO)<sub>4</sub>]. As estruturas moleculares de 4a, 17 e [Pt<sub>2</sub>(CNBu<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(μ-dppm)Fe(CO)<sub>4</sub>] foram determinadas por difração de raios X.

# Synthesis and Reactivity of Bis(Alkynyl)Platinum(II) Complexes and Iron-Platinum Clusters

Cleber Vinicius Ursini  
Prof. Dr. Gilson Herbert Magalhães Dias

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001

*Keywords: alkynyl, diyne, platinum, gold, iron, cross-coupling, cluster.*

## ABSTRACT

This thesis describes the results of the synthesis, characterisation and reactivity of *cis*-bis(alkynyl)platinum(II) complexes and iron-platinum clusters. The preparations of *cis*-bis(alkynyl)platinum(II) complexes were performed using terminal alkynes and [Pt(cod)Cl<sub>2</sub>] in reactions catalysed by copper(I) iodide. Posterior *cod* ligand substitution reactions gave several compounds. The products obtained were: *cis*-[Pt(C≡CPh)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] {L<sub>2</sub>= *cod* (**4a**), *dppf* (**5a**), PBu<sup>n</sup><sub>3</sub> (**5c**), CNBu<sup>t</sup> (**6**), *phen* (**7**), [Fe(CO)<sub>4</sub>(μ-dppm)] (**8**)} and *cis*-[Pt(C≡CSiEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] {L<sub>2</sub>= *cod* (**4b**), *dppf* (**5b**)}. Addition of [Cu(NCMe)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> or AgO<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub> to compounds **4a**, **5a** and **7** in *thf* afforded {[PtL<sub>2</sub>(μ-C≡CPh)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cu}PF<sub>6</sub>, L<sub>2</sub>= *cod* (**9**), *dppf* (**10**), *phen* (**11**), and {[PtL<sub>2</sub>(μ-C≡CPh)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Ag}O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub> (**12**). The reactions of **5a** and **8** with [Au(thf)L]X (L= PPh<sub>3</sub>, PPh<sub>2</sub>Me; X<sup>-</sup> = O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub><sup>-</sup>) resulted in cross-coupling products [Pt(η<sup>2</sup>-PhC≡CC≡C-Ph)(*dppf*)] (**17**) and [Pt(η<sup>2</sup>-PhC≡CC≡C-Ph)(μ-dppm)Fe(CO)<sub>4</sub>] (**18**). The intermediate species [Pt{η<sup>3</sup>-C(C≡CPh)=C(Ph)AuL}(*dppf*)]X were isolated. Addition of [Au(thf)L] X to **17** also afforded [Pt{η<sup>3</sup>-C(C≡CPh)=C(Ph)AuL}(*dppf*)]X. A reaction cycle, that converts **5a** to **17**, was established by <sup>31</sup>P NMR studies. The preparative chemistry of iron-platinum heterometallic clusters using [Fe(CO)<sub>4</sub>(dppm-*P*)] and platinum complexes was explored. The compounds obtained were: **18**, [Pt(μ-dppm)<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>], [Pt<sub>2</sub>(CO)(μ-dppm)<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>3</sub>], [Pt(PPh<sub>3</sub>)(μ-dppm)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>], [Pt<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(μ-dppm)<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>3</sub>], [Pt(PPh<sub>3</sub>)(μ-dppm)(μ-CO)Fe(CO)<sub>3</sub>], [Pt<sub>2</sub>(CNBu<sup>t</sup>)<sub>2</sub>(μ-dppm)Fe(CO)<sub>4</sub>], [Pt<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-dppm)Fe(CO)<sub>4</sub>] and [Pt<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(μ-dppm)-Fe(CO)<sub>4</sub>]. The molecular structures of compounds **4a**, **17** and [Pt<sub>2</sub>(CNBu<sup>t</sup>)<sub>2</sub>(μ-dppm)Fe(CO)<sub>4</sub>] were determined by X-ray diffraction studies.

## **CURRÍCULO**

Cleber Vinicius Ursini

Nascimento: 02/04/1968 – Campinas-SP

### ***Pós-Graduação***

-Doutorado em Química (passagem direta do mestrado)-UNICAMP.

Início: março/1991 (mestrado), passagem para o doutorado: março/1993

### ***Graduação***

-Bacharel em Química com atribuições tecnológicas (UNICAMP) 1987-90

-Licenciatura em Química (UNICAMP). Início: março/2000

### ***Curso Técnico (segundo grau)***

Escola Técnica Estadual “Conselheiro Antônio Prado” (ETECAP) 1983-85

Curso: Técnico em Química

### ***Estágio Técnico***

CPqD-TELEBRÁS - Área de Fibras Ópticas - fevereiro-agosto/1986

Laboratório de Materiais Poliméricos.

### ***Docência no ensino médio e técnico***

-Liceu Salesiano Nossa Senhora Auxiliadora (admitido em janeiro de 1998).

-Escola Técnica Estadual “Conselheiro Antônio Prado” (ETECAP)

março/1997-janeiro/1999.

Disciplinas lecionadas: Físico-química; Análise Quantitativa e Instrumental;  
Tecnologia Química.

## ***Docência e monitoria no ensino superior***

Estágios de capacitação docente:

-Química Inorgânica Experimental I (IQ-UNICAMP)

agosto-dezembro/1996

-Química Analítica I (IQ-UNICAMP) março-julho/1996

Auxiliar didático:

-Química Inorgânica II (IQ-UNICAMP) março-julho/1995

## **Participação em Congressos (com trabalhos apresentados)**

-20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – maio/1997

-8º Simpósio Brasileiro de Química Teórica – novembro/1995

-18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – maio/1995

-17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – maio/1994

-16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – maio/1993

-15ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – maio/1992

-14ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – maio/1991

## **Artigos Publicados**

“Facile Conversion of Bis(Alkynyl) Into Diyne Ligand on Platinum Assisted by Electrophilic Gold Phosphine”. Ursini, C. V.; Dias, G. H. M.; Hörner, M.; Bortoluzzi, A. J.; Morigaki, M. K.; *Polyhedron* **2000**, *19*, 2261.

“Selective Formation of a *Triangulo* Iron-Diplatinum Cluster”. Ursini, C. V.; Dias, G. H. M.; Gambardella, M. T. P.; Santos, R. H. A.; *Journal of the Brazilian Chemical Society* **1997**, *8*, 451.

“Ressonância Magnética de Platina-195 em Complexos Organometálicos”. Ursini, C. V.; *Química Nova* **1997**, *20*, 72.

“Cleavage of Carbon-Carbon Bonds in a Cyclopropene Derivative by Platinum Complexes”. Duarte, R. A.; Dias, G. H. M.; Ursini, C. V.; Fujiwara, F. Y.; Lenarda, M.; *Journal of the Brazilian Chemical Society* **1996**, *7*, 75.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Gilson, pela idealização e orientação desta tese e, principalmente pelo incentivo constante, dedicação, paciência e amizade.

Aos Professores Edison e Maria, pelo apoio que sempre me deram.

Aos colegas do Laboratório de Organometálicos, companheiros de trabalho e discussões: Alba, Alexandre, Cida, Cláudio, Deuma, Fátima, Graça, Holga, Kaiser, Luís, Marcelo, Marco, Mari, Maurício, Melchior, Moisés, Nádia, Patrícia, Renato, Regina e Sílvio.

À Sônia e Paula (RMN), Márcia e Manuela, pelas diversas análises realizadas.

Ao pessoal da secretaria de pós-graduação, pela boa vontade e eficiência.

Aos órgãos de fomento CNPq e CAPES, pelas bolsas de estudo.

À Cristina, pelo carinho e incentivo durante a redação desta tese.

Aos meus pais, que permitiram e incentivaram minha formação.



# ÍNDICE

|                                                                            |        |
|----------------------------------------------------------------------------|--------|
| PREFÁCIO.....                                                              | xix    |
| ABREVIATURAS.....                                                          | xxi    |
| <br>CAPÍTULO 1 – Introdução.....                                           | <br>1  |
| 1.1- Alquinos e Metais de Transição.....                                   | 1      |
| 1.2- Complexos Polinucleados.....                                          | 3      |
| 1.3- Objetivos.....                                                        | 4      |
| 1.4- Referências.....                                                      | 6      |
| <br>CAPÍTULO 2 – Complexos Alquinos e Alquinilas.....                      | <br>7  |
| 2.1- Complexos Alquinos.....                                               | 7      |
| 2.1.1-Obtenção.....                                                        | 9      |
| 2.1.2-Reatividade.....                                                     | 19     |
| Reações com eletrófilos.....                                               | 20     |
| Reações com nucleófilos.....                                               | 22     |
| Reações com centros metálicos.....                                         | 25     |
| 2.1.3-Referências.....                                                     | 27     |
| 2.2- Complexos Alquinilas.....                                             | 30     |
| 2.2.1-Obtenção.....                                                        | 34     |
| 2.2.2-Reatividade.....                                                     | 34     |
| 2.2.3-Complexos alquinila-platina.....                                     | 45     |
| Obtenção.....                                                              | 46     |
| Reagente de Grignard.....                                                  | 46     |
| Organolítio.....                                                           | 46     |
| Acetileto de sódio.....                                                    | 47     |
| Bases de Brønsted-Lowry.....                                               | 48     |
| Metátese.....                                                              | 49     |
| Desidroalogenação catalisada por haleto de cobre(I).....                   | 52     |
| Adição oxidativa de complexos de platina(0).....                           | 53     |
| Clivagem de metalaciclos.....                                              | 54     |
| Outras possibilidades.....                                                 | 55     |
| 2.2.4-Referências.....                                                     | 58     |
| <br>CAPÍTULO 3 – Complexos Contendo Ligação Metal-Metal.....               | <br>62 |
| 3.1- A importância dos Ligantes.....                                       | 63     |
| Bis(difenilfosfino)metano ( <i>dppm</i> ) e compostos heterometálicos..... | 64     |
| 3.2- Clusters de Platina.....                                              | 67     |
| Síntese a partir de derivados mononucleares.....                           | 68     |
| Reações de interconversão de clusters de platina.....                      | 72     |
| 3.3- Referências.....                                                      | 78     |

|                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----|
| CAPÍTULO 4 – RMN Multinuclear.....                                          | 81  |
| 4.1-Princípios.....                                                         | 81  |
| 4.2-Espetros de RMN.....                                                    | 85  |
| 4.3-Deslocamentos químicos.....                                             | 86  |
| 4.3.1-Núcleos $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ .....                          | 86  |
| 4.3.2-Núcleo $^{31}\text{P}$ .....                                          | 87  |
| Complexos fosfina-metal.....                                                | 88  |
| Bis(alquinila)bis(fosfina)platina(II).....                                  | 88  |
| Influência do substituinte R nos ligantes alquinilas.....                   | 90  |
| Influência do tamanho do anel quelato em difosfionaplatina(II).....         | 92  |
| 4.3.3-Núcleo $^{195}\text{Pt}$ .....                                        | 96  |
| Influência do estado de oxidação da platina.....                            | 96  |
| Efeito do ligante e do número de coordenação.....                           | 97  |
| 4.4-Constantes de acoplamentos.....                                         | 99  |
| $J(\text{PtC})$ , $J(\text{PtH})$ , $J(\text{PtP})$ e $J(\text{PtN})$ ..... | 101 |
| Relação entre $J$ e a isomeria geométrica.....                              | 104 |
| Influência da piramidalização de alquenos coordenados à platina.....        | 104 |
| Complexos com mais de um átomo de platina.....                              | 106 |
| Complexos com ligação Pt-Pt.....                                            | 108 |
| 4.5-Referências.....                                                        | 112 |

## RESULTADOS E DISCUSSÃO (Capítulos 5, 6 e 7)

|                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| CAPÍTULO 5 – Complexos <i>cis</i> -Bis(Alquinila)Platina(II).....                                        | 115 |
| 5.1-Características dos compostos obtidos.....                                                           | 117 |
| 5.2-Espectroscopia na região de infravermelho (IV).....                                                  | 120 |
| 5.3-RMN $^1\text{H}$ .....                                                                               | 124 |
| 5.4- RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .....                                                             | 132 |
| 5.5-RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .....                                                              | 135 |
| 5.6-Cristalografia de raios-X: Estrutura molecular do complexo <b>4a</b> .....                           | 143 |
| 5.7-Orbitais moleculares do fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm})]$ no complexo <b>8</b> ..... | 146 |
| 5.8-Referências.....                                                                                     | 149 |

|                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| CAPÍTULO 6 – Reatividade de Complexos <i>cis</i> -Bis(alquinila)-<br>Platina(II) com Metais do Grupo 11..... | 152 |
| 6.1- Reatividade de complexos <i>cis</i> -bis(alquinila)platina(II) com Cu(I) e Ag(I).....                   | 152 |
| Síntese e propriedades dos complexos.....                                                                    | 153 |
| Caracterização dos produtos.....                                                                             | 154 |
| 6.2- Reatividade de complexos <i>cis</i> -bis(alquinila)platina(II) com $[\text{Au}(\text{PR}_3)]^+$ .....   | 161 |
| Síntese e propriedades dos complexos.....                                                                    | 161 |
| Caracterização dos produtos.....                                                                             | 164 |
| Estrutura molecular do complexo <b>17</b> .....                                                              | 172 |

|                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------|-----|
| Reações acompanhadas por RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ..... | 175 |
| 6.3-Referências.....                                             | 182 |

## CAPÍTULO 7– Complexos Heteronucleados com Ligação

|                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ferro-Platina.....                                                                                                                       | 184 |
| 7.1-Reatividade de $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$ (1) com complexos mononucleados de platina                                  |     |
| Reações utilizando $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ (20).....                                                                                 | 184 |
| Reações utilizando $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ (25).....                                                  | 192 |
| 7.2-Reatividade de $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$ com complexos polinucleados de platina                                      |     |
| Reação com o triângulo $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNBu}^t)_3(\text{CNBu}^t)_3]$ (27).....                                                   | 195 |
| Reações com $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PCy}_3)_3]$ (28) e $[\text{Pt}_4(\mu\text{-C}(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4)]$ (29)..... | 203 |
| 7.3- Caracterização por RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .....                                                                          | 205 |
| 7.4- Referências.....                                                                                                                    | 210 |

## CAPÍTULO 8 – Parte Experimental.....211

|                                                                                                                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Preparação de $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$ (1).....                                                                                                    | 212 |
| Preparação de $[\text{PtCl}_2(\text{dppf})]$ (3).....                                                                                                               | 212 |
| Preparação de $[\text{AuCl}(\text{PPh}_2\text{Me})]$ .....                                                                                                          | 213 |
| Preparação de $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ (20).....                                                                                                                 | 213 |
| Preparação de $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PCy}_3)]$ .....                                                                                             | 215 |
| 8.1 – Preparações de Complexos Bis(Alquinila)Platina(II)                                                                                                            |     |
| $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{cod})]$ (4a).....                                                                                                     | 215 |
| $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CSiEt}_3)_2(\text{cod})]$ (4b).....                                                                                                 | 216 |
| $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{dppf})]$ (5a).....                                                                                                    | 216 |
| $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CSiEt}_3)_2(\text{dppf})]$ (5b).....                                                                                                | 218 |
| $cis\text{-}[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PBu}^n)_2]$ (5c).....                                                                                      | 219 |
| $cis\text{-}[\text{Pt}(\text{CNBu}^t)_2(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$ (6).....                                                                                      | 220 |
| $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{phen})]$ (7).....                                                                                                     | 221 |
| $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (8).....                                                                           | 221 |
| 8.2 – Reações de complexos bis(alquinila)platina(II) com metais do grupo 11                                                                                         |     |
| Reações de $[\text{PtL}_2(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$ , $\text{L}_2 = \text{cod}$ , $\text{phen}$ e $\text{dppf}$ , com $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ : |     |
| Formação de complexos $\{[\text{PtL}_2(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]_2\text{Cu}\}\text{PF}_6$ .....                                                              | 222 |
| Reação de 5a com $\text{AgO}_3\text{SCF}_3$ : Formação de $\{[\text{Pt}(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2(\text{dppf})]_2\text{Ag}\}\text{O}_3\text{SCF}_3$ (12)..... | 223 |
| Reação de 5a com $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{thf})]\text{X}$ (13); $\text{X} = \text{O}_3\text{SCF}_3^-$ , $\text{PF}_6^-$ :                                    |     |
| Formação de $[\text{Pt}\{\eta^3\text{-C}(\text{C}\equiv\text{CPh})=\text{C}(\text{Ph})\text{Au}(\text{PPh}_3)\}(\text{dppf})]\text{X}$ (15) e                       |     |
| $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CPh})(\text{dppf})]$ (17).....                                                                             | 224 |
| Reação de 5a com $[\text{Au}(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{thf})]\text{O}_3\text{SCF}_3$ (14):                                                                       |     |
| Formação de $[\text{Pt}\{\eta^3\text{-C}(\text{C}\equiv\text{CPh})=\text{C}(\text{Ph})\text{Au}(\text{PPh}_2\text{Me})\}(\text{dppf})]\text{O}_3\text{SCF}_3$ (16)  |     |
| e $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CPh})(\text{dppf})]$ (17).....                                                                           | 225 |
| Reação de 8 com $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{thf})]\text{O}_3\text{SCF}_3$ (13):                                                                                 |     |
| Formação de $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (18).....                                        | 225 |

|                                                                                                                                    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 8.3 –Preparações de complexos utilizados no estudo da reatividade de bis(alquinila)platina(II) com metais do Grupo 11              |     |
| [Pt( $\eta^2$ -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )(dppf)].....                                                                         | 226 |
| [Pt( $\eta^2$ -PhC $\equiv$ CC $\equiv$ CPh)(dppf)] (17).....                                                                      | 227 |
| [Pt{ $\eta^3$ -C(C $\equiv$ CPh)=C(Ph)Au(PPh <sub>3</sub> )}(dppf)]O <sub>3</sub> SCF <sub>3</sub> (15).....                       | 229 |
| [Pt{ $\eta^3$ -C(C $\equiv$ CPh)=C(Ph)Au(PPh <sub>2</sub> Me)}(dppf)][O <sub>3</sub> SCF <sub>3</sub> ] (16).....                  | 230 |
| [Pt( $\eta^2$ -PhC $\equiv$ CC $\equiv$ CPh)( $\mu$ -dppm)Fe(CO) <sub>4</sub> ] (18).....                                          | 231 |
| [Pt(dppf)(O <sub>3</sub> SCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].....                                                                    | 231 |
| [Pt(dppf)(OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ](O <sub>3</sub> SCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (19).....                                | 232 |
| 8.4-Acompanhamento por RMN <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} de reações envolvendo                                                  |     |
| [Pt(C $\equiv$ CPh) <sub>2</sub> (dppf)] (5a), [Au(PPh <sub>3</sub> )(thf)]O <sub>3</sub> SCF <sub>3</sub> (13),                   |     |
| [Pt{ $\eta^3$ -C(C $\equiv$ CPh)=C(Ph)Au(PPh <sub>3</sub> )}(dppf)]O <sub>3</sub> SCF <sub>3</sub> (15) e                          |     |
| [Pt( $\eta^2$ -PhC $\equiv$ CC $\equiv$ CPh)(dppf)] (17).....                                                                      | 233 |
| Reações entre 5a e 13 nas respectivas proporções molares 1:1 e 2:1.....                                                            | 233 |
| Reação entre quantidades equimolares de 5a e 15.....                                                                               | 233 |
| Reação entre quantidades equimolares de 17 e 13.....                                                                               | 234 |
| Decomposição de 13 em clorofórmio.....                                                                                             | 234 |
| 8.5 - Reações de [Fe(CO) <sub>4</sub> (dppm-P)] (1) com Complexos Mononucleados de Platina(0).....                                 | 235 |
| Reação de 1 com [Pt(cod) <sub>2</sub> ] (20) na proporção molar de 2Fe:1Pt:                                                        |     |
| Formação dos complexos [Pt( $\mu$ -dppm) <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> ] (21) e                                   |     |
| [Pt <sub>2</sub> (CO)( $\mu$ -dppm) <sub>2</sub> Fe(CO) <sub>3</sub> ] (22).....                                                   | 235 |
| Reação de 1 com 20 na proporção molar de 3Fe:1Pt:                                                                                  |     |
| Formação dos complexos [Pt( $\mu$ -dppm) <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> ] (21) e                                   |     |
| [Pt <sub>2</sub> (CO)( $\mu$ -dppm) <sub>2</sub> Fe(CO) <sub>3</sub> ] (22).....                                                   | 236 |
| Reação de 1 com 20 e dppm na proporção molar de 1Fe:2Pt:1dppm:                                                                     |     |
| Formação do complexo [Pt <sub>2</sub> (CO)( $\mu$ -dppm) <sub>2</sub> Fe(CO) <sub>3</sub> ] (22).....                              | 237 |
| Reação de 1 com 20 e PPh <sub>3</sub> na proporção molar de 1Fe:2Pt:2PPh <sub>3</sub> :                                            |     |
| Formação do complexo [Pt(PPh <sub>3</sub> )( $\mu$ -dppm)Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>7</sub> ] (23).....                             | 237 |
| Reação de 1 com 20, PPh <sub>3</sub> e dppm na proporção molar de                                                                  |     |
| 1Fe:2Pt:1PPh <sub>3</sub> :1dppm. Formação do complexo                                                                             |     |
| [Pt <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )( $\mu$ -dppm) <sub>2</sub> Fe(CO) <sub>3</sub> ] (24).....                                    | 238 |
| Reação de 1 com 20 e difenilbutadiino na proporção molar                                                                           |     |
| 1Fe:1Pt:1diino.....                                                                                                                | 239 |
| Reação de 1 com [Pt(PPh <sub>3</sub> )( $\eta^2$ -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] (25) na proporção                 |     |
| molar 1Fe:2Pt: Formação do complexo                                                                                                |     |
| [Pt(PPh <sub>3</sub> )( $\mu$ -dppm)( $\mu$ -CO)Fe(CO) <sub>3</sub> ] (26).....                                                    | 239 |
| Reação de 1 com 25 na proporção molar 2Fe:1Pt: Formação do                                                                         |     |
| complexo [Pt(PPh <sub>3</sub> )( $\mu$ -dppm)( $\mu$ -CO)Fe(CO) <sub>3</sub> ] (26).....                                           | 240 |
| Reação de 1 com 25 e dppm na proporção molar 1Fe:2Pt:1dppm:                                                                        |     |
| Formação do complexo [Pt <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )( $\mu$ -dppm) <sub>2</sub> Fe(CO) <sub>3</sub> ] (24).....               | 241 |
| 8.6 - Preparações dos clusters de platina (27, 28 e 29) e suas reações com                                                         |     |
| [Fe(CO) <sub>4</sub> (dppm-P)] (1).....                                                                                            | 242 |
| Preparação do “triângulo” [Pt <sub>3</sub> ( $\mu$ -CNBu <sup>t</sup> ) <sub>3</sub> (CNBu <sup>t</sup> ) <sub>3</sub> ] (27)..... | 242 |
| Preparação do “triângulo” [Pt <sub>3</sub> ( $\mu$ -CO) <sub>3</sub> (PCy <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] (28).....                  | 242 |
| Preparação de [Pt <sub>4</sub> ( $\mu$ -CO) <sub>5</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] (29).....                              | 242 |

|                                                                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Reação de 1 com 27: Formação do complexo                                                                      |     |
| [Pt <sub>2</sub> (CNBu <sup>t</sup> ) <sub>2</sub> (μ-dppm)Fe(CO) <sub>4</sub> ] (30).....                    | 243 |
| Reação de 1 com 27 em éter etílico/éter de petróleo.....                                                      | 244 |
| Tentativa de reação de 1 com 28.....                                                                          | 245 |
| Reação de 1 com 29 na proporção molar de 1Fe:2Pt:                                                             |     |
| Formação dos complexos [Pt <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (μ-dppm)Fe(CO) <sub>4</sub> ] (31) e |     |
| [Pt <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )(CO)(μ-dppm)Fe(CO) <sub>4</sub> ] (32).....                               | 245 |
| Reação de 1 com 29 na proporção molar aproximada de 2Fe:1Pt:                                                  |     |
| Formação dos complexos [Pt(PPh <sub>3</sub> )(μ-dppm)(μ-CO)Fe(CO) <sub>3</sub> ] (26) e                       |     |
| [Pt <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (μ-dppm)Fe(CO) <sub>4</sub> ] (31).....                     | 246 |
| 8.7-Referências.....                                                                                          | 247 |

## CAPÍTULO 9 – Conclusões.....248

|                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------|-----|
| 9.1 – Obtenção de complexos <i>cis</i> -bis(alquinila)platina(II)..... | 248 |
| 9.2 - Reatividade de complexos <i>cis</i> -bis(alquinila)platina(II)   |     |
| com metais do grupo 11.....                                            | 249 |
| 9.3 - Complexos heteronucleados com ligação ferro-platina.....         | 250 |

## ANEXOS .....253

|                                                            |     |
|------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela A1-Informações técnicas e dados do cristal e do     |     |
| refinamento da estrutura de 4a.....                        | 253 |
| Tabela A2-Coordenadas atômicas e parâmetros vibracionais   |     |
| isotrópicos equivalentes U(eq) para 4a.....                | 254 |
| Tabela A3-Comprimentos de ligação e ângulos de 4a.....     | 255 |
| Tabela A4-Dados cristalográficos de refinamento de 17..... | 256 |
| Tabela A5- Coordenadas atômicas e parâmetros vibracionais  |     |
| isotrópicos equivalentes U(eq) para 17.....                | 257 |
| Tabela A6-Comprimentos de ligação e ângulos de 17.....     | 258 |
| Tabela A7-Dados cristalográficos de refinamento de 30..... | 260 |
| Tabela A8- Coordenadas atômicas e parâmetros vibracionais  |     |
| isotrópicos equivalentes U(eq) para 30.....                | 261 |
| O método semi-empírico MNDO-PM3.....                       | 262 |

## PREFÁCIO

O Capítulo 1 apresenta uma introdução sobre a interação entre metais e alquinos, complexos polinucleados e os objetivos da tese. O Capítulo 2 aborda a química dos complexos alquinos e alquinilas, incluindo aspectos estruturais, métodos de obtenção e reatividade. O Capítulo 3 comenta os compostos que apresentam ligações metal-metal, com ênfase para os clusters de platina e a utilização da difosfina *dppm*, bis(difenilfosfino)metano, que age como ligante em ponte entre metais. O Capítulo 4 introduz a ressonância magnética nuclear como ferramenta essencial na caracterização de compostos organometálicos, com destaque para os núcleos  $^{31}\text{P}$  e  $^{195}\text{Pt}$ , muito comuns nos complexos estudados. Os capítulos posteriores estão relacionados com os trabalhos desenvolvidos durante o doutoramento. O Capítulo 5 descreve a preparação e a caracterização de complexos *cis*-bis(alquinila)platina(II). O Capítulo 6 discute a reatividade de alguns *cis*-bis(alquinila)platina(II) com metais do grupo 11: cobre(I), prata(I) e ouro(I). O Capítulo 7 analisa a química preparativa de compostos heterometálicos de ferro-platina a partir do precursor  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm}-P)]$  e complexos de platina, como o  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  ( $\text{cod}$  = 1,5-ciclooctadieno) e alguns de seus derivados mono- e polinucleados. A parte experimental está incluída no Capítulo 8 e, finalmente, o Capítulo 9 contém as conclusões.

C.V.U.

## ABREVIATURAS

AE - análise elementar

$E_R$  - erro relativo:  $|\text{valor experimental} - \text{valor teórico}| / \text{valor teórico}$

HOMO – orbital molecular ocupado de maior energia

IV - infravermelho

$\nu(\text{CO})$  - frequência de estiramento da ligação CO

vs - banda muito forte (*very strong*)

s - banda forte (*strong*)

m - banda média

w - fraca (*weak*)

sh - ombro (*shoulder*)

br - banda larga (*broad*)

LUMO – orbital molecular desocupado de menor energia

RMN - Ressonância magnética nuclear

RMN  $^1\text{H}$  - Ressonância magnética nuclear de hidrogênio-1 (proton)

RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  - Ressonância magnética nuclear de carbono-13 desacoplada de hidrogênio-1.

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  - Ressonância magnética nuclear de fósforo-31 desacoplada de hidrogênio-1.

RMN  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  - Ressonância magnética nuclear de platina-195 desacoplada de hidrogênio-1.

$J$  – constante de acoplamento

ppm – partes por milhão

$\delta$  - deslocamento químico

Compostos e ligantes:

bpy - 2,2'-bipiridina

cod - 1,5-ciclooctadieno

Cp - ciclopentadienila

dmphen – 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina

dppe – 1,2-bis(difenilfosfino)etano

dppf – 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno

dppm – bis(difenilfosfino)metano

dppp - 1,3-bis(difenilfosfino)propano

phen -1,10-fenantrolina

PCy<sub>3</sub> - tricloexilfosfina

PPh<sub>3</sub> - trifenilfosfina

PPh<sub>2</sub>Me - difenilmetilfosfina

thf - tetraidrofurano

TMS - tetrametilsilano

# CAPÍTULO 1

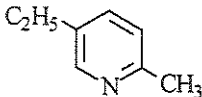
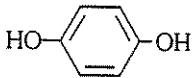
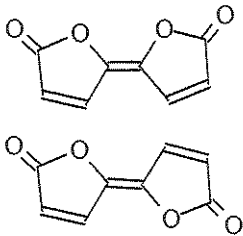
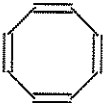
## Introdução

### 1.1-Alquinos e Metais de Transição

Os alquinos são uma classe de compostos que contêm ligação tripla entre átomos de carbono. O alquino mais simples é o etino ou acetileno. Até 1940 o acetileno era obtido comercialmente pelo processo do carbeto de cálcio, perdendo importância quando processos de craqueamento térmico de hidrocarbonetos foram introduzidos. Com a expansão da indústria do petróleo, a química do carvão foi substituída pela indústria petroquímica nos anos 40 nos EUA e nos 50 na Europa. Como consequência o acetileno perdeu competitividade frente ao etileno e outras olefinas.<sup>1</sup> Porém os alquinos sempre se mostraram interessantes pela versatilidade da sua química. O alto caráter insaturado e a alta energia livre de formação dos alquinos explicam sua acentuada reatividade com muitos elementos e compostos, permitindo sua exploração como “blocos de carbonos” em construções ou aumento de cadeias carbônicas. Grande parte das reações que envolvem alquinos, tanto na indústria de insumos básicos como em química fina, tem a participação de metais ou compostos metálicos, que são responsáveis por complexos intermediários ou espécies químicas em ciclos catalíticos (Tabela 1.1).<sup>1</sup> A reatividade da ligação tripla dos alquinos, na presença de metais ou complexos metálicos, é proveniente da ativação e de transformações químicas na esfera de coordenação do metal. Essas transformações incluem a adição oxidativa do alquino resultando em ligantes alquinila e hidreto ( $H-M-C\equiv CR$ ),<sup>2</sup> rearranjo para complexos vinilideno ( $M=C=CHR$ ),<sup>3</sup> reações de inserção<sup>4</sup> e ataques de nucleófilos ou eletrófilos ao alquino coordenado.<sup>5</sup>

Muitas reações envolvendo alquinos e metais de transição têm a participação de intermediários alquinilas, como por exemplo, as reações de acoplamento carbono-carbono intermediadas ou catalisadas por metais, com destaque para cobre e paládio.<sup>6</sup> Além disto, a existência de complexos contendo metais como cobre<sup>7</sup>, prata<sup>8</sup> e ouro<sup>9</sup> coordenados  $\pi$  por

**Tabela 1.1** - Reações industrialmente importantes do acetileno. R = grupos alquila.

| substrato                                    | produto                                                                             | catalisador                                                                                        |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>reações de vinilação</i>                  |                                                                                     |                                                                                                    |
| H <sub>2</sub> O                             | CH <sub>3</sub> CHO                                                                 | HgSO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                  |
| HCl                                          | CH <sub>2</sub> =CH-Cl                                                              | HgCl <sub>2</sub> -carvão                                                                          |
| ROH                                          | RO-CH=CH <sub>2</sub>                                                               | KOH                                                                                                |
| RSH                                          | CH <sub>2</sub> =CH-SR                                                              | KOH                                                                                                |
| RCOOH                                        | RCOO-CH=CH <sub>2</sub>                                                             | sais de Zn ou Cd                                                                                   |
| R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> NH             | R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> N-CH=CH <sub>2</sub>                                  | sais de Zn ou Cd                                                                                   |
| NH <sub>3</sub>                              |    | complexos de Co e Ni                                                                               |
| RCO-NH <sub>2</sub>                          | RCO-NH-CH=CH <sub>2</sub>                                                           | K[RCONH]                                                                                           |
| HCN                                          | CH <sub>2</sub> =CH-CN                                                              | CuCl-NH <sub>4</sub> Cl                                                                            |
| <i>reações de etinilação</i>                 |                                                                                     |                                                                                                    |
| HCHO                                         | HC≡CCH <sub>2</sub> OH<br>HOCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> OH                   | Cu <sub>2</sub> C <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O.2C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>                   |
| <i>reações de carbonilação</i>               |                                                                                     |                                                                                                    |
| CO, H <sub>2</sub> O                         | CH <sub>2</sub> =CH-COOH                                                            | Ni(CO) <sub>4</sub>                                                                                |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, CO         | CH <sub>2</sub> =CH-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                | sais de Ni                                                                                         |
| CO, H <sub>2</sub> O                         |  | [Fe(CO) <sub>5</sub> ]                                                                             |
| CO                                           |  | [Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> ]                                                               |
| <i>reações de ciclização e polimerização</i> |                                                                                     |                                                                                                    |
|                                              |  | Ni(CN) <sub>2</sub>                                                                                |
|                                              |  | [Ni(CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]                                            |
|                                              | HC≡C-CH=CH <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> =CH-C≡C-CH=CH <sub>2</sub>               | sais de Cu(I)                                                                                      |
|                                              | <i>cis- e trans-(-CH=CH-)<sub>n</sub></i>                                           | Ziegler-Natta, Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> -Ti(Obu <sup>n</sup> ) <sub>4</sub> |

alquínilas e a possibilidade de transformações químicas nesses ligantes através de adições eletrofílicas e nucleofílicas aos carbonos da ligação tripla,<sup>10</sup> despertaram o nosso interesse em buscar um melhor entendimento e novas possibilidades sintéticas para esta rica química.

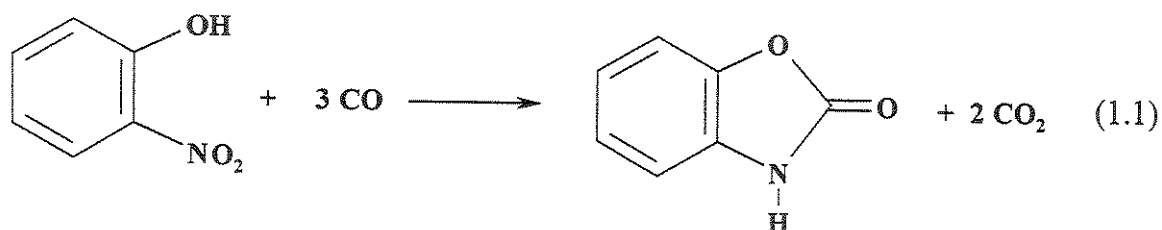
## 1.2-Complexos Polinucleados

Complexos polinucleados são aqueles que têm pelo menos dois metais. Quando possuem apenas uma espécie metálica, são chamados de homopolinucleados e quando contêm mais de uma espécie metálica são chamados de heteropolinucleados. Quando não há ligações químicas entre os metais, necessariamente há ligantes em ponte. Os complexos com dois ou mais metais ligados entre si (clusters) formam uma classe de compostos com características químicas interessantes: ligantes em ponte entre centros metálicos, ligantes vizinhos ligados a centros metálicos distintos, e estados de oxidação não comuns para os metais.

O interesse de muitos pesquisadores na área de clusters está relacionado com catálise. Catalisadores multimetálicos têm sido estudados e desenvolvidos para vários processos industriais, por exemplo: ligas de Pt-Re e Ni-Cu na reforma do petróleo e mistura dos óxidos  $\text{MoO}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  na oxidação seletiva do propeno. A aplicação de clusters metálicos mistos, como precursores de catalisadores para reações sensíveis a sistemas bimetalícos, tem apresentado bons resultados. Clusters mistos possibilitam o controle do tamanho e da composição das partículas de ligas metálicas, que dificilmente são conseguidos na deposição de metais a partir da mistura de sais ou complexos metálicos mononucleados.<sup>11</sup> A reação de carbonilação do *o*-nitrofenol para dar benzoxazolona (Equação 1.1) apresentou uma conversão de 99% e uma seletividade de 96% com o uso de um catalisador obtido pela deposição de  $[\text{Pd}_2\text{Fe}(\text{CO})_4(\mu\text{-dppm})_2]$  sobre sílica. Utilizando-se um catalisador convencional, preparado a partir da mistura de acetato de paládio(II) e oxalato de ferro(III), sob as mesmas condições experimentais, foram observadas uma conversão de 40% e uma seletividade de 90%.<sup>12</sup>

As preparações de clusters mistos contendo platina e ferro utilizavam usualmente reações de complexos de platina(0) e carbonilas de ferro.<sup>13</sup> A introdução de ligantes, que atuam como pontes entre os metais, permitiu a obtenção de clusters trimetalícos

(triângulos) mais resistentes à fragmentação. Entre eles, a difosfina bis(difenilfosfino)metano (*dppm*) é um dos ligantes bidentados mais empregado.<sup>14</sup> A síntese de complexos bimetalícos ferro-platina com *dppm* em ponte, partindo dos complexos  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm}-P)]$  (**1**) e  $[\text{Pt}(\text{cod})\text{X}_2]$ , onde  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ,<sup>15</sup> introduziu uma nova estratégia de obtenção de complexos hetero-bimetalícos ferro-platina, explorada neste trabalho.



### 1.3 - Objetivos

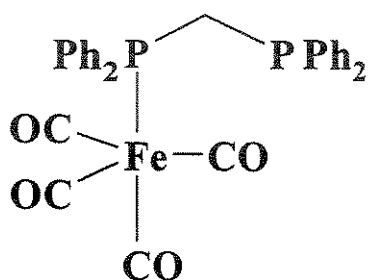
O objetivo foi explorar a química de complexos alquinila-platina, muitas vezes evocados como análogos aos complexos intermediários de paládio nas reações de acoplamento cruzado envolvendo alquinos. A platina é conhecida pela capacidade de manter ou dificultar a saída dos ligantes ou substratos transformados quimicamente em sua esfera de coordenação.

A primeira etapa do trabalho consistiu em preparar compostos bis(alquinila)-platina(II) com diversos ligantes auxiliares.

A segunda etapa teve como objetivo o estudo do comportamento reacional dos compostos bis(alquinila)platina(II) sintetizados frente aos íons metálicos da família 11: cobre(I), prata(I) e ouro(I).

Com os resultados obtidos durante os trabalhos experimentais, surgiram novas expectativas em relação à reatividade diferenciada dos complexos bis(alquinila)platina(II) com ouro(I), quando comparada àquelas observadas com cobre(I) e prata(I). Os resultados nos incentivaram a estudar mais profundamente as reações entre ouro(I) e os complexos bis(alquinila)platina(II), com a finalidade de propor mecanismos de reação.

Em paralelo ao trabalho com alquinilas, foram também estudadas e desenvolvidas novas estratégias de síntese de complexos heterometálicos contendo platina e ferro. Para isto, foram preparados precursores organometálicos de platina(0), utilizados como geradores de fragmentos ou átomos de platina (platina “pelada”). Os fragmentos de ferro presentes nos clusters foram fornecidos pelo interessante complexo de ferro,  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-P})]$ , que contém uma das fosfinas livre (Figura 1.1). A escolha deste complexo de ferro deve-se a sua versatilidade na obtenção sistemas bimetálicos. A fosfina livre coordena-se facilmente a metais que contêm ligantes lábeis, resultando muitas vezes em ligação metal-metal com a bis(difenilfosfino)metano (*dppm*) em ponte, dando estabilidade extra quanto à fragmentação dos eventuais clusters obtidos.



**Figura 1.1** – Fórmula estrutural do complexo  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-P})]$  (1), utilizado como precursor de clusters heterobimetálicos de platina e ferro.

## 1.4 - Referências

- <sup>1</sup> Pässler, P.; Hefner, W.; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5ª edição, vol. A1, ed. Gerhartz, W., VCH, Weinheim, 1985; p 97.
- <sup>2</sup> a) Trost, B. M.; Chan, C.; Ruhter, G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 3486. b) Deeming, A. J.; Hasso, S.; Underhill, M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1614.
- <sup>3</sup> Touchard, D.; Haquette, P.; Pirio, N.; Toupet, L.; Dixneuf, P. H.; *Organometallics* **1993**, *12*, 3132.
- <sup>4</sup> a) Mitsudo, T.; Fujita, K.; Nagano, S.; Suzuki, T.; Watanabe, Y.; *Organometallics* **1995**, *14*, 4228. b) Barbaro, P.; Bianchini, C.; Peruzzini, M.; Polo, A.; Zanobini, F.; Frediani, P.; *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 5. c) Maddock, S. M.; Rickard, C. E. F.; Roper, W. R.; Wright, L. J.; *Organometallics* **1996**, *15*, 1793.
- <sup>5</sup> Nicholas, K. M.; Nestle, M. O.; Seyferth, D.; In *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*; vol. 2; Alper, H. (editor); Academic Press; Nova York, 1978; p 10.
- <sup>6</sup> a) Nguyen, P.; Yuan, Z.; Agocs, L.; Lesley, G.; Marder, T. B.; *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, *220*, 289. b) Trost, B. M.; Chan, C.; Ruhter, G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 3486. c) Villemin, D.; Schigeko, E.; *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *293*, C10. d) Rossi, R.; Carpita, A.; Bigelli, C.; *Tetrahedron Letters*, **1985**, *26*, 523. e) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N.; *Tetrahedron Letters*, **1975**, 4467.
- <sup>7</sup> a) Janssen, M. D.; Herres, M.; Zsolnai, L.; Grove, D. M.; Spek, A. L.; Lang, H.; van Koten, G.; *Organometallics* **1995**, *14*, 1098. b) Yamazaki, S.; Deeming, A. J.; Hursthouse, M. B.; Malik, K. M. A.; *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *235*, 147. c) Yam, V. W-W.; Chan, L-P.; Lai, T-F.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 2075.
- <sup>8</sup> a) Forniés, J.; Lalinde, E.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 2587. b) Forniés, J.; Lalinde, E.; Martínez, F.; Moreno, M. T.; Welch, A. J.; *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *455*, 271. c) Lang, H.; Herres, M.; Zsolnai, L.; *Organometallics* **1993**, *12*, 5008.
- <sup>9</sup> Carriedo, G. A.; Miguel, D.; Riera, V.; Soláns, X.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1987**, 2867.
- <sup>10</sup> Belluco, U.; Bertani, R.; Michelin, R. A.; Mozzon, M.; *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 37.
- <sup>11</sup> Ichikawa, M.; *Polyhedron* **1988**, *7*, 2351.
- <sup>12</sup> a) Braunstein, P.; Kervennal, J.; Richert, J. L.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1985**, *24*, 768. b) Braunstein, P.; Devenish, R.; Gallezot, P.; Heaton, B. T.; Humphreys, C. J.; Kervennal, J.; Mulley, S.; Ries, M.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1988**, *24*, 927.
- <sup>13</sup> a) Mason, R.; Zubieta, J.; Hsieh, A. T. T.; Knight, J.; Mays, M. J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 200. b) Albano, V. G.; Ciani, G.; Bruce, M. I.; Shaw, G.; Stone, F. G. A.; *J. Organometal. Chem.*, **1972**, *42*, C99.
- <sup>14</sup> a) Grossel, M.; Moulding, R. P.; Seddon, K. R.; *J. Organometal. Chem.*, **1983**, *253*, C50. b) Braunstein, P.; Guarino, N.; Bellefon, C. M.; Richert, J. L.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1987**, *26*, 88. c) Braunstein, P.; Richert, J. L.; Dusauso, Y.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, 3801.
- <sup>15</sup> a) Jacobsen, G. B.; Shaw, B. L.; Thornton-Pett, M.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 13. b) Jacobsen, G. B.; Shaw, B. L.; Thornton-Pett, M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1987**, 3079.

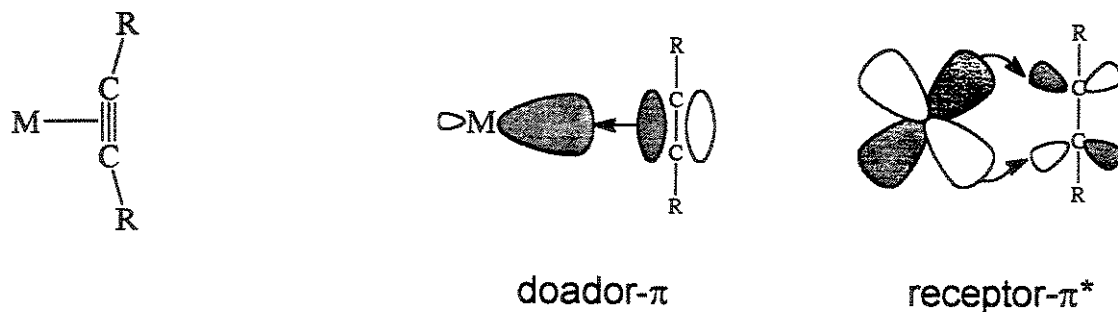
## CAPÍTULO 2

### Complexos Alquinos e Alquinilas

#### 2.1- Complexos alquinos

Os alquinos coordenam-se aos átomos metálicos resultando em alongamento da ligação tripla e na perda da sua geometria linear. A variação angular entre as ligações no alquino é muito variável, dependendo basicamente da natureza do fragmento metálico e dos substituintes no alquino coordenado. Alquinos com substituintes halogêneos, que são explosivos, ou alquinos cíclicos instáveis, como o cicloexino, são estabilizados quando complexados.<sup>1</sup>

De acordo com a Teoria dos Orbitais Moleculares, os alquinos contêm dois conjuntos de orbitais moleculares  $\pi$  ortogonais entre si. Cada conjunto é composto por um orbital  $\pi$  (ligante) e um  $\pi^*$  (antiligante), contidos no mesmo plano. Os orbitais moleculares de um ou dos dois conjuntos podem interagir com orbitais de fronteira de metais. Os alquinos são doadores  $\sigma$  neutros de um ou dois pares de elétrons de seus orbitais  $\pi$  ligantes e receptores  $\pi$  através de seus orbitais  $\pi^*$  (Figura 2.1).<sup>2</sup> A ligação química entre um orbital molecular  $\pi$  do alquino e um orbital de fronteira metálico ocorre no eixo imaginário ligando o centro entre os dois átomos de carbono da ligação tripla e o átomo metálico. Apesar disso, usualmente utiliza-se a denominação ligação  $\pi$ .

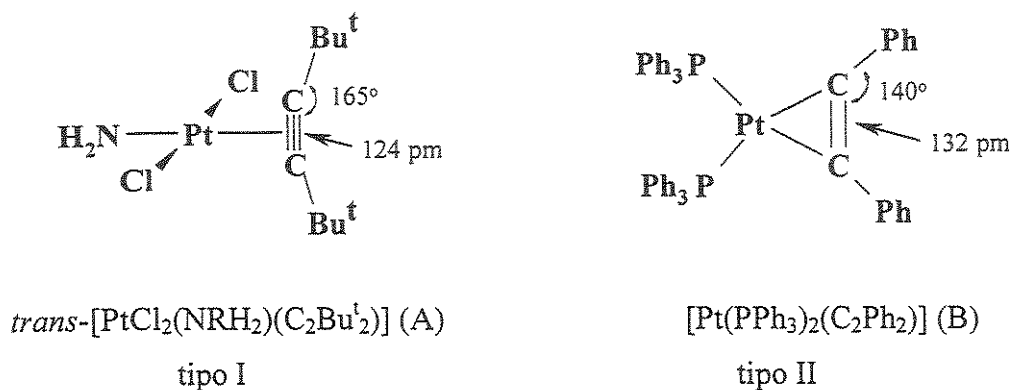


**Figura 2.1-** Representações das ligações metal-alquino: (a) interação do orbital  $\pi$  ocupado do alquino com orbital vazio do metal; (b) interação do orbital  $\pi^*$  do alquino com um orbital  $d$  ocupado do metal.

As capacidades de doação eletrônica alquino-metal e de retrodoação metal-alquino dependem dos substituintes no ligante alquino e das características eletrônicas e estéricas do fragmento metálico. Quanto mais efetiva a retrodoação  $\pi$  do metal para o alquino, maior o alongamento da ligação tripla e maior a variação angular dos substituintes no alquino. Quando um alquino está coordenado a um fragmento metálico, o comprimento da ligação tripla assume um valor intermediário aos comprimentos de ligação de alquinos e de alquenos livres (1,20 a 1,34 Å). Quando há dois metais ligados à função alquino, a distância entre os dois carbonos decresce consideravelmente (por exemplo: 1,46 Å), ficando próxima da observada em alcanos (por exemplo: 1,54 Å).

A natureza das ligações químicas entre alquinos e metais situa-se entre dois tipos extremos, I e II. Para o tipo I, a doação  $\sigma$  (de orbital  $\pi$  do alquino para o metal) é efetiva e a retrodoação (do metal para orbital  $\pi^*$  da ligação tripla) tem pouca importância. É característico de complexos contendo o metal em alto estado de oxidação e alquinos com substituintes bons doadores de densidade eletrônica. O ligante alquino é monodentado ocupando apenas um sítio de coordenação. O tipo II, no qual a retrodoação é muito efetiva, ocorre preferencialmente em complexos com o centro metálico em baixo estado de oxidação ou rico em elétrons e o alquino contendo substituintes retiradores de elétrons. O tipo II é melhor descrito como um metalaciclopropeno, com o alquino bidentado ocupando dois sítios de coordenação<sup>3</sup>. As estruturas moleculares analisadas por cristalografia de raios-X dos complexos de platina *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(NRH<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>Bu<sup>t</sup><sub>2</sub>)] (A) e [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>)] (B) ilustram bem alquinos tipo I e II (Figura 2.2)<sup>4</sup>. O complexo A, tipo I, apresenta uma distância C≡C de 1,24Å, próxima de alquinos livres (1,20Å), e o complexo B, tipo II, apresenta 1,32Å, próxima de alquenos livres (1,34Å). As frequências de estiramento  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  observadas em espectros de infravermelho também apresentam diferenças marcantes, 2028 cm<sup>-1</sup> para A e 1750 cm<sup>-1</sup> para B. As frequências  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  para alquinos livres ficam no intervalo de 2190 a 2260 cm<sup>-1</sup>. Os ângulos, entre a ligação tripla C≡C e a ligação C-R (R é o substituinte no alquino), nos complexos A e B são respectivamente 165° e 140°. Alquinos em complexos de platina do tipo I posicionam-se perpendicularmente ao plano definido pelo átomo de platina e seus outros três ligantes. Complexos de platina do tipo II contém o ligante alquino praticamente no mesmo plano definido pela platina e seus ligantes. O ângulo de diedro, entre o plano que compreende o alquino e a platina e o plano

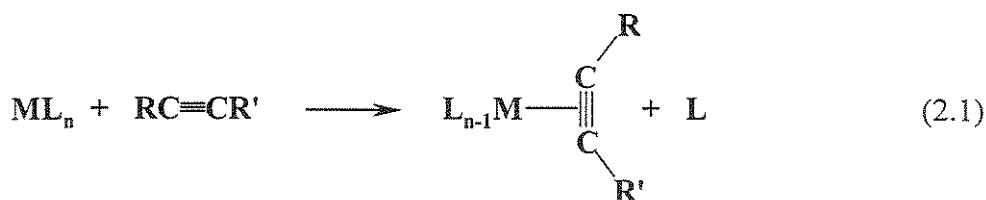
que compreende a platina e seus outros dois ligantes, varia em torno de 8 a 14° para complexos do tipo II.

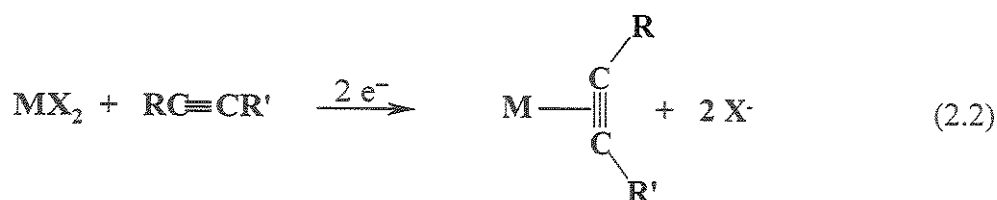


**Figura 2.2-** Complexo de platina contendo ligante alquino monodentado (A) e bidentado (B).

### 2.1.1-Obtenção de complexos alquinos

Os compostos alquinometal podem ser preparados por dois métodos básicos, substituição de ligantes (Equação 2.1) e complexação redutiva (Equação 2.2).<sup>5</sup> No primeiro caso, ligantes como carbonila, olefinas e fosfinas são substituídos por ligantes alquinos. No segundo caso, complexos halogeno-metal são geralmente reduzidos na presença do alquino. Porém, nem sempre acontece a substituição de ligante e sim o aumento do número de coordenação do centro metálico com a coordenação do alquino. Outra possibilidade de obtenção de complexos alquino inclui transformações químicas em ligantes na esfera de coordenação do metal, como alquinilas ou acetiletos e isocianetos, resultando em alquinos coordenados.

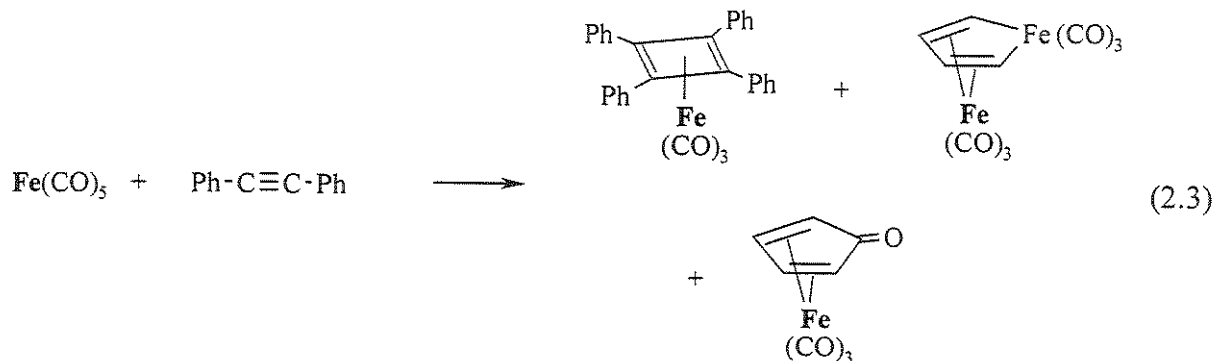


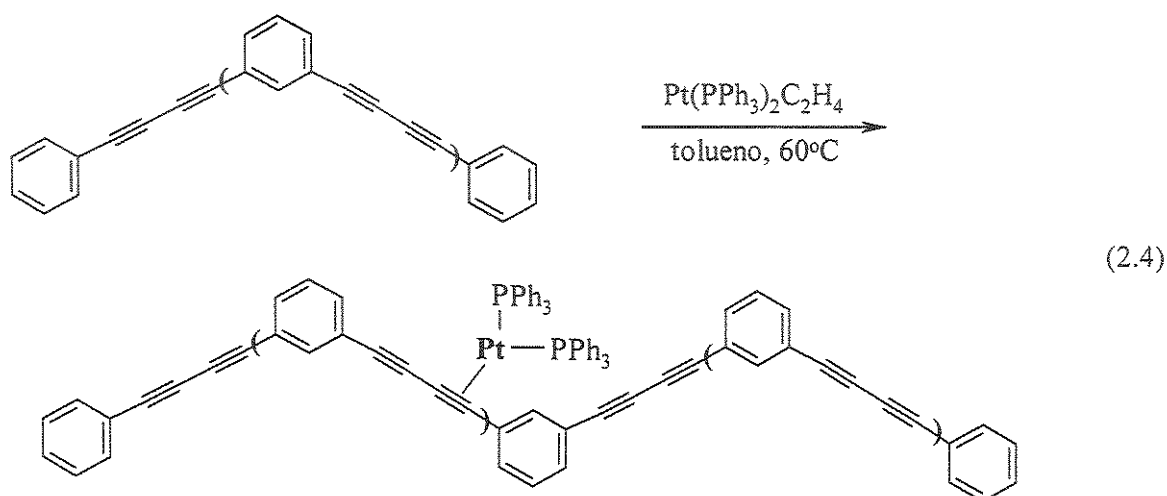


Muitas vezes, as reações envolvendo a troca de ligantes lábeis por alquinos não levam a produtos alquinometal, mas a produtos de oligomerização. Nestas reações, complexos alquinometal são propostos como complexos intermediários. Isso ocorre, por exemplo, com carbonilas metálicas da família do ferro,  $\text{M}(\text{CO})_5$  ( $\text{M} = \text{Fe}^6$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Os}^7$ ), em que dois ligantes carbonilas são substituídos por ligantes produtos de oligomerização de ligantes alquino e carbonila (Equação 2.3).

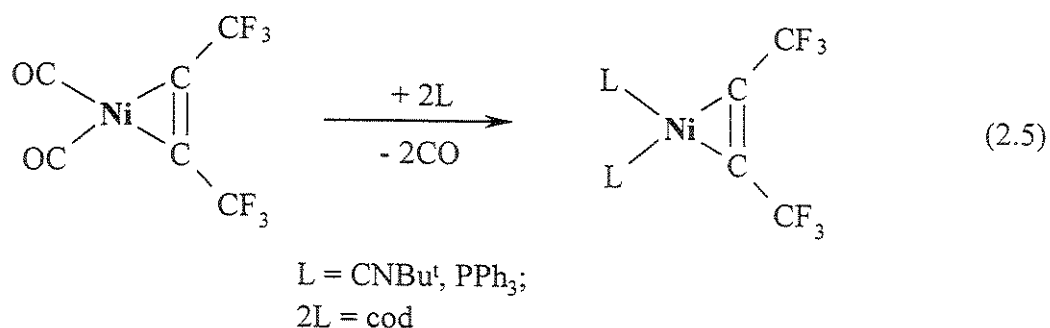
A seguir são mostrados exemplos de obtenção de complexos alquino.

Complexos  $[\text{M}(\text{PR}_3)_2(\text{alqueno})]$ ,  $[\text{M}(\text{PR}_3)_4]$ ,  $[\text{M}(\text{PR}_3)_3]$ ,  $\text{M} = \text{Ni}$ ,  $\text{Pt}$ , sofrem substituição de ligantes olefina ou fosfina por alquinos, resultando em complexos  $[\text{M}(\text{PR}_3)_2(\text{alquino})]$ <sup>8</sup>. Inclusive, um complexo polimérico contendo fragmentos  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$  coordenados a um poliino foi obtido através da substituição de etileno no reagente  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$  (Equação 2.4)<sup>9</sup>:



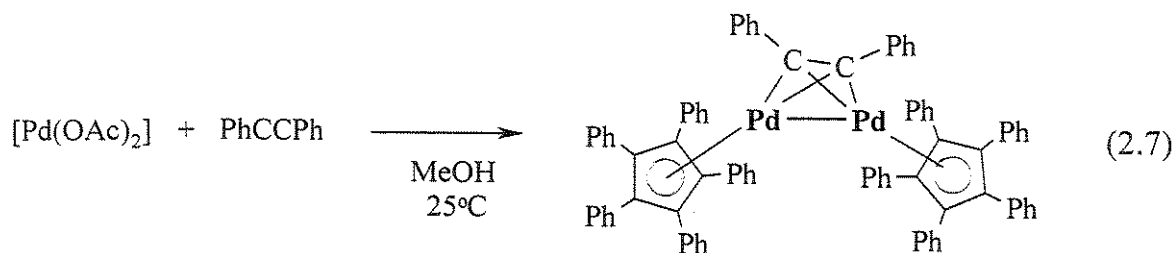
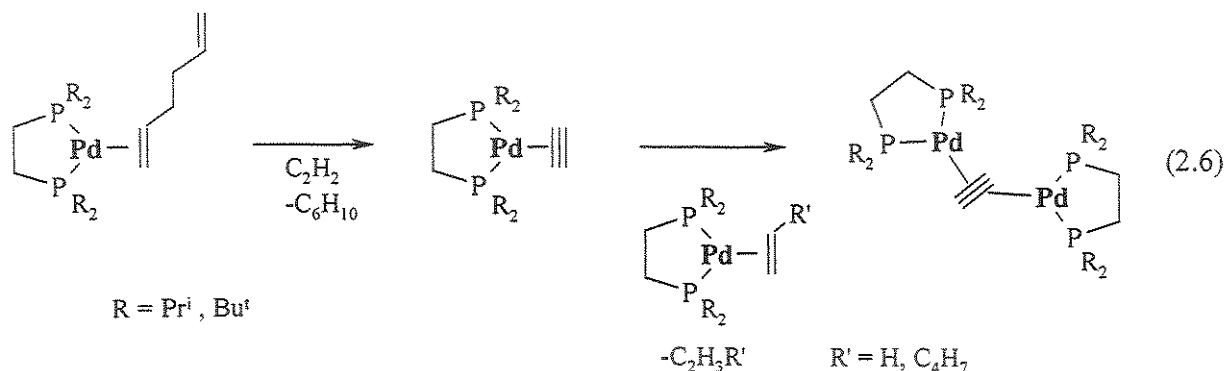


O complexo tetracarbonilníquel(0) é um precursor de complexos alquino níquel através da substituição de dois ligantes carbonila por um ligante alquino como o hexafluoro-2-butino. Os dois ligantes carbonilas remanecentes podem ser trocados por ligantes fosfinas, isocianetos ou olefinas (Equação 2.5)<sup>10</sup>. Complexos alquino de tungstênio, molibdênio<sup>11</sup> e tântalo<sup>12</sup> também são preparados por substituição de ligantes carbonilas.

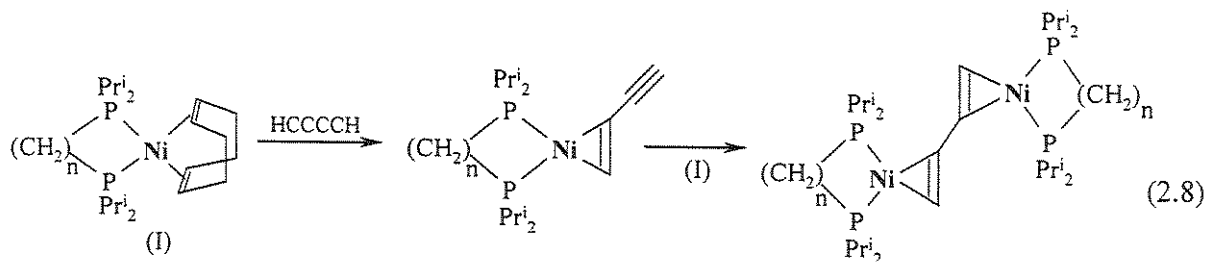


Complexos de paládio do tipo  $[\text{Pd}(\text{HC}\equiv\text{CH})(\text{PR}_3)_2]$  e  $\{[\text{Pd}(\text{PR}_3)_2]_2(\mu\text{-HC}\equiv\text{CH})\}$  também podem ser sintetizados a partir de precursores olefínicos (Equação 2.6)<sup>13</sup>. Em geral, os complexos alquino-paládio(0) são menos estáveis que os alquino-platina(0) e alquino-níquel(0) devido à facilidade de oligomerização dos alquinos na esfera de coordenação do átomo de paládio. Um complexo bimetálico interessante, contendo um

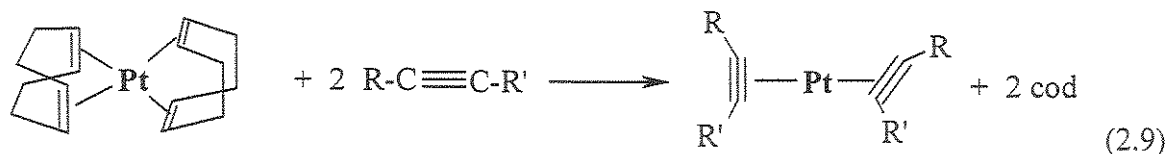
alquino em ponte entre dois átomos de paládio, foi obtido a partir de acetato de paládio(II) e difeniletino em metanol. A ciclooligomerização de moléculas de difeniletino resultou em ligantes pentafenilciclopentadienila ocupando os sítios de coordenação restantes dos dois átomos de paládio (Equação 2.7)<sup>14</sup>.



Ciclodienos, como o *cod* (1,5-ciclo-octadieno), são muito utilizados como ligantes lábeis em complexos metálicos. Um exemplo seria a reação de substituição do ligante *cod*, em complexos difosfina-ciclodieno-níquel(0), por um alquino (butadiino). Devido às suas duas ligações triplas, o butadiino pode coordenar-se a dois fragmentos bis(fosfina)níquel, quando o reagente de níquel é utilizado em excesso (Equação 2.8)<sup>15</sup>.

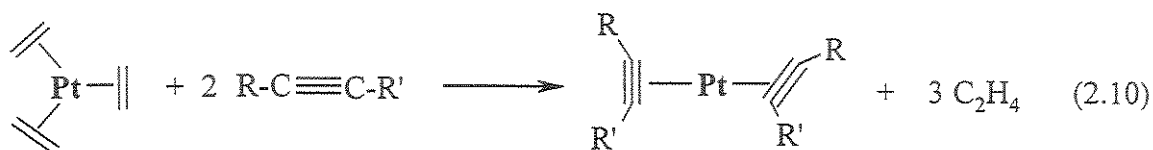


O uso de complexos de platina(0) contendo ligantes olefinas, como  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  e  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ , permite a obtenção de uma grande variedade de complexos alquinometal (Equações 2.9 e 2.10)<sup>16</sup>.



$\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$ ,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$  ou  $\text{C}(\text{OH})\text{Me}_2$

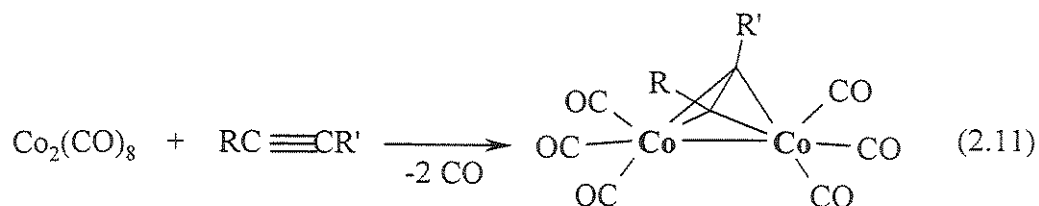
$\text{R} = \text{Bu}^t$ ,  $\text{R}' = \text{SiMe}_3$ ;  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}' = \text{SiMe}_3$



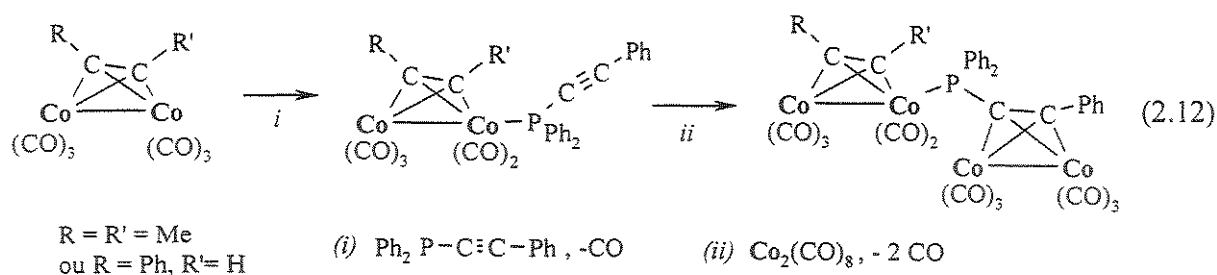
$\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $\text{Bu}^t$ , ou  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$ ;

$\text{R} = \text{Bu}^t$ ,  $\text{R}' = \text{Me}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}' = \text{Me}$

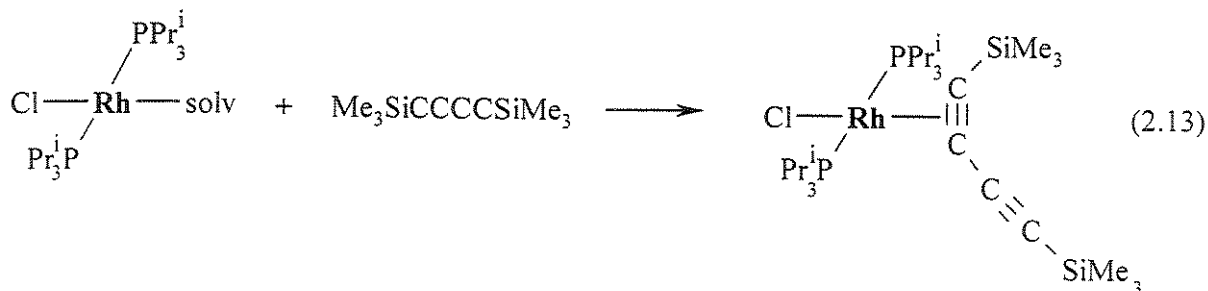
Compostos alquinodicobalto  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{alquino})]$  formam uma classe de complexos alquino muito explorada por causa do efeito protetor do fragmento hexacarbonildicobalto em relação à ligação tripla, permitindo operações sintéticas nos substituintes do alquino coordenado<sup>17</sup>. Por outro lado, esses complexos têm sido uma ótima ferramenta na preparação de derivados da ciclopentenona, que são formados a partir da ciclização do alquino coordenado juntamente com moléculas de etileno e monóxido de carbono. Essas reações são conhecidas como reações de Pauson-Khand<sup>18</sup>. Complexos  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{alquino})]$  são preparados pelo deslocamento de ligantes carbonila do complexo octacarbonildicobalto pelo respectivo alquino, que fica em ponte entre os centros metálicos em posição perpendicular ao eixo da ligação cobalto-cobalto (Equação 2.11)<sup>19</sup>

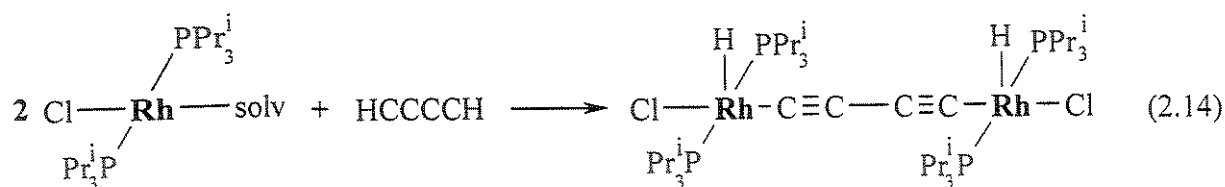


Uma classe interessante de acetilenos contendo substituintes fosforados  $-PR_2$  vem sendo explorada. A possibilidade de coordenação da fosfina e também do alquino a centros metálicos, juntamente com reações de quebra da ligação P-C, para gerar fragmentos em ponte  $-PR_2$  e  $-C_2R'$ , demonstram o potencial dos fosfinoacetilenos em sistemas polimetálicos<sup>20</sup>. O complexo bimetálico  $[Co_2(\mu-MeCCMe)(CO)_6]$ , por exemplo, sofre a substituição de um ligante carbonila pelo fósforo do ligante fosfinoalquino. O alquino livre é capaz de coordenar-se a outros fragmentos metálicos, como o próprio  $[Co(CO)_6]$  (Equação 2.12)<sup>21</sup>.

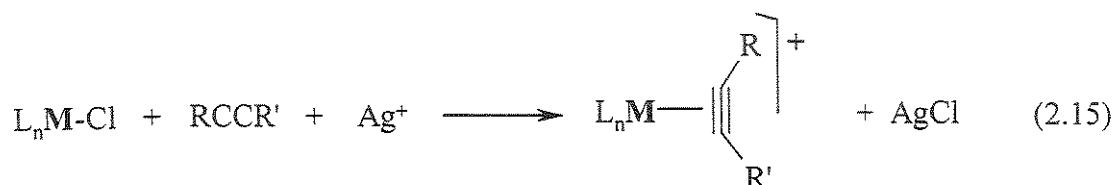


A reatividade dos alquinos frente aos complexos metálicos é influenciada pelos seus substituintes ligados aos carbonos da ligação tripla. Um exemplo é dado pelas reações do complexo  $[RhCl(PPr^i_3)_2(solvente)]$ , gerado em solução, com diferentes diinos. A reação deste complexo de ródio com di(trimetilsilil)butadiino envolve a simples coordenação do alquino ao sítio metálico ocupado pelo solvente (Equação 2.13). Porém, a reação do mesmo complexo de ródio com butadiino não resulta no respectivo complexo alquinometal (neste caso é sugerido como intermediário de reação<sup>22</sup>), mas um produto de dupla adição oxidativa das ligações C-H aos átomos de ródio. O produto observado é um complexo di(hidreto) bimetálico contendo um ligante butadiinodiila em ponte (Equação 2.14)<sup>23</sup>.





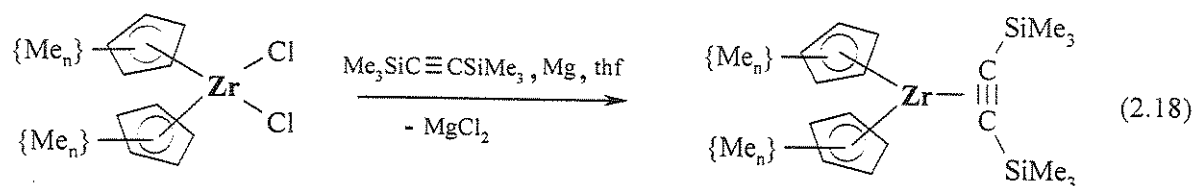
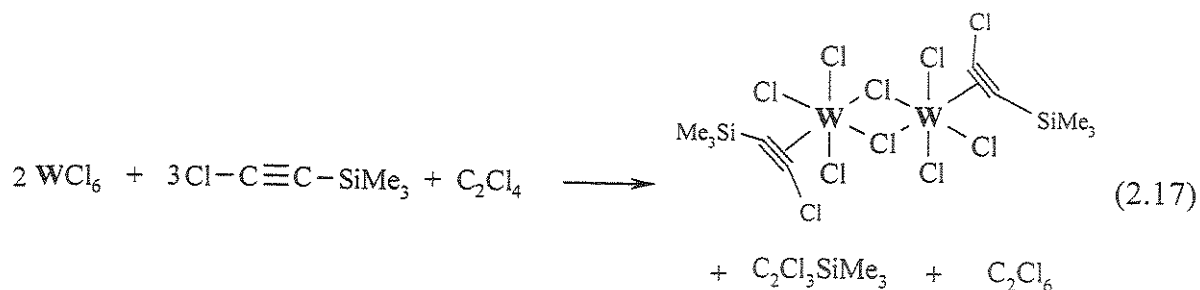
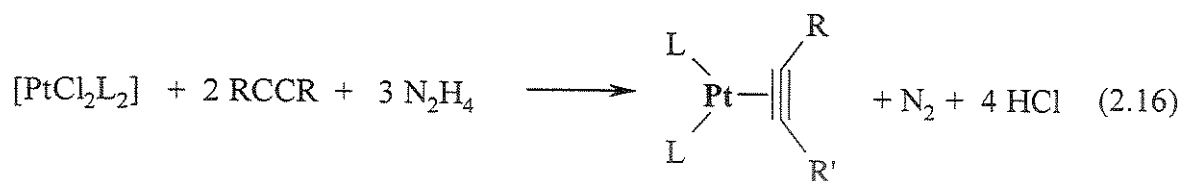
Complexos com haletos coordenados são utilizados em preparações de complexos alquino através do deslocamento do haleto por sais de prata. O sítio vago passa a ser ocupado pelo alquino presente no meio reacional e a carga elétrica do complexo é alterada sem haver mudança no estado de oxidação formal do metal (Equação 2.15)<sup>24</sup>. Quando são utilizados alquinos terminais, é comum a ocorrência de vinilidenos<sup>25</sup>.



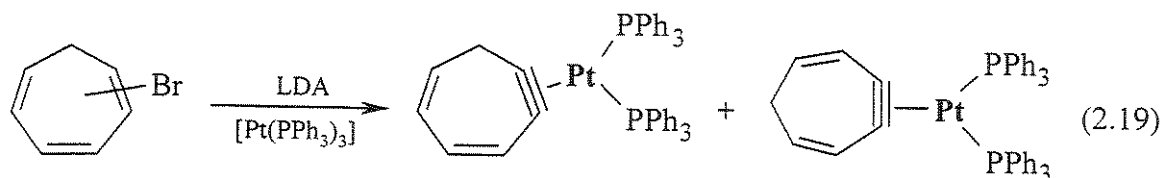
Redutores como a hidrazina, o tetracloroeteno e o magnésio metálico são alternativas para a troca de ligantes haletos por ligantes alquinos, acompanhada da redução do centro metálico (complexação redutiva). A utilização da hidrazina é comum na obtenção de complexos bis(fosfina)alquino (Equação 2.16)<sup>26</sup>. Nessas reações, normalmente consideramos a redução do átomo de platina(II) para platina(0). Contudo, observando que complexos alquino-platina [PtL<sub>2</sub>(RCCR)] são vistos como metalociclopropenos, a redução poderia ser atribuída aos átomos de carbono do metalociclo (complexo do tipo II, página 9).

O segundo redutor citado, o tetracloroeteno, é capaz de reduzir hexaclorotungstênio(VI) na presença de alquinos fornecendo dímeros [W<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>(alquino)<sub>2</sub>] (Equação 2.17)<sup>27</sup>.

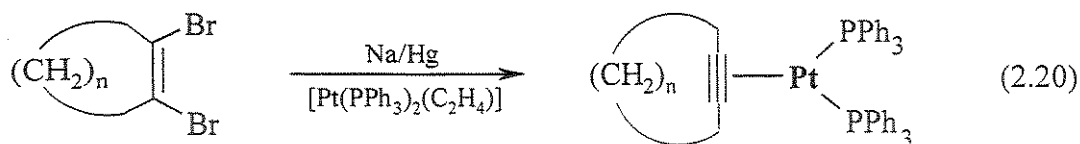
O magnésio metálico atua como redutor de complexos [Zr(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5-n</sub>Me<sub>n</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]; n = 0, 2-5; gerando os respectivos alquinos metálicos, [Zr(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5-n</sub>Me<sub>n</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-Me<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)] (Equação 2.18)<sup>28</sup>.



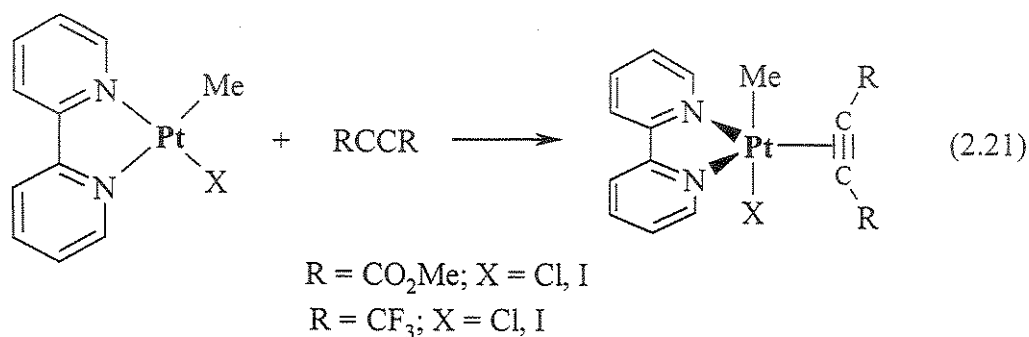
Sínteses de cicloalquinos-platina(0) têm sido conseguidas a partir de: 1-bromocicloalquenos e  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$  com a base diisopropilamida de lítio (Equação 2.19); 1,2-dibromocicloalquenos e  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$  com amálgama de sódio e mercúrio (Equação 2.20).<sup>29</sup>



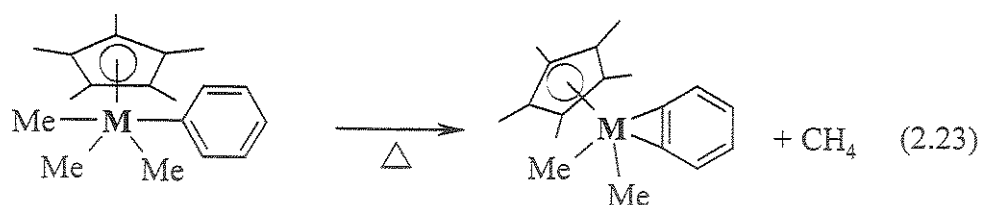
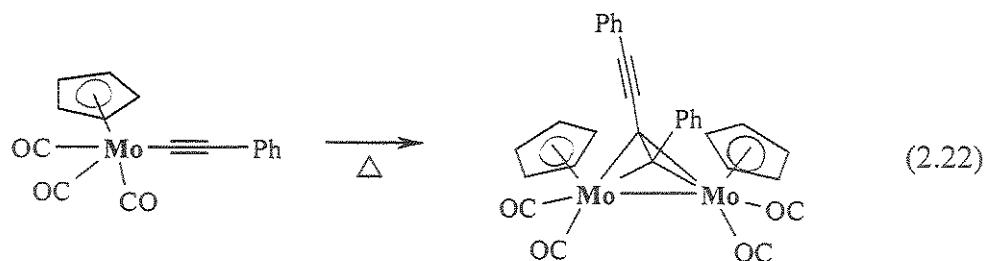
LDA = diisopropilamida de lítio



Alguns complexos quadrados de platina(II), contendo dois ligantes nitrogenados bidentados como a bipyridina, recebem um ligante alquino gerando complexos piramidais de platina(II) pentacoordenada com 18 elétrons de valência (Equação 2.21). Normalmente, os ligantes alquino são lábeis. A estabilidade dos complexos aumenta com a presença substituintes retiradores de elétrons no alquino, como  $\text{-CO}_2\text{Me}$  e  $\text{-CF}_3$ .<sup>30</sup>

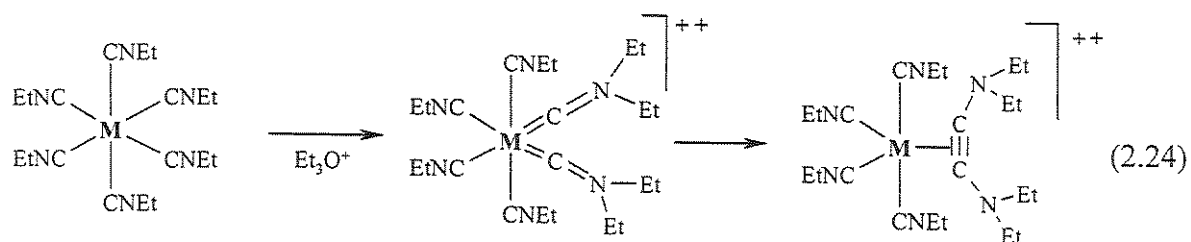


Complexos organometálicos, em condições termolíticas, podem apresentar transformações químicas nos ligantes da esfera de coordenação do metal. Algumas dessas transformações, gerando ligantes alquino, são observadas nas termólises dos complexos  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3(\text{C}\equiv\text{CPh})]$  e  $[\text{M}(\text{CH}_3)_3(\text{Ph})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$  ( $\text{M} = \text{Ta, Nb}$ ). Para o complexo de molibdênio, o produto obtido é um complexo bimetalico com um ligante difenilbutadiino coordenado em ponte com os dois átomos de molibdênio através de uma das ligações triplas, ficando a outra livre. Nesta termólise ocorre o acoplamento entre dois ligantes alquinila através de seus carbonos- $\alpha$  (Equação 2.22)<sup>31</sup>. Os complexos de tântalo e nióbio, ao sofrerem termólise, transformam o ligante fenila em  $\eta^2$ -benzino. Nessas reações, ocorre o deslocamento de um átomo de hidrogênio *orto* para um ligante metila, que é liberado como metano (Equação 2.23).<sup>32</sup>



(M = Ta, Nb)

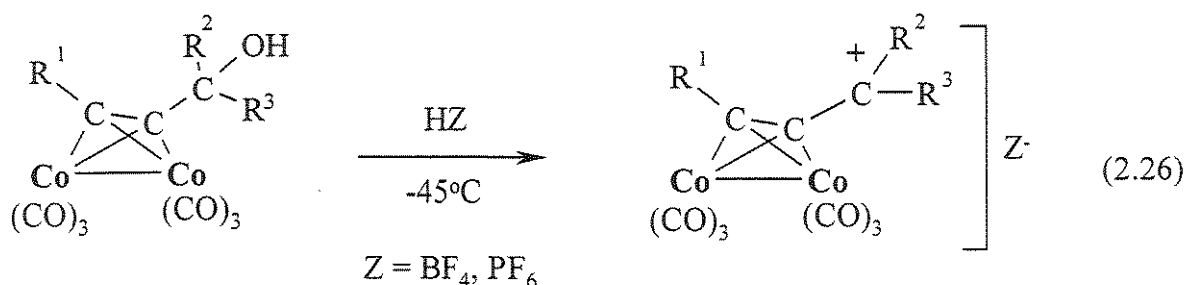
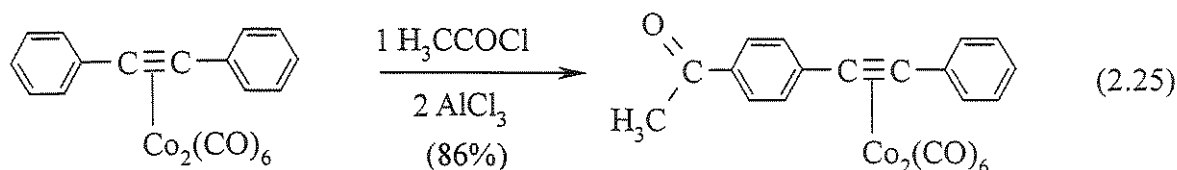
Ligantes isocianetos, em alguns casos, são acoplados para formar alquinodiaminas coordenadas. Os complexos hexa(etilisocianeto)molibdênio e -tungstênio ao serem atacados com o eletrófilo  $[\text{Et}_3\text{O}]^+$ , geram espécies intermediárias dicarbinometal. Os carbinos se acoplam gerando o ligante di(dietilamino)etino (Equação 2.24).<sup>33</sup>



## 2.1.2-Reatividade de complexos alquinos

A química dos complexos alquinos é subdividida em duas categorias de reações: reações em que a ligação tripla é o centro reativo, e reações em que a ligação tripla não é afetada, enquanto outros ligantes e/ou o(s) centro(s) metálico(s) são os centros reativos. Complexos metálicos costumam ser utilizados como grupos protetores de olefinas e alquinos, com destaque para o octacarbonildicobalto. Os complexos resultantes da coordenação de alquinos ao octacarbonildicobalto são muitas vezes inertes frente aos eletrófilos que normalmente atacariam os alquinos livres. A acilação de Friedel-Crafts de arilacetilenos, por exemplo, é prejudicada pelo ataque à ligação tripla. O alquino coordenado ao fragmento  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]$  permite a acilação seletiva do anel aromático (Equação 2.25). Os alquinos modificados são rapidamente recuperados através de tratamento com íons  $\text{Ce(III)}$  ou  $\text{Fe(III)}$ <sup>34</sup>.

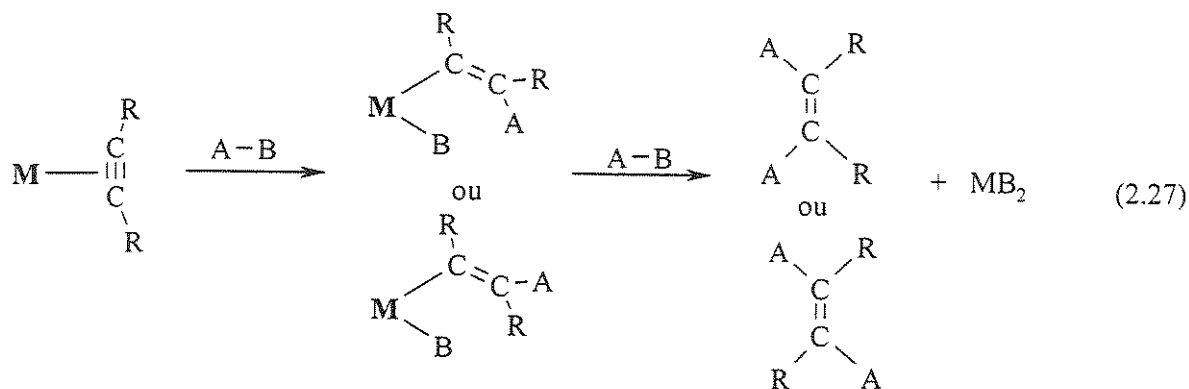
Álcoois propargílicos coordenados ao fragmento  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]$  são convertidos, pela ação de ácidos fortes, em cátions propargil, que adquirem estabilidade pela deslocalização da carga positiva no fragmento metálico (Equação 2.26). Esses complexos são agentes eletrofílicos alquilantes seletivos em reações com cetonas, acetatos enólicos e arenos.<sup>35</sup>



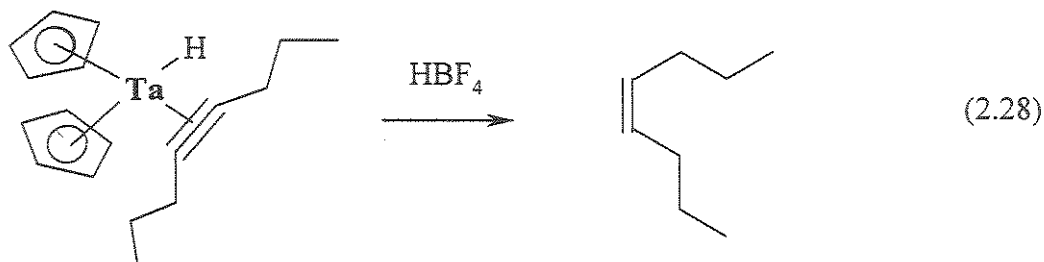
Quando a ligação tripla é o centro reativo, a sua reatividade é governada pela natureza dos fragmentos metálicos e de seus substituintes. Complexos alquinos de metais em baixos estados de oxidação, que permitem uma retrodoação efetiva, facilitam os ataques eletrofílicos, enquanto alquinos coordenados em metais com altos estados de oxidação têm a tendência de sofrer ataques nucleofílicos. Uma contribuição similar é dada pelos substituintes. Substituintes no alquino, que sejam retiradores de elétrons, favorecem o ataque nucleofílico, enquanto que doadores de elétrons favorecem o ataque eletrofílico. Ligantes alquinos de complexos contendo todos os sítios de coordenação ocupados são menos reativos aos eletrófilos quando comparados aos ligantes livres<sup>36</sup>. Sítios de coordenação livres no centro metálico permitem a coordenação de substratos que possam interagir, pela proximidade e por alterações eletrônicas, com o ligante alquino.

### Reações com eletrófilos

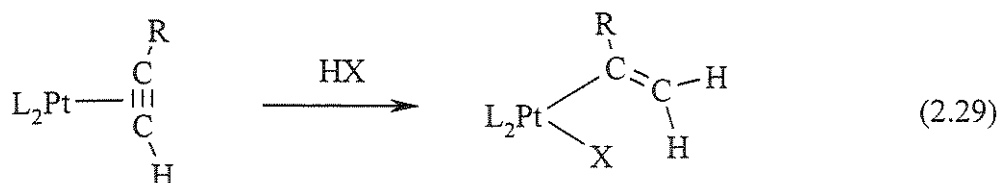
Os metais-alquinos costumam ser menos reativos que os alquinos livres frente a eletrófilos.<sup>37</sup> Alquinos coordenados a metais em baixo estado de oxidação sofrem, de forma geral, a adição de espécies eletrofílicas à ligação tripla coordenada, gerando derivados alquenos livres ou ligados ao centro metálico. Essas reações apresentam intermediários  $\sigma$ -vinil-metal, que nem sempre são isolados (Equação 2.27). Os alquenos ou ligantes  $\sigma$ -vinil-metal de geometria *cis* são provavelmente resultantes da protonação inicial do metal seguida da adição *cis* do fragmento M-H ao alquino.<sup>38</sup>



Alguns complexos alquino de tântalo (Equação 2.28), nióbio e molibidênio reagem com ácidos fortes gerando *cis*-alquenos. Por causa da facilidade de síntese de alguns desses complexos alquinos, as reações de adição eletrofílica têm valor sintético.<sup>39</sup>



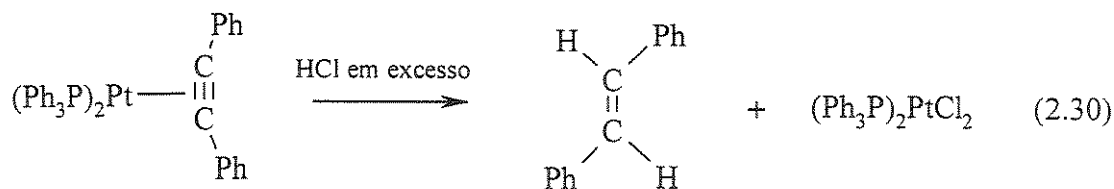
As reações de complexos alquino-platina com ácidos protônicos, em quantidades equimolares em relação a  $\text{H}^+$ , permitem o isolamento de complexos  $\sigma$ -vinil-platina(II), resultantes de adição Markovnikov. O arranjo *cis* provavelmente é resultante da protonação inicial do metal (Equação 2.29). Utilizando-se ácido em excesso, é comum ocorrer a quebra da ligação platina-vinila, liberando *trans*-alquenos (Equação 2.30).<sup>40</sup> Quando há substituintes retiradores de elétrons no alquino, como o grupo trifluorometil, a espécie vinila é resistente à quebra, conforme observado em reações de complexos alquino de platina, ródio e irídio.<sup>41</sup>



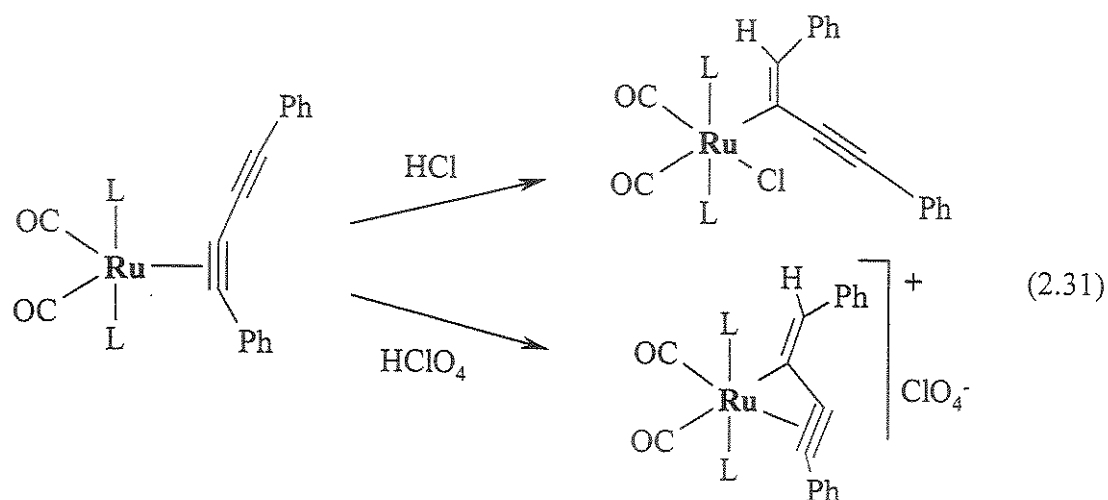
R = Me, Et, Ph, Tol

L =  $\text{PR}_3$ ,  $\text{AsR}_3$

HX = HCl, HBr,  $\text{CF}_3\text{COOH}$



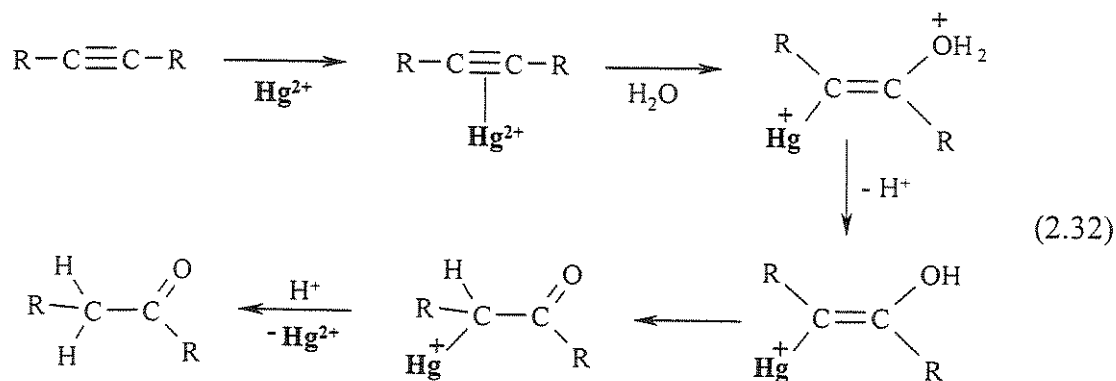
O ataque de ácidos a diino-metal, como difenilbutadiino-rutênio, permite o isolamento de complexos  $\sigma$ -vinila ou  $\eta^3$ -eno-inila, dependendo das características coordenantes o ânion do ácido empregado (Equação 2.31).<sup>42</sup>



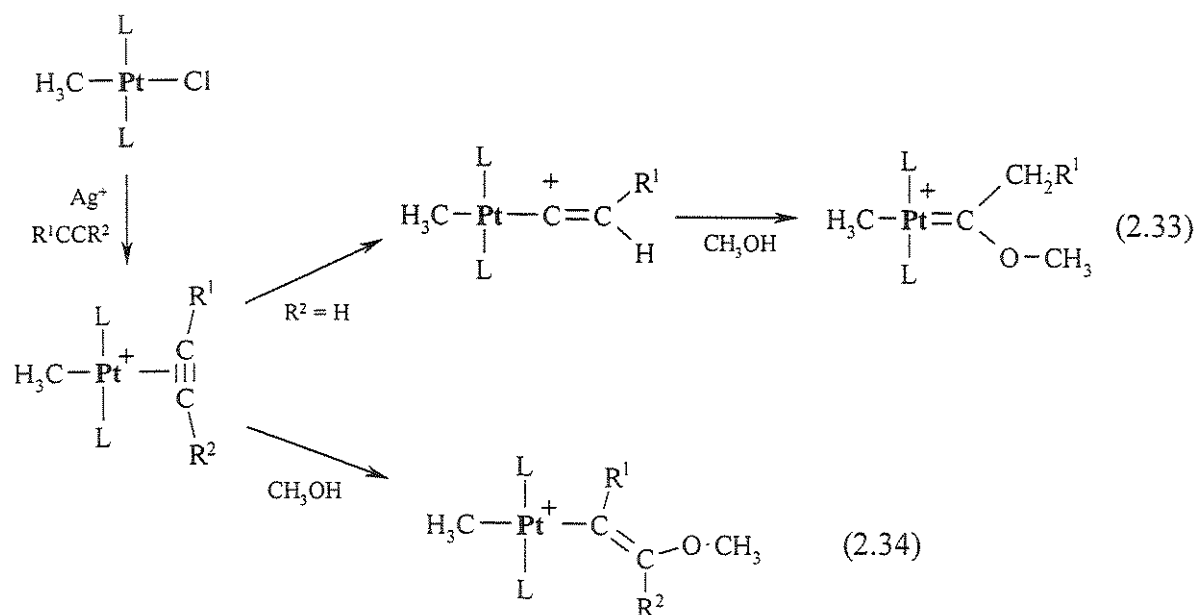
Adições a complexos alquinos com eletrófilos como bromo e mercúrio(II) também já foram estudadas.<sup>43</sup>

### Reações com nucleófilos

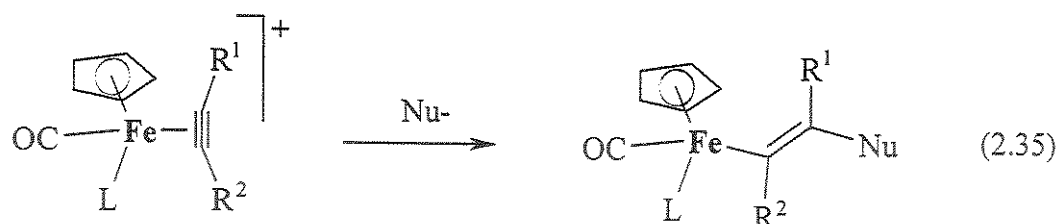
Alquinos coordenados a metais de transição em seus estados de oxidação mais altos ou em complexos catiônicos, são susceptíveis aos ataques nucleofílicos. A adição é *cis*, quando ocorre o ataque inicial ao metal, e *trans*, quando ocorre a um carbono da ligação tripla do alquino. A hidratação de alquinos catalisada por mercúrio(II), é o exemplo mais significativo de um ataque nucleofílico a um alquino coordenado (Equação 2.32)<sup>44</sup>.



O estudo da reatividade de complexos catiônicos de platina(II) do tipo *trans*-[Pt(CH<sub>3</sub>)L<sub>2</sub>(solvente)] com alquinos em metanol, sugere complexos catiônicos alquino-platina(II), [Pt(CH<sub>3</sub>)L<sub>2</sub>(R<sup>1</sup>C≡CR<sup>2</sup>)]<sup>+</sup>, como intermediários de reação. Quando as reações envolvem 1-alquinos, R<sup>2</sup> = H, o cátion-complexo alquino-platina(II) rearranja-se a vinilideno, com subsequente ataque nucleofílico do metanol, gerando complexos alcovicarbeno (Equação 2.33). Porém, quando as reações envolvem alquinos que contêm substituintes R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> retiradores de elétrons, não há a possibilidade do rearranjo a vinilideno e o ataque nucleofílico ocorre no complexo intermediário [Pt(CH<sub>3</sub>)L<sub>2</sub>(R<sup>1</sup>C≡CR<sup>2</sup>)]<sup>+</sup>, resultando em produtos com ligantes σ-vinil-éter (Equação 2.34). Reações utilizando dialquil-alquinos ou diaril-alquinos, permitem o isolamento do cátion alquinoplatina(II), [Pt(CH<sub>3</sub>)L<sub>2</sub>(R<sup>1</sup>C≡CR<sup>2</sup>)]<sup>+</sup>, portanto estes são menos susceptíveis ao ataque nucleofílico do solvente.



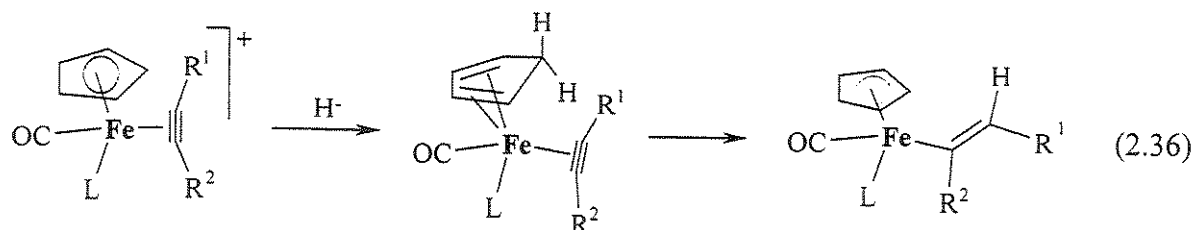
Uma grande variedade de nucleófilos é adicionada a alquinos em complexos catiônicos de ferro (Equação 2.35). A reação é estereosseletiva, com adição *trans*. É também regioseletiva, com a adição nucleofílica ao carbono da ligação tripla vizinho ao grupo fenila ou ao carbono da ligação tripla mais afastado do substituinte éster (-COOR).<sup>45</sup> No entanto, hidretos são adicionados ao alquino em posição *cis* em relação ao metal, via mecanismo em que o ataque ocorre inicialmente no anel ciclopentadienila (*exo*), formando C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>. O hidrogênio *endo* é então transferido para o ligante alquino (Equação 2.36).<sup>46</sup>



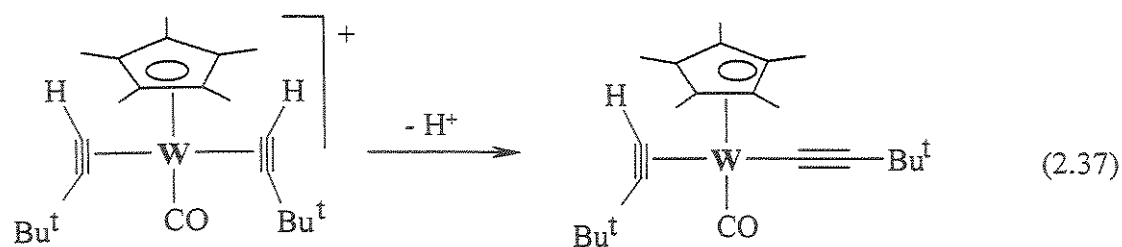
L = PPh<sub>3</sub>, P(OPh)<sub>3</sub>

Nu = Me, Ph, CH(COOEt)<sub>2</sub>, CH=CH<sub>2</sub>, CCMe, CN, SPh

R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me; R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = COOMe; R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = Me

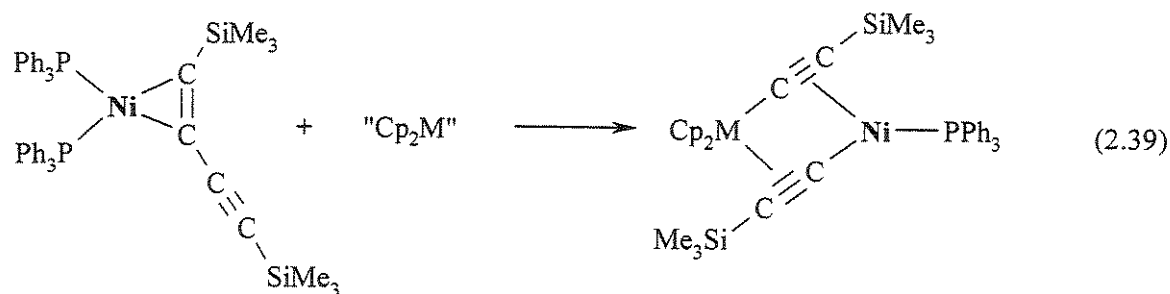
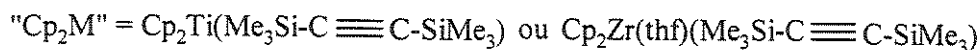
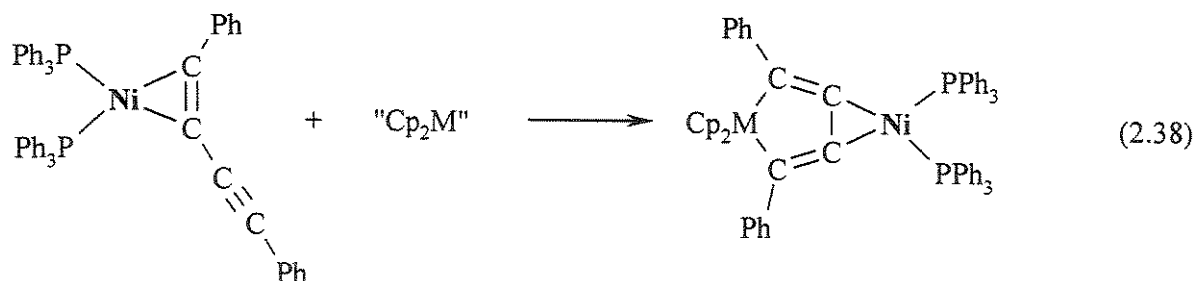


Hidretos atuam como base de Brönsted e não como nucleófilos na presença de alquinos terminais em compostos organometálicos. Retiram o próton dos alquinos terminais coordenados, que se transformam em ligantes alquinilas. Isto pôde ser observado para o cátion-complexo [W(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)(η<sup>2</sup>-HC<sub>2</sub>Bu<sup>t</sup>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> ao reagir com hidreto de potássio (Equação 2.37).<sup>47</sup>

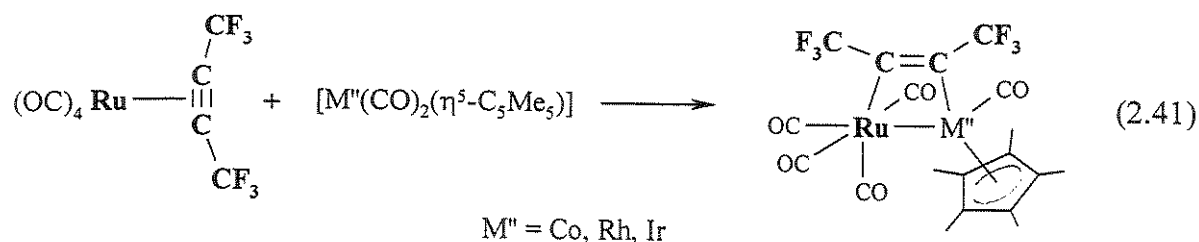
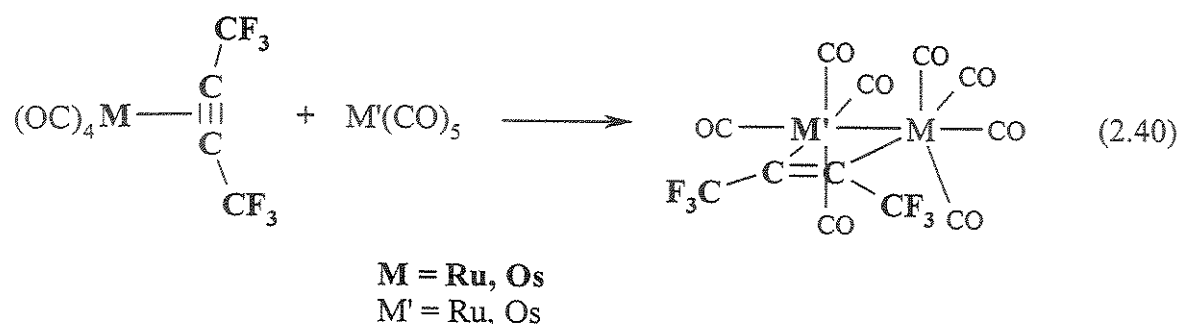


### Reações com centros metálicos

Complexos metálicos eletronicamente insaturados, como o titanoceno e zirconoceno, adicionam-se aos ligantes diinos de complexos difosfina-diino-níquel, gerando compostos bimetalícos. Quando os substituintes do diino são grupos fenílas, ocorre a formação metalaciclo-pentadieno fundido com um metalaciclo-propano (Equação 2.38).<sup>48</sup> Quando os substituintes do diino são grupos trimetilsilil, ocorre a clivagem do diino gerando dois ligantes (trimetilsilil)etínica em ponte com os dois átomos metálicos (Equação 2.39).<sup>49</sup>



Compostos de 18 elétrons, como  $[M'(CO)_5]$ , ( $M' = Ru, Os$ ), e  $[M''(CO)_2(\eta^5-C_5Me_5)]$ , ( $M'' = Co, Rh, Ir$ ), adicionam-se rapidamente ao ligante hexafluoro-2-butino dos compostos  $[M(CO)_4(\eta^2-F_3CC_2CF_3)]$ ,  $M = Ru$  ou  $Os$ , para dar complexos dimetalaciclo-butenos com bons rendimentos (Equações 2.40 e 2.41).<sup>50</sup> Os radicais trifluorometila retiram densidade eletrônica dos átomos de carbono da ligação tripla, favorecendo a característica receptora  $\pi$  destes átomos através de interações entre orbitais moleculares  $\pi^*$  do alquino com orbitais  $d$  cheios dos átomos metálicos que são adicionados.



### 2.1.3 - Referências

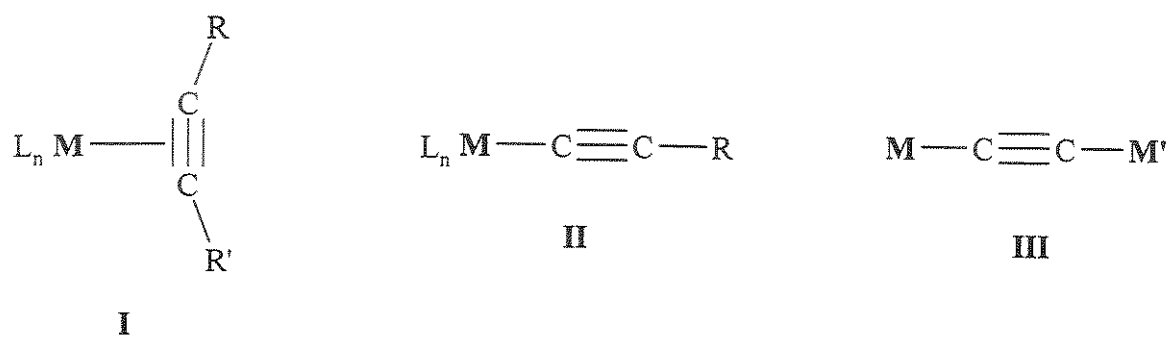
- <sup>1</sup>a) Bennett, M. A.; Yoshida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1750. b) Elschenbroich, C.; Salzer A.; *Organometallics, A Concise Introduction*, 2ª edição, VCH, Weinheim, 1992; p 272.
- <sup>2</sup>a) Bochmann, M.; *Organometallics 2, Complexes with Transition Metal-Carbon  $\pi$ -Bonds*, Oxford University Press, Oxford, 1994; p 30. b) Nicholas, K. M.; Nestle, M. O.; Seyferth, D.; In *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*; vol. 2; Alper, H. (Editor); Academic Press; Nova York, 1978; p 2.
- c) Melikyan, G. G.; Nicholas, K. M.; In *Modern Acetylene Chemistry*; Stang, P.J.; Diederich, F. (Editores) VCH, Weinheim, 1995, cap. 4.
- <sup>3</sup> Belluco, U.; *Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum*, Academic Press, Nova York, 1974; p 379.
- <sup>4</sup> Elschenbroich, C.; Salzer A.; *Organometallics, A Concise Introduction*, 2ª edição, VCH, Weinheim, 1992; p 272.
- <sup>5</sup>a) Nicholas, K. M.; Nestle, M. O.; Seyferth, D.; In *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, vol. 2, Alper, H. (Editor); Academic Press, Nova York, 1978; p 5. b) Pearson, A. J.; *Metallo-Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, 1985; p 192.
- <sup>6</sup> Yamamoto, A.; *Organotransition Metal Chemistry, Fundamentals Concepts and Applications*, John Wiley & Sons, 1986; p.95
- <sup>7</sup> Washington, J.; McDonald, R.; Takats, J.; Menashe, N.; Reshef, P.; Shuo, Y.; *Organometallics* **1995**, *14*, 3996.
- <sup>8</sup>a) Elschenbroich, C.; Salzer A.; *Organometallics, A Concise Introduction*, 2ª edição, VCH, Weinheim, 1992; p 272. b) Bartik, T.; Happ, B.; Iglewsky, M.; Bandmann, H.; Boese, R.; Heimbach, P.; Hoffmann, T.; Wenschuh, E.; *Organometallics* **1992**, *11*, 1235.
- <sup>9</sup>Hutton, H. D.; Pocard, N. L.; Alsmeyer, D. C.; Schueller, O. J. A.; Spontak, R. J.; Huston, M. E.; Huang, W.; McCreery, R. L.; Neenan, T. X.; Callstrom, M. R.; *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1727.
- <sup>10</sup>Davidson, J. L.; Green, M.; Stone, F. G. Welch, A. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7490.
- <sup>11</sup>Armstrong, E. M.; Baker, P. K.; Drew, M. G. B.; *Organometallics* **1988**, *7*, 319.
- <sup>12</sup>McGeary, M. J.; Gamble, A. S.; Templeton, J. L.; *Organometallics* **1988**, *7*, 271.
- <sup>13</sup>Krause, J.; Bonrath, W.; Pörschke, K. R.; *Organometallics* **1992**, *11*, 1158.
- <sup>14</sup>Jack, T. R.; May, C. J.; Powell, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4707.
- <sup>15</sup>Bonrath, W.; Pörschke, K. R.; Wilke, G.; Angermund, K.; Krüger, C.; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1988**, *27*, 833.
- <sup>16</sup>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.
- <sup>17</sup>Nicholas, K. M.; Nestle, M. O.; Seyferth, D.; In *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, vol. 2, Alper, H. (Editor) Academic Press, Nova York, 1978; p 10.

- <sup>18</sup>a) Elschenbroich, C.; Salzer A.; *Organometallics, A Concise Introduction*, 2<sup>a</sup> edição, VCH, Weinheim, 1992; p 278. b) Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G.; *Principles and Applications of Organotransition metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, California, 1987; p 860. c) Pauson, P.; *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5855.
- <sup>19</sup>Pearson, A. J.; *Metallo-Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, 1985; p 192.
- <sup>20</sup>a) Benvenuti, M. H. A.; Vargas, M. D.; Braga, D.; Grepioni, F.; Mann, B. E.; Naylor, S.; *Organometallics* **1993**, *12*, 2947. b) Vargas, M. D.; Pereira, R. M. S.; Braga, D.; Grepioni, F.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1008.
- <sup>21</sup>Jeffery, J. C.; Pereira, R. M. S.; Vargas, M. D.; Went, M. J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1805.
- <sup>22</sup>Schäfer, M.; Mahr, N.; Wolf, J.; Werner, H.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1315.
- <sup>23</sup>Rappert, T.; Nürnberg, O.; Werner, H.; *Organometallics* **1993**, *12*, 1359.
- <sup>24</sup>a) Chisholm, M. H.; Clark, H. C.; *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2557. b) Galakhov, M. V.; Gil, A.; Jesús, E.; Royo, P.; *Organometallics* **1995**, *14*, 3746. c) Reger, D. L.; Belmore, K. A.; Mintz, E.; McElligott, P. J.; *Organometallics* **1984**, *3*, 134.
- <sup>25</sup>Touchard, D.; Haquette, P.; Pirio, N.; Toupet, L.; Dixneuf, P. H.; *Organometallics* **1993**, *12*, 3132.
- <sup>26</sup>*Inorganic Synthesis*, vol. 18; John Wiley & Sons, 1978, p. 123
- <sup>27</sup>Kersting, M.; Dehnicke, K.; *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, 125.
- <sup>28</sup>Hiller, J.; Thewalt, U.; Polásek, M.; Petrusová, L.; Varga, V.; Sedmera, P.; Mach, K.; *Organometallics* **1996**, *15*, 3752.
- <sup>29</sup>Belluco, U.; Bertani, R.; Michelin, R. A.; Mozzon, M.; *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 37.
- <sup>30</sup>Chaudhury, N.; Puddephatt, R. J.; *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 467.
- <sup>31</sup>Ustynyuk, N. A.; Vinogradova, V. N.; Korneva, V. N.; Kravtsov, D. N.; Adrianov, V. G.; Struchkov, Yu. T.; *J. Organomet. Chem.* **1984**, *277*, 285.
- <sup>32</sup>Elschenbroich, C.; Salzer A.; *Organometallics, A Concise Introduction*, 2<sup>a</sup> edição, VCH, Weinheim, 1992; p 272.
- <sup>33</sup>Filippou, A.C.; Völkl, C.; Grünleitner, W.; Kiprof, P.; *J. Organomet. Chem.* **1992**, *434*, 201.
- <sup>34</sup>Nicholas, K. M.; Nestle, M. O.; Seyferth, D.; In *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, vol. 2, Alper, H. (Editor). Academic Press, Nova York, 1978; p 10.
- <sup>35</sup>a) Nicholas, K. M.; *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 207. b) Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G.; *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, California, 1987; p 861.
- <sup>36</sup>Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G.; *Principles and Applications of Organotransition metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, California, 1987; p 156.
- <sup>37</sup>Melikyan, G. G.; Nicholas, K. M.; In *Modern Acetylene Chemistry*; Stang, P.J.; Diederich, F. (Editores) VCH, Weinheim, 1995, cap. 4.
- <sup>38</sup>Nicholas, K. M.; Nestle, M. O.; Seyferth, D.; In *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*; vol. 2; Alper, H. (Editor); Academic Press; Nova York, 1978; p 16.

- <sup>39</sup>Nicholas, K. M.; Nestle, M. O.; Seyferth, D.; In *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*; vol. 2; Alper, H. (Editor); Academic Press; Nova York, 1978; p 16.
- <sup>40</sup>Tripathy, P. B.; Renoe, B. W.; Adzamlı, K.; Roundhill, D. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4406.
- <sup>41</sup>Nicholas, K. M.; Nestle, M. O.; Seyferth, D.; In *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*; vol. 2; Alper, H. (Editor); Academic Press; Nova York, 1978; p 16.
- <sup>42</sup>Alcock, N. W.; Hill, A. F.; Melling, R. P.; Thompsett, A. R.; *Organometallics* **1993**, *12*, 641.
- <sup>43</sup>Nicholas, K. M.; Nestle, M. O.; Seyferth, D.; In *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*; vol. 2; Alper, H. (Editor); Academic Press; Nova York, 1978; p 16.
- <sup>44</sup>Jennings, P. W.; Hartman, J.W.; Hiscox, W.C.; *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *222*, 317.
- <sup>45</sup>Roger, D. L.; Mintz, E.; Lebioda, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1940.
- <sup>46</sup>Roger, D. L.; Belmore, K. A.; Atwood, J. L.; Hunter, W. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5710.
- <sup>47</sup>McMullen, A. K.; Selegue, J. P.; Wang, J.-G.; *Organometallics* **1991**, *10*, 3421.
- <sup>48</sup>Pulst, S.; Arndt, P.; Heller, B.; Baumann, W.; Kempe, R.; Rosenthal, U.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1112.
- <sup>49</sup>Rosenthal, U.; Pulst, S.; Arndt, P.; Ohff, A.; Tillack, A.; Baumann, W.; Kempe, R.; Burlakov, V. V.; *Organometallics* **1995**, *14*, 2961.
- <sup>50</sup>Gagné, M. R.; Takats, J.; *Organometallics* **1988**, *7*, 561.

## 2.2 - Complexos Alquinila

Os ligantes alquinila ou acetiletos são derivados de alquinos, que formam ligações  $\sigma$  com metais:  $L_nM-C\equiv C-R$ . O ligante alquinila ou acetileto,  $[RC\equiv C]^-$ , é isoeletrônico ao cianeto, monóxido de carbono e nitrogênio molecular. Composto ou complexo alquinila é o nome generalizado de uma espécie organometálica que contém o respectivo ligante. Quando há dois substituintes metálicos nos carbonos da ligação tripla, o alquino é chamado de alquinodiila (Figura 2.3).



**Figura 2.3-** Representação dos ligantes alquino (I), alquinila (II) e alquinodiila (III).

As interações eletrônicas dos ligantes alquinila com um átomo metálico são comparadas àquelas dos ligantes metila (doador  $\sigma$ ), halogênios (doador  $\pi$ ) e cianeto (receptor  $\pi^*$ ). O diagrama de orbitais moleculares de fragmentos  $[Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2]^+$  e  $[C\equiv CH]^-$  mostra a doação  $\sigma$  de um par de elétrons do ânion acetileto (orbital  $sp$  do carbono) a um orbital  $dz^2$  desocupado do metal (Figura 2.4). Há interações  $\pi$  entre orbitais preenchidos do metal  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  com orbitais  $\pi$  preenchidos do ligante acetileto, resultando em um HOMO com densidade eletrônica significativa no carbono  $\beta$  e no metal (Figura 2.5).<sup>1</sup>

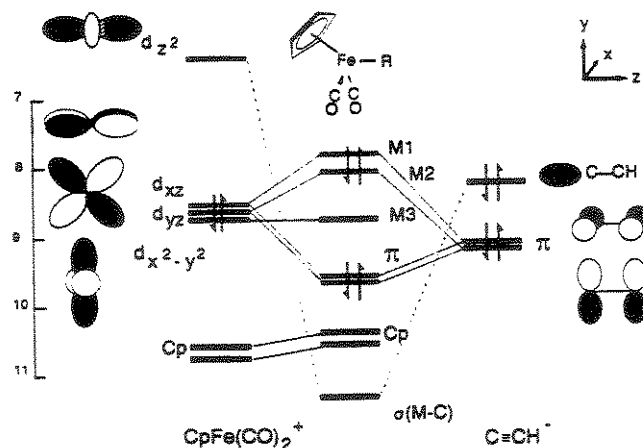


Figura 2.4 - Diagrama de orbitais moleculares do complexo  $[Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2(C\equiv CH)]$ .

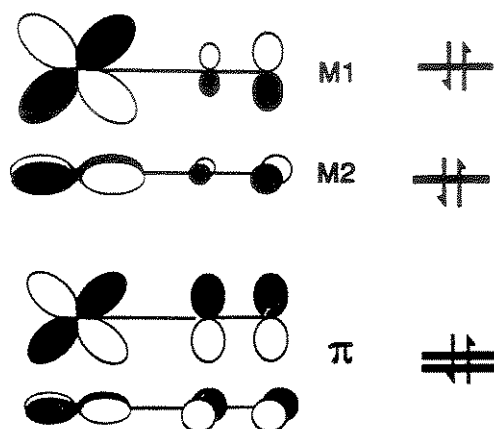
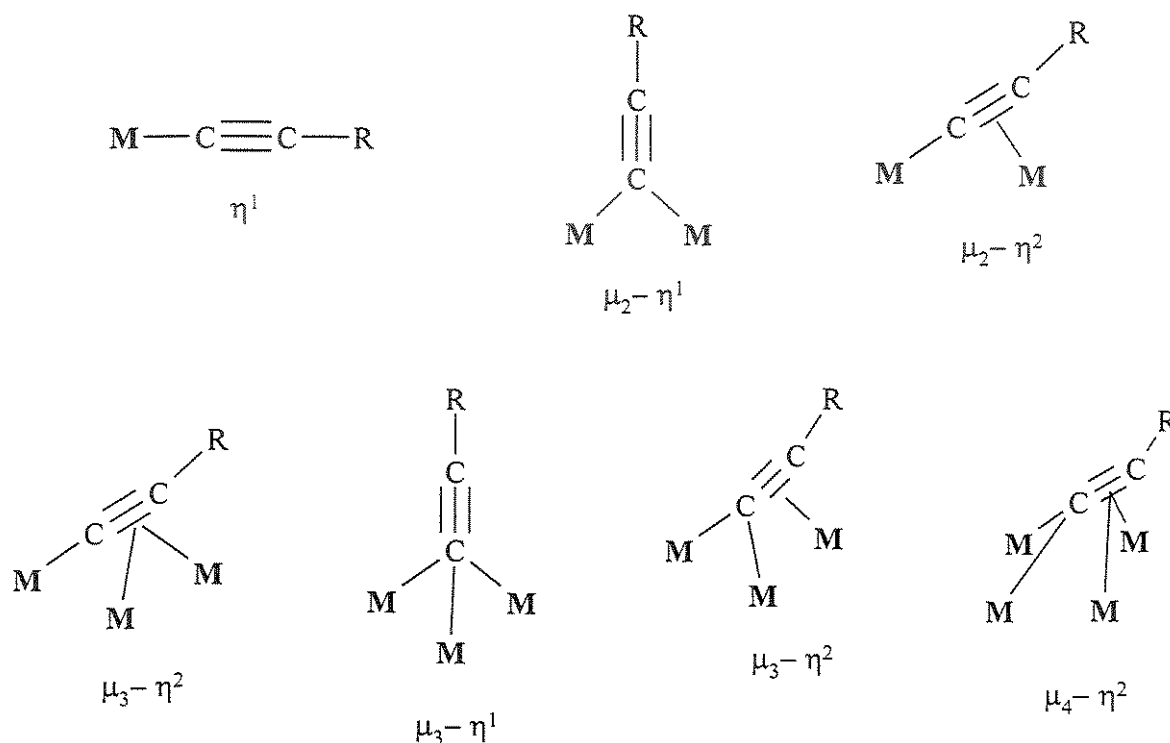


Figura 2.5 - Representação dos orbitais moleculares resultantes da interação entre os orbitais  $\pi$  do ligante acetileno com orbitais  $d$  de simetria apropriada do metal no complexo  $[Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2(C\equiv CH)]$

O ligante acetileno é um bom doador  $\sigma$  e  $\pi$ , mas um fraco receptor  $\pi^*$ . Costuma-se justificar a fraca retrodoação metal-alquinila, utilizando-se cálculos de orbitais moleculares. Esses mostram que os níveis de energia dos orbitais  $\pi^*$  do acetileno estão muito acima dos níveis dos orbitais cheios do fragmento metálico com simetria apropriada<sup>2</sup>, não permitindo uma interação efetiva. Experimentalmente, a retrodoação pode ser verificada através de comprimentos de ligações M-C, C $\equiv$ C e frequências de estiramento  $\nu(C\equiv C)$  em ligantes alquinila.<sup>3</sup> Quando existe interação  $\pi$  efetiva entre orbitais  $d$  do metal com orbitais  $\pi^*$  da alquinila, espera-se que a distância entre o metal e o carbono seja menor que a soma dos seus raios covalentes. Isto não ocorre para o complexo *trans*- $[PtCl(C\equiv C)(PPhMe_2)_2]$ . Neste composto, a distância de ligação Pt-C é de 1,98 Å, um valor pouco maior que a soma dos

raios covalentes do átomo de platina (II) e do átomo de carbono hibridizado  $sp$  (1,91 Å). Em relação à ligação tripla, uma possível retrodoação metal-alquinila levaria a um aumento do comprimento de ligação quando comparado à soma dos raios covalentes de carbonos  $sp$  (1,20 Å), o que não é observado (1,18 Å).<sup>4</sup>

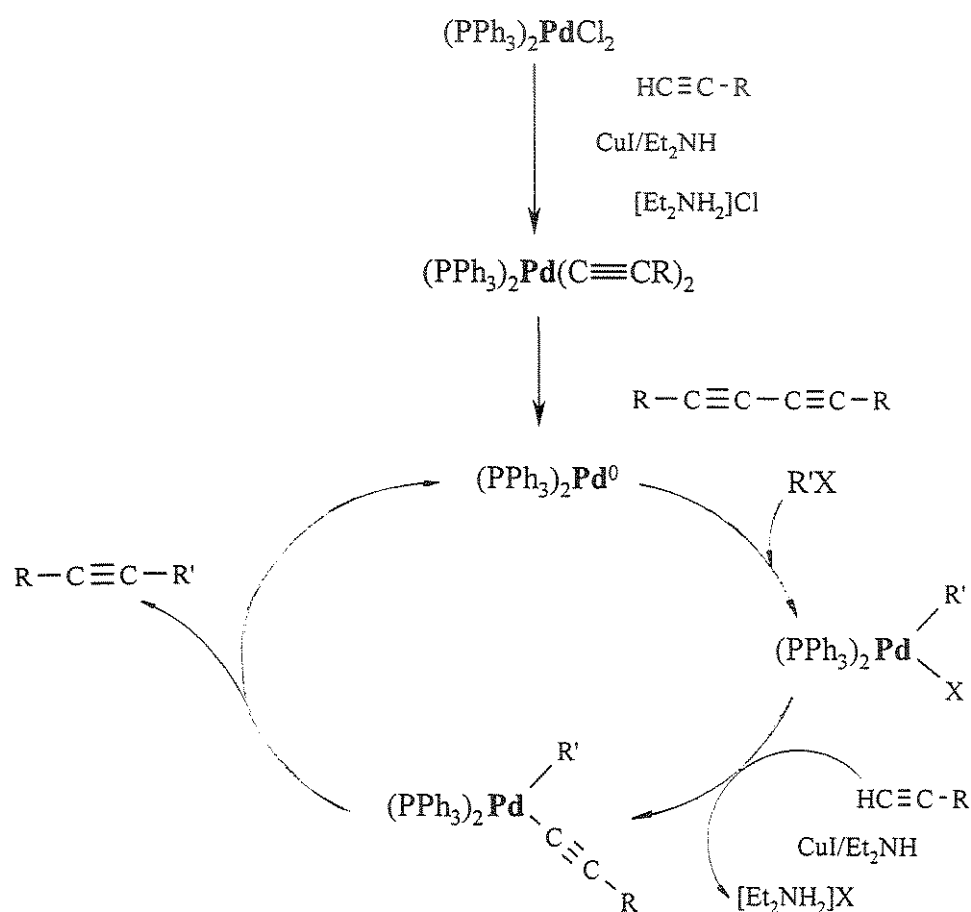
Ligantes alquinila permitem várias formas de coordenação aos metais, derivadas de ligações  $\sigma$ , a um, dois ou três centros metálicos, e de ligações  $\pi$ , que permitem a coordenação em ponte a um ou dois centros metálicos (Figura 2.6).<sup>5</sup>



**Figura 2.6** - Modos de coordenação do ligante alquinila com centros metálicos.

Complexos alquinilas de metais de transição têm sido objeto de estudo intensivo por causa da combinação da ligação tripla  $C \equiv C$  com centros metálicos, possibilitando comportamentos químicos não convencionais, que permitem inovações em diversas áreas, incluindo síntese orgânica e organometálica, catálise homogênea e heterogênea.<sup>6</sup> A procura por novos materiais, com aplicações em ótica não linear<sup>7</sup>, cristais líquidos e polímeros organometálicos, inclui a preparação e estudos de complexos alquinilas.<sup>8</sup> Acoplamentos carbono-carbono, envolvendo alquinos, têm a participação de compostos alquinilas de

metais de transição como os de rutênio, ródio, paládio, cobre e outros.<sup>9</sup> Acoplamentos entre alquinos e alquenos para formar eno-ins conjugados, utilizados como intermediários na síntese de produtos naturais, são realizados a partir de acetiletos de estanho, magnésio, zinco ou cobre e haloalquenos ou haloarilas na presença de catalisadores de paládio.<sup>10</sup> O ciclo catalítico proposto envolve complexos intermediários contendo grupos alquinila e alquenila ou arila em posição *cis* no átomo de paládio (Figura 2.7).<sup>11</sup> Complexos organoplatina contendo ligantes alquila, alquenila e alquinila em posição *cis* costumam ser insensíveis à eliminação redutiva permitindo o isolamento e a caracterização de complexos análogos aos intermediários de paládio propostos nos ciclos catalíticos.<sup>12</sup>



**Figura 2.7** - Ciclo catalítico proposto para reações de acoplamento C-C entre acetilenos ( $R = H, Ph, CH_2OH$ ) com haloalquenos ou haloarilas ( $R' = \text{aril, alquenil, piridil}$ ).

### 2.2.1-Obtenção

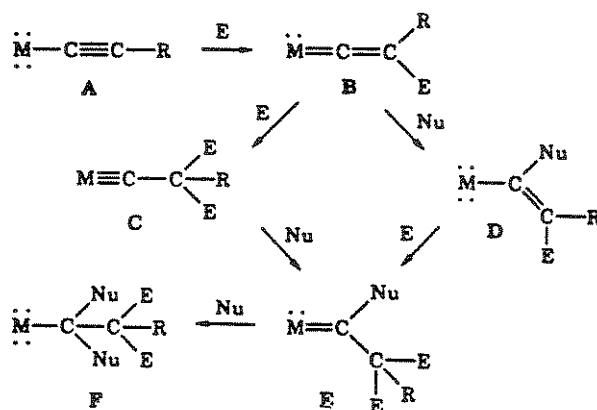
Compostos alquinila de metais como sódio, lítio, magnésio, estanho, são utilizados muitas vezes como precursores de acetiletos de metais de transição em reações de metátese (organometálico com haleto metálico). Acetiletos também são obtidos a partir de complexos alquinos<sup>13</sup> e de complexos vinilidenos<sup>14</sup> (através de desprotonação com bases). No final deste capítulo são descritos vários métodos de obtenção de complexos alquinila-platina, que são comuns às preparações de complexos alquinilas de vários metais.

### 2.2.2-Reatividade

As características eletrônicas de um ligante alquinila são sensíveis à natureza do substituinte; do metal e seus ligantes, e da carga elétrica no complexo. A sua reatividade pode ser racionalizada com base nas formas de ressonância A e B (Figura 2.8), com acréscimo de importância para a forma B em complexos aniônicos, como também para complexos com ligantes doadores de densidade eletrônica. A presença de carga negativa nos complexos aumenta o caráter nucleofílico do carbono-β.<sup>15</sup> Nota-se que o carbono-β é susceptível a ataques eletrofílicos enquanto o carbono-α a ataques nucleofílicos (Figura 2.9).<sup>16</sup>



**Figura 2.8** – Formas de ressonância de ligante alquinila ligado a um metal.



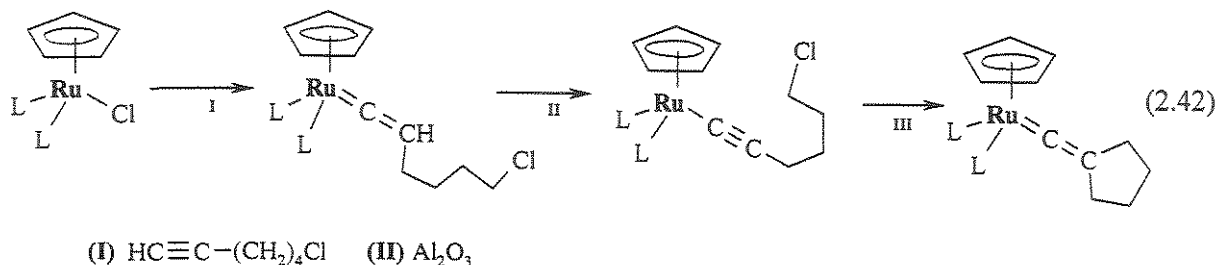
**Figura 2.9** - Esquema generalizado de ataques eletrofílicos e nucleofílicos à ligação tripla de complexos alquinila.<sup>17</sup>

$$\begin{array}{c}
 \text{Cp}^* \\
 | \\
 \text{Mn} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Me} \\
 | \\
 \text{PPh}_3
 \end{array}
 \xrightarrow{\begin{array}{l} + \text{H}_2\text{O} \\ + \text{MeOTf} \\ + [\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4] \\ + \text{Bu}^+\text{I}^- \\ + \text{R} - \text{C}(=\text{O})\text{Cl} \end{array}}
 \begin{array}{l}
 \begin{array}{c} \text{Cp}^* \\ | \\ \text{Mn} = \text{C} = \text{C} \\ | \quad \quad | \\ \text{PPh}_3 \quad \text{Me} \\ \text{H} \end{array} \quad (86\%) \\
 \begin{array}{c} \text{Cp}^* \\ | \\ \text{Mn} = \text{C} = \text{C} \\ | \quad \quad | \\ \text{PPh}_3 \quad \text{Me} \\ \text{Me} \end{array} \quad (61\%) \\
 \begin{array}{c} \text{Cp}^* \\ | \\ \text{Mn} = \text{C} = \text{C} \\ | \quad \quad | \\ \text{PPh}_3 \quad \text{Me} \\ \text{Et} \end{array} \quad (67\%) \\
 \begin{array}{c} \text{Cp}^* \\ | \\ \text{Mn} = \text{C} = \text{C} \\ | \quad \quad | \\ \text{PPh}_3 \quad \text{Me} \\ \text{Bu}^+ \end{array} \quad (78\%) \\
 \begin{array}{c} \text{Cp}^* \\ | \\ \text{Mn} = \text{C} = \text{C} \\ | \quad \quad | \\ \text{PPh}_3 \quad \text{Me} \\ \text{R} \end{array}
 \end{array}$$

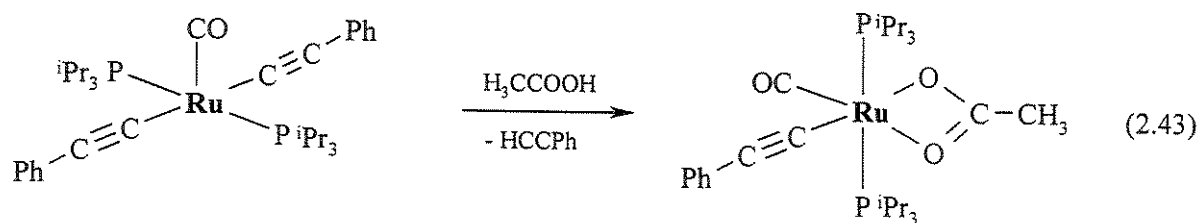
$\text{R} = \text{Me} \text{ (50\%)}$   
 $\text{R} = \text{Ph} \text{ (83\%)}$

$$\begin{array}{ccc}
 [(\text{dppe})(\text{CO})_3 \text{W}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3]^- + \text{CO}_2 & \longrightarrow & (\text{dppe})(\text{CO})_3 \text{W}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{C}=\text{O}^- \end{array} \\
 & & \downarrow [\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4] \\
 & & (\text{dppe})(\text{CO})_3 \text{W}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{C}=\text{O}-\text{OCH}_3 \end{array}
 \end{array} \quad (2.41)$$

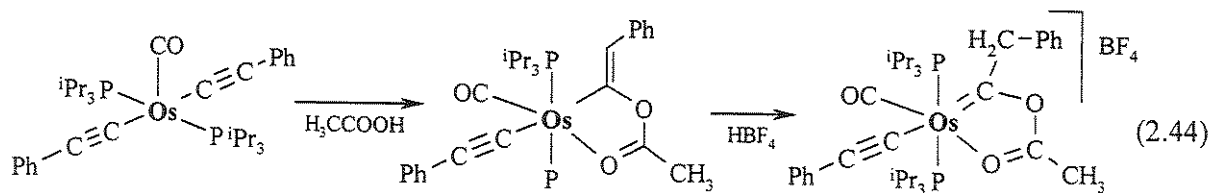
Reações de alquilação intramolecular, que exploram a nucleofilicidade de C- $\beta$ , formando complexos vinilidenos cíclicos, foram observadas em complexos de rutênio contendo o ligante 6-cloro-1-hexino-1-ila (Equação 2.42).<sup>20</sup>



O ataque de ácidos protônicos aos ligantes alquinilas costuma fornecer vinilidenos. Porém, conforme verificado para o complexo  $[\text{Ru}(\text{CCPh})_2(\text{CO})(\text{PPr}^i_3)_2]$ , o ligante alquinila é convertido, após a protonação por ácido acético, em fenilacetileno que é deslocado do metal (Equação 2.43).

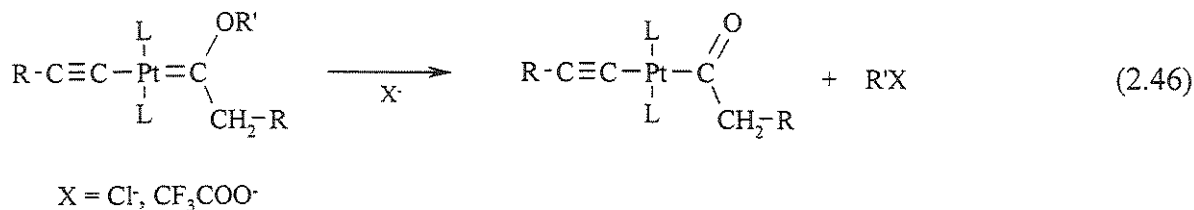
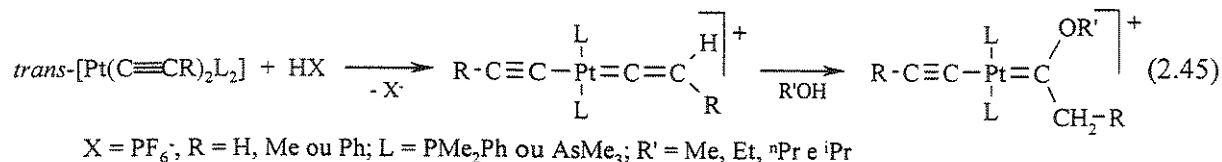


Apesar do ósmio pertencer ao mesmo grupo do rutênio, o complexo análogo  $[\text{Os}(\text{CCPh})_2(\text{CO})(\text{PPr}^i_3)_2]$  possui um comportamento reacional diferente frente ao ácido acético. Este sofre o ataque eletrofílico do próton, gerando o esperado intermediário vinilideno, seguido do ataque nucleofílico do íon acetato ao carbono- $\alpha$ , resultando em um ligante vinila-éster coordenado ao metal. Um novo ataque eletrofílico ao carbono- $\beta$ , desta vez pelo  $\text{HBF}_4$ , fornece um carbeno (Equação 2.44).<sup>21</sup>



Reações de ácidos protônicos com complexos alquinila-platina, contendo fosfinas como ligantes auxiliares, também fornecem complexos vinila e carbenos. As reações são influenciadas pela natureza do ácido, do solvente, e dos substituintes no ligante alquinila. A mistura de quantidades equimolares de ácido clorídrico e do complexo *trans*-[Pt(C≡CH)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>], L = PMe<sub>2</sub>Ph, resulta em um equilíbrio que contém as espécies *trans*-[Pt(C≡CH)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>], *trans*-[Pt(ClC=CH<sub>2</sub>)(C≡CH)L<sub>2</sub>] e *trans*-[Pt(ClC=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]. Este último decompõe-se vagarosamente em *trans*-[PtCl(ClC=CH<sub>2</sub>)L<sub>2</sub>] e acetileno.<sup>22</sup>

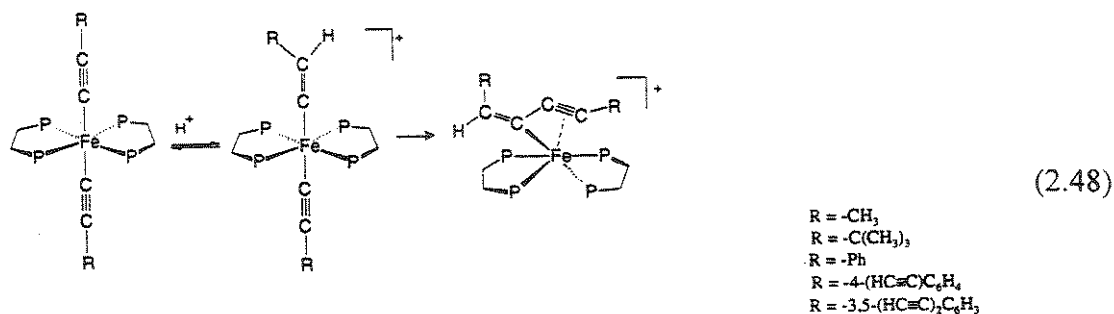
Os ácidos originados de ânions sem poder nucleofílico, como HPF<sub>6</sub> e HSbF<sub>6</sub>, reagem com complexos mono- e bis(alquinila)-platina, na presença de álcoois, para formar compostos alquinila-alcoxicarbenos. O mecanismo de reação envolve a formação inicial do vinilideno, seguida da adição nucleofílica do álcool e transferência de próton (Equação 2.45). Quando o ânion do ácido, HX, apresenta características nucleofílicas; X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup>, F<sub>3</sub>CCOO<sup>-</sup>; a reação não é interrompida com a formação do alcoxicarbeno. O ânion X<sup>-</sup> abstrai o grupo R' do alcoxicarbeno, liberando R'X e o respectivo complexo acila (Equação 2.46). A formação do ligante alcoxicarbeno está relacionada com a força dos ácidos: HPF<sub>6</sub> > HCl ~ F<sub>3</sub>CCOOH. O ácido acético é praticamente inerte ao ataque da ligação tripla.<sup>23</sup>



Complexos *trans*-[Pt(C≡CCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] reagem muito lentamente com HCl em metanol e não reagem com HPF<sub>6</sub>. As reações desses complexos com HCl fornecem bis(α-clorovinila)platina(II) (Equação 2.47) e não os esperados complexos acila-platina, que ocorrem quando os substituintes no ligante alquinila são H, Me ou Ph (Equação 2.46). O efeito retirador de elétrons do substituinte trifluorometila diminui as características nucleofílicas do carbono-β.<sup>24</sup>



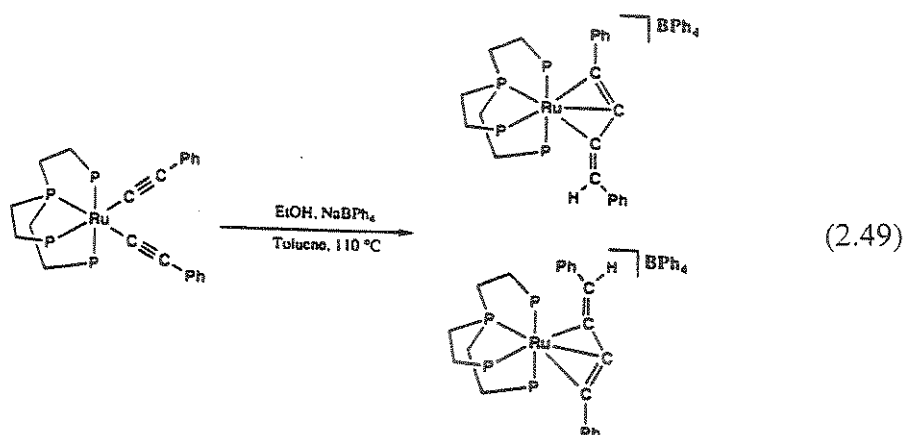
Complexos *trans*-bis(alquinila)ferro, [Fe(C≡CR)<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub>], R = Me, Ph, Bu<sup>1</sup>; depois de sofrerem ataques eletrofílicos de prótons, induzem o acoplamento entre os carbonos-α dos dois grupos alquinila presentes na molécula, gerando ligantes eno-inila (Equação 2.48).<sup>25</sup> Provavelmente ocorre a formação inicial do vinilideno e a isomerização de *trans* para *cis*, permitindo uma proximidade entre os carbonos-α do vinilideno e da alquinila. Neste caso, pode-se pensar em um ataque nucleofílico da alquinila ao vinilideno. Nas reações com *trans*-bis(alquinila)-platina(II), citadas anteriormente, não foram observadas reações de acoplamento vinilideno-alquinila para gerar um ligante eno-inila.



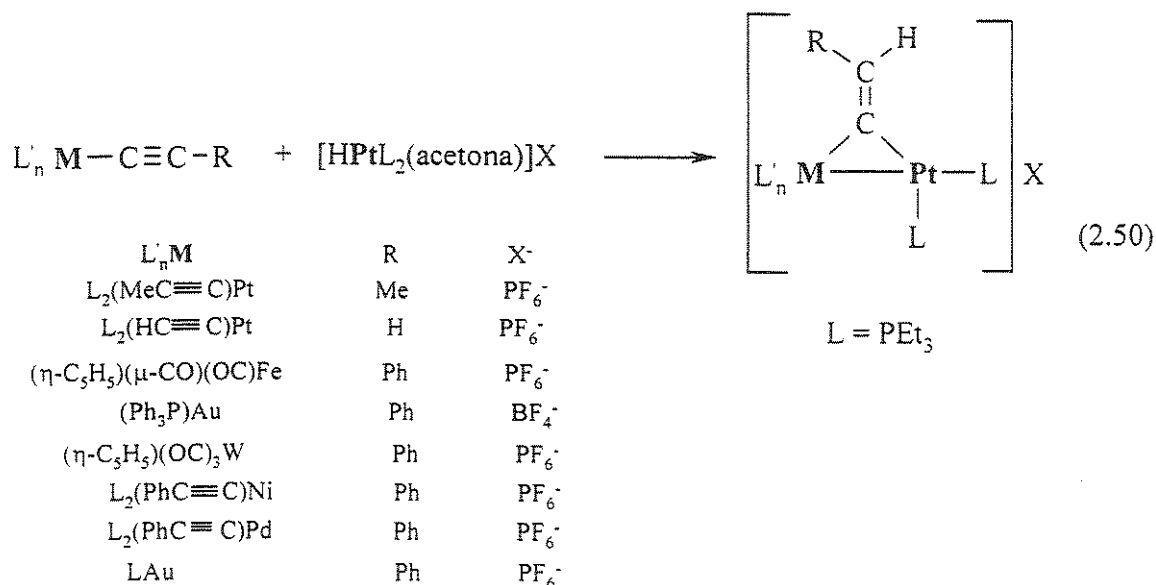
Um complexo *cis*-bis(alquinila)-rutênio, contendo uma tetrafosfina polidentada ocupando quatro sítios de coordenação do centro metálico, reage com etanol em tolueno a 110 °C, na presença de NaBPh<sub>4</sub>, para formar dois estereoisômeros (90% de rendimento) contendo o ligante η<sup>3</sup>-eno-inila (Equação 2.49).<sup>26</sup> Os produtos são resultantes do acoplamento vinilideno-alquinila, facilitado pela manutenção da configuração *cis* do complexo, pois a polifosfina tetradentada não permite a isomerização para a configuração

*trans*. O próton, que gera o intermediário vinilideno, é proveniente do metanol.

Reações similares com complexos alquinilas de ósmio<sup>27</sup> e de tungstênio<sup>28</sup> também fornecem compostos organometálicos contendo ligantes  $\eta^3$ -eno-inila. O mecanismo dessas reações envolve o ataque eletrofílico de  $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$  ou  $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ , que são geradores do eletrófilo  $\text{Me}^+$ ; seguido do ataque nucleofílico de um ligante alquinila vizinho.

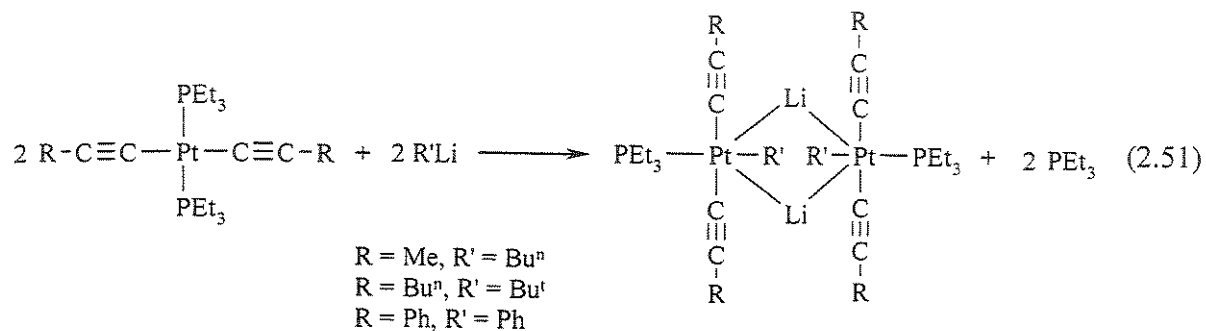


Inserções de alquenos e alquinos em ligações hidreto-metal são bem conhecidas.<sup>29</sup> Analogamente, compostos alquinila-ferro, -tungstênio, -ouro, -platina, -paládio e -níquel são inseridos na ligação platina-hidreto do complexo  $[\text{HPt}(\text{PEt}_3)_2(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]\text{X}$  ( $\text{X}^- = \text{PF}_6^-$  ou  $\text{BF}_4^-$ ) fornecendo complexos  $\mu$ -vinilideno com ligação metal-metal (Equação 2.50).<sup>30</sup>

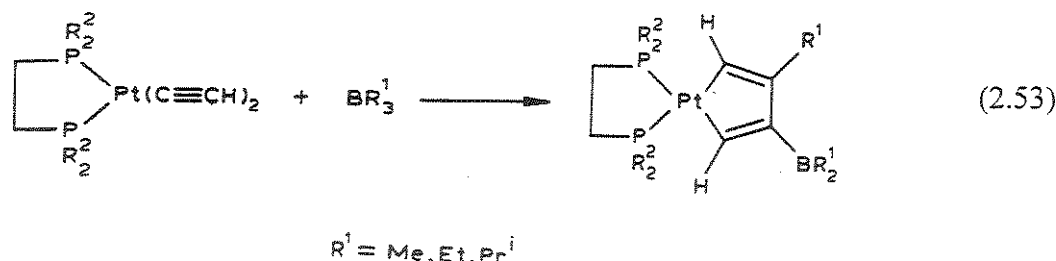
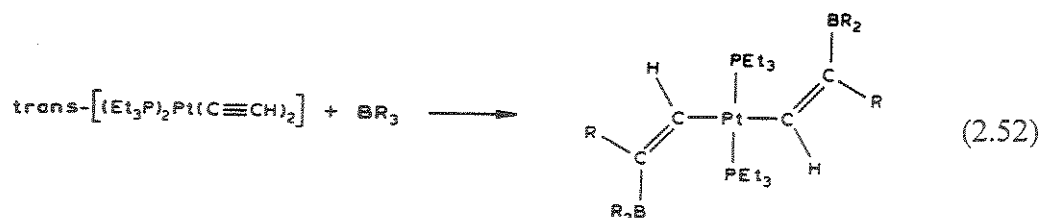


A ligação tripla do ligante alquinila em compostos organometálicos costuma ser o centro reativo de muitas adições eletrofílicas e nucleofílicas. Há também reações em que as ligações triplas dos ligantes alquinila são mantidas intactas enquanto o centro metálico sofre adição oxidativa. Isto foi verificado em complexos mono- e bis(alquinila)platina(II) contendo ligantes auxiliares fosfinas ou arsinas quando atacados por MeI, CF<sub>3</sub>I, I<sub>2</sub> ou ICN, gerando complexos de platina(IV).<sup>31</sup>

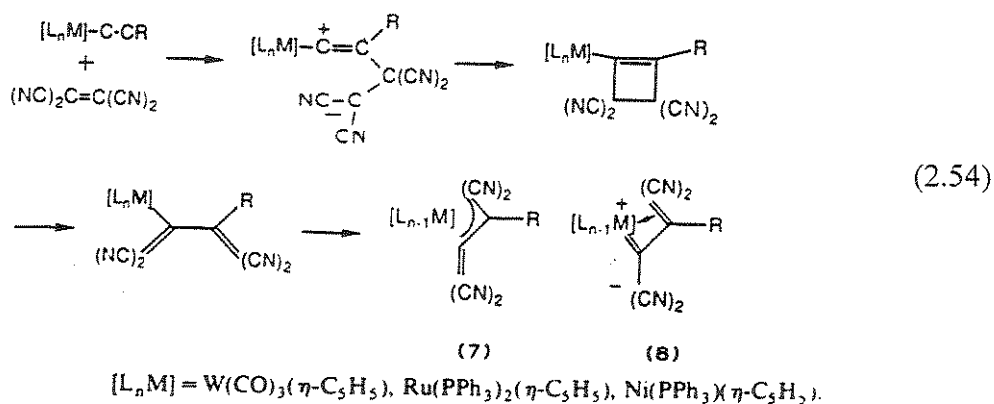
Compostos organolítio (LiR, R = Bu<sup>n</sup>, Bu<sup>t</sup> e Ph) reagem com complexos *trans*-bis(alquinila)bis(trietilfosfina)platina(II), em proporções equimolares, fornecendo complexos alquinilas diméricos, contendo dois átomos de lítio em ponte com os átomos de platina. Cada átomo de platina possui um ligante alquila R substituindo, de forma surpreendente, o ligante trietilfosfina presente na molécula reagente (Equação 2.51).<sup>32</sup>



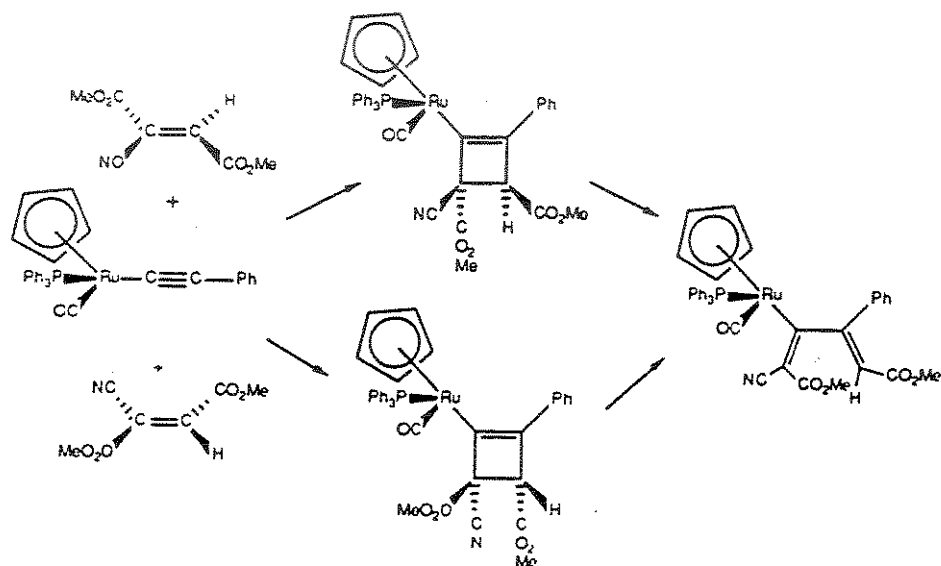
Os boranos são ácidos de Lewis que atuam como eletrófilos frente a acetiletos de platina, adicionando-se ao C-β. As reações entre trialquilboranos e *trans*-[Pt(CCH)<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] resultam em compostos *trans*-bis(vinila)-platina, com os substituintes BR<sub>2</sub> e R no carbono-β. Nota-se que o átomo de hidrogênio é transferido do carbono-β do ligante alquinila para o carbono-α durante a transformação química (Equação 2.52). A utilização do isômero *cis*-[Pt(CCH)<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], em reações com BR<sub>3</sub> (R = Me, Et, Pr<sup>i</sup>), resulta em metalaciclopentadienos com radicais R<sub>2</sub>B- e -R nas posições 3 e 4, respectivamente (Equação 2.53). É interessante ressaltar que o borano promove o acoplamento entre os carbonos-β dos grupos etinila.<sup>33</sup>



Olefinas deficientes de elétrons podem ser consideradas eletrófilos neutros nas adições aos complexos alquinilas. Reações do tetracianoetileno,  $(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ , com os complexos alquinila-tungstênio, -rutênio e -níquel, ocorrem em várias etapas até chegar ao produto com ligante alila. Essas etapas incluem a cicloadição da olefina deficiente de elétrons, formando o ligante ciclobutenila, e a quebra do ciclo, fornecendo o respectivo ligante 1,3-butadieno-2-ila. O derivado alila é formado a partir da substituição de um ligante carbonila ou fosfina pela ligação dupla no carbono-3 do ligante 1,3-butadieno-2-ila (Equação 2.54).

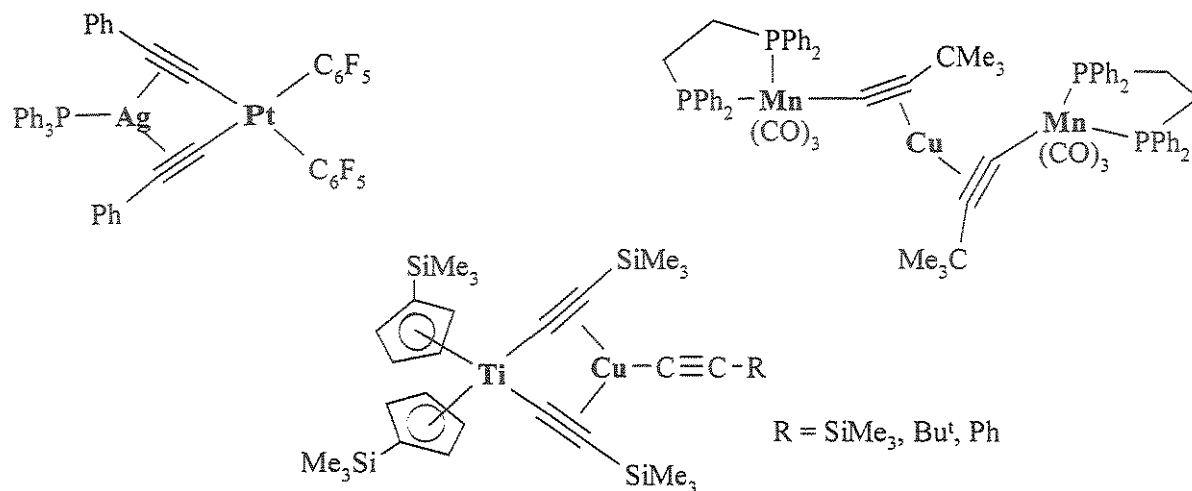


O composto *trans*-(MeO<sub>2</sub>C)CH=C(CN)(CO<sub>2</sub>Me) adiciona-se ao ligante feniletinila do composto [Ru(C≡CPh)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)(CO)] gerando um ligante ciclobutenila. Por causa das duas possibilidades de aproximação do alqueno ao ligante alquinila são obtidos dois diastereoisômeros com quiralidade no átomo de rutênio. O aquecimento de soluções destes isômeros leva a um mesmo complexo de rutênio contendo um ligante do tipo dienila (Esquema 2.2).<sup>34</sup>



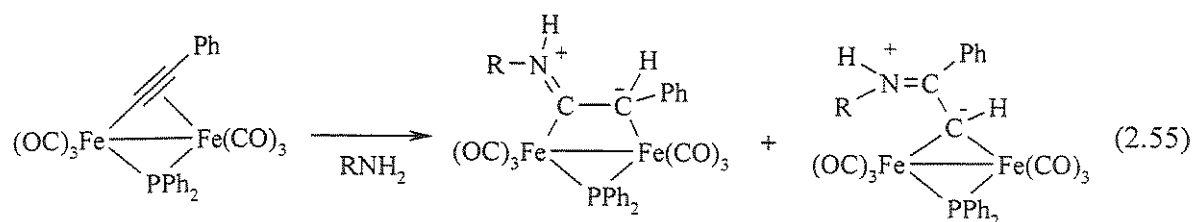
**Esquema 2.2**

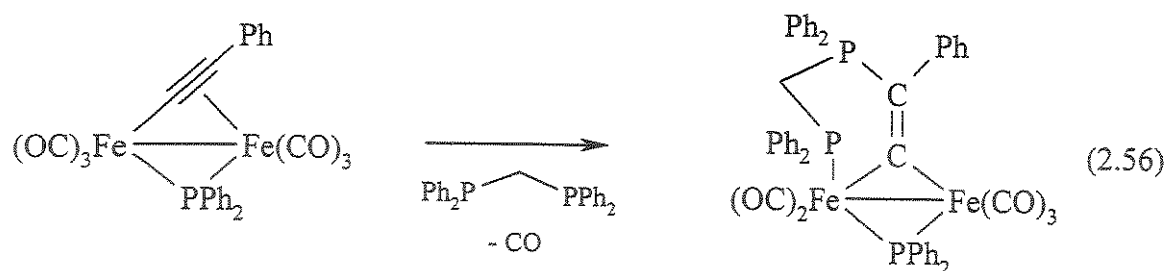
Os complexos alquinila, analogamente aos alquinos, coordenam-se a centros metálicos eletrofílicos através dos orbitais  $\pi$  do ligante alquinila, gerando compostos di- ou polimetálicos com ligantes alquinilas em ponte. Algumas espécies do gênero, obtidas a partir de alquinilas de platina<sup>35</sup>, manganês<sup>36</sup> e titânio<sup>37</sup>, são mostradas na Figura 2.10.



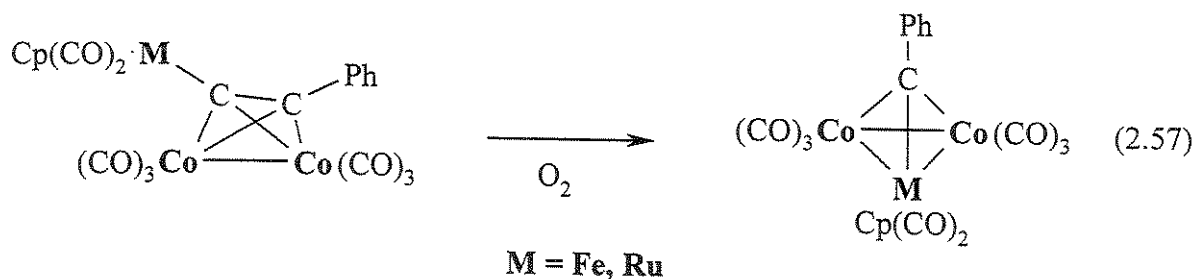
**Figura 2.10** - Exemplos de complexos com alquinila em ponte.

A reatividade de alquinilas frequentemente está relacionada com ataques eletrofilicos ao carbono- $\beta$  seguidos de ataques nucleofílicos ao carbono- $\alpha$ . Nos casos em que o ligante alquinila está em ponte com um ou mais metais, que retiram densidade eletrônica da ligação tripla, o ataque de nucleófilo é favorecido e pode ocorrer ao carbono- $\alpha$  ou ao carbono- $\beta$ . A equação química (2.55) mostra que uma amina adiciona-se ao ligante alquinila em ponte do complexo  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})]$ , gerando dois produtos: um é proveniente do ataque nucleofílico ao C- $\alpha$  e o outro é derivado de um ataque ao C- $\beta$ .<sup>38</sup> A equação (2.56) representa o ataque de uma difosfina ao mesmo composto de ferro. O produto obtido se deve ao ataque de uma das fosfinas ao C- $\beta$ .<sup>39</sup> Além de aminas e fosfinas, alguns isocianetos são nucleófilos em reações com alquinilas em ponte de moléculas bimetalicas de ferro<sup>40</sup> ou de ósmio<sup>41</sup>, adicionando-se ao C- $\alpha$ .





Acetiletos de ferro e de rutênio coordenados ao fragmento  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$  através da ligação tripla,  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR})\text{Co}_2(\text{CO})_6]$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}, \text{Bu}^t, \text{Me}$ ) são sensíveis ao ar, sofrendo decomposição. Porém é possível isolar produtos primários de oxidação quando  $\text{R} = \text{Ph}$ . A reação com o oxigênio ocasiona a saída de um ligante carbonila e de um átomo de carbono do ligante alquinila com a formação do cluster trinucleado contendo o ligante alquilidina em ponte aos três centros metálicos (Equação 2.57).<sup>42</sup>



### 2.2.3 - Complexos alquinila-platina

Os processos químicos em que participam alquinos e metais do grupo da platina, como oligomerizações<sup>43,44</sup> e acoplamentos de alquinos,<sup>45,46,47</sup> normalmente envolvem intermediários contendo um ou mais ligantes alquinilas. Complexos monoalquinila-, bis(alquinila)-platina(II) e tetraquis(alquinila)-platinato(II) são espécies comumente encontradas na literatura. As duas primeiras aparecem com maior frequência como espécies neutras com ligantes auxiliares fosfinas. Os complexos bis(alquinila), com poucas exceções, são termodinamicamente mais estáveis na forma *trans*, ao contrário do que ocorre com a maioria dos complexos bis(alquila)- e bis(arila)platina(II).<sup>48</sup> Mesmo assim, muitos complexos de geometria *cis* são sintetizados e estocados.

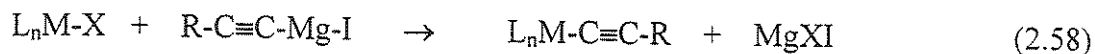
O posicionamento dos grupos alquinilas nos complexos do tipo *cis*-[Pt(C≡CR)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] (L = ligante auxiliar, por exemplo: fosfina) permite uma maior proximidade entre os átomos de carbono dos dois ligantes alquinila vizinhos. A distância entre estes carbonos depende principalmente das características estéricas (ângulo de cone) dos dois ligantes auxiliares. Quanto maior o ângulo de cone dos ligantes auxiliares, menor é o ângulo C-Pt-C (C é o carbono-α de cada grupo alquinila), o que significa átomos de carbono-α mais próximos. Ligantes bidentados quelantes, como difosfinas, são empregados para assegurar a geometria *cis* do complexo e, além disto, possibilitam variações no ângulo C-Pt-C, conforme a difosfina empregada. Em complexos quadrados contendo difosfinas quelantes, quanto maior for o ângulo definido pelas duas fosfinas do ligante e o metal, menor é o ângulo entre os ligantes opostos a elas. Esta característica é usada para explicar a alta atividade e a alta seletividade dos catalisadores de paládio contendo a difosfina quelante 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno (*dppf*) em reações de acoplamento cruzado. Complexos [PdL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], utilizados como catalisadores, apresentam os seguintes ângulos P-Pd-P e Cl-Pd-Cl, respectivamente: 99,1° e 87,8° para L<sub>2</sub> = *dppf*, 85,8° e 94,2° para L<sub>2</sub> = *dppe*, 1,2-bis(difenilfosfino)etano; 90,6° e 90,8° para L<sub>2</sub> = *dppp*, 1,3-bis(difenilfosfino)propano. Em cada ciclo (similar ao ciclo catalítico da Figura 2.7), os substratos a serem acoplados ocupam os sítios de coordenação liberados pela saída dos ligantes cloretos, ocorre o acoplamento entre os substratos na esfera de coordenação do metal e, em sequência, a eliminação redutiva do produto. A redução do ângulo entre os grupos a serem acoplados acelera a eliminação redutiva, evitando isomerizações intermediadas por eliminação-β.<sup>49</sup>

### 2.2.3.1-Obtenção de complexos alquinila-platina

Os complexos alquinila-platina(II) são obtidos por diversos métodos que incluem o uso de reagentes de Grignard, organolítio, organosódio e também espécies menos reativas como as acetiletos de cobre, mercúrio, estanho e ouro. Além da transferência de alquinilas de um metal para o átomo de platina, há métodos que se beneficiam da acidez dos alquinos terminais utilizando bases (NaOH, KOH, NH<sub>3</sub> e aminas) para promoverem as reações. Outras possibilidades de obtenção de compostos alquinila-platina incluem a adição oxidativa a complexos de platina(0) e a eliminação de HX (X é um halogênio) de complexos halogenoalquenila-platina. A obtenção de complexos bis(alquinila)-platina de geometria *cis* ou *trans* depende do método de preparação empregado. Os métodos que partem de complexos bis(cloro)-platina(II) têm uma primeira etapa em comum, que consiste na substituição de um cloreto por um ligante alquinila. Em seguida, há dois processos concorrentes, a isomerização ou a substituição do segundo cloreto por alquinila. Quando a substituição for mais rápida que a isomerização, o produto apresentará a mesma configuração geométrica do complexo inicial. Se a substituição for mais lenta que a isomerização, então o produto terá uma configuração diferente da original.<sup>50</sup> A seguir, são descritos os métodos que originam complexos alquinila-platina.

#### Reagente de Grignard

Complexos alquinila podem ser obtidos a partir de reações entre haletos metálicos (ex.: ferro, titânio, níquel, paládio e platina) e iodetos de alquinila-magnésio em baixas temperaturas, -78°C (Equação 2.58).<sup>51</sup> Os rendimentos baixos e a maior simplicidade das outras rotas sintéticas levaram as sínteses de complexos alquinila com reagentes de Grignard ao abandono.



#### Organolítio

Compostos alquinila-lítio (acetiletos de lítio) são muito utilizados na preparação de

complexos alquinila de metais de transição. Na literatura, encontram-se muitas preparações que utilizam esses reagentes. As reações envolvem essencialmente o acetileto de lítio e complexos de metais de transição contendo ligantes halogenados (Equação 2.59). Os acetiletos de lítio são preparados através da reação de um alquino terminal com  $\text{LiBu}^n$  ou  $\text{LiNH}_2$ .



Os complexos bis(alquinila)platina, obtidos por este método, costumam apresentar a configuração *trans*, independentemente da configuração inicial do complexo de platina precursor. Os complexos *cis* ocorrem quando ligantes quelantes estão presentes, como o 1,2-bis(difenilfosfino)etano (*dppe*).<sup>52</sup> Alguns exemplos de compostos obtidos por este método são: *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2\text{L}_2]$ ; R = H, Me, Ph e L =  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{AsMe}_3$ <sup>53</sup>; R =  $\text{SiMe}_3$ , L =  $\text{PEt}_3$ .<sup>54</sup> Além dos haletos, o ligante triflato ( $\text{TfO}^- = \text{O}_3\text{SCF}_3^-$ ) pode ser substituído por um ligante alquinila proveniente de um acetileto de lítio, fato observado na reação entre os compostos *trans*- $[\text{Pt}\{\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)_2(\text{TfO})]$  e  $\text{LiC}\equiv\text{CBu}^t$ . Dependendo das condições reacionais, obtém-se uma mistura 1:4 de isômeros *cis* e *trans*- $[\text{Pt}\{\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CBu}^t)]$ , respectivamente (temperatura reacional de  $-30^\circ\text{C}$  e uso de  $\text{LiBu}^n$  como precursor do  $\text{LiC}\equiv\text{CBu}^t$ ), ou somente o isômero *trans* (temperatura ambiente e uso de  $\text{LiNH}_2$  como precursor do  $\text{LiC}\equiv\text{CBu}^t$ ).<sup>55</sup>

Ânions complexos tetraquis(alquinila)platinato(II),  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_4]^{2-}$ ; são sintetizados a partir de acetiletos de lítio e cloreto de platina ( $\text{PtCl}_2$ ) ou dicloro-bis(tetraidrotiofeno)-platina(II),  $[\text{PtCl}_2(\text{tht})_2]$ .<sup>56</sup> Ânions *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2]^{2-}$  (R = Ph,  $\text{Bu}^t$ ,  $\text{SiMe}_3$ ) também podem ser obtidos pela substituição de moléculas de tetraidrofurano (*thf*) por ligantes alquinilas no complexos *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{thf})_2]$ .<sup>57, 58</sup>

### Acetileto de sódio

Acetiletos de platina podem ser sintetizados a partir de  $\text{NaC}\equiv\text{CR}$  (R = H, Me, Ph) e *cis*- ou *trans*- $[\text{PtCl}_2\text{L}_2]$  (L =  $\text{PEt}_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{AsEt}_3$ ) em amônia líquida. O precursor *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  sofre isomerização para a forma *cis* quando em amônia líquida. Portanto a reação deste precursor com excesso de acetileto de sódio leva aos produtos *cis* e *trans*-bis(alquinila)-platina(II), separados por precipitação fracionada. Quando a mesma reação

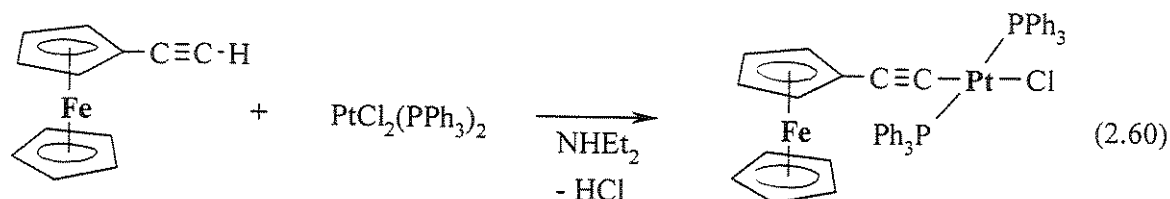
química é realizada na proporção molar 1:1, separam-se três produtos (cromatografia em coluna de sílica-gel com benzeno/clorofórmio): *cis*- e *trans*-[Pt(C≡CPh)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e o complexo monoalquinila *trans*-[Pt(C≡CPh)Cl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].<sup>59</sup>

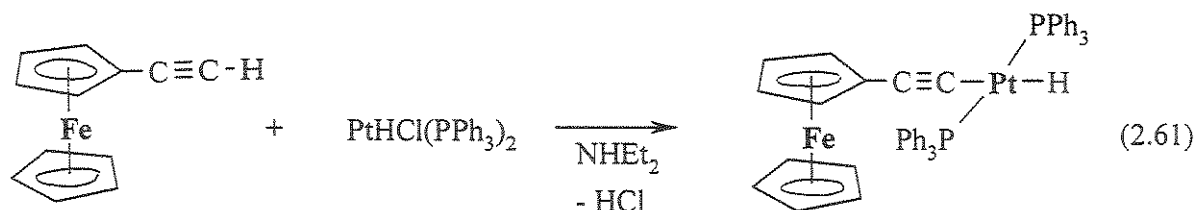
### Bases de Brönsted-Lowry

Complexos *cis*-[Pt(C≡CR)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] (L = PMePh<sub>2</sub> e R = Ph, L<sub>2</sub> = cod e R = Ph<sup>60</sup>, Bu<sup>t 61</sup>) são obtidos com bons rendimentos em reações do fenilacetileno com *cis*-[PtCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] na presença da base etóxido de sódio [Na(EtO)] em etanol a 0°C. A configuração *cis* é mantida nos produtos. Tentativas de obtenção dos complexos [Pt(C≡CPh)<sub>2</sub>(dtpe)], *dtpe* = 1,2-bis(di-*p*-tolilfosfino)etano, *cis*-[Pt(C≡CMe)<sub>2</sub>(PMePh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] e *cis*-[Pt(C≡CPh)<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] nas mesmas condições experimentais não foram bem sucedidas. Porém, observou-se que a reação do complexo *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] com fenilacetileno e Na(EtO) em etanol a 60 °C por 2 horas, resulta em uma mistura contendo predominantemente o complexo *trans*-[PtCl(C≡CPh)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>].<sup>62</sup>

Reações entre *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e HC≡CR [R = Ph, C(OH)Me<sub>2</sub>, C(OH)MeEt e CH(OH)Ph], em solução aquosa de amônia 30% sob refluxo por alguns minutos, fornecem os respectivos complexos *cis*- e *trans*-bis(alquinila)-platina(II).<sup>63</sup>

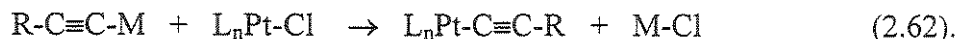
As preparações dos interessantes complexos *trans*-[Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-C≡C-PtL<sub>2</sub>Cl)] e *trans*-[Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-C≡C-PtHL<sub>2</sub>)] (Equações 2.60 e 2.61; L = PPh<sub>3</sub>) se beneficiaram da base dietilamina, que retira o próton da alquinila do complexo [Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-C≡CH)], em reações com *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e *trans*-[PtHCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], respectivamente.<sup>64</sup>





### Metátese

Reações de metátese entre haletos de platina e alquinilacobre, -prata, -mercúrio, -ouro e -estanho também são bastante utilizadas (Equação 2.62). A obtenção de complexos acetiletos de metais de transição através de organolítio, organosódio e reagentes de Grignard, abordadas anteriormente, também são reações de metátese.



Complexos *cis*- e *trans*-[Pt(C≡CR)<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = vinila, Ph) são sintetizados através de reações de *cis*- e *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] com vinilacetileto e fenilacetileto de cobre(I) em soluções de *NNN'*N'-tetrametiletilenodiamina em acetona por 1 hora à temperatura ambiente. As configurações originais do complexos de partida, *cis*- e *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], se mantêm nos produtos.<sup>65</sup>

Acetiletos de prata(I) e de ouro(I), de natureza polimérica, são utilizados como agentes alquinilantes de complexos de platina(II). Reações de [Ag(C≡CR)]<sub>n</sub> com *cis*-[PtI<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] fornecem *trans*-[Pt(C≡CR)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].<sup>66</sup> Outro composto de platina, [PtCl<sub>2</sub>(tht)<sub>2</sub>] (*tht* = tetraidrotiofeno), perde seus quatro ligantes originais ao reagir com [Ag(C≡CR)]<sub>n</sub>, que são substituídos por quatro alquinilas. Os íons prata continuam coordenados aos ligantes alquinila por ligações π. A estrutura deste tipo de complexo hexanucleado é um “sanduíche” em que o plano, definido pelos quatro íons prata, está entre dois ânions complexos [Pt(C≡CR)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (Figura. 2.11).<sup>67</sup>

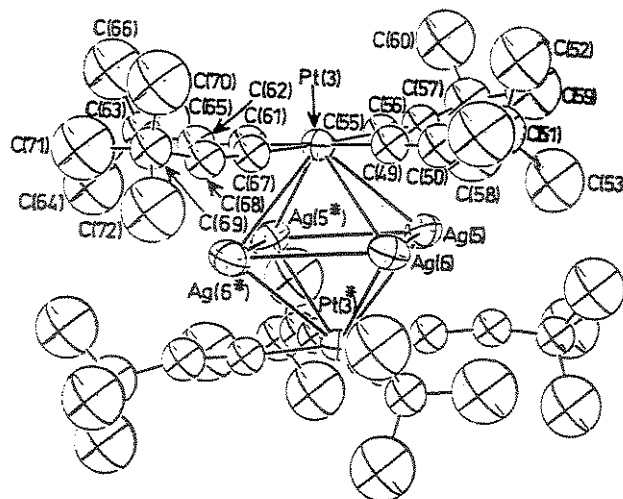
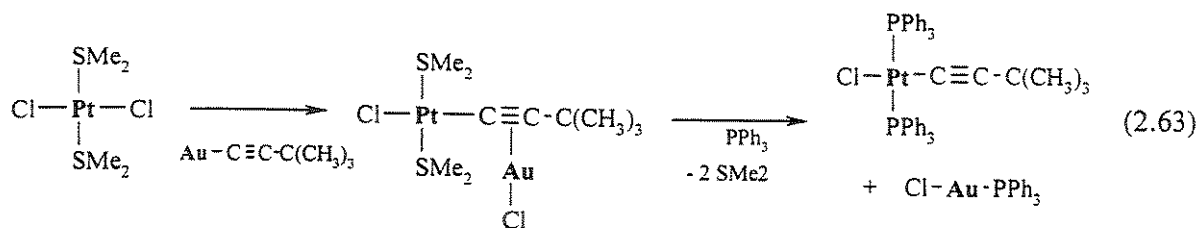


Figura 2.11 – Estrutura do  $\{[Pt(C\equiv CR)_4]_2Ag_4\}^{2+}$ .

O polimérico *terc*-butil-acetileto de ouro(I),  $[Au(C\equiv CBu^t)]_n$ , reage com *trans*- $[PtCl_2(SMe_2)_2]$  para dar um produto bimetalico, *trans*- $[Pt(\mu-\eta^1:\eta^2-C\equiv CBu^t)Cl(SMe_2)_2AuCl]$ , com o fragmento  $[Au-Cl]$  coordenado à ligação tripla. A adição de trifenilfosfina libera os complexos  $[Au(PPh_3)Cl]$  e *trans*- $[Pt(C\equiv CBu^t)Cl(PPh_3)_2]$  (Equação 2.63).<sup>68</sup>

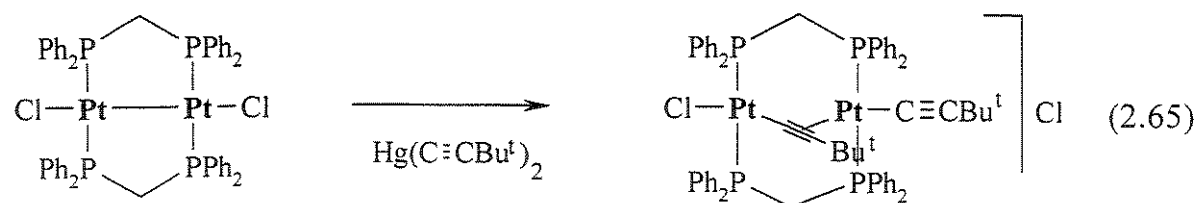
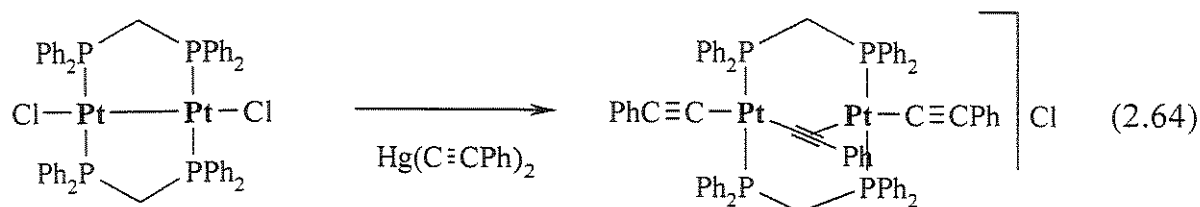


O organoestanho  $[Sn(C\equiv CPh)Me_3]$  transfere o ligante feniletinila para o átomo de platina de compostos *cis*- $[PtCl_2L_2]$  ( $L_2 = dpmm, dppe$ ). Na tentativa de preparar o complexo monoalquinila *cis*- $[PtCl(C\equiv CPh)_2(dppe)]$ , foram utilizadas quantidades equimolares dos reagentes  $[Sn(C\equiv CPh)Me_3]$  e *cis*- $[PtCl_2(dppe)]$ , mas isolaram-se apenas o derivado *cis*- $[Pt(C\equiv CPh)_2(dppe)]$  e o reagente de partida *cis*- $[PtCl_2(dppe)]$ . Isto permitiu concluir que a velocidade de substituição do segundo cloreto é maior que a do primeiro, devido ao efeito do ligante alquinila na posição *cis*. A reação envolvendo *cis*- $[PtCl_2(dpmm)]$  e

$[\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CPh})\text{Me}_3]$  necessitou de um grande excesso do reagente alquinila-estanho e dois dias de reação para a obtenção do produto  $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{dppm})]$  juntamente com  $\text{cis}-[\text{PtCl}_2(\text{dppm})]$  residual.<sup>69</sup>

Os complexos bis(alquinila)mercúrio(II)  $[\text{Hg}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$  e  $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{PMePh}_2)]$ , misturados em quantidades equimolares, fornecem inicialmente complexos monossubstituídos do tipo  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{CO})\text{Cl}(\text{PMePh}_2)]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) com o ligante alquinila *trans* ao ligante fosfina. A geometria desses intermediários é a mesma dos produtos observados em reações de alquilação do  $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{PMePh}_2)]$  com  $\text{HgR}'_2$  ( $\text{R}' =$  alquila ou fenila). Porém, os intermediários sofrem isomerização *cis-trans*, originando o produto  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{CO})\text{Cl}(\text{PMePh}_2)]$  com o ligante alquinila em posição *trans* ao ligante carbonila. Esses são facilmente convertidos aos respectivos *cis*-bis(alquinila)platina(II) através de uma nova reação com  $[\text{Hg}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$ , que desloca o cloreto restante, substituindo-o por outro ligante alquinila.<sup>70, 71</sup>

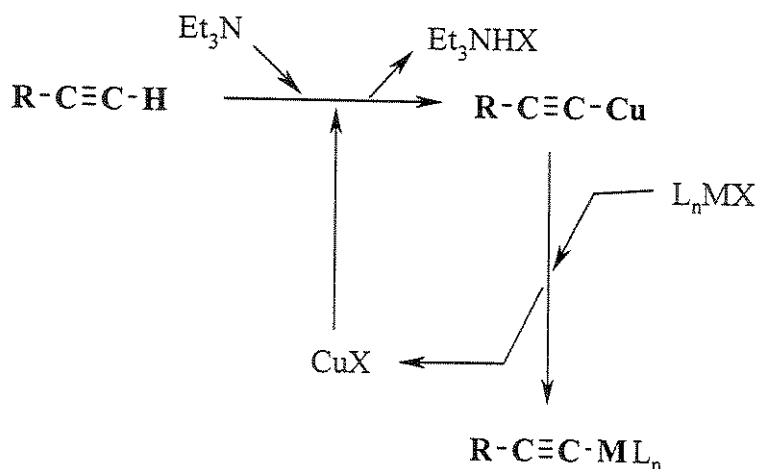
Yam e colaboradores prepararam complexos acetiletos de platina(II) bimetálicos mantendo, sob refluxo, bis(alquinila)mercúrio(II) e  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm})_2\text{Cl}_2]$  em etanol por 24 horas. Obtiveram, desta maneira, os complexos  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]\text{Cl}$  (Equação 2.64) e  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-C}\equiv\text{CBu}^t)(\text{C}\equiv\text{CBu}^t)\text{Cl}]\text{Cl}$  (Equação 2.65) com estruturas elucidadas por cristalografia de raios-X. Os dois compostos exibiram fotoluminescência de longa vida no estado sólido e em solução.<sup>72</sup>



Um estudo comparativo estabeleceu uma seqüência em relação a facilidade de transferência de acetiletos. Acetiletos de ouro(I) transferem ligantes acetiletos para mercúrio(II) e platina (II), enquanto acetiletos de mercúrio não transferem para ouro(I), mas transferem para platina(II), que por sua vez não transfere para ouro(I) e nem para o mercúrio(II). Assim, ficou estabelecida a seguinte ordem de facilidade de transferência de acetileto entre esses metais:  $\text{Au(I)} > \text{Hg(II)} > \text{Pt(II)}$ .<sup>73</sup>

### Desidroalogenação catalisada por haleto de cobre(I)

Este método de preparação de alquinilas metálicas utiliza haletos metálicos suspensos em aminas líquidas ou em soluções, geralmente dietil- ou trietilamina, na presença de um alquino terminal e quantidades catalíticas de CuI ou CuCl. O método é adequado para preparações de complexos alquinila derivados de acetilenos gasosos, que são borbulhados no meio reacional. As reações são realizadas geralmente em condições suaves com bons rendimentos.<sup>74</sup> O mecanismo proposto para a catálise do iodeto de cobre(I) envolve a formação inicial do acetileto de cobre(I) e a sua metátese com o haleto metálico, regenerando o catalisador haleto de cobre(I) (Figura 2.12).<sup>75</sup>



**Figura 2.12** - Mecanismo proposto para a formação de complexos alquinila a partir de acetilenos e complexos halogenados catalisada por CuI e CuCl.

A desidroalogenação catalisada por haleto de cobre(I) nas preparações dos complexos bis(alquinila)-platina(II) costuma fornecer isômeros *trans*, independentemente da configuração do complexo de partida (exceto aqueles que contêm ligantes auxiliares bidentados, que retêm a configuração inicial). Complexos *cis*-bis(alquinila)-platina, termodinamicamente menos favoráveis, podem ser preparados entre -20 e 0 °C com retenção da configuração inicial do centro metálico. Utilizando-se o método, foram preparados complexos *cis*- e *trans*-[Pt(C≡CR)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] (R = H, C≡CH, *p*-etnilfenila e L = PBu<sup>n</sup><sub>3</sub>; R = H e L = PEt<sub>3</sub><sup>76</sup>, e R = (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) e L = PPh<sub>3</sub><sup>77</sup>) e vários complexos e polímeros organometálicos (metal-poliino), com ligantes alquinila em ponte entre metais por ligações-σ.<sup>78, 79</sup>

### Adição oxidativa a complexos de platina(0)

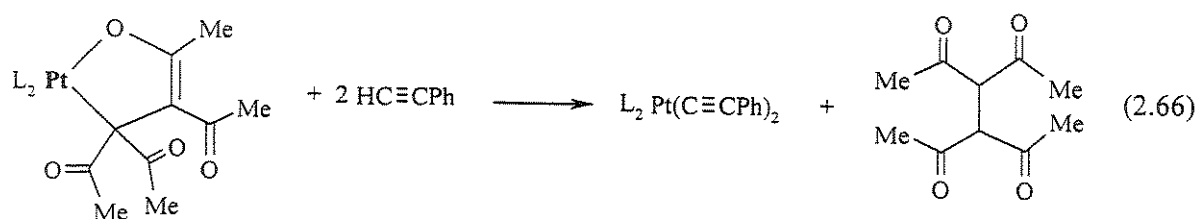
O complexo tetraquis(trifenilfosfina)platina(0), [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], reage com alquinos terminais formando complexos bis(alquinila)bis(trifenilfosfina)platina(II), [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C≡CR)<sub>2</sub>]. Como exemplo, temos as reações entre [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] e α-hidroxiacetilenos, HC≡CC(OH)RR', em benzeno/metanol, que resultam em complexos bis(alquinilas)platina(II).<sup>80</sup> Algumas evidências mostram que complexos bis(trifenilfosfina)(alquino)platina(0) seriam intermediários nestas reações: uma mistura contendo [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] e 3,3,3-trifluoropropino em benzeno, em temperatura ambiente, fornece o complexo [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(HC≡CCF<sub>3</sub>)] (2 semanas) que lentamente se transforma no complexo *cis*-[Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C≡CCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], observado após 6 meses de repouso da mistura reacional<sup>81</sup>; o refluxo de compostos hidroxiacetileno-platina, [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{HC≡CC(OH)RR'}], suspensos no próprio α-hidroxiacetileno como solvente, fornece bis-acetiletos *trans*-[Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{C≡CC(OH)RR'}<sub>2</sub>]<sup>82</sup>.

Halogenoalquinos, como IC≡CI e BrC≡CPh, também adicionam-se oxidativamente ao tetraquis(trifenilfosfina)platina(0) resultando em complexos *trans*-[Pt(C≡CR)X(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = X = I ou R = Ph e X = Br).<sup>83</sup>

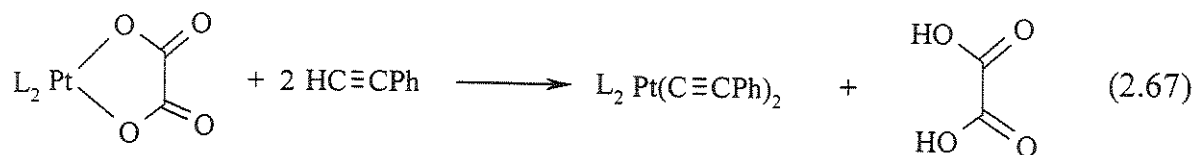
## Clivagem de metalaciclos

Alguns metalaciclos, formados a partir da coordenação de moléculas ou ânions orgânicos bidentados a fragmentos de platina contendo ligantes auxiliares, reagem com alquinos para formar complexos alquinilas. As reações ocorrem através da quebra das ligações entre o metal e seus átomos vizinhos pertencentes a cadeia cíclica, seguida da formação de novas ligações com moléculas de acetilenos, gerando ligantes alquinilas. A seguir são mostradas reações em que isto acontece.

Metalaciclos de platina(II), contendo anéis de cinco membros (com ligações Pt-C e Pt-O) provenientes da coordenação da molécula 1,1,2,2-tetra-acetila-etano a fragmentos *cis*-[PtL<sub>2</sub>] (L = PMe<sub>2</sub>Ph, L<sub>2</sub> = *dppe*), reagem com fenilacetileno em *thf* à temperatura ambiente e fornecem bis(alquinila)bis(fosfina)platina(II) com rendimentos acima de 50%. A geometria *trans* é observada quando a fosfina é monodentada (L = PMe<sub>2</sub>Ph). Quando L<sub>2</sub> corresponde à difosfina quelante *dppe*, a geometria *cis* é mantida (Equação 2.66).<sup>84</sup>



Complexos difosfina-oxalato-platina(II), [Pt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)L<sub>2</sub>] (L = PEt<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>, L<sub>2</sub> = *dppm*, *dppe*), reagem com fenilacetileno produzindo os derivados bis(alquinila)platina e ácido oxálico (Equação 2.67).<sup>85</sup>



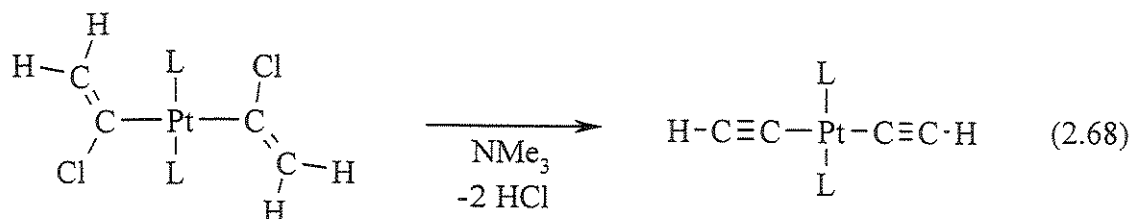
Complexos com ligantes do tipo diazo transformam-se em derivados da hidrazina ao receberem prótons de 1-alquinos, liberando os sítios de coordenação do metal para os ligantes alquinilas gerados. Isto foi observado na reação de [Pt(cod)(dac)] (dac =

azodicarboxilato de dietila) com fenilacetileno, que forneceu o complexo  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{cod})]$  e bis(etoxicarbonil)hidrazina.<sup>86</sup>

### Outras possibilidades

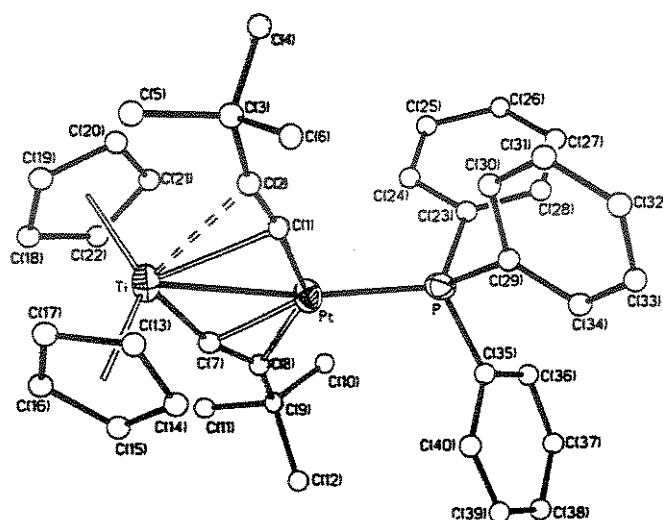
Complexos bis(alquinila) podem ser usados como precursores de complexos monoalquinila. Para isto, costuma-se adicionar algum reagente de adição ou substituição na mesma quantidade molar, em relação ao complexo bis(alquinila), para que apenas um dos ligantes alquinila seja atacado ou substituído enquanto o outro é mantido intacto. Contudo, muitas vezes o método é impraticável, ocorrendo transformações químicas em ambos os grupos acetiletos ou a substituição deles, restando bis(alquinila)platina sem reagir. Um exemplo bem sucedido corresponde a adição de HCl em complexos *trans*-bis(alquinila)platina(II) resultando em fragmentos mono(alquinila)( $\alpha$ -clorovinila)-platina(II).<sup>87</sup> Outro exemplo, que ilustra a substituição de um ligante alquinila e a permanência do outro, seria a reação do complexo *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CH})_2(\text{PEt}_3)_2]$  com  $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ , sob refluxo em dioxano na presença de cloreto de cobre(I) como catalisador, para dar o complexo *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CH})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$ .<sup>88</sup>

Um caminho inverso à adição de HCl em grupos alquinilas, seria a sua eliminação de ligantes clorovinilas resultando em ligantes alquinilas. Reações de eliminação de moléculas de HCl de complexos  $\alpha$ -clorovinila-platina, promovidas por bases (aminas) fornecem complexos alquinila-platina (Equação 2.68).<sup>89</sup>



Complexos de platina contendo ligantes lábeis são capazes de perdê-los para receber acetiletos de outros complexos, resultando em compostos bimetalicos com alquinilas em ponte. O complexo  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ , por exemplo, reage com  $[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CBu}^t)_2\text{Cp}_2]$  liberando etileno e  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$  com formação do bimetalico  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-C}\equiv\text{CBu}^t)_2\text{TiCp}_2]$ . A estrutura molecular do produto no estado sólido mostra a transferência de um grupo

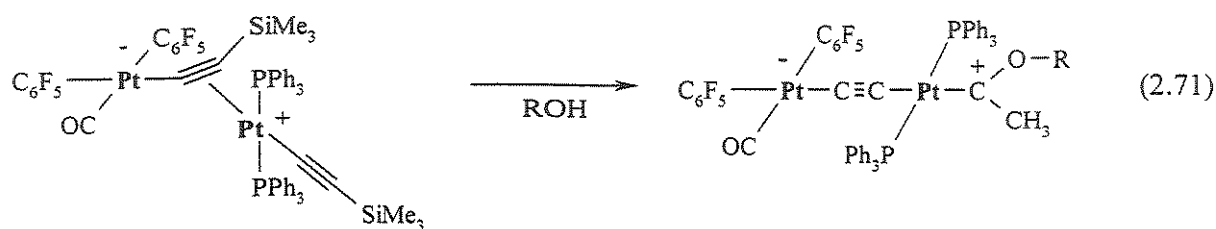
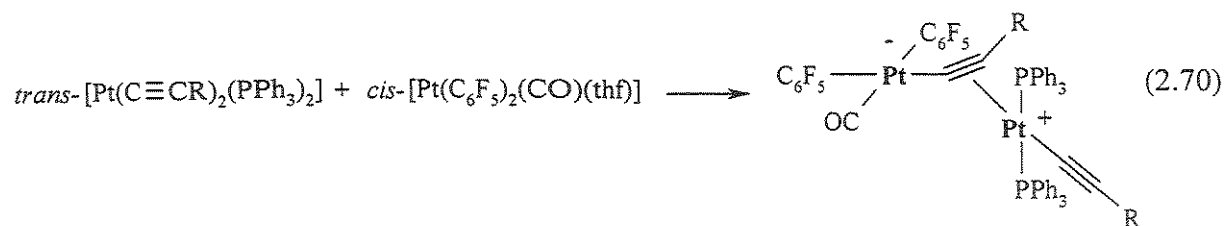
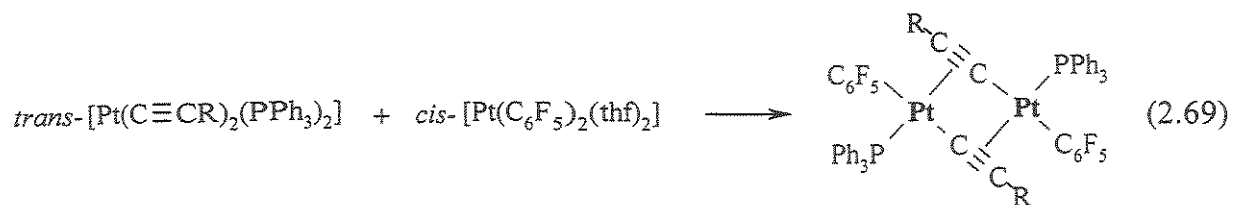
alquinila para o átomo de platina (ligação  $\sigma$  entre C e Pt) que se mantém coordenado  $\pi$  ao átomo de titânio. O segundo ligante alquinila permanece ligado  $\sigma$  ao átomo de titânio e coordenado  $\pi$  ao átomo de platina (Figura 2.13). Em solução, este composto apresenta um processo dinâmico de migração intramolecular dos ligantes alquinila entre os centros metálicos. Já o complexo  $[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\text{Cp}_2]$ , contendo feniletinila no lugar do *terc*-butiletinila, apenas atua como agente quelante em reações com  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$  e  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PPh}_3)]$ , sem a transferência de alquinila entre os metais.<sup>90</sup>



**Figura 2.13** - Estrutura molecular do complexo  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-C}\equiv\text{CBu}')_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)]$ , estudada por cristalografia de raios-X.

O complexos *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{thf})_2]$  e *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CO})(\text{thf})]$  também recebem grupos alquinilas. Reações destes, com compostos *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{PPh}_3)_2]$ , originam espécies  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Bu}^t, \text{SiMe}_3$ )<sup>91</sup> (Equação 2.69) e *cis*, *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{Bu}^t, \text{Ph}, \text{SiMe}_3$ )<sup>92, 93</sup>, respectivamente (Equação 2.70). Os substituintes sililas ( $-\text{SiMe}_3$ ) podem ser deslocados dos ligantes alquinilas, conforme verificado na reação do complexo *cis*, *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})(\mu\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{PPh}_3)_2]$  com metanol ou etanol ( $\text{ROH}$ ). O acetileto terminal sofre a adição do grupo alcóxi ao C- $\alpha$  e de prótons ao C- $\beta$ , convertendo-se num carbeno. O acetileto em ponte transforma-se num ligante alquindiila ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ) através da quebra da ligação silila-alquinila e da formação de uma nova ligação C-Pt, resultando no complexo

*cis, trans*-[Pt(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)(μ-C≡C)Pt{C(OR)(CH<sub>3</sub>)}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Equação 2.71).<sup>94</sup>



## 2.2.4 – Referências

- <sup>1</sup>Lichtenberger, D. L.; Renshaw, S. K.; Bullock, R. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3276.
- <sup>2</sup>Kostić, N. M.; Fenske, R. F.; *Organometallics* **1982**, *1*, 974.
- <sup>3</sup>a) Bianchini, C.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Vacca, A.; *Organometallics* **1990**, *9*, 360. b) Nast, R.; *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *47*, 89.
- <sup>4</sup>Elschenbroich, C.; Salzer, A.; *Organometallics, A Concise Introduction*, 2ª edição, VCH, Weinheim, 1992; p 206.
- <sup>5</sup>Nast, R.; *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *47*, 89.
- <sup>6</sup>a) Lewis, J.; Lin, B.; Raithby, P. R.; *Transition Met. Chem.* **1995**, *20*, 569. b) Forniés, J.; Lalinde, E.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2587.
- <sup>7</sup>a) Long, N. J.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 21. b) Nalwa, H. S.; *Appl. Organometal. Chem.* **1991**, *5*, 349. c) Nguyen, P.; Lesley, G.; Marder, T. B.; *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 406.
- <sup>8</sup>a) Jia, G.; Xia, H. P.; Wu, W. F.; Ng, W. S.; *Organometallics* **1996**, *15*, 3634. b) Markwell, R. D.; Butler, I. S.; Kakkar, A. K.; Khan, M. S.; Al-Zakwani, Z. H.; Lewis, J.; *Organometallics* **1996**, *15*, 2331. c) Coat, F.; Lapinte, C.; *Organometallics* **1996**, *15*, 477. d) Whittall, I. R.; Humphrey, M. G.; Hocless, D. C. R.; Skelton, B. W.; White, A. H.; *Organometallics* **1995**, *14*, 3970. e) Lang, H.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 547.
- <sup>9</sup>a) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N.; *Tetrahedron Letters* **1975**, *50*, 4467. b) Nguyen, P.; Yuan, Z.; Agocs, L.; Lesley, G.; Marder, T. B.; *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 289. c) Trost, B. M.; Chan, C.; Ruhter, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3486.
- <sup>10</sup>Larock, R. C.; *Comprehensive Organic Transformations, A Guide to Functional Group Preparations*; VCH; Nova York, 1989; p 185.
- <sup>11</sup>a) Malleron, J.-L.; Fiaud, J.-C.; Legros, J.-Y.; *Handbook of Palladium Catalyzed Organic Reactions, Synthetic Aspects and Catalytic Cycles*; Academic Press, Londres, 1997; p 55. b) Nguyen, P.; Yuan, Z.; Agocs, L.; Lesley, G.; Marder, T. B.; *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 289. c) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N.; *Tetrahedron Letters* **1975**, *50*, 4467.
- <sup>12</sup>a) Stang, P. J.; Kowalski, M. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3356. b) Sato, M.; Mogi, E.; *Organometallics* **1995**, *14*, 3157.
- <sup>13</sup>McMullen, A. K.; Selegue, J. P.; Wang, J.-G.; *Organometallics* **1991**, *10*, 3421.
- <sup>14</sup>Touchard, D.; Haquette, P.; Pirio, N.; Toupet, L.; Dixneuf, P. H.; *Organometallics* **1993**, *12*, 3132.
- <sup>15</sup>Kelley, C.; Lugan, N.; Terry, M. R.; Geoffroy, G. L.; Haggerty, B. S.; Rheingold, A. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6735.
- <sup>16</sup>Bruce, M. I.; *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197.
- <sup>17</sup>Feng, S. G.; White, P. S.; Templeton, J. L.; *Organometallics* **1993**, *12*, 2131.
- <sup>18</sup>Kelley, C.; Lugan, N.; Terry, M. R.; Geoffroy, G. L.; Haggerty, B. S.; Rheingold, A. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6735.

- 
- <sup>19</sup> Birdwhistell, K. R.; Templeton, J. L.; *Organometallics* **1985**, *4*, 2062.
- <sup>20</sup> Abbot, S.; Davies, S. G.; Warner, P.; *J. Organomet. Chem.* **1983**, *246*, C65.
- <sup>21</sup> Esteruelas, M. A.; Lahos, F. J.; López, A. M.; Oñate, E.; Oro, L. A.; *Organometallics* **1994**, *13*, 1669.
- <sup>22</sup> Bell, R. A.; Chisholm, M. H.; *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 687.
- <sup>23</sup> Bell, R. A.; Chisholm, M. H.; Couch, D. A.; Rankel, L. A.; *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 677.
- <sup>24</sup> Bell, R. A.; Chisholm, M. H.; Couch, D. A.; Rankel, L. A.; *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 677.
- <sup>25</sup> Field, L. D.; George, A. V.; Purches, G. R.; Slip, I. H. M.; *Organometallics* **1992**, *11*, 3019.
- <sup>26</sup> Bianchini, C.; Frediani, P.; Masi, D.; Peruzzini, M.; Zanobini, F.; *Organometallics* **1994**, *13*, 4616.
- <sup>27</sup> Barbaro, P.; Bianchini, C.; Peruzzini, M.; Polo, A.; Zanobini, F.; Frediani, P. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 5.
- <sup>28</sup> McCullen, A. K.; Selegue, J. P.; Wang, J.-G.; *Organometallics* **1991**, *10*, 3421.
- <sup>29</sup> Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G.; *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*; University Science Books, Mill Valley, 1987; p 383.
- <sup>30</sup> Afzal, D.; Lukehart, M.; *Organometallics* **1987**, *6*, 546.
- <sup>31</sup> Chisholm, M. H.; Rankel, L. A.; *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2177.
- <sup>32</sup> Sebald, A.; Wrackmeyer, B.; Theocharis, C. R.; Jones, W.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 747.
- <sup>33</sup> Sebald, A.; Wrackmeyer, B.; *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304*, 271.
- <sup>34</sup> Bruce, M. I.; *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 321.
- <sup>35</sup> Fornies, J.; Lalinde, E.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2587.
- <sup>36</sup> Carriedo, G. A.; Miguel, D.; Riera, V.; Solans, X.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2867.
- <sup>37</sup> Janssen, M. D.; Herres, M.; Zsolnai, L.; Grove, D. M.; Spek, A. L.; Lang, H.; van Koten, G.; *Organometallics* **1995**, *14*, 1098.
- <sup>38</sup> Seyferth, D.; Hoke, J. B.; Wheeler, D. R.; *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 421.
- <sup>39</sup> Cherkas, A. A.; Doherty, S.; Cleroux, M.; Hogarth, G.; Randall, L. H.; Breckenridge, S. M.; Taylor, N. J.; Carty, A. J.; *Organometallics* **1992**, *11*, 1701.
- <sup>40</sup> Carty, A. J.; Mott, G. N.; Taylor, N. J.; *J. Organomet. Chem.* **1981**, *212*, C54.
- <sup>41</sup> Cherkas, A. A.; Hadj-Bagheri, N.; Carty, A. J.; *Organometallics* **1990**, *9*, 1887.
- <sup>42</sup> Bernhardt, W.; Vahrenkamp, H.; *J. Organomet. Chem.* **1990**, *383*, 357.
- <sup>43</sup> Bochmann M., *Organometallics 2, Complexes with Transition Metal-Carbon  $\pi$ -Bonds*, Oxford University Press, Oxford, 1994; p 34-35.
- <sup>44</sup> Rossi, R.; Carpita, A.; Bigelli, C.; *Tetrahedron Letters* **1985**, *26*, 523.
- <sup>45</sup> Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N.; *Tetrahedron Letters* **1975**, *50*, 4467.
- <sup>46</sup> Nguyen, P.; Yuan, Z.; Agocs, L.; Lesley, G.; Marder, T. B.; *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, *220*, 289.
- <sup>47</sup> Trost, B. M.; Chan, C.; Ruhter, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3486.
- <sup>48</sup> Stang, P. J.; Kowalski, M. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3356.
- <sup>49</sup> Hayashi, T.; Konishi, M.; Kobori, Y.; Kumada, M.; Higuchi, T.; Hirotsu, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 158.
- <sup>50</sup> Cross, R. J.; Davidson, M. F.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1987.
- <sup>51</sup> Bruce, M. I.; Harbourne, D. A.; Waugh, F.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 356.

- <sup>52</sup>Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martínez, F.; Urriolabeitia, E.; Welch, A. J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1291.
- <sup>53</sup>Bell, R. A.; Chisholm, M. H.; Couch, D. A.; Rankel, L. A.; *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 677.
- <sup>54</sup>Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martínez, F.; *Organometallics* **1995**, *14*, 2532.
- <sup>55</sup>Stang, P. J.; Kowalski, M. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3356.
- <sup>56</sup>Espinet, P.; Forniés, J.; Martínez, F.; Tomás, M.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Ruiz, A.; Welch, A. J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 791.
- <sup>57</sup>Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martínez, F.; *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*, C151.
- <sup>58</sup>Espinet, P.; Forniés, J.; Martínez, F.; Sotes, M.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Ruiz, A.; Welch, A. J.; *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 253.
- <sup>59</sup>Collamati, I.; Furlani, A.; *J. Organomet. Chem.* **1969**, *17*, 457.
- <sup>60</sup>Cross, R. J.; Davidson, M. F.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1987.
- <sup>61</sup>Forniés, J.; Gómez-Saso, M. A.; Lalinde, E.; Martínez, F.; Moreno, M. T.; *Organometallics* **1992**, *11*, 2873.
- <sup>62</sup>Cross, R. J.; Davidson, M. F.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1987.
- <sup>63</sup>Furlani, A.; Licoccia, S.; Russo, M. V.; Villa, A. C.; Guastini, C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2197.
- <sup>64</sup>Russo, M. V.; Furlani, A.; Licoccia, S.; Paolesse, R.; Chiesi Villa, A.; Guastini, C.; *J. Organomet. Chem.* **1994**, *469*, 245.
- <sup>65</sup>Sonogashira, K.; Fujikura, Y.; Yatake, T.; Toyoshima, N.; Takahashi, S.; Hagihara, N.; *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 101.
- <sup>66</sup>Espinet, P.; Forniés, J.; Martínez, F.; Sotes, M.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Ruiz, A.; Welch, A. J.; *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 253.
- <sup>67</sup>Espinet, P.; Forniés, J.; Martínez, F.; Tomás, M.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Ruiz, A.; Welch, A. J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 791.
- <sup>68</sup>Manojlovic-Muir, L.; Henderson, A. N.; Treurnicht, I.; Puddephatt, R. J.; *Organometallics* **1989**, *8*, 2055.
- <sup>69</sup>Anderson, G. K.; Lumetta, G. J.; *J. Organomet. Chem.* **1985**, *295*, 257.
- <sup>70</sup>Cross, R. J.; Gemmill, J.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1982**, 1343.
- <sup>71</sup>Cross, R. J.; Gemmill, J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 199.
- <sup>72</sup>Yam, V. W-W.; Chan, L-P.; Lai, T-F.; *Organometallics* **1993**, *12*, 2197.
- <sup>73</sup>Cross, R.J.; Davidson, M.F.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 411.
- <sup>74</sup>Sonogashira, K.; Yatake, T.; Tohda, Y.; Takahashi, S.; Hagihara, N.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1977**, 291.
- <sup>75</sup>Villemin, D.; Schigeko, E.; *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, C24.
- <sup>76</sup>Sonogashira, K.; Fujikura, Y.; Yatake, T.; Toyoshima, N.; Takahashi, S.; Hagihara, N.; *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 101.
- <sup>77</sup>Russo, M. V.; Furlani, A.; Licoccia, S.; Paolesse, R.; Chiesi Villa, A.; Guastini, C.; *J. Organomet. Chem.* **1994**, *469*, 245.
- <sup>78</sup>Sonogashira, K.; Kataoka, S.; Yatake, T.; Takahashi, S.; Hagihara, N.; *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 319.

- 
- <sup>79</sup>Ogawa, H.; Onitsuka, K.; Joh, T.; Takahashi, S.; *Organometallics* **1988**, *7*, 2257.
- <sup>80</sup>Nelson, J. H.; Verstuyft, A. W.; Kelly, J. D.; Jonassen, H. B.; *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 27.
- <sup>81</sup>Furlani, A.; Licoccia, S.; Russo, M. V.; Villa, A. C.; Guastini, C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2197.
- <sup>82</sup>Furlani, A.; Carusi, P.; Russo, M. V.; *J. Organomet. Chem.* **1976**, *116*, 113.
- <sup>83</sup>Cook ; Jauhal ; *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 301.
- <sup>84</sup>Zaki, S. Y.; *Polyhedron* **1992**, *11*, 1983.
- <sup>85</sup>Anderson, G. K.; Lumetta, G. J.; *J. Organomet. Chem.* **1985**, *295*, 257.
- <sup>86</sup>Prado, L. A. S. A.; Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 1996.
- <sup>87</sup>Bell, R. A.; Chisholm, M. H.; *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 687.
- <sup>88</sup>Onitsuka, K.; Joh, T.; Takahashi, S.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1179.
- <sup>89</sup>Bell, R. A.; Chisholm, M. H.; *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 687.
- <sup>90</sup>Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martín, A.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2083.
- <sup>91</sup>Berenguer, J. R.; Forniés, J.; E.; Martínez, F.; Cubero, J. C.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Welch, A. J.; *Polyhedron* **1993**, *12*, 1797.
- <sup>92</sup>Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martínez, F.; Urriolabeitia, E.; Welch, A. J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1291.
- <sup>93</sup>Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martínez, F.; *Organometallics* **1995**, *14*, 2532
- <sup>94</sup>referência 93.

## CAPÍTULO 3

### Complexos contendo ligação metal-metal.

A química dos composto organometálicos apresenta uma grande quantidade de complexos contendo ligação metal-metal. O termo “cluster” tem sido utilizado para compostos que contêm no mínimo dois átomos metálicos e que apresentem ligação metal-metal.<sup>1, 2</sup> Porém, há autores que definem clusters metálicos como estruturas moleculares que possuem três ou mais átomos metálicos com ligações metal-metal, formando triângulos ou poliedros.<sup>3, 4</sup> Essas definições acabam não sendo tratadas de forma tão rígida. Com bastante frequência, não é feita distinção entre clusters e compostos do tipo gaiola, em que os metais são mantidos juntos através de ligantes em ponte, sem a presença de ligação metal-metal.<sup>5</sup>

Os complexos  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]^6$ ,  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]^7$  e  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]^8$ , divulgados respectivamente em 1905, 1907 e 1910, foram os primeiros clusters organometálicos descobertos. Contudo suas estruturas moleculares só foram determinadas por cristalografia de raio X algumas décadas depois.<sup>9, 10, 11</sup> Até o início dos anos 60, poucos exemplos de moléculas contendo ligação metal-metal eram conhecidos. Durante os últimos 30 anos houve um grande crescimento desta área da química inorgânica, devido ao desenvolvimento de técnicas mais eficientes de difração e espectroscopia (principalmente IV e RMN) permitindo a caracterização de clusters no estado sólido e em solução.<sup>12</sup>

Clusters de átomos metálicos apresentam propriedades interessantes, exploradas pelos pesquisadores das áreas de catálise, materiais, bioinorgânica, fotoquímica, entre outras, conforme os exemplos a seguir:

- O cluster  $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{34}]^{2-}$  é catalisador homogêneo efetivo de uma síntese de Fischer-Tropsch,  $2 \text{ CO} + 3 \text{ H}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  (250°C, sob pressão).<sup>13</sup>
- Clusters de níquel-isocianeto  $[\text{Ni}_4(\text{CNR})_7]$  são capazes de catalisar a hidrogenação de diaril- e dialquilacetilenos e a redução de isocianetos.<sup>14</sup>
- $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  permanece supercondutor mesmo em campos magnéticos muito fortes. Isto é essencial na fabricação de eletromagnetos potentes.<sup>15</sup>

- Alguns clusters contendo ligações quádruplas,  $M\equiv M$ , mostram propriedades fotoquímicas com possibilidades de conversão da energia solar.<sup>16</sup>
- Unidades de clusters  $Fe_4S_4$  são encontradas em algumas enzimas redox.<sup>17</sup>
- Encapsulamento de metais como mercúrio(0) e tálio(I) por cluster triangulares de platina(0).<sup>18</sup>

As ligações metal-metal apresentam ordem de ligação de 1 a 4, devido a disponibilidade de orbitais *d*. Um grande número de complexos bimetálicos contendo ligações múltiplas ligações entre os metais são conhecidos, mas clusters triangulares ou superiores raramente possuem ligações múltiplas localizadas.<sup>19</sup>

Os critérios utilizados para diagnosticar as ligações químicas entre metais se baseiam em dados termoquímicos, comprimento de ligação por difração de raios X, dados espectroscópicos (Raman, por exemplo) e propriedades magnéticas.<sup>20</sup>

Os comprimentos das ligações metal-metal em clusters metálicos podem ter grandes variações para compostos com a mesma ordem de ligação. Por exemplo, os comprimentos de ligações simples formais entre átomos de molibdênio Mo-Mo variam de 2,524 Å a 3,235 Å, enquanto a ligação Mo-Mo no metal é de 2,80 Å.<sup>21</sup>

### 3.1 – A importância dos ligantes

Ligantes são constituintes indispensáveis nos clusters, afinal são convenientes para a estabilidade, alteração de estrutura e reatividade. O desenvolvimento de metodologias de síntese de clusters com ligantes que permitam a intermediação das transformações químicas com o máximo de seletividade é o objetivo de vários grupos de pesquisa.<sup>22</sup>

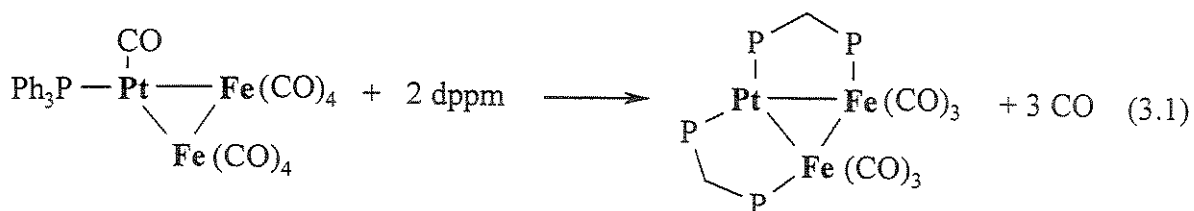
Ligantes capazes de se ligarem em ponte entre dois ou mais metais constituem uma classe particularmente importante por contribuírem significativamente para a estabilidade e a estrutura dos clusters. Geralmente as ligações metal-metal são as mais fracas e as mais deformáveis nos clusters<sup>23</sup>, assim os ligantes em ponte auxiliam a coesão entre os metais na molécula.<sup>24</sup> Ligantes como o monóxido de carbono, isocianetos, alquinos, alquinilas, hidretos, haletos e outros, ligam-se aos metais na forma terminal e em ponte. Entre os

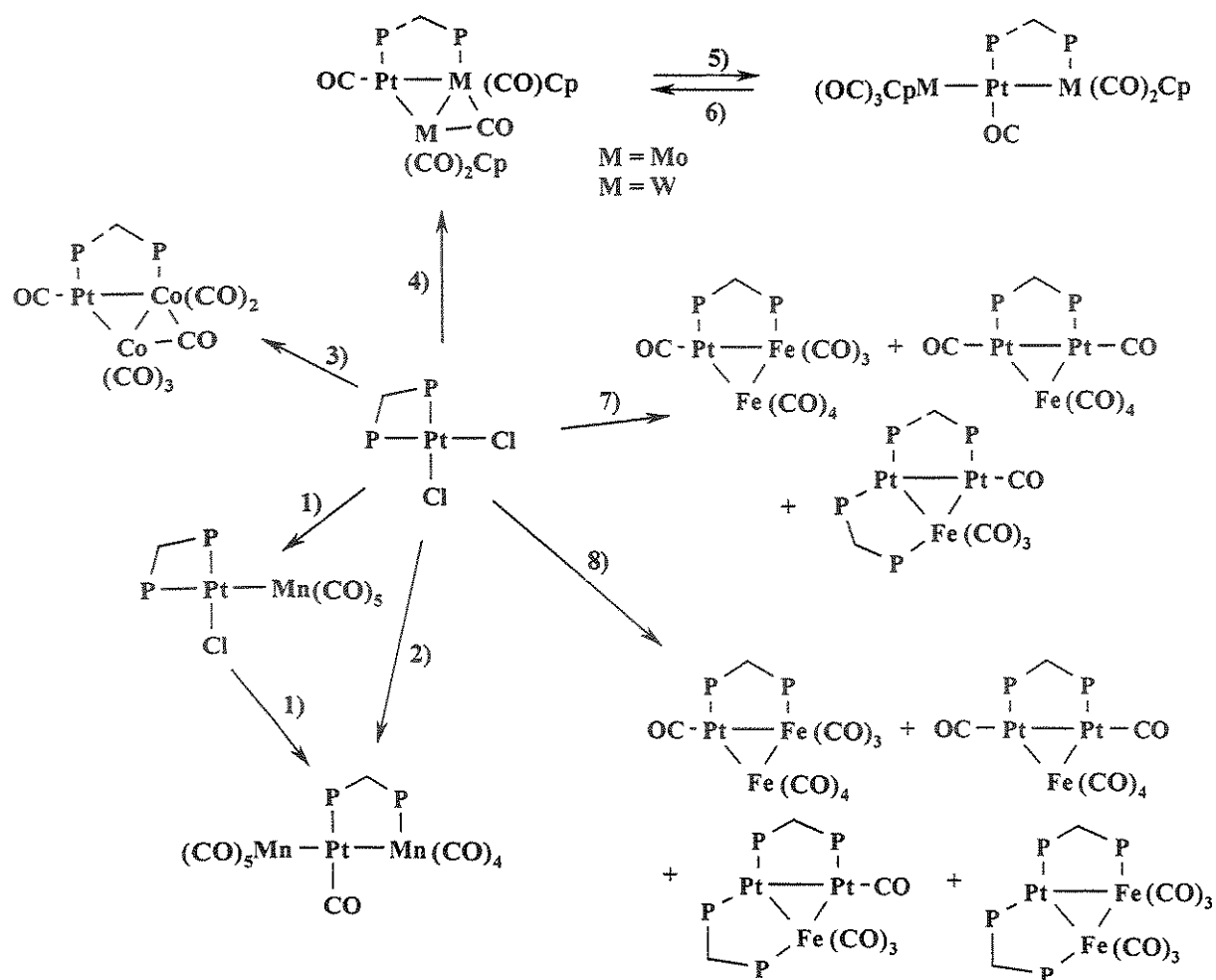
ligantes fosforados que atuam como ponte entre metais, há fosfetos, fosfinidenos, fosfidos e difosfinas.<sup>25</sup>

As difosfinas, com destaque para bis(difenilfosfino)metano (*dppm*), coordenam-se em ponte entre dois metais, dando estabilidade extra quanto à fragmentação. Apresentam uma grande vantagem nos estudos dos compostos que as contêm: o uso da RMN <sup>31</sup>P, afinal o núcleo de fósforo-31 tem spin ½ e abundância natural de 100% praticamente (Capítulo 4).

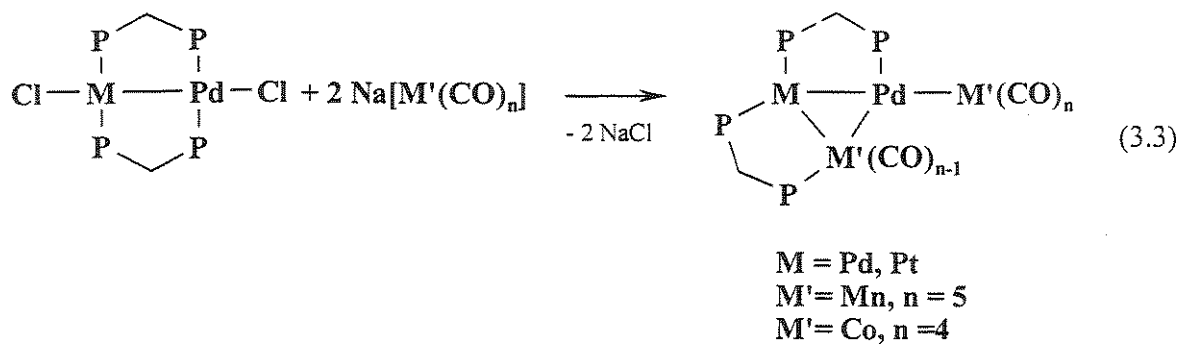
### Bis(difenilfosfino)metano (*dppm*) e compostos heterometálicos

A *dppm* costuma gerar metalaciclos de cinco átomos e é muito utilizada na obtenção de complexos bimetalícos ou clusters. Dificilmente se estabiliza na forma quelato (anel de quatro membros) quando coordenada a esqueletos polinucleados. Pode ser introduzida na síntese de clusters através da substituição de ligantes, como carbonilas e fosfinas, exemplificada na Equação 3.1. Outras possibilidades sintéticas incluem precursores mono- ou bimetalícos contendo a difosfina. O complexo [Pt(*dppm*)Cl<sub>2</sub>], com *dppm* quelante, é precursor de bimetalícos e triângulos a partir de reações com [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>] ou carbonilatos de ferro, manganês e cobalto (Esquema 3.2). Sistemas bimetalícos de paládio ou paládio-platina, com *dppm* em ponte, reagem com carbonilatos de manganês ou cobalto fornecendo triângulos heterometálicos (Equação 3.3).<sup>26</sup>

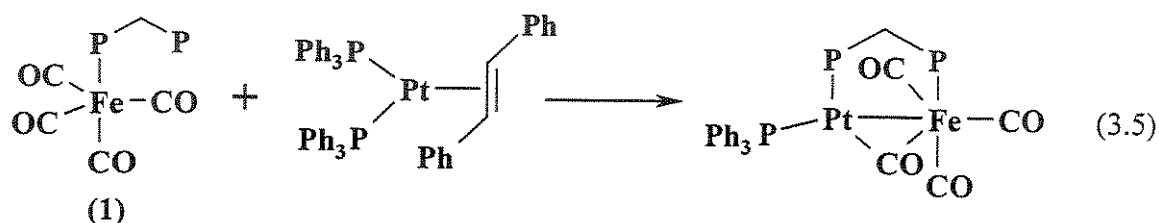
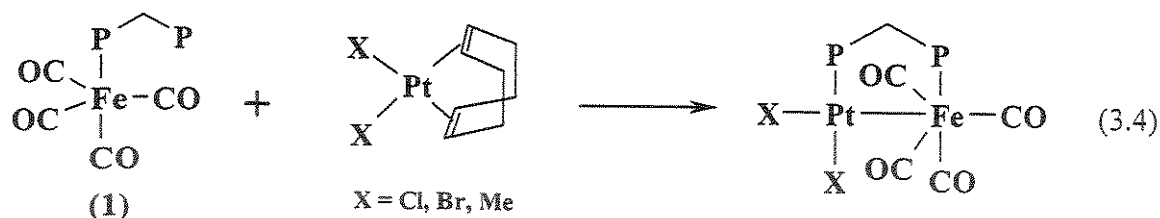




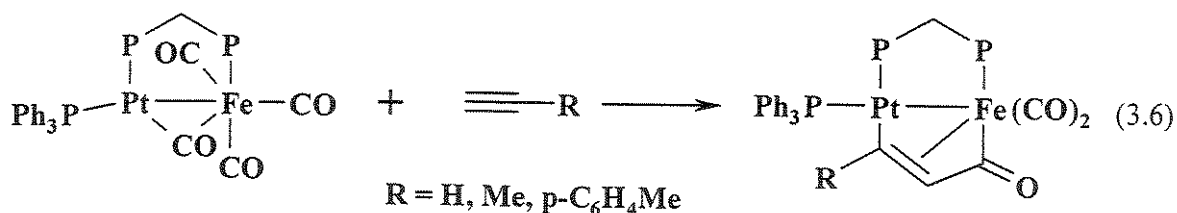
**Esquema 3.2** - 1) 1 Na[Mn(CO)<sub>5</sub>]; 2) 2 Na[Mn(CO)<sub>5</sub>]; 3) 2 Na[Co(CO)<sub>4</sub>]; 4) 2 Na[M(CO)<sub>3</sub>Cp].2dme (dimetoxietano), M = Mo, W; 5) CO; 6) secagem por pressão reduzida; 7) 10 [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>]; 8) 1 Na<sub>2</sub>[Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>].



O composto de ferro  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (1), com a *dppm* coordenada apenas por uma das fosfinas, tem sido utilizado sistematicamente na preparação de complexos heterobimetálicos ( $\text{Fe-Mn}^{\text{I}}$ ,  $\text{Fe-Mo}^0$ ,  $\text{Fe-Rh}^{\text{I}}$ ,  $\text{Fe-Pt}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe-Pd}^{\text{II}}$  e  $\text{Fe-Pt}^0$ ) com *dppm* em ponte.<sup>27</sup> Nessas sínteses, a fosfina livre de (1) atua como uma âncora, “prendendo-se” a outro centro metálico de algum composto presente no meio reacional. Geralmente ocorre a substituição de ligantes da espécie atacada pela fosfina livre de 1 e formação de ligação ferro-metal, com possibilidades de rearranjos nas esferas de coordenação dos metais (Equações 3.4 e 3.5).<sup>28</sup>



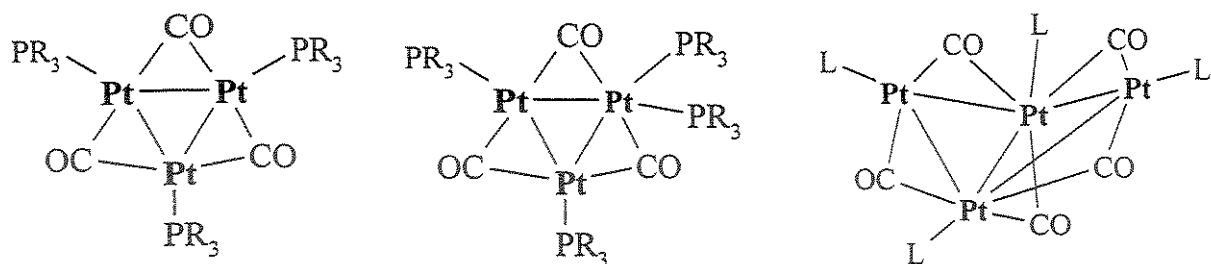
Um dos interesses nos complexos polinucleados heterometálicos se deve à possibilidade de uma reatividade diferenciada em relação aos compostos mononucleados. Por exemplo, os complexos  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)]$  e  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (1) são inertes em relação à substituição por olefinas ou acetilenos. Porém o complexo heterobimetálico  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{Pt}(\text{PPh}_3)]$  reage com acetilenos gerando anéis dimetalaciclopentenona (Equação 3.6). O ligante resultante da inserção do acetileno à ligação platina-carbonila é coordenado  $\sigma$  ao átomo de platina e  $\eta^3$  ao átomo de ferro.<sup>29</sup>



### 3.2 - Clusters de Platina

Os clusters de platina geralmente apresentam unidades triangulares  $Pt_3$  como unidades básicas estruturais de clusters maiores ou de superfícies metálicas. Muitos estudos têm sido realizado com espécies trimetálicas, geralmente com o objetivo de verificar comportamentos de ligantes ou substratos na esfera de coordenação dos complexos e relacioná-los com ativação de moléculas em superfícies metálicas.<sup>30</sup>

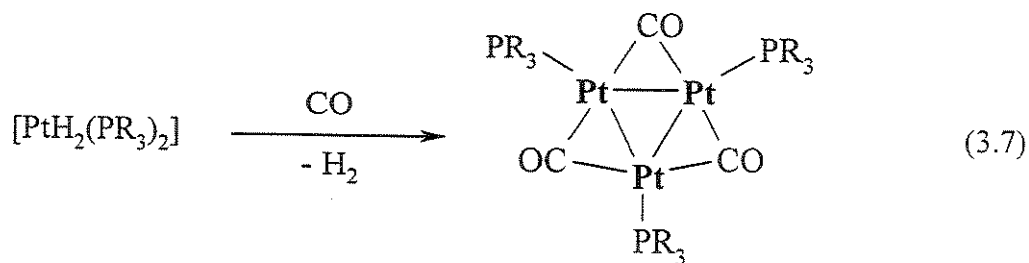
Clusters de platina(0) homonucleares contendo fosfinas ou carbonilas como ligantes já eram conhecidos na década de 60, apesar das deficiências em caracterizá-los completamente. Compostos com carbonilas e fosfinas terciárias eram preparados a partir de: reações de monóxido de carbono sob alta pressão com  $[PtR_2L_2]$  ( $L = PR_3$ ,  $R =$  alquila ou arila); reações de fosfinas terciárias com complexos carbonila-platina; reduções de  $[PtHXL_2]$  com hidrazina na presença de monóxido de carbono.<sup>31</sup> Uma certa simplificação na metodologia foi possível a partir da redução dos ânions platinatos  $[PtCl_4]^{2-}$  e  $[PtCl_6]^{2-}$  com hidrazina na presença de ligantes fosfinas, arsinas e monóxido de carbono.<sup>32</sup> As reações envolvendo  $[PtCl_4]^{2-}$  fornecem clusters trinucleados e tetranucleados como:  $[Pt_3(\mu-CO)_3(PR_3)_3]$  ( $PR_3 = PPh_2Bz$ ),  $[Pt_3(\mu-CO)_3(PR_3)_4]$  ( $PR_3 = PPh_3, PPh_2Et$ ) e  $[Pt_4(\mu-CO)_5L_4]$  ( $L = PMe_2Ph, AsPh_3$ ) (Figura 3.1).<sup>33</sup> A redução de hexacloroplatinatos na presença de CO e ausência de fosfinas, leva à formação de oligômeros aniônicos de clusters trinucleados:  $[Pt_3(\mu-CO)_3(CO)_3]_n^{2-}$ .<sup>34</sup> A interconversão de clusters permite novas possibilidades sintéticas. Por exemplo, o cluster  $[Pt_3(\mu-CO)_3(PPh_3)_4]$ , quando exposto ao monóxido de carbono, produz lentamente  $[Pt_4(\mu-CO)_5(PPh_3)_4]$ .<sup>35</sup> De forma geral, os clusters de platina são obtidos de derivados mononucleares ou partir de reações de interconversão de outros clusters. A seguir, são mostrados mais alguns métodos de obtenção desses compostos.



**Figura 3.1** – Estruturas moleculares de clusters de platina trinucleares e tetranucleares  $[Pt_3(\mu-CO)_3(PR_3)_3]$  ( $PR_3 = PPh_2Bz$ ),  $[Pt_3(\mu-CO)_3(PR_3)_4]$  ( $PR_3 = PPh_3, PPh_2Et$ ) e  $[Pt_4(\mu-CO)_5L_4]$  ( $L = PMe_2Ph, AsPh_3$ )

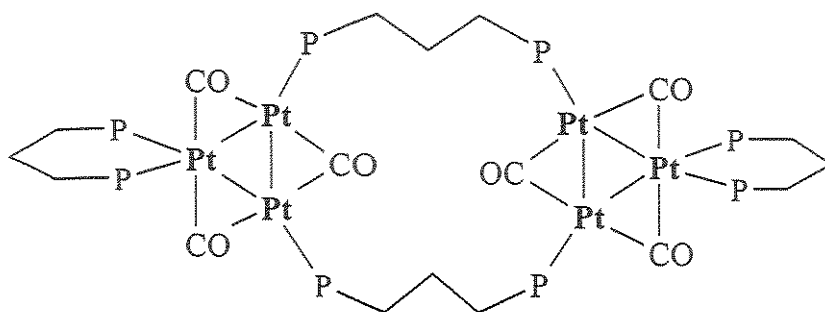
### Sínteses a partir de derivados mononucleares

Diidretos de platina(II) contendo difosfinas volumosas,  $[PtH_2(PR_3)_2]$  ( $PR_3 = PCy_3, PPr^i_3, PBu^t_2Bu^n$  e  $PBu^iPh_2$ ) sofrem redução na presença de monóxido de carbono com desprendimento de gás hidrogênio e formação de clusters trinucleados  $[Pt_3(\mu-CO)_3(PR_3)_3]$  (Equação 3.7).<sup>36</sup>



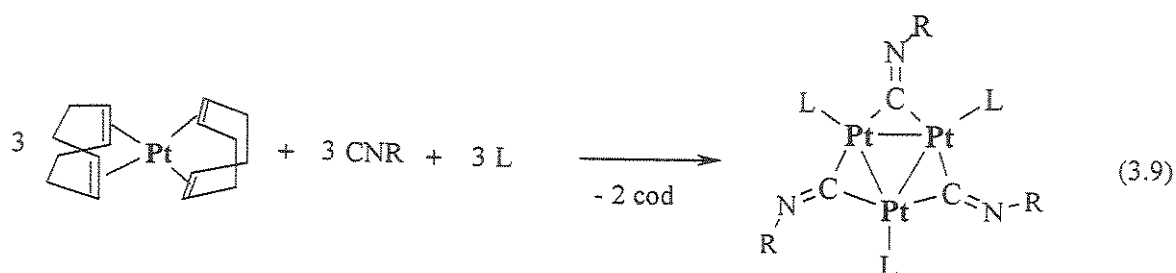
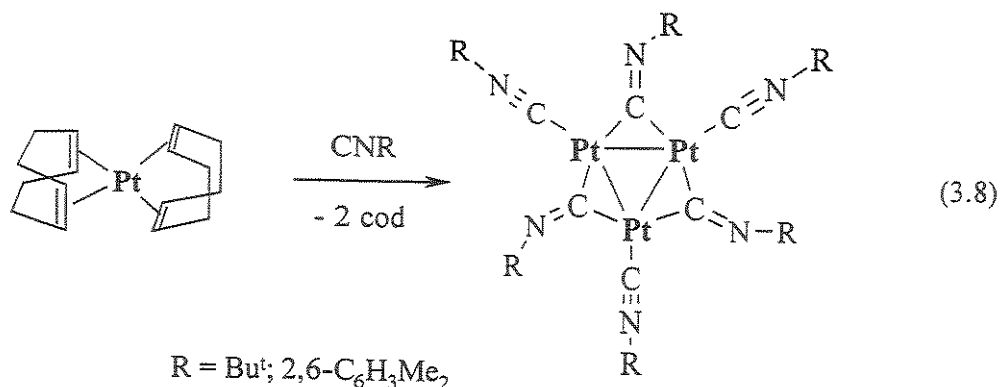
Compostos bis-cloroplatina(II) também podem ser reduzidos de diversas formas, fornecendo produtos de nuclearidade variada. O complexo  $[Pt(PPh_3)_2Cl_2]$ , na presença de  $Na[Mn(CO)_5]$ , é precursor do  $[Pt_5(\mu-CO)_5(CO)(PPh_3)_4]$ .<sup>37</sup> Um produto heptanucleado com ligantes isocianeto,  $[Pt_7((2,6-Me_2C_6H_3NC)_2)]$ , foi conseguido a partir da redução do  $[PtCl_2(2,6-Me_2C_6H_3NC)_2]$  por amálgama de sódio.<sup>38</sup> A reação de  $[PtCl_2(Me_2S)_2]$  com  $NaBH_4$ , na presença da difosfina 1,3-bis(difenilfosfino)propano (*dppp*) e monóxido de carbono fornece o dicluster  $[Pt_6(\mu-CO)_6(\mu-dppp)_2(dppp)_2]$  com 85% de rendimento. A

molécula possui dois triângulos de platina conectados por dois ligantes *dppp* em ponte (Figura 3.2).<sup>39</sup>



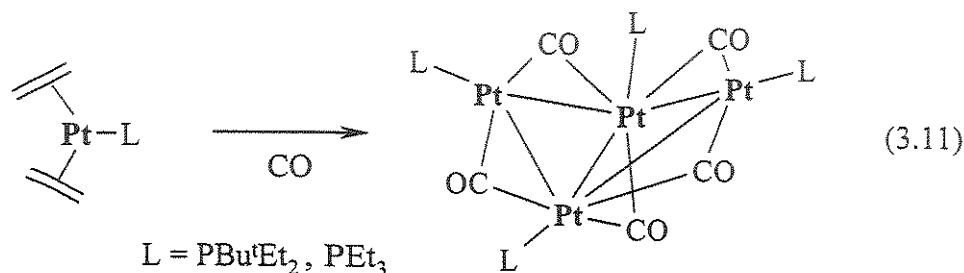
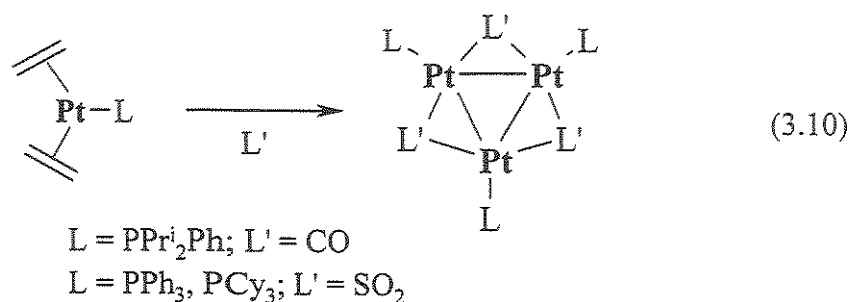
**Figura 3.2** – Fórmula estrutural do complexo  $[Pt_6(\mu-CO)_6(\mu-dppp)_2(dppp)_2]$ , resultante de dois clusters triangulares de platina  $[Pt_3(\mu-CO)_3(dppp)]$  unidos por dois ligantes *dppp* em ponte.

Compostos de platina(0) contendo ligantes lábeis, como 1,5-ciclo-octadieno (*cod*), etileno, e fosfinas, têm sido muito utilizados para a obtenção de clusters de platina e foram os responsáveis pelo grande avanço na síntese desta classe de complexos, devido à simplicidade e reações limpas, apesar dos cuidados a serem tomados em relação a presença de oxigênio e umidade. O complexo  $[Pt(cod)_2]$  é muito versátil na preparação de clusters homo- e heterometálicos. A simples adição de  $[Pt(cod)_2]$  sólido sobre uma solução de *terc*-butil-isocianeto em éter de petróleo ocasiona a precipitação do triângulo  $[Pt_3(CNBu^t)_3(\mu-CNBu^t)_3]$  (Equação 3.8).<sup>40</sup> Triângulos similares, como o  $[Pt_3(CNC_8H_9)_3(\mu-CNC_8H_9)_3]$ <sup>41</sup> e o  $[Pt_3(\mu-CNC_8H_9)_3L_3]$  ( $CNC_8H_9$  = 2,6-xilil-isocianeto e  $L$  =  $PCy_3$ ,  $PPh_3$ ,  $PBz_3$ ,  $PMe_2Ph$  e  $PMe_3$ ) são obtidos da partir de  $[Pt(cod)_2]$  e os respectivos ligantes. A formação dos complexos  $[Pt_3(\mu-CNC_8H_9)_3L_3]$  depende do uso de quantidades equimolares dos reagentes  $[Pt(cod)_2]$ ,  $CNC_8H_9$  e  $L$  (Equação 3.9).<sup>42</sup>

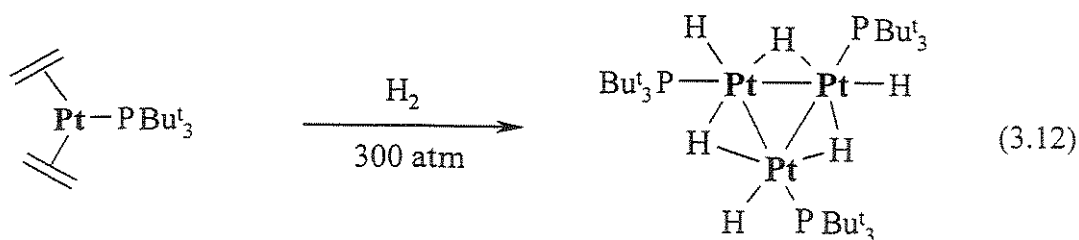


O composto tris( $\mu$ -carbonila)tris(tri-*terc*-butilfosfina)-*triângulo*-triplatina(0),  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{P}^t\text{Bu}_3)_3]$ , pode ser obtido a partir do precursor de platina de 14 elétrons: bis(tri-*terc*-butilfosfina)platina(0),  $[\text{Pt}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$ . A síntese consiste em borbulhar monóxido de carbono em uma solução da bis(fosfina)platina em pentano, ocasionando a precipitação do produto laranja.<sup>43</sup>

A nuclearidade dos clusters de platina contendo ligantes carbonila e fosfina é sensível às propriedades eletrônicas e estéricas da fosfina envolvida. Clusters trinucleados de 42 e 44 elétrons, tetranucleados de 58 elétrons (com estrutura borboleta) e pentanucleados de 70 elétrons podem ser obtidos a partir de complexos  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PR}_3)]$  e monóxido de carbono.<sup>44</sup> As sínteses de compostos como  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Ph})_3]$ ,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{P}^i\text{Me}_2\text{Ph})_4]$ ,  $[\text{Pt}_4(\mu\text{-CO})_5(\text{PEt}_3)_4]$ ,  $[\text{Pt}_4(\mu\text{-CO})_5(\text{PEt}_2\text{Bu}^i)_4]$ ,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PCy}_3)_3]$  e  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PPh}_3)_3]$  utilizam-se de precursores  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PR}_3)]$ , muitas vezes gerado *in situ*, através de suspensões de  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  saturadas com etileno e adição da fosfina (Equações 3.10 e 3.11).<sup>45</sup>

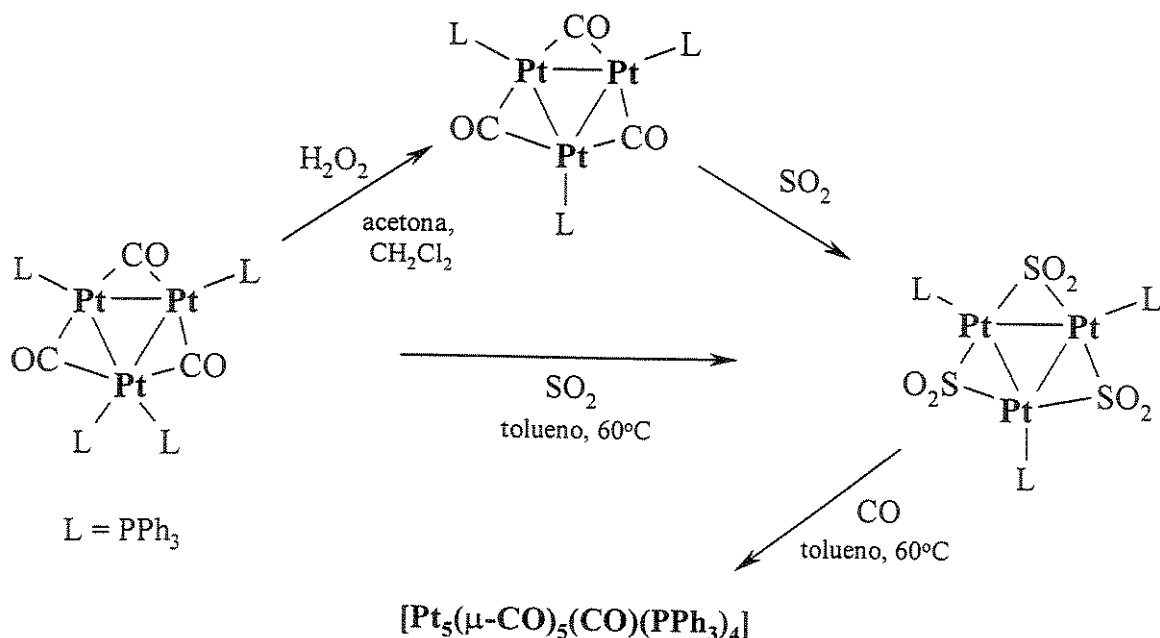


Reações de compostos  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PR}_3)]$  com hidrogênio sob 300 atm a 15°C, em éter de petróleo por 16 horas, resultam em clusters de platina com nuclearidade que varia de 3 a 5 dependendo da natureza da fosfina. Com a tri-*tert*-butilfosfina o produto trinucleado  $[\text{Pt}_3\text{H}_3(\mu\text{-H})_3(\text{PBu}^t_3)_3]$  é isolado (Equação 3.12). O complexo de partida contendo di-*iso*-propilfenilfosfina fornece o derivado tetranucleado  $[\text{Pt}_4\text{H}_4(\mu\text{-H})_4(\text{PPr}^i_2\text{Ph})_4]$ , enquanto o precursor com di-*tert*-butilfenilfosfina resulta no pentanucleado  $[\text{Pt}_5\text{H}_2(\mu\text{-H})_6(\text{PBu}^t_2\text{Ph})_5]$ .<sup>46</sup> O complexo  $[\text{Pt}_3\text{H}_3(\mu\text{-H})_3(\text{PBu}^t_3)_3]$  é transformado no cluster tetraédrico  $[\text{Pt}_4\text{H}_2(\text{PBu}^t_3)_4]$  quando tratado com etileno (1 atm, por 24 horas a 27°C) com liberação de etano.<sup>47</sup>



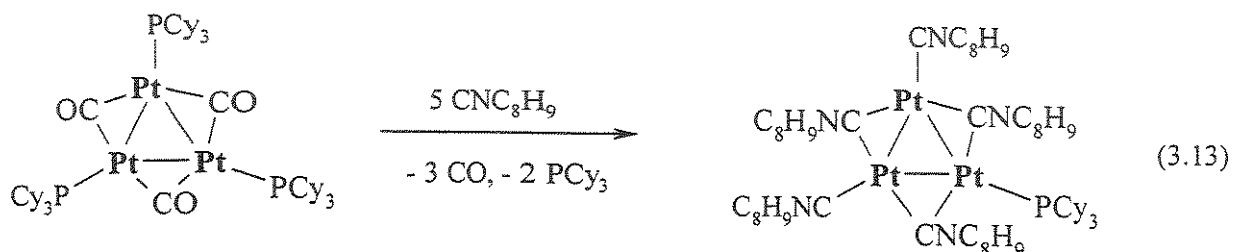
### Reações de interconversão de clusters de platina

As reações de interconversão de clusters de platina permitem a substituição de ligantes e/ou a variação da nuclearidade. O Esquema 3.3 a seguir mostra algumas reações de interconversão entre clusters com alteração do número de ligantes, substituição de ligantes e alteração da nuclearidade. De acordo com o esquema, o complexo  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PPh}_3)_4]$  libera um dos ligantes fosfina ao reagir com  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $45^\circ\text{C}$  em solução de diclorometano e acetona. A solução do produto obtido,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PPh}_3)_3]$ , quando borbulhada por dióxido de enxofre por 24 horas, promove a substituição dos ligantes CO por  $\text{SO}_2$ , resultando no triângulo e  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PPh}_3)_3]$ .<sup>48</sup> Em outro trabalho foi verificado que o  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PPh}_3)_3]$ , em tolueno a  $60^\circ\text{C}$ , reage com monóxido de carbono, fornecendo o produto pentanucleado  $[\text{Pt}_5(\mu\text{-CO})_5(\text{CO})(\text{PPh}_3)_4]$ , ou seja, não ocorre a simples substituição dos ligantes  $\text{SO}_2$ , para regenerar o complexo  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PPh}_3)_3]$ .<sup>49</sup>



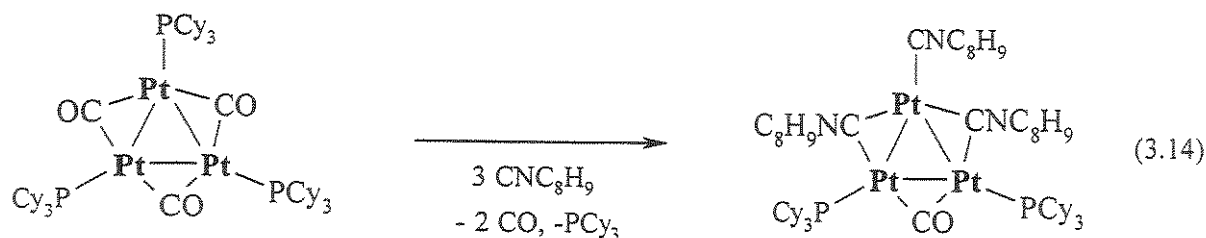
Esquema 3.3

Ligantes  $\text{PCy}_3$  e  $\text{CO}$  podem ser substituídos no complexo  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PCy}_3)_3]$  pelo 2,4-xililisocianeto ( $\text{CNC}_8\text{H}_9$ ), mas não é possível a substituição de todos eles. No máximo cinco deles são trocados, formando o complexo  $[\text{Pt}_3(\text{CNC}_8\text{H}_9)_2(\mu\text{-CNC}_8\text{H}_9)_3(\text{PCy}_3)]$  (Equação 3.13). Mesmo com a adição do isocianeto na proporção de 6:1 em relação ao triângulo de platina, o produto obtido é penta-substituído. A adição de excesso de  $\text{CNC}_8\text{H}_9$  ao  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PCy}_3)_3]$  resulta na degradação do cluster.<sup>50</sup> O complexo contendo seis ligantes isocianeto,  $[\text{Pt}_3(\text{CNC}_8\text{H}_9)_3(\mu\text{-CNC}_8\text{H}_9)_3]$ , pode ser preparado através da reação entre  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  e  $\text{CNC}_8\text{H}_9$ , como visto na Equação 3.8.

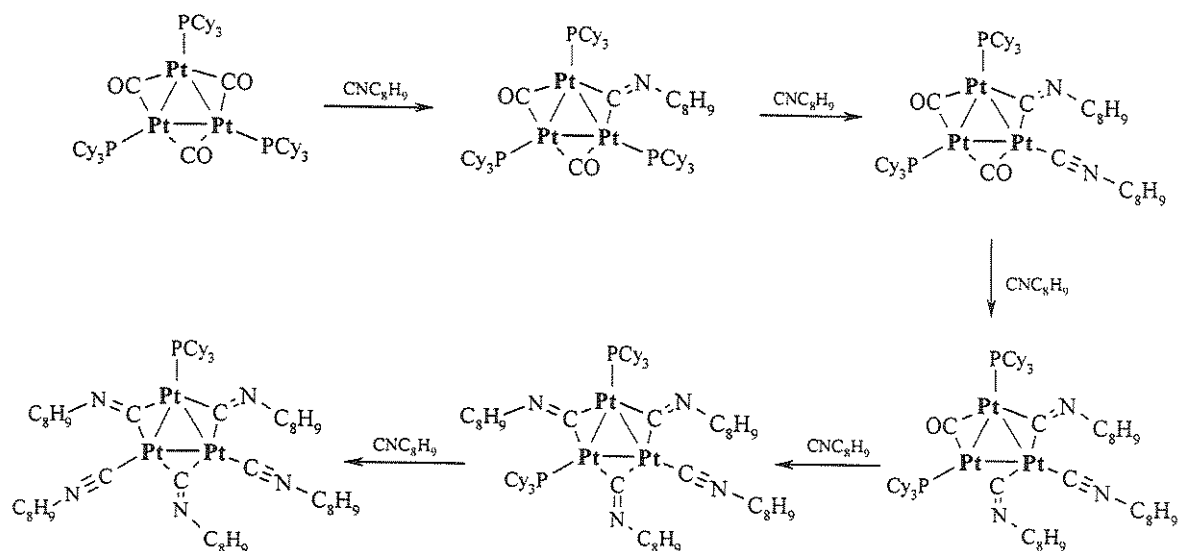


A adição do isocianeto  $\text{CNC}_8\text{H}_9$  ao complexo  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PCy}_3)_3]$  na proporção de 3:1, respectivamente, não fornece o produto simétrico com as três carbonilas em ponte substituídas por isocianetos,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNC}_8\text{H}_9)_3(\text{PCy}_3)_3]$ , mas sim o produto resultante da substituição de duas carbonilas e de uma fosfina,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNC}_8\text{H}_9)_2(\text{CNC}_8\text{H}_9)(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$  (Equação 3.14). O triângulo simétrico  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNC}_8\text{H}_9)_3(\text{PCy}_3)_3]$ , pode ser obtido através da reação entre os compostos  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  e  $\text{CNC}_8\text{H}_9$  e  $\text{PCy}_3$  na proporção molar 1:1:1 (Equação 3.9). As substituições dos ligantes no complexo  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PCy}_3)_3]$  são dependentes de fatores estéricos, afinal os ligantes tri-cicloexilfosfina são muito volumosos. A sequência das substituições sugerida indica a troca inicial de um ligante  $\mu\text{-CO}$  por um isocianeto  $\text{CNC}_8\text{H}_9$ . O isocianeto, ao coordenar-se em ponte, sofre uma variação do ângulo entre as ligações centradas no átomo de nitrogênio, passando de  $175^\circ$  para aproximadamente  $130^\circ$ . Portanto, o fragmento  $\text{Pt}_2(\text{PCy}_3)_2(\mu\text{-CNC}_8\text{H}_9)$  é estericamente desfavorável, promovendo a substituição de uma fosfina adjacente por outro ligante isocianeto. Um próximo ligante

isocianeto substitui outro  $\mu$ -CO, fornecendo o produto  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNC}_8\text{H}_9)_2(\text{CNC}_8\text{H}_9)(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$  (Esquema 3.4).



A reação entre  $\text{CNC}_8\text{H}_9$  e  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PCy}_3)_3]$ , na proporção de 5:1, fornece o produto penta-substituído  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNC}_8\text{H}_9)_3(\text{CNC}_8\text{H}_9)_2(\text{PCy}_3)]$  (Equação 3.13), enquanto a mesma reação, na proporção de 4:1, resulta nos produtos tri- e penta-substituídos, e não no tetra-substituído, o que reforça o argumento: a entrada de um isocianeto entre duas fosfinas induz a saída de uma delas (Esquema 3.4).<sup>51</sup>



**Esquema 3.4**

As reações de substituição de ligantes em triângulo de platina de 42 elétrons são propostas como associativas, com intermediários de 44 elétrons, fato justificado pela

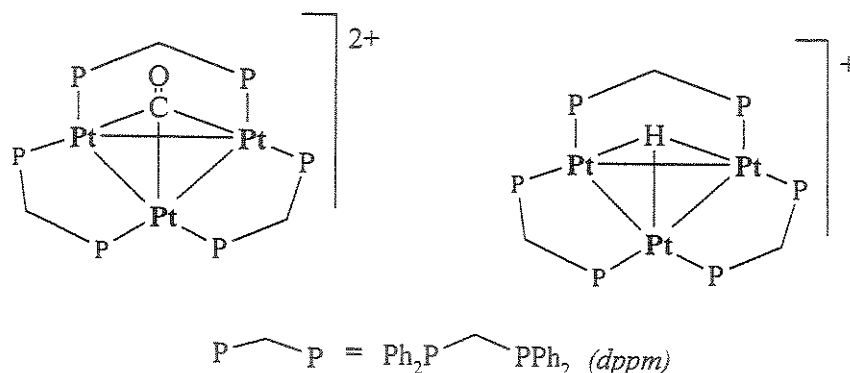
existência de vários triângulos estáveis de 44 elétrons.<sup>52</sup> De acordo com os cálculos de orbitais moleculares, complexos  $[Pt_3(\mu-X)_3(PR_3)_3]$  ( $X = CO$  e  $SO_2$ , por exemplo) de 42 elétrons, apresentam dois orbitais moleculares desocupados de menor energia que podem receber um par de elétrons de um novo ligante, passando para 44 elétrons. Os dois orbitais moleculares, I e II, estão representados na Figura 3.3. O orbital I é antiligante entre os metais e quando ocupado, resulta no aumento do comprimento de ligação entre os metais.<sup>53</sup> De forma geral, complexos de 44 elétrons realmente apresentam distâncias Pt-Pt maiores em relação aos complexos de 42 elétrons. Por exemplo, os comprimentos de ligação Pt-Pt no complexo  $[Pt_3(\mu-CO)_3(PCy_3)_3]$  estão entre 2,653 e 2,656 Å, enquanto no complexo  $[Pt_3(\mu-CO)_3(PCy_3)_4]$  ficam entre 2,675-2,736 Å.<sup>54</sup>



**Figura 3.3** – Representação dos dois orbitais moleculares desocupados de menor energia em  $[Pt_3(\mu-X)_3(PR_3)_3]$  ( $X = CO$  e  $SO_2$ )

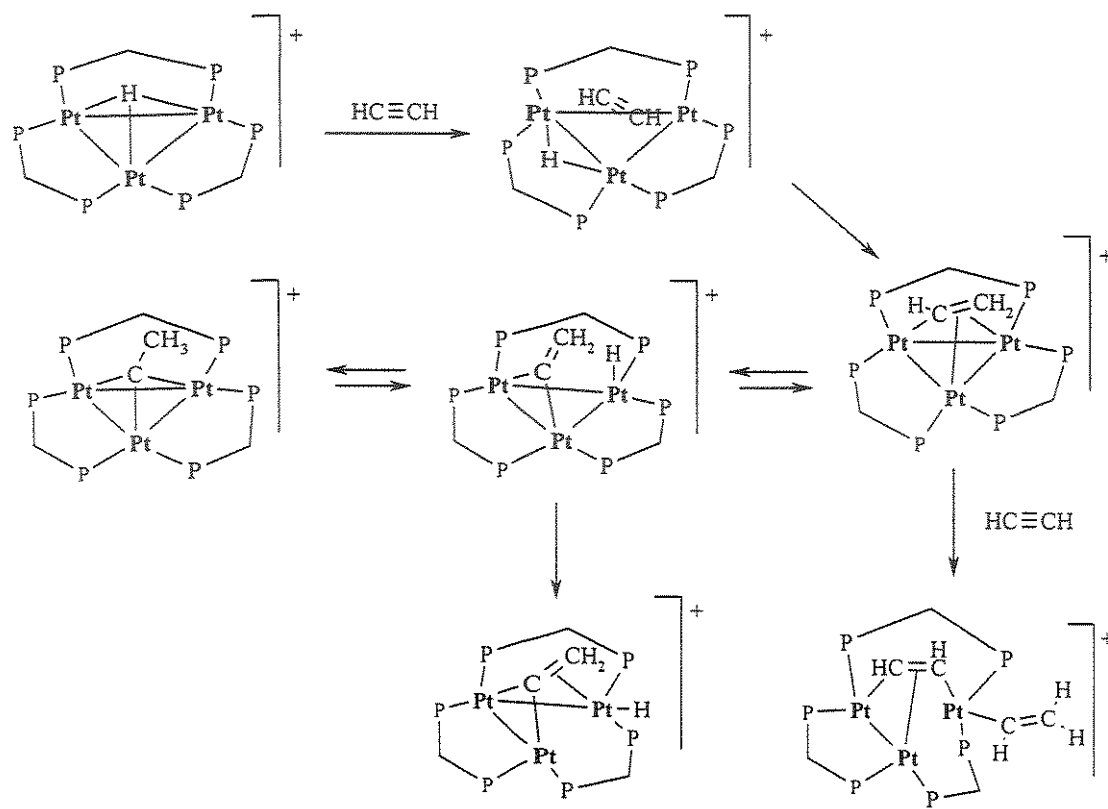
Os complexos catiônicos de 42 elétrons  $[Pt_3(\mu-dppm)_3(\mu_3-CO)]^{2+}$  e  $[Pt_3(\mu-dppm)_3(\mu_3-H)]^+$  (Figura 3.4) são coordenativamente insaturados, contendo um orbital molecular vazio com alta contribuição de orbitais  $6 p_z$  dos três átomos de platina. Isto permite a adição de ligantes acima e abaixo do plano  $Pt_3$ . Os ligantes *dppm* têm um papel importante na estabilidade desses clusters, pois dificultam a fragmentação do complexo. Os novos ligantes podem coordenar-se na forma terminal e em ponte entre dois ou três sítios metálicos, colaborando para a fluxionalidade ou a mobilidade dos grupos adicionados. Essas características do fragmento  $Pt_3(\mu-dppm)_3$  têm sido bastante exploradas no estudo de

interações de diversos ligantes com o triângulo metálico, buscando o entendimento das propriedades químicas de superfícies metálicas de platina. Os estudos pressupõem, apesar das limitações, que as transformações químicas ocorreriam em unidades  $Pt_3$  cercadas por átomos de platina.<sup>55</sup>



**Figura 3.4** – Estruturas moleculares dos compostos  $[Pt_3(\mu\text{-dppm})_3(\mu_3\text{-CO})]^{2+}$  e  $[Pt_3(\mu\text{-dppm})_3(\mu_3\text{-H})]^+$ .

Entre os ligantes estudados em reações com o cátion-cluster  $[Pt_3(\mu\text{-dppm})_3(\mu_3\text{-CO})]^{2+}$  estão os isocianetos<sup>56</sup>, cianetos<sup>57</sup>, alquinos<sup>58</sup>, fosfinas<sup>59</sup>, fosfitos<sup>60</sup>, dialquilditiocarbamatos e trialquilfosfina-dissulfeto de carbono, os dois últimos são bidentados, fornecendo complexos de 46 elétrons<sup>61</sup>. A interação de alquinos com o cátion-cluster contendo hidreto em ponte aos três sítios metálicos,  $[Pt_3(\mu\text{-dppm})_3(\mu_3\text{-H})]^+$  também foi estudada e mostra a formação inicial do complexo  $\mu_3$ -alquino, que sofre rearranjo para um complexo vinilideno estável. A mesma reação com acetileno ou propino em excesso, resulta em complexos vinil-alquino (Esquema 3.5).<sup>62</sup>



Esquema 3.5

### 3.3 - Referências

- <sup>1</sup> Cotton, F. A.; Walton, R. A.; *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Wiley, Nova York, 1982.
- <sup>2</sup> Mingos, D.M.P.; Wales, D.J.; *Introduction to Cluster Chemistry*; Prentice Hall, Nova Jersey, 1990.
- <sup>3</sup> Shriver, D. F.; Atkins, P.W.; Langford, C.H.; *Inorganic Chemistry*; Oxford University Press, Oxford, 1990, p 528.
- <sup>4</sup> Elschenbroich, C.; Salzer A.; *Organometallics, A Concise Introduction*, 2ª edição, VCH, Weinheim, 1992; p 386.
- <sup>5</sup> Shriver, D. F.; Atkins, P.W.; Langford, C.H.; *Inorganic Chemistry*; Oxford University Press, Oxford, 1990, p 528.
- <sup>6</sup> Dewar, J.; Jones, H. O.; *Proc. R. Soc. (London)*, **1905**, A76, 558.
- <sup>7</sup> Dewar, J.; Jones, H. O.; *Proc. R. Soc. (London)*, **1907**, A79, 66.
- <sup>8</sup> Mond, L.; Hirtz, H.; Coop, M. D.; *J. Chem. Soc.*, **1910**, 997, 798.
- <sup>9</sup> Powell, H. M.; Ewens, R. V. G.; *J. Chem. Soc. (London)*, **1939**, 286.
- <sup>10</sup> Dahl, L. F.; Ishishi, E.; Rundle, R. E.; *J. Chem. Phys.*, **1957**, 26, 1750.
- <sup>11</sup> Kaesz, H. D.; Shriver, D. F.; In *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*; Shriver, D. F.; Kaesz, H. D.; Adams, R. D. (Editores); VCH, Nova York, 1990; p 1.
- <sup>12</sup> Mingos, D.M.P.; Wales, D.J.; *Introduction to Cluster Chemistry*; Prentice Hall, Nova Jersey, 1990.
- <sup>13</sup> Elschenbroich, C.; Salzer A.; *Organometallics, A Concise Introduction*, 2ª edição, VCH, Weinheim, 1992; p 386.
- <sup>14</sup> Gladfelter, W. L.; Roesslet, K. J.; Em: *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*; Shriver, D. F.; Kaesz, H. D.; Adams, R. D. (Editores); VCH, Nova York, 1990; capítulo 7, p 355.
- <sup>15</sup> Elschenbroich, C.; Salzer A.; *Organometallics, A Concise Introduction*, 2ª edição, VCH, Weinheim, 1992; p 386.
- <sup>16</sup> Shriver, D. F.; Atkins, P.W.; Langford, C.H.; *Inorganic Chemistry*; Oxford University Press, Oxford, 1990, p 494.
- <sup>17</sup> Shriver, D. F.; Atkins, P.W.; Langford, C.H.; *Inorganic Chemistry*; Oxford University Press, Oxford, 1990, p 628.
- <sup>18</sup> Hao, L.; Vittal, J. J.; Puddephatt, R. J.; *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 269.
- <sup>19</sup> Shriver, D. F.; Atkins, P.W.; Langford, C.H.; *Inorganic Chemistry*; Oxford University Press, Oxford, 1990, p 528.
- <sup>20</sup> Elschenbroich, C.; Salzer A.; *Organometallics, A Concise Introduction*, 2ª edição, VCH, Weinheim, 1992; p 386.
- <sup>21</sup> Mingos, D. M. P.; May, A. S.; In *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*; Shriver, D. F.; Kaesz, H. D.; Adams, R. D. (editores); VCH, Nova York, 1990; capítulo 2.
- <sup>22</sup> Braunstein, P.; *Materials Chem. And Phys.* **1991**, 29, 33-63
- <sup>23</sup> Referência 21.

- 
- <sup>24</sup> Referência 22.
- <sup>25</sup> Referência 24.
- <sup>26</sup> Braunstein, P.; Guarino, N.; de Bellefon C. de M.; Richert, J.-L.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 88.
- <sup>27</sup> Fontaine, X.L.R.; Jacobsen, G.B.; Shaw, B.L.; Thornton-Pett, M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 741.
- <sup>28</sup> a) Jacobsen, G. B.; Shaw, B. L.; Thornton-Pett, M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1987**, 3079. b) Fontaine, X.L.R.; Jacobsen, G.B.; Shaw, B.L.; Thornton-Pett, M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 741.
- <sup>29</sup> a) Fontaine, X. L. R.; Jacobsen, G. B.; Shaw, B. L.; Thornton-Pett, M.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 662. b) Fontaine, X.L.R.; Jacobsen, G.B.; Shaw, B.L.; Thornton-Pett, M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 741.
- <sup>30</sup> a) Bradford, A. M.; Kristof, E.; Rashidi, M.; Yang, D.-S.; Payne, N. C.; Puddephatt, R. J.; *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2355. b) Jaw, H.-R. C.; Mason, W. R.; *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3452.
- <sup>31</sup> Chatt, J.; Chini, P.; *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1538.
- <sup>32</sup> Mingos, D.M.P.; Wardle, R. W. M.; *Transition Met. Chem.* **1985**, 10, 441.
- <sup>33</sup> Chatt, J.; Chini, P.; *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1538.
- <sup>34</sup> Mingos, D. M. P.; Wardle, R. W. M.; *Transition Met. Chem.* **1985**, 10, 441.
- <sup>35</sup> Chatt, J.; Chini, P.; *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1538.
- <sup>36</sup> Clark, H. C.; Goel, A. B.; Wong, C. S.; *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 34, 159.
- <sup>37</sup> Barbier, J.-P.; Bender, R.; Braunstein, P.; Fischer J.; Ricard, L.; *J. Chem. Res. (S)* **1978**, 230.
- <sup>38</sup> a) Yamamoto, Y.; Aoki, K.; Yamazaki, H.; *Organometallics* **1983**, 2, 1377. b) Mingos, D.M.P.; Wardle, R. W. M.; *Transition Met. Chem.* **1985**, 10, 441.
- <sup>39</sup> Hao, L.; Vittal, J. J.; Puddephatt, R. J.; *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 270.
- <sup>40</sup> Green, M.; Howard, J. A. K.; Murray, M.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**, 1509.
- <sup>41</sup> a) Christofides, A.; Rattue, J. A.; Howard, J. A. K.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2095. b) Haggitt, J. L.; Mingos, D. M. P.; *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 365.
- <sup>42</sup> Haggitt, J. L.; Mingos, D. M. P.; *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 365.
- <sup>43</sup> Jaw, H.-R. C.; Mason, W. R.; *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3452.
- <sup>44</sup> Haggitt, J. L.; Mingos, D. M. P.; *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 365.
- <sup>45</sup> a) Moor, A.; Pregosin, P. S.; Venanzi, L. M.; Welch, A. J.; *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 85, 103. b) Haggitt, J. L.; Mingos, D. M. P.; *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 365. c) Mingos, D. M. P.; Wardle, R. W. M.; *Transition Met. Chem.* **1985**, 10, 441.
- <sup>46</sup> a) Frost, P. W.; Howard, J. A. K.; Spencer, J. L.; Turner, D. G.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1981**, 1104. b) Gregson, D.; Howard, J. A. K.; Murray, M.; Spencer, J. L.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1981**, 716.
- <sup>47</sup> Frost, P. W.; Howard, J. A. K.; Spencer, J. L.; Turner, D. G.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1981**, 1104.
- <sup>48</sup> Roz, R.; Tassan, A.; Laurency, G.; Roulet, R.; *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 303, 94.
- <sup>49</sup> a) Briant, C. E.; Evans, D. G.; Mingos, D. M. P.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1982**, 1144. b) Mingos, D. M. P.; Wardle, R. W. M.; *Transition Met. Chem.* **1985**, 10, 441.

---

<sup>50</sup> Referência 44.

<sup>51</sup> Briant, C. E.; Gilmour, D. I.; Mingos, D. M. P.; Wardle, W. M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1693.

<sup>52</sup> Hallam, M. F.; Howells, N. D.; Mingos, D. M. P.; Wardle, W. M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 845.

<sup>53</sup> a) Owen, S. M.; *Polyhedron* **1988**, 7, 269. b) Gilmour, D. I.; Mingos, D. M. P.; *J. Organomet. Chem.* **1986**, 302, 127. c) Albinati, A.; Dahmen, K.-H.; Demartin, F.; Forward, J. M.; Longley, C. J.; Mingos, D. M. P.; Venanzi, L. M.; *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2223.

<sup>54</sup> Ling, S. S. M.; Hadj-Bagheri, N.; Manojlovic-Muir, L.; Muir, K. W.; Puddephatt, R. J.; *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 231.

<sup>55</sup> Bradford, A. M.; Kristof, E.; Rashidi, M.; Yang, D.-S.; Payne, N. C.; Puddephatt, R. J.; *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2355.

<sup>56</sup> a) Puddephatt, R. J.; Rashidi, M.; Vittal, J. J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2835. b) Referência 55.

<sup>57</sup> Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J.; Manojlovic-Muir, L.; Muir, K. W.; Mwariri, B. N.; *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 212, 191.

<sup>58</sup> Manojlovic-Muir, L.; Muir, K. W.; Rashidi, M.; Schoettel, G.; Puddephatt, R. J.; *Organometallics* **1991**, 10, 1719.

<sup>59</sup> a) Bradford, A. M.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J.; *Organometallics* **1988**, 7, 792. b) Bradford, A. M.; Douglas, G.; Manojlovic-Muir, L.; Muir, K. W.; Puddephatt, R. J.; *Organometallics* **1990**, 9, 409.

<sup>60</sup> Referência 59.

<sup>61</sup> Bradford, A. M.; Puddephatt, R. J.; Douglas, G.; Manojlovic-Muir, L.; Muir, K. W.; *Organometallics* **1990**, 9, 1579.

<sup>62</sup> Rashidi, M.; Puddephatt, R. J.; *Organometallics* **1988**, 7, 1636.

## CAPÍTULO 4

### RMN Multinuclear

A ressonância magnética nuclear foi a principal técnica utilizada para caracterização dos compostos estudados neste trabalho. Medidas de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}$  foram utilizadas rotineiramente, enquanto medidas de RMN  $^{19}\text{F}$  e  $^{195}\text{Pt}$  foram realizadas de forma esporádica. A utilização de ligantes fosfinas fez da RMN  $^{31}\text{P}$  a ferramenta principal na caracterização de vários compostos. Todos núcleos com spin nuclear são alvo de estudo em RMN, tornando a descrição da RMN multinuclear muito extensa. De acordo com os interesses deste trabalho, foi dada uma maior atenção aos núcleos  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{195}\text{Pt}$  e, principalmente,  $^{31}\text{P}$ .

#### 4.1- Princípios

A RMN baseia-se nas transições entre níveis de energia de um núcleo com spin nuclear exposto a um campo magnético. A princípio, todos os núcleos com número quântico de spin nuclear  $I$  diferente de zero, tais como  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{10}\text{B}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{197}\text{Au}$ , etc, sofrem este fenômeno. Um spin nuclear se comporta como um dipolo magnético, que tende a se alinhar ao campo magnético aplicado. O magnetismo de um núcleo é descrito em termos de sua constante giromagnética  $\gamma$ , que é proporcional à razão entre o momento magnético nuclear  $\mu$  e o momento angular de spin nuclear  $I$ :<sup>1</sup>

$$\gamma = \mu/I(h/2\pi), \quad h = \text{constante de Planck} \quad (4.1)$$

Um núcleo ativo na RMN ( $I \neq 0$ ) é perturbado por um campo efetivo  $\mathbf{B}_{\text{ef}}$  e não pelo campo magnético  $\mathbf{B}_0$  diretamente. Este campo efetivo é resultado da soma do campo magnético originado da circulação dos elétrons em torno do núcleo (blindagem) com o campo aplicado  $\mathbf{B}_0$ :

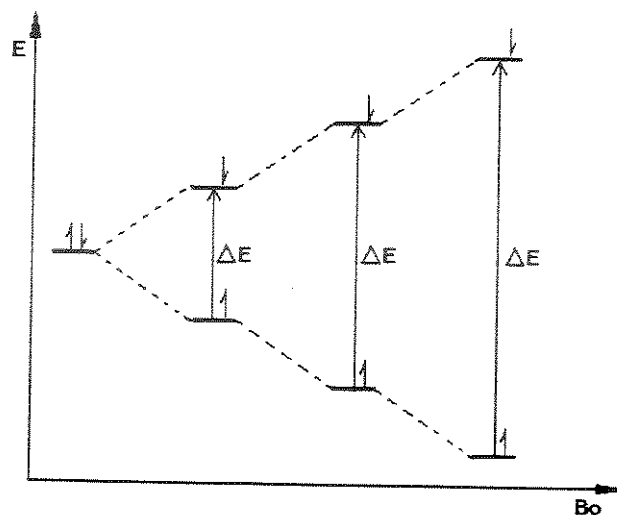
$$\mathbf{B}_{\text{ef}} = \mathbf{B}_0(1-\sigma), \quad \sigma = \text{blindagem magnética nuclear} \quad (4.2)$$

A blindagem magnética nuclear  $\sigma$  estabelece diferenças entre núcleos de mesma natureza em ambientes químicos diferentes.

O número quântico de spin nuclear  $I$  define o número de níveis de energia  $N$  possíveis para um núcleo em um campo magnético através da relação:

$$N = (2I + 1) \quad (4.3)$$

Assim, para  $I = 1/2$ , característico de núcleos de  $^1\text{H}$  e  $^{195}\text{Pt}$ , entre outros, existem dois níveis de energia (Figura 4.1).



**Figura 4.1-** Desdobramento dos níveis de energia para núcleos com  $I = 1/2$  em um campo magnético  $B_0$ .

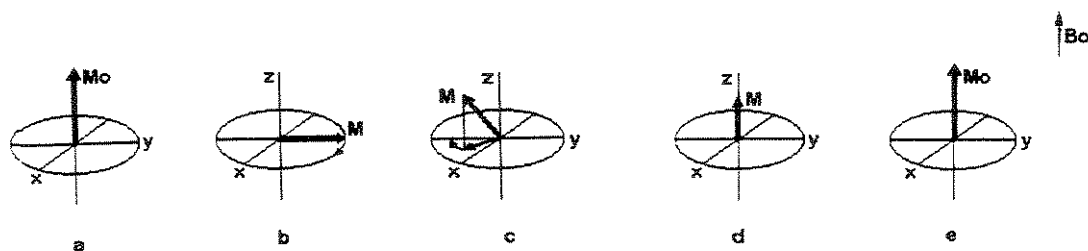
A diferença entre os níveis de energia,  $\Delta E$ , é diretamente proporcional a magnitude do campo magnético efetivo, situando-se na região de energia das radiofrequências:

$$\Delta E = (\gamma h / 2\pi) \cdot B_{ef} = h\nu \quad (4.4)$$

As populações de núcleos de spins paralelos e antiparalelos a  $B_0$ , nos níveis de energia, são praticamente iguais, com uma pequena vantagem para o nível menos energético. Com o aumento do campo  $B_0$ , a diferença  $\Delta E$  é ampliada (Figura 4.1). Deste modo, o nível de energia menor tem um acréscimo na sua população de núcleos de spins paralelos a  $B_0$ .<sup>2</sup>

Na técnica de RMN, o campo magnético de um ímã gera uma magnetização dos spins individuais que, somados, são responsáveis pela magnetização macroscópica  $M$ , paralela ao campo  $B_0$  (Figura 4.2.a). Um sinal de radiofrequência, responsável por um segundo campo

magnético  $B_1$ , perpendicular ao campo  $B_0$ , varia continuamente dentro de uma faixa de frequências  $\nu$  (aparelhos de varredura contínua) ou é emitido na forma de um pulso contendo uma faixa de frequências (aparelhos de pulso com transformada de Fourier). A magnetização total  $M$  sofre um torque e gira com uma certa inclinação em torno do eixo paralelo a  $B_0$  (cone de precessão). Esta inclinação depende da potência e/ou do tempo de pulso da radiofrequência. Quando a inclinação é  $90^\circ$  (pulso de  $90^\circ$ ), as populações de spins paralelos e antiparalelos ao campo  $B_0$  estão igualadas (Figura 4.2.b). A variação de magnetização durante a relaxação dos núcleos é detectada no plano perpendicular a  $B_0$ .<sup>3</sup> Os processos de relaxação que levam novamente o vetor magnetização  $M$  à posição de equilíbrio ( $M_0$ ) são divididos em duas classes: relaxação longitudinal, que é atribuída aos fenômenos que trazem de volta o vetor magnetização a sua posição inicial (paralelo a  $B_0$ ), e a relaxação transversal, atribuída aos fenômenos que levam a desmagnetização no plano perpendicular a  $B_0$  (Figura 4.2). Estes dois processos de relaxação estão relacionados às duas constantes de tempo:  $1/T_1$  (relaxação longitudinal ou spin-rede) e  $1/T_2$  (relaxação transversal ou spin-spin).<sup>4</sup> O valor de  $T_1$  sempre é maior ou igual ao valor de  $T_2$ , pois a anulação das componentes  $M_x$  e  $M_y$  do vetor  $M$  (relaxação transversal) não depende de transferência de energia; basta que os spins individuais responsáveis por  $M$  tenham uma distribuição aleatória no cone de precessão (Figura 4.2.d). A relaxação longitudinal ou spin-rede ocorre com transferência de energia para outros graus de liberdade do meio sem emissão espontânea.<sup>5</sup> Em sólidos e líquidos viscosos,  $T_2$  é menor que  $T_1$ , enquanto para amostras não viscosas,  $T_1$  e  $T_2$  são praticamente iguais.<sup>6</sup> Os valores de  $T_1$  e  $T_2$  variam de 0,1 ms a 1000 s considerando-se apenas amostras líquidas.



**Figura 4.2** - a) Representação do vetor  $M$  em um campo  $B_0$  ; b) logo depois de um pulso de  $90^\circ$ ; c) durante os processos de relaxação; d) relaxação transversal completa ( $T_2$ ); e) relaxação longitudinal completa ( $T_1$ ).

Para núcleos com  $I=1/2$ , os valores de  $T_1$  e  $T_2$  são relativamente grandes, enquanto para núcleos com  $I>1/2$ , que apresentam momento de quadrupolo nuclear,  $T_1$  e  $T_2$  são pequenos. A interação de um momento de quadrupolo nuclear com um gradiente de campo elétrico proporciona um processo de relaxação muito eficiente.<sup>7</sup>

Núcleos de hidrogênio apresentam valores de  $T_1$  entre 1 e 10 s, podendo chegar a 100 s.<sup>8</sup> Os tempos de relaxação de núcleos de deutério  $^2\text{H}$  ( $I=1$ ) ficam na faixa de 0,05 s (moléculas grandes como 2-benzamido-4,5-*d*<sub>2</sub>-norborneol) a 6,90 s (acetonitrila-*d*<sub>3</sub>).<sup>9, 10</sup> Outro núcleo de spin  $I=1$ ,  $^{14}\text{N}$  (99,63% de abundância natural), apresenta tempos de relaxação na ordem de 0,1 ms a 10 ms, sendo que, em alguns casos passam de 1 s, aproximando-se de 3 s.<sup>8</sup>

Os tempos de relaxação spin-rede de núcleos  $^{13}\text{C}$  ( $I=1/2$ ) costumam ficar entre 1 e 100s. Para a maioria dos compostos, o mecanismo de relaxação dipolo-dipolo é dominante, motivo pelo qual  $T_1$  do núcleo  $^{13}\text{C}$  diminui conforme aumenta o número de átomos de hidrogênio (ou seja, núcleos  $^1\text{H}$ ) diretamente ligados ao átomo de carbono. Por exemplo, os valores de  $T_1$  encontrados para os núcleos  $^{13}\text{C}$  da molécula de 2,2,4-trimetilpentano foram: 9,8 e 9,3 s para as duas espécies de carbonos de metila; 12,8 s para o grupo  $\text{CH}_2$ ; 23 s para o grupo  $\text{CH}$ , e 68 s para o carbono quaternário.<sup>8</sup>

Os tempos de relaxação spin-rede de núcleos  $^{31}\text{P}$  nos compostos de fósforo variam amplamente e são altamente dependentes do solvente e da temperatura. Embora a maioria tenha valores de  $T_1$  entre 2 e 20 s, há compostos fora deste intervalo.<sup>11</sup>

Os valores de  $T_1$  para  $^{195}\text{Pt}$  variam de 0,014 a 8,31 s, embora a maioria deles esteja abaixo de 2 s. Os mecanismos, que mais contribuem para a relaxação do núcleo  $^{195}\text{Pt}$ , são o de deslocamento químico anisotrópico e o de spin-rotação.<sup>12</sup>

## 4.2 - Espectros de RMN

O resultado dos processos de magnetização e relaxação é convertido em um espectro, que apresenta linhas de ressonância em frequências  $\nu$  correspondentes aos valores de  $\Delta E$  das transições dos núcleos estudados. Os valores de  $\nu$  são proporcionais a  $B_0$ , portanto um determinado núcleo terá diferentes frequências de ressonância em espectrômetros de diferentes valores de  $B_0$ . Para facilitar a análise do espectro, utiliza-se o deslocamento químico  $\delta$  (Equação 4.5) ao invés da frequência  $\nu$ . O deslocamento químico de um núcleo independe do campo  $B_0$ .

$$\delta = [(\nu_{\text{amostra}} - \nu_{\text{referência}}) \cdot 10^6] / \nu_{\text{referência}} \quad (4.5)$$

A utilização da técnica de RMN depende das propriedades inerentes a cada núcleo estudado. Estas propriedades são o número quântico de spin  $I$ , o momento de quadrupolo elétrico  $Q$ , a constante giromagnética  $\gamma$  e a abundância natural  $A$  do isótopo ativo. Núcleos com  $I > 1/2$  possuem momento de quadrupolo elétrico  $Q$  (distribuição elipsoidal de carga), que acelera os tempos de relaxação alargando os sinais. A “facilidade” de observação de um isótopo ativo na RMN depende da receptividade  $R$  deste núcleo, que é proporcional a intensidade do sinal:

$$\text{Intensidade do sinal} \propto R = \gamma^3 A I(I + 1) \quad (4.6)$$

As comparações entre os núcleos, com relação a “facilidade” de obtenção de espectros de RMN, é usual. A comparação de qualquer núcleo com  $^{13}\text{C}$  é um parâmetro importante, afinal este permite a obtenção de espectros sem grandes dificuldades apesar da baixa abundância natural. Desta maneira, definiu-se a receptividade relativa  $R^C$  de um núcleo em relação ao núcleo de  $^{13}\text{C}$  como sendo:<sup>13</sup>

$$R^C = |\gamma^3| \cdot A \cdot I \cdot (I + 1) / |\gamma_C^3| \cdot A_C \cdot I_C \cdot (I_C + 1) \quad (4.7)$$

Dados de receptividades de alguns núcleos relativas ao  $^{13}\text{C}$  são fornecidos pela Tabela 4.1.

### 4.3 - Deslocamentos Químicos

Os deslocamentos químicos estão relacionados com os fatores de blindagem magnética  $\sigma$  do núcleo. Quanto mais blindado ou protegido, menor será o desdobramento dos níveis de energia ( $\Delta E$ ) reduzindo valor da frequência necessária para transição entre as orientações dos spins.

Tabela 4.1- Propriedades de alguns núcleos.<sup>14</sup>

| Núcleo            | spin | abundância(%) | R <sup>c</sup>         | Q (10 <sup>-28</sup> m <sup>2</sup> ) | $\gamma$ (10 <sup>7</sup> .rad/sT) |
|-------------------|------|---------------|------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| <sup>1</sup> H    | 1/2  | 99,985        | 5,67 X 10 <sup>3</sup> | -                                     | 26,7522                            |
| <sup>13</sup> C   | 1/2  | 1,108         | 1,00                   | -                                     | 6,7283                             |
| <sup>14</sup> N   | 1    | 99,63         | 5,70                   | 1,67 X 10 <sup>-2</sup>               | 1,9338                             |
| <sup>19</sup> F   | 1/2  | 100           | 4,73 X 10 <sup>3</sup> | -                                     | 25,1815                            |
| <sup>31</sup> P   | 1/2  | 100           | 3,77 X 10 <sup>2</sup> | -                                     | 10,8394                            |
| <sup>23</sup> Na  | 3/2  | 100           | 5,24 X 10 <sup>2</sup> | 0,10                                  | 7,0704                             |
| <sup>195</sup> Pt | 1/2  | 33,8          | 19,9                   | -                                     | 5,8383                             |

#### 4.3.1 - <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C

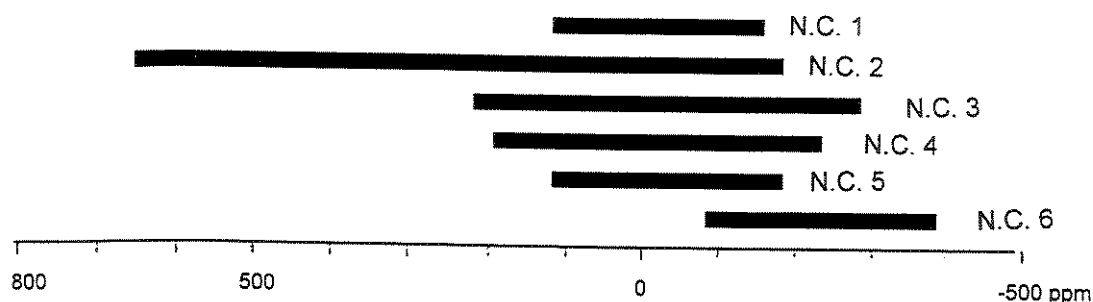
O núcleo mais comum em estudos de RMN, o <sup>1</sup>H, apresenta uma faixa de deslocamentos químicos que vai de -50 ppm a +20 ppm. A referência utilizada (0 ppm) é o tetrametilsilano (TMS). Os valores negativos são característicos de hidretos metálicos e hidrogênios de grupos metilas ligados à átomos metálicos. A faixa de 0 a 8 ppm é típica de núcleos de hidrogênio de compostos orgânicos. Valores acima de 8 ppm são característicos de hidrogênios de caráter protônico encontrados em espécies como HBr<sub>2</sub><sup>-</sup>, HCl<sub>2</sub><sup>-</sup>, HF<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, etc.<sup>9</sup>

O segundo núcleo em importância, o <sup>13</sup>C, possui deslocamentos químicos característicos de compostos orgânicos entre 0 e 240 ppm, porém há compostos, como o Cl<sub>4</sub> (-292,5 ppm), que aparecem em região de frequência muito baixa, o que é pouco comum.<sup>8</sup> Compostos organometálicos ampliam o intervalo de deslocamentos químicos para acima de 400 ppm, como observado para alguns complexos carbeno-cromo. Carbinos e carbonilas metálicas

também são responsáveis por valores de  $\delta$  acima de 250 ppm. Carbonos de metila diretamente ligados a átomos metálicos costumam ter deslocamentos químicos negativos, porém dificilmente abaixo de -25 ppm.<sup>15</sup> A referência utilizada é o TMS.

#### 4.3.2 - $^{31}\text{P}$

A referência mais comum utilizada é o ácido fosfórico 85% como referência externa (0 ppm). Outras substâncias, utilizadas como referência, também são encontradas na literatura:  $\text{P}_4\text{O}_6$  (+113 ppm),  $\text{P}(\text{OMe})_3$  (+141 ppm) e  $\text{OP}(\text{OMe})_3$  (-2,4 ppm). Os deslocamentos químicos dos compostos de fósforo cobrem uma extensa faixa que vai desde +1362 ppm, observado para o fosfinideno em ponte no complexo  $\text{Bu}^t\text{P}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2$ , até -461 ppm da molécula  $\text{P}_4$ .<sup>16</sup> A Figura 4.3 mostra os intervalos de deslocamentos químicos para átomos de fósforo com números de coordenação variando de um a seis. Há uma tendência geral de aumento de blindagem nuclear conforme o número de coordenação aumenta de 2 até 6. As faixas de deslocamentos químicos dos compostos com números de coordenação dois e três são as mais amplas. Os átomos de fósforo ligados a dois ou três átomos vizinhos contêm pares de elétrons não ligados, enquanto os elétrons na camada de valência dos átomos de fósforo tetra-, penta- e hexacoordenados estão todos envolvidos nas ligações químicas. Os compostos de fósforo monocoordenados são os fosfa-alquinos ( $\text{P}\equiv\text{CY}$ , onde  $\text{Y} = \text{F}, \text{H}, \text{Ph}, \text{Bu}^t, \text{SiMe}_3$ , etc).<sup>16b</sup>



**Figura 4.3** - Faixas de deslocamentos químicos de  $^{31}\text{P}$  para vários números de coordenação para átomos de fósforo. Deslocamentos em ppm relativos a  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%. As barras em negrito indicam as faixas mais usuais de valores conhecidos.

### Deslocamentos químicos em complexos fosfina-metal.

Os deslocamentos químicos dos núcleos de fósforo-31,  $\delta(^{31}\text{P})$ , em fosfinas coordenadas a metais ( $\delta_{\text{complexo}}$ ) são geralmente mais altos que os deslocamentos das respectivas fosfinas livres ( $\delta_{\text{livre}}$ ). Há exceções como a clorodifenilfosfina<sup>16</sup> e o ligante bidentado bis(difenilfosfino)metano (*dppm*) (coordenado na forma quelato), que sofrem proteção ao se coordenarem ao metal. A desproteção normalmente observada está relacionada com o envolvimento do par eletrônico da fosfina na ligação com o metal, diminuindo seu efeito de blindagem no núcleo de fósforo. A variação de deslocamento químico ocorrida após a sua coordenação a um metal é dada por:

$$\Delta\delta = \delta_{\text{complexo}} - \delta_{\text{livre}} \quad (4.8)$$

Estudos mostram que fosfinas terciárias em uma série de complexos fosfinametal (somente a fosfina é variável) apresentam correlação linear entre a variação de deslocamento químico de coordenação ( $\Delta\delta$ ) e o deslocamento químico da fosfina livre ( $\delta_{\text{livre}}$ ), fornecendo a Equação:<sup>17</sup>

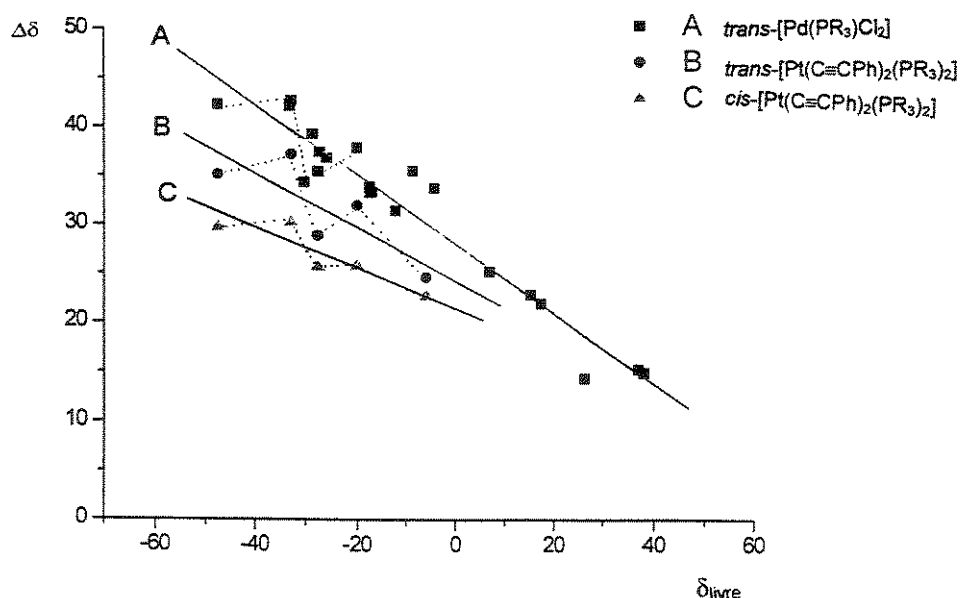
$$\Delta\delta = A\delta_{\text{livre}} + B, \quad (4.9)$$

em que os valores de A e B são próprios para cada série de complexos. Assim, através de dados de  $\delta(^{31}\text{P})$  coletados para uma série homóloga de complexos, é possível prever o valor de  $\delta(^{31}\text{P})$  de um novo complexo. Para isto, basta conhecer  $\delta(^{31}\text{P})$  da fosfina livre ( $\delta_{\text{livre}}$ ) envolvida e a Equação da reta referente a uma série de complexos análogos, cujos valores de  $\delta(^{31}\text{P})$  são conhecidos. A diferença entre o valor calculado e o experimental dificilmente ultrapassa 5 ppm. A análise de dados de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de vinte e um complexos *trans*-[Pd(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mostrou que a diferença entre a variação de deslocamento químico experimental e a variação de deslocamento químico calculada ( $\Delta\delta_{\text{experimental}} - \Delta\delta_{\text{calculado}}$ ) ficou entre -5,21 e +4,40 ppm, sendo que, praticamente metade dos valores obtidos apresentaram a diferença  $|\Delta\delta_{\text{experimental}} - \Delta\delta_{\text{calculado}}|$  abaixo de 1 ppm.

### Complexos bis(alquinila)bis(fosfina)platina(II)

Neste trabalho, estudou-se a correlação linear entre a variação de deslocamento químico de coordenação ( $\Delta\delta$ ) e o deslocamento químico da fosfina livre ( $\delta_{\text{livre}}$ ) em complexos *trans*-[Pt(C≡CPh)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e *cis*-[Pt(C≡CPh)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Foram utilizados dados de  $\delta(^{31}\text{P})$  de complexos

*trans*-[Pt(C≡CPh)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e *cis*-[Pt(C≡CPh)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] com cinco fosfinas diferentes (o número reduzido se deve a pouca oferta na literatura de dados de RMN <sup>31</sup>P de complexos dessas séries). Uma infinidade de compostos bis(alquinila)bis(fosfina)-platina(II) podem ser obtidos, afinal não só a fosfina pode ser variada, mas também os substituintes R no grupo alquinila (-C≡CR). O gráfico mostrado a seguir (Figura 4.4) apresenta as retas obtidas a partir de valores Δδ dos complexos: *trans*-[Pd(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (representados por quadrados); *trans*-[Pt(C≡CPh)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (círculos), e *cis*-[Pt(C≡CPh)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (triângulos); enquanto a Tabela 4.2 apresenta os valores de δ<sub>complexo</sub>, Δδ<sub>experimental</sub> e Δδ<sub>calculado</sub>, para cada série desses complexos. Os pontos originados das fosfinas comuns às três séries de complexos mostraram um mesmo perfil de distribuição ao longo de suas respectivas retas (Figura 4.4). Para os complexos *trans*-alquinila, o erro (Δδ<sub>exper.</sub> - Δδ<sub>calc.</sub>) variou de -2,92 a +4,10, enquanto os complexos *cis*-alquinila apresentaram erro entre -1,32 e +2,34 (Tabela 4.2). Uma diferença de 2 ppm entre o valor calculado e o experimental é irrelevante, considerando que os deslocamentos químicos de um mesmo composto, obtidos por diferentes grupos de pesquisa, podem apresentar diferenças desta magnitude.



**Figura 4.4** - Gráfico da variação de  $\delta(^{31}\text{P})$  na coordenação de fosfinas ( $\Delta\delta$ ) em função do  $\delta(^{31}\text{P})$  de fosfinas não coordenadas ( $\delta_{\text{livre}}$ ) para complexos *trans*-[Pd(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (A), *trans*-[Pt(C≡CPh)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (B) e *cis*-[Pt(C≡CPh)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (C).

**Tabela 4.2** - Dados de deslocamentos químicos de  $^{31}\text{P}$ , relativos ao  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%, de fosfinas terciárias livres ( $\delta_{\text{livre}}$ ) e coordenadas ( $\delta_{\text{complexo}}$ ) nas séries de complexos: *trans*- $[\text{Pd}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2]$ , *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PR}_3)_2]$  e *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PR}_3)_2]$ . Também são mostrados dados de variação de deslocamento químico após coordenação e as equações da reta para cada série de complexos.

| fosfina                                                                                                                                                                             | $\delta_{\text{livre}}$ | $\delta_{\text{complexo}}$ | $\Delta\delta_{\text{experimental}}$ | $\Delta\delta_{\text{calculado}}$ | $\Delta\delta_{\text{exp.}} - \Delta\delta_{\text{calc.}}$ | ref.   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|----------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------|--------|
| <i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(\text{PR}_3)_2]$ , $\Delta\delta = (-0,3559 \pm 0,0226) \cdot \delta_{\text{livre}} + (28,0859 \pm 0,5822)$ ; (21 complexos)                         |                         |                            |                                      |                                   |                                                            |        |
| $\text{PMe}_2\text{Ph}$                                                                                                                                                             | -47,55                  | -5,23                      | +42,32                               | +45,08                            | -2,75                                                      | 17     |
| $\text{PBu}^n_3$                                                                                                                                                                    | -32,7                   | +10,0                      | +42,7                                | +39,75                            | +3,0                                                       | "      |
| $\text{PMePh}_2$                                                                                                                                                                    | -27,68                  | +7,80                      | +35,48                               | +37,94                            | -2,46                                                      | "      |
| $\text{PEt}_3$                                                                                                                                                                      | -20,11                  | +17,81                     | +37,92                               | +35,23                            | +2,69                                                      | "      |
| <i>trans</i> - $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PR}_3)_2]$ , $\Delta\delta = (-0,2621 \pm 0,1126) \cdot \delta_{\text{livre}} + (24,544 \pm 3,392)$ ; (5 complexos)    |                         |                            |                                      |                                   |                                                            |        |
| $\text{PMe}_2\text{Ph}$                                                                                                                                                             | -47,55                  | -12,4                      | +35,2                                | +37,01                            | -1,9                                                       | 18, 19 |
| $\text{PBu}^n_3$                                                                                                                                                                    | -32,7                   | +4,5                       | +37,2                                | +33,12                            | +4,1                                                       | 20     |
| $\text{PMePh}_2$                                                                                                                                                                    | -27,68                  | +1,2                       | +28,9                                | +31,80                            | -2,9                                                       | 18     |
| $\text{PEt}_3$                                                                                                                                                                      | -20,11                  | +11,9                      | +32,0                                | +29,82                            | +2,2                                                       | 19     |
| $\text{PPh}_3$                                                                                                                                                                      | -6,0                    | +18,6                      | 24,6                                 | +26,12                            | -1,5                                                       | 18     |
| <i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PR}_3)_2]$ , $\Delta\delta = (-0,18289 \pm 0,05362) \cdot \delta_{\text{livre}} + (21,93626 \pm 1,6155)$ ; (5 complexos) |                         |                            |                                      |                                   |                                                            |        |
| $\text{PMe}_2\text{Ph}$                                                                                                                                                             | -47,55                  | -17,8                      | +29,8                                | +30,63                            | -0,8                                                       | 18     |
| $\text{PBu}^n_3$                                                                                                                                                                    | -32,7                   | -2,46                      | +30,26                               | +27,92                            | +2,34                                                      | 21     |
| $\text{PMePh}_2$                                                                                                                                                                    | -27,68                  | -2,0                       | +25,7                                | +27,00                            | -1,3                                                       | 18     |
| $\text{PEt}_3$                                                                                                                                                                      | -20,11                  | +5,7                       | +25,8                                | +25,61                            | +0,2                                                       | 22     |
| $\text{PPh}_3$                                                                                                                                                                      | -6,0                    | +16,7                      | +22,7                                | +23,03                            | -0,3                                                       | 18     |

### Influência do substituinte R nos ligantes alquinilas ( $-\text{C}\equiv\text{CR}$ )

A influência do substituinte no ligante alquinila foi verificada a partir de dados de  $\delta(^{31}\text{P})$  de alguns complexos da série *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{PBu}^n_3)_2]$ , com  $\text{R} = \text{H}, \text{Bu}^n, \text{Bu}^i, \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ,

$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$ , Ph. Os valores de  $\delta(^{31}\text{P})$  variam entre +2,2 ppm e +4,5 ppm (Tabela 4.3). Descartando o substituinte *terc*-butil, os deslocamentos químicos  $\delta(^{31}\text{P})$  variam de 3,5 a 4,5 ppm, ou seja, apenas 1,0 ppm. Isto mostra que o efeito eletrônico do grupo alquinila sobre as fosfinas praticamente não é alterado em relação à natureza do substituinte R. Efeitos estéricos aparentemente são mais efetivos. No caso particular do complexo *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CBu}^t)_2(\text{PBu}^n)_2]$ , os substituintes *terc*-butil devem contrair os substituintes *n*-butil dos ligantes fosfina resultando em alterações eletrônicas nos átomos de fósforo. Os dados de RMN  $^{31}\text{P}$  para a série *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (Tabela 4.3) foram obtidos em trabalhos distintos, ou seja, instrumentação e condições diferenciadas, o que invalida a análise de diferenças ao redor de 1 ppm. De qualquer maneira, a proximidade entre os deslocamentos químicos reforça a observação anterior: a influência do substituinte do ligante alquinila sobre  $\delta(^{31}\text{P})$  é desprezível.

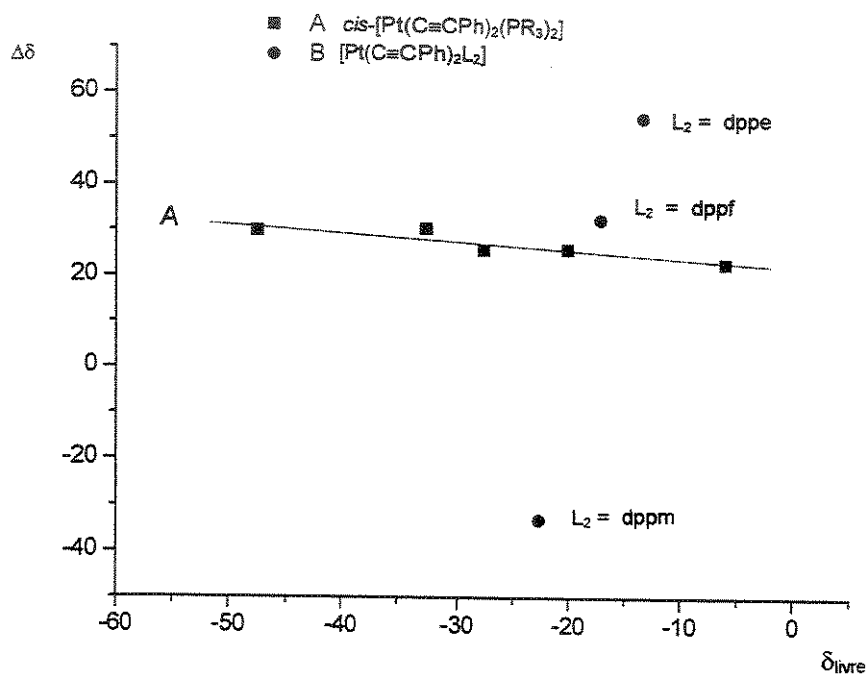
**Tabela 4.3** - Dados de  $\delta(^{31}\text{P})$ , relativos ao  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%, e  $\Delta\delta$  de complexos *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{PBu}^n)_2]$  e *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{PPh}_3)_2]$ .

| <i>trans</i> - $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{PBu}^n)_2]$ em $\text{C}_6\text{D}_6$ . |                            |                |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|----------------|------|
| R                                                                                                   | $\delta_{\text{complexo}}$ | $\delta\Delta$ | ref. |
| H                                                                                                   | +3,5                       | +36,2          | 23   |
| Bu <sup>n</sup>                                                                                     | +4,0                       | +36,7          | "    |
| Bu <sup>t</sup>                                                                                     | +2,2                       | +34,9          | "    |
| $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$                                                                 | +3,9                       | +36,6          | "    |
| $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$                                                               | +4,5                       | +37,2          | "    |
| Ph                                                                                                  | +4,5                       | +37,2          | "    |
| <i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{PPh}_3)_2]$ em $\text{CDCl}_3$ .          |                            |                |      |
| Ph                                                                                                  | +16,7                      | +22,7          | 18   |
| $\text{Cp}_2\text{Fe}^*$                                                                            | +16,51                     | +22,51         | 24   |
| Bu <sup>t</sup>                                                                                     | +17,14                     | +23,41         | 25   |
| $\text{SiMe}_3$                                                                                     | +18,46                     | +24,46         | 26   |

\*  $\text{Cp}_2\text{Fe} = -(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)$ ; solvente:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

### Influência do tamanho do anel quelato em complexos difosfinaplatina(II)

Complexos contendo difosfinas quelantes não permitem prever  $\delta(^{31}\text{P})$  utilizando-se a equação da reta de uma série homóloga de complexos contendo fosfinas monodentadas. Isto é evidenciado no gráfico de  $\Delta\delta$  em função de  $\delta_{\text{livre}}$  (Figura 4.5) para as duas séries de complexos: *cis*-[Pt(C≡CPh)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (quadrados) e [Pt(C≡CPh)<sub>2</sub>(difosfina)] (círculos). O valor de  $\Delta\delta$  é muito influenciado pela natureza do anel quelato.<sup>27</sup>



**Figura 4.5** - Correlação linear de  $\Delta\delta$  em função de  $\delta(^{31}\text{P})_{\text{livre}}$  para complexos *cis*-[Pt(C≡CPh)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (A); juntamente com os pontos provenientes de difosfinas quelantes [Pt(C≡CPh)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>], L<sub>2</sub> = dppm (-22,6 ppm), dppe (-13,3 ppm) e dppf (-17,2 ppm) (B).

A Tabela 4.4 traz os valores de  $\delta(^{31}\text{P})$  das difosfinas quelantes livres: *dppm*, *dppe*, e *dppf*. Também apresenta os valores de  $\delta(^{31}\text{P})$  e  $\Delta\delta$  dos respectivos complexos formados pelas mesmas difosfinas após coordenação aos fragmentos bis-(alquinila)platina(II). Os ligantes *dppm*, *dppe* e *dppf* fornecem, respectivamente, anéis quelatos com quatro, cinco e seis átomos na cadeia cíclica. Comparando-se os valores de  $\Delta\delta$  dos complexos quelatos  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{difosfina})]$  com os valores calculados de  $\Delta\delta$  (cálculos efetuados a partir da equação da reta da série de complexos *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PR}_3)_2]$ , Tabela 4.2), é possível verificar que os complexos contendo o ligante bidentado *dppf* são aqueles que apresentam as menores diferenças entre os valores experimentais e calculados,  $\Delta\delta_{\text{exp.}} - \Delta\delta_{\text{calc.}}$  (Tabela 4.4).

O valor de  $\Delta\delta$  do complexo com *dppm* é negativo, ou seja, os núcleos de fósforo-31 da difosfina são protegidos após coordenação ao metal (ao redor de  $\Delta\delta = -33$  ppm). Os núcleos de fósforo da *dppe* sofrem uma desproteção (ao redor de  $\Delta\delta = +55$  ppm) muito acima daquela esperada, caso seguisse o comportamento das fosfinas monodentadas:  $\Delta\delta_{\text{calc.}} = -0,183.\delta_{\text{livre}} + 21,9 = +24,3$  ppm.

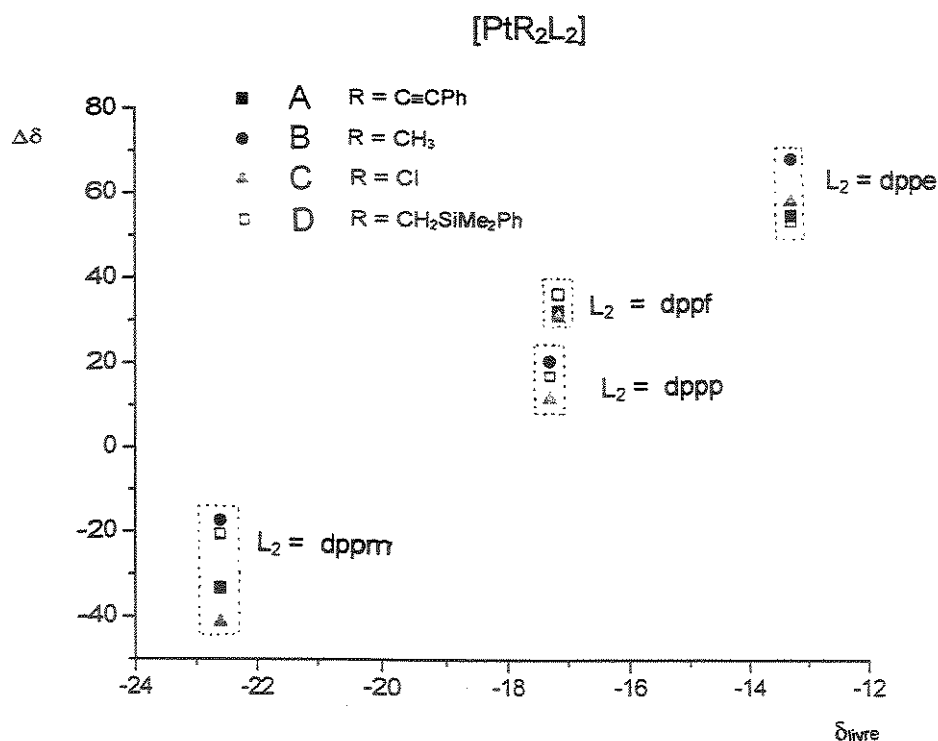
| <b>Tabela 4.4- Dados de <math>\delta(^{31}\text{P})</math> para complexos <math>[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2\text{L}_2]</math>, <math>\text{L}_2</math> = difosfina quelante</b> |                           |                   |          |                              |                                 |                                                            |                               |        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-------------------|----------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------|--------|
| $\text{L}_2$                                                                                                                                                                              | $(\delta_{\text{livre}})$ | R                 | $\delta$ | $\Delta\delta_{\text{exp.}}$ | $\Delta\delta_{\text{calc.}}^*$ | $\Delta\delta_{\text{exp.}} - \Delta\delta_{\text{calc.}}$ | tamanho do<br>anel<br>quelato | ref.   |
| dppm                                                                                                                                                                                      | $(-22,6)^{28}$            | H                 | -55,4    | -32,8                        | +26,0                           | -58,8                                                      | 4                             | 22     |
| "                                                                                                                                                                                         |                           | CH <sub>3</sub>   | -55,9    | -33,3                        | +26,0                           | -59,3                                                      | "                             | 22     |
| "                                                                                                                                                                                         |                           | Bu <sup>t</sup>   | -56,2    | -33,6                        | +26,0                           | -59,6                                                      | "                             | 22     |
| "                                                                                                                                                                                         |                           | Ph                | -54,7    | -32,1                        | +26,0                           | -58,1                                                      | "                             | 22, 29 |
| dppe                                                                                                                                                                                      | $(-13,3)^{27}$            | Ph                | +41,8    | +55,1                        | +24,3                           | +30,8                                                      | 5                             | 30, 29 |
| "                                                                                                                                                                                         |                           | SiMe <sub>3</sub> | +40,9    | +54,2                        | +24,3                           | +29,9                                                      | "                             | 30     |
| dppf                                                                                                                                                                                      | $(-17,16)^{31}$           | Ph                | +15,1    | +32,3                        | +25,0                           | +7,3                                                       | 6                             | 21     |
| "                                                                                                                                                                                         |                           | SiEt <sub>3</sub> | +14,4    | +31,6                        | +25,0                           | +6,6                                                       | "                             | 21     |

\* Os valores de  $\Delta\delta_{\text{calculado}}$  foram obtidos a partir da Equação da reta  $\Delta\delta_{\text{calc.}} = -0,183.\delta_{\text{livre}} + 21,9$  obtida para a série de complexos *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2\text{L}_2]$  contendo fosfinas monodentadas (Tabela 4.2).

Verificou-se também o comportamento de  $\Delta\delta$  para complexos quelatos difosfina-platina,  $[\text{PtR}_2\text{L}_2]$ , contendo ligantes  $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CPh}$ ,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CH}_3$  ou  $\text{Cl}$ , e  $\text{L}_2 = \text{dppm}$ ,  $\text{dppe}$ ,  $\text{dppp}$  ou  $\text{dppf}$  (Tabela 4.5). Os complexos com  $\text{dppm}$  se caracterizam por apresentarem valores de  $\Delta\delta$  negativos entre  $-42$  e  $-17$  ppm. Complexos contendo  $\text{dppe}$  apresentam  $\Delta\delta$  entre  $+54$  e  $+68$  ppm; complexos com  $\text{dppp}$ , entre  $+11$  e  $+21$  ppm, e complexos com  $\text{dppf}$  mostram valores entre  $+30$  e  $+36$  ppm, a faixa mais estreita entre as compostos analisados. Percebe-se claramente que o tamanho do anel quelato é de crucial importância nos deslocamentos químicos de fósforo-31 dos complexos analisados. Os valores de  $\Delta\delta$ , para os compostos que contêm a mesma difosfina, ficam agrupados em intervalos relativamente estreitos, conforme o gráfico da Figura 4.6. A influência dos ligantes  $\text{R}$ , *trans* aos átomos de fósforo das difosfinas, é importante, mas secundária em relação ao efeito predominante do tamanho do anel quelante.

**Tabela 4.5** - Variação de deslocamento químico de difosfinas para complexos quelatos difosfina-platina,  $[\text{PtR}_2\text{L}_2]$  ( $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CPh}$ ,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CH}_3$  ou  $\text{Cl}$  e  $\text{L}_2 = \text{dppm}$ ,  $\text{dppe}$ ,  $\text{dppp}$  ou  $\text{dppf}$ ).

| R \ L <sub>2</sub>                       | dppm ( $\delta_{\text{livre}} - 22,6$ ) |                | dppe ( $\delta_{\text{livre}} - 13,3$ ) |                | dppp ( $\delta_{\text{livre}} - 17,3$ ) |                | dppf ( $\delta_{\text{livre}} - 17,2$ ) |                |
|------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------|-----------------------------------------|----------------|-----------------------------------------|----------------|-----------------------------------------|----------------|
|                                          | $\delta$                                | $\Delta\delta$ | $\delta$                                | $\Delta\delta$ | $\delta$                                | $\Delta\delta$ | $\delta$                                | $\Delta\delta$ |
| $\text{C}\equiv\text{CPh}$               | $-54,7^{22}$                            | $-32,1$        | $+41,8^{30}$                            | $+55,1$        | -                                       | -              | $+15,1^{21}$                            | $+32,3$        |
| $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}^{32}$ | $-43,5$                                 | $-20,9$        | $+40,8$                                 | $+54,1$        | $-1,3$                                  | $+16,0$        | $+18,1$                                 | $+35,3$        |
| $\text{CH}_3^{33}$                       | $-40,4$                                 | $-17,8$        | $+54,0$                                 | $+67,3$        | $+3,2$                                  | $+20,5$        | -                                       | -              |
| $\text{Cl}^{33}$                         | $-64,3$                                 | $-41,7$        | $+45,3$                                 | $+58,6$        | $-5,6$                                  | $+11,7$        | $+13,7^{21}$                            | $+30,9$        |



**Figura 4.6** - Gráfico da variação de  $\delta(^{31}\text{P})$  de coordenação de fosfinas ( $\Delta\delta$ ) em função do  $\delta(^{31}\text{P})$  de fosfinas não coordenadas ( $\delta_{\text{ivre}}$ ) para os complexos contendo difosfinas quelantes  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\text{L}_2]$  (A),  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2\text{L}_2]$  (B),  $[\text{PtL}_2\text{Cl}_2]$  (C) e  $[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_2\text{L}_2]$  (D).  $\text{L}_2 = \text{dppm}$  (-22,6 ppm),  $\text{dppe}$  (-13,3 ppm),  $\text{dppp}$  (-17,3) ou  $\text{dppf}$  (-17,2 ppm).

A partir da análise dos dados deslocamentos químicos de fosfinas livres e coordenadas a metais, são enumeradas algumas conclusões:

-Fosfinas, de forma geral, são desprotegidas quando coordenadas aos metais.

-Quanto menor for o deslocamento químico da fosfina livre, maior será a variação do deslocamento químico desta fosfina ao coordenar-se a um metal.

-Os substituintes R dos ligantes alquínica nos complexos *cis*- e *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{PR}'_3)_2]$  praticamente não influenciam nos deslocamentos químicos  $\delta(^{31}\text{P})$  das fosfinas coordenadas.

-O tamanho do anel quelato, resultante da coordenação de difosfinas a átomos metálicos, é o fator predominante nos valores de  $\delta(^{31}\text{P})$ .

### 4.3.3 - $^{195}\text{Pt}$

Os valores de  $\delta$  para núcleos de  $^{195}\text{Pt}$  ocupam uma faixa muito ampla, aproximadamente 15000 ppm, dificultando a localização do sinal. Por outro lado, é quase impossível que haja deslocamentos químicos iguais ou muito próximos para compostos diferentes.<sup>34</sup> A temperatura é um fator importante na observação de deslocamentos químicos de núcleos  $^{195}\text{Pt}$ . Em geral, a variação de  $\delta$  com a temperatura está na faixa de 0,5 a 1,1 ppm/K.<sup>35, 36</sup>

Uma solução  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  em água é a referência ( $\delta = 0$ ) mais comum encontrada na literatura. Este sal é relativamente estável e disponível comercialmente. Porém, há alguns problemas como: a dependência de  $\delta$  com a temperatura e com a concentração; a largura excessiva do sinal, devido aos acoplamentos entre  $^{195}\text{Pt}$  e os isótopos  $^{35}\text{Cl}$  e  $^{37}\text{Cl}$  (ambos  $I = 3/2$ ), e a frequência de ressonância muito alta em relação a maioria dos compostos de platina, o que leva a valores de  $\delta$  negativos para esses compostos. A Tabela 4.6 contém deslocamentos químicos de RMN  $^{195}\text{Pt}$  para alguns complexos.

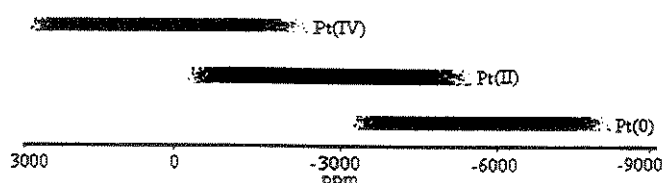
Outra alternativa de referência para valores de  $\delta$  consiste em localizar  $\delta = 0$  exatamente na frequência de 21,4 MHz [ $\Xi(^{195}\text{Pt}) = 21.400.000 \text{ Hz}$ ] em uma “escala” onde os núcleos de  $^1\text{H}$  do TMS (tetrametilsilano) sofrem ressonância exatamente a 100 MHz.<sup>38</sup> Utilizando-se este modo de referência, o sinal de ressonância do sal  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  em  $\text{D}_2\text{O}$  aparece em  $\Xi(^{195}\text{Pt}) = 21.496.770 \text{ Hz}$ , o que equivale a  $\delta(21,4 \text{ MHz}) = +4522$  ( $\delta[\text{PtCl}_6]^{2-} = 0$ ) (Equação 4.5). Na literatura, os valores de  $\delta$  são encontrados nas duas “escalas”, por isto a análise dos dados disponíveis deve ser feita cuidadosamente. Para a conversão entre as “escalas”, utiliza-se a Equação 4.10. Neste capítulo, os valores de  $\delta(^{195}\text{Pt})$  apresentados são relativos à ressonância do ânion  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  em 0 ppm.

$$\delta([\text{PtCl}_6]^{2-}) = \delta(21,4 \text{ MHz}) - 4522 \quad (4.10)$$

#### **Influência do estado de oxidação da platina nos valores de $\delta(^{195}\text{Pt})$**

Os estados de oxidação comuns da platina são 4+, 2+ e 0. O efeito generalizado da blindagem nuclear é maior para estados de oxidação menores. Complexos de Pt(IV) aparecem em frequências mais altas, de Pt(II) em frequências intermediárias e de Pt(0) em frequências

mais baixas (Figura 4.7). Entretanto, há muitas exceções. Por exemplo, o composto organoplatina  $[\text{Pt}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}_3]$  é, formalmente, um complexo de Pt(IV) com valor de  $\delta$  típico de complexos de platina (0) (-5275 ppm, -11,6 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).<sup>35</sup> A ressonância do complexo de Pt(0),  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  (cod = 1,5-ciclooctadieno), aparece em frequência mais alta:  $\delta = -4636$  (-25 °C, tetraidrofurano-*d*<sub>8</sub>).<sup>42</sup>



**Figura 4.7-** Faixas de deslocamentos químicos normalmente encontrados para compostos de platina (IV), (II) e (0).

### Efeito do ligante e do número de coordenação

O efeito do ligante sobre o valor de  $\delta(^{195}\text{Pt})$  foi estudado para complexos do tipo  $[\text{PtCl}_3\text{L}]$ . Para  $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ , o valor de  $\delta$  desloca-se para uma frequência mais alta,  $\delta = -1169$  (desprotegido), quando comparado aos valores de  $\delta$  dos complexos com os ligantes  $\text{L} = \text{SMe}_2$  ( $\delta = -2746$ ) e  $\text{PMe}_3$  ( $\delta = -3489$ ). Ligantes moles coordenam-se mais fortemente ao átomo de platina, deixando-o mais protegido em relação aos ligantes mais duros como  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Cl}^-$ . O efeito também é bem pronunciado para os halogênios: complexos  $[\text{PtX}_3(\text{AsMe}_3)]$  apresentam deslocamentos químicos iguais a -3162, -3859 e -5435 ppm para  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  e  $\text{I}$ , respectivamente.<sup>12</sup>

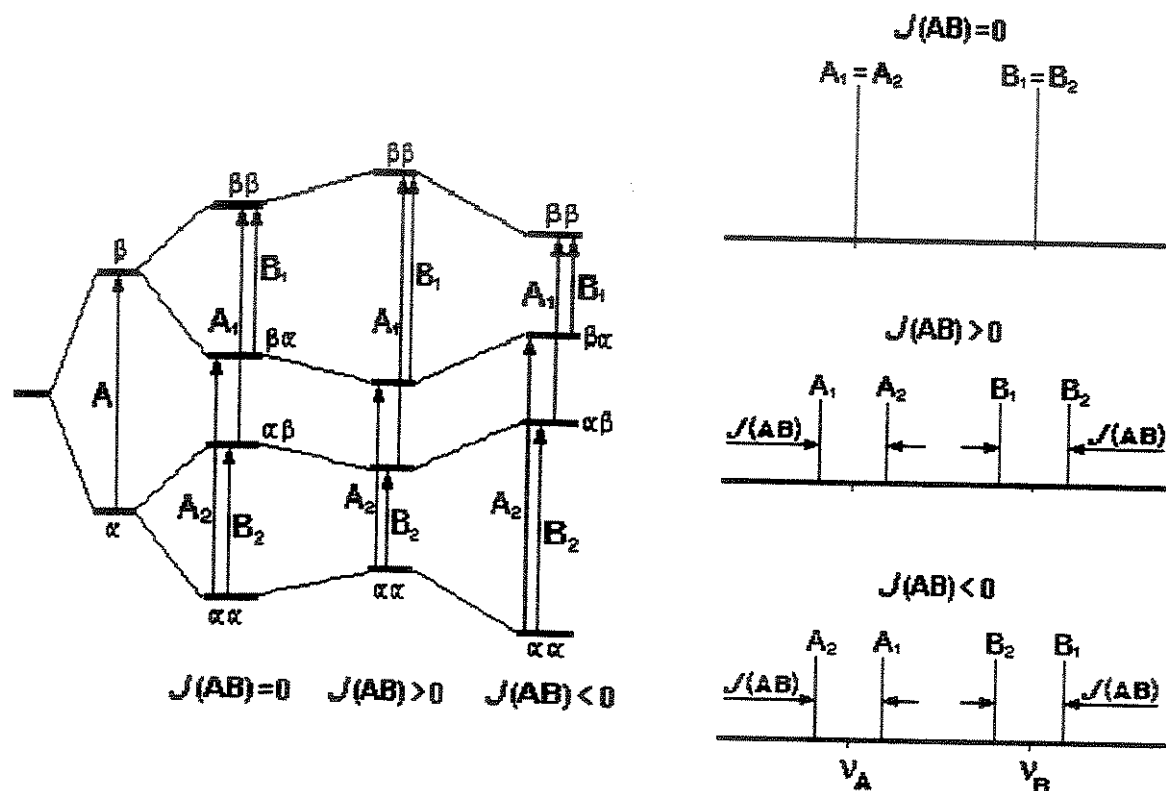
Complexos fosfinaplatina(0),  $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_n]$ , apresentam números de coordenação  $n = 2, 3$  e  $4$ , com as respectivas geometrias linear, triangular e tetraédrica. Os valores de  $\delta$  são menores para complexos bis-coordenados ( $\delta[\text{Pt}(\text{Pcy}_3)_2] = -6555$ ), intermediários para complexos tetracoordenados ( $\delta[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4] = -5262$ ) e maiores para complexos tricoordenados ( $\delta[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3] = -4526$  e  $\delta[\text{Pt}(\text{Pcy}_3)_3] = -4567$ ).<sup>37</sup>

**Tabela 4.6 - Deslocamentos químicos em RMN  $^{195}\text{Pt}$  de alguns compostos de platina.**

| complexo                                                             | Estado de oxidação. | $\delta$ | solvente                 | referência |
|----------------------------------------------------------------------|---------------------|----------|--------------------------|------------|
| $[\text{PtF}_6]^{2-}$                                                | 4+                  | +7325    | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 38         |
| $[\text{PtCl}_6]^{2-}$                                               | 4+                  | 0        | $\text{D}_2\text{O}$     | 12         |
| $[\text{PtBr}_6]^{2-}$                                               | 4+                  | -1894    | $\text{D}_2\text{O}$     | "          |
| $[\text{PtI}_6]^{2-}$                                                | 4+                  | -6067    | $\text{H}_2\text{O}$     | 38         |
| <i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$                 | 4+                  | -145     | $\text{H}_2\text{O}$     | 12         |
| $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$                                 | 4+                  | -3866    | $\text{D}_2\text{O}$     | "          |
| $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$                           | 4+                  | -3321    | acetona- $\text{d}_6$    | 39         |
| $[\text{PtCl}_4]^{2-}$                                               | 2+                  | -1631    | $\text{D}_2\text{O}$     | 12         |
| $[\text{PtBr}_4]^{2-}$                                               | 2+                  | -2676    | $\text{D}_2\text{O}$     | "          |
| <i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ | 2+                  | -1590    | $\text{H}_2\text{O}$     | "          |
| <i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^{2+}$            | 2+                  | -2168    | $\text{H}_2\text{O}$     | "          |
| <i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2]$                | 2+                  | -4397    | $\text{CD}_3\text{NO}_2$ | 40         |
| <i>trans</i> - $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2]$              | 2+                  | -3939    | $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ | "          |
| $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$                                        | 2+                  | -3351    | -                        | 41         |
| $[\text{PtMe}_2(\text{cod})]$                                        | 2+                  | -3585    | -                        | "          |
| $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$                                          | 0                   | -4636    | thf- $\text{d}_8$        | 42         |

## 4.4 - Constantes de Acoplamentos

O acoplamento escalar ou indireto  $J$  entre dois núcleos ativos na RMN é transmitido através das ligações químicas que os separam.<sup>43</sup> Este é mais um fator de desdobramento dos níveis de energia de um núcleo com spin em um campo magnético. O diagrama de níveis de energia para dois núcleos ativos A e B, ambos com  $I = 1/2$ , mostra quatro transições possíveis: duas para o núcleo A e duas para o núcleo B (Figura 4.8). Se  $J(AB) = 0$ , o espectro de RMN resulta em dois singletos. Se  $J(AB) > 0$  ou  $< 0$ , são observados dois dubletos, um para cada núcleo (Figura 4.8).<sup>4</sup>



**Figura 4.8-** À esquerda: diagrama de níveis de energia para um sistema com dois núcleos A e B, ambos com spin  $1/2$ . À direita: espectros de RMN com sinais originados das transições mostradas no diagrama de níveis de energia.

A expressão de contato de Fermi, para núcleos (A e B) separados por uma ligação, indica que  $^1J$  depende das constantes giromagnéticas dos núcleos envolvidos ( $\gamma_A$  e  $\gamma_B$ ) das

densidades de elétrons dos orbitais  $s$  que participam da ligação ( $|\Psi(0)|^2$ ) e da polarizabilidade mútua ( $\pi_{AB}$ ), mas independem do campo magnético aplicado  $B_0$ .<sup>34</sup>

$$^1J(A,B) \propto \gamma_A \cdot \gamma_B \cdot |\Psi(0)_A|^2 \cdot |\Psi(0)_B|^2 \cdot \pi_{AB} \quad (4.11)$$

A constante de acoplamento  $J$  normalmente decresce com o aumento do número de ligações que separam os núcleos acoplados. Em muitos casos, os valores de  $J$  envolvendo  $^{195}\text{Pt}$  são suficientes para a caracterização de complexos. Estas constantes de acoplamento são medidas nos espectros de RMN  $^{195}\text{Pt}$ , como também nos espectros de núcleos acoplados aos núcleos de  $^{195}\text{Pt}$ . Por exemplo, a Figura 4.9 apresenta um espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  desacoplado de  $^1\text{H}$  (RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ) do complexo  $[\text{Pt}(\text{dppf})\text{Cl}_2]$ ,<sup>21</sup> que contém dois fósforos quimicamente equivalentes (a abundância natural do núcleo de  $^{31}\text{P}$  é praticamente de 100%). Neste espectro, são observados um singlete central mais intenso, proveniente dos núcleos de  $^{31}\text{P}$  de moléculas do isotopômero<sup>44</sup> sem o isótopo  $^{195}\text{Pt}$  (66,2%), e dois satélites (um dubleto), separados por  $^1J(\text{PtP}) = 3766 \text{ Hz}$ , resultantes das moléculas do isotopômero que contém núcleo de  $^{195}\text{Pt}$  (33,8%).

Em RMN multinuclear, é comum a irradiação de núcleos de  $^1\text{H}$ , saturando-os. Este procedimento traz alguns benefícios: ganho na intensidade do sinal pelo efeito nuclear Overhauser, NOE<sup>45</sup>, e o desacoplamento de núcleos de  $^1\text{H}$ , que geralmente simplifica o espectro.

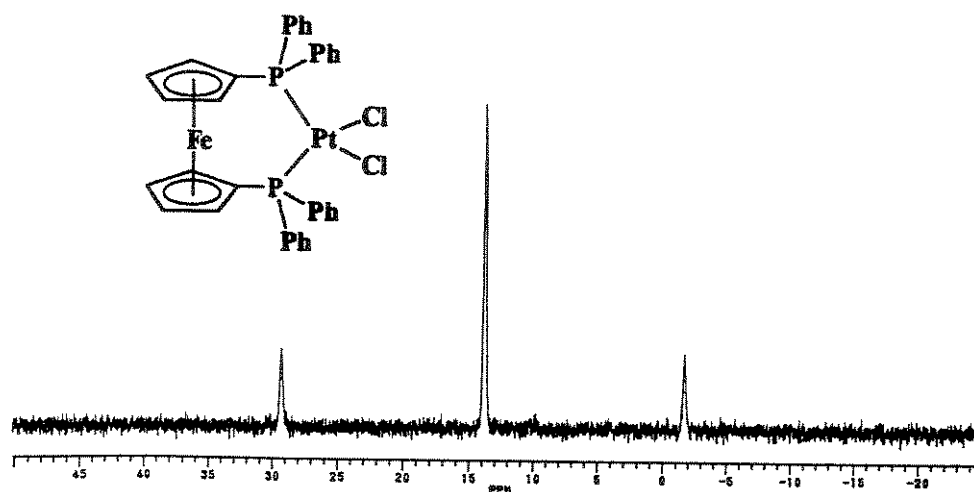


Figura 4.9 - Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo  $[\text{Pt}(\text{dppf})\text{Cl}_2]$ .

É óbvio que os sinais observados em espectros de RMN  $^{195}\text{Pt}$  são provenientes apenas de moléculas de isotopômeros que contêm um ou mais núcleos de  $^{195}\text{Pt}$ . A presença de outro núcleo ativo ( $I \neq 0$ ) na molécula, com abundância natural abaixo de 100%, resulta em sinais satélites provenientes de acoplamentos deste núcleo com núcleos de  $^{195}\text{Pt}$ . Um bom exemplo é o espectro de RMN  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  do complexo  $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(\text{norbornadieno})]^-$  (Figura 4.10).<sup>12</sup> O estanho tem dois isótopos ativos na RMN,  $^{117}\text{Sn}$  e  $^{119}\text{Sn}$ , com abundâncias naturais de 7,61% e 8,58%, respectivamente. Como há três átomos de estanho por molécula, a probabilidade de ocorrência de um dos isótopos ativos é três vezes maior que sua abundância natural. No espectro, existem dois conjuntos de satélites que são dois dubletos independentes. Os dubletos correspondem aos acoplamentos  $^1J(^{195}\text{Pt}-^{117}\text{Sn})$  e  $^1J(^{195}\text{Pt}-^{119}\text{Sn})$ . O singlete central corresponde à ressonância de moléculas do isotopômero sem núcleo de  $^{117}\text{Sn}$  ou  $^{119}\text{Sn}$ . Não são observados sinais de isotopômeros contendo  $^{195}\text{Pt}$  juntamente com dois ou três núcleos de  $^{117}\text{Sn}$  ou  $^{119}\text{Sn}$ . As abundâncias naturais destes isotopômeros são muito baixas para se destacarem do ruído do espectro.

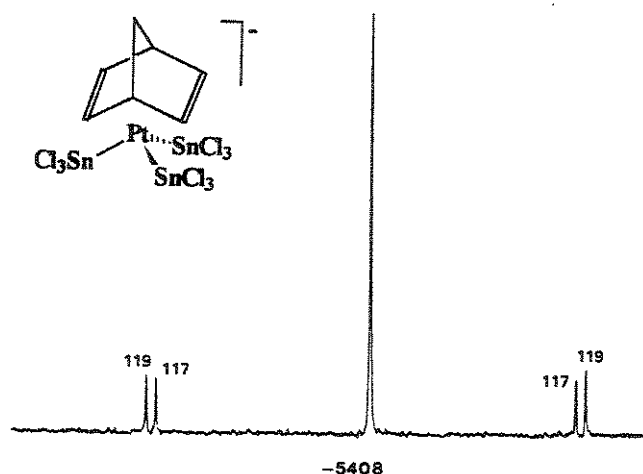


Figura 4.10 - Espectro de RMN  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  do ion-complexo  $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(\text{norbornadieno})]^-$ .

#### Constantes de acoplamento $J(\text{PtC})$ , $J(\text{PtH})$ , $J(\text{PtP})$ e $J(\text{PtN})$

Acoplamentos  $J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$  ou  $J(\text{PtC})$  em compostos organoplatina são geralmente observados em espectros de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . A baixa abundância natural do  $^{13}\text{C}$  ( $A=1,1\%$ )

dificulta a observação de  $J(\text{PtC})$  em espectros de RMN  $^{195}\text{Pt}$ . As ligações  $\sigma$  entre os núcleos de  $^{195}\text{Pt}$  e  $^{13}\text{C}$  apresentam grandes contribuições de orbitais atômicos  $2s$  do carbono, resultando em acoplamentos  $J(\text{PtC})$  relativamente altos (700 a 1500 Hz aproximadamente, dependendo dos orbitais híbridos que participam da ligação Pt-C). Ligações carbono-platina, envolvendo orbitais moleculares  $\pi$  de olefinas ou acetilenos, apresentam  $^1J(\text{PtC})$  bem menores (10 a 300 Hz aproximadamente, dependendo do envolvimento de orbitais  $2s$  dos carbonos<sup>46</sup>). O acoplamento de  $^{195}\text{Pt}$  com um núcleo ativo X depende da natureza do ligante *trans* à ligação Pt-X. O complexo *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CMe})_2(\text{CO})(\text{PMePh}_2)]$  (Tabela 4.7) apresenta  $^1J(\text{PtC})$  da alquinila *trans* à fosfina menor do que  $^1J(\text{PtC})$  da alquinila *trans* à carbonila. Este fato é atribuído à maior influência *trans*<sup>47, 48</sup> da fosfina em relação à carbonila. Influência *trans* é a capacidade de um ligante enfraquecer a ligação oposta a ele (é um parâmetro termodinâmico, enquanto o efeito *trans* é um parâmetro cinético). Além dos acoplamentos entre núcleos, os comprimentos de ligação também são muito utilizados para comparações.

Acoplamentos  $^1J(\text{PtH})$  em hidretos de platina variam em uma faixa de 700 a 1400 Hz aproximadamente.<sup>49</sup> Acoplamentos transmitidos por duas ligações,  $^2J(\text{PtH})$ , dependem do tipo de ligação entre o átomo de platina e o ligante que contém hidrogênio. Por exemplo, o complexo  $[\text{Pt}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3]$  apresenta  $^2J(\text{PtH}) = 83$  Hz para os núcleos de  $^1\text{H}$  dos grupos metila (ligação  $\sigma$  entre Pt e  $\text{CH}_3$ ) e  $^2J(\text{PtH}) = 5,8$  Hz para os núcleos de  $^1\text{H}$  do grupo ciclopentadienila (ligação  $\pi$  entre Pt e  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).<sup>35</sup>

Em relação ao núcleo de  $^{31}\text{P}$ , os valores de  $^1J(\text{PtP})$  variam dentro de um intervalo de 60 Hz a 9000 Hz, aproximadamente. Os acoplamentos crescem com a diminuição do comprimento da ligação Pt-P e decrescem com o aumento da basicidade do fósforo, embora haja exceções. A contribuição de orbitais atômicos  $3s$  do fósforo na ligação Pt-P e a influência *trans* também são importantes para  $^1J(\text{PtP})$ .<sup>50</sup>

Os sinais de ressonância dos núcleos de  $^{195}\text{Pt}$  em complexos contendo ligação Pt-N costumam ser pouco resolvidos, dificultando uma boa visualização dos acoplamentos entre  $^{195}\text{Pt}$  e  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ ). A relaxação quadrupolar do  $^{14}\text{N}$  é muito eficiente, o que reduz o tempo de relaxação dos núcleos de  $^{195}\text{Pt}$ , alargando seus sinais de ressonância. Em espectros de RMN  $^{195}\text{Pt}$  de complexos contendo tiocianatos, cianatos e nitrilas como ligantes, é possível visualizar

acoplamentos  $^1J(^{195}\text{Pt}-^{14}\text{N})$ , que variam de 200 a 500 Hz, conforme a influência *trans*.<sup>49</sup> Amostras de complexos contendo ligantes nitrogenados, enriquecidas com o isótopo  $^{15}\text{N}$  ( $I = 1/2$ , abundância natural:  $A = 0,37\%$ ), reduzem os problemas de resolução relacionados à relaxação quadrupolar do  $^{14}\text{N}$ , permitindo a obtenção de espectros de RMN  $^{195}\text{Pt}$  mais informativos.<sup>12</sup>

| Tabela 4.7 - Constantes de acoplamentos $^1J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ para alguns complexos organoplatina. |                                                                           |                                                |      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|------|
| complexo                                                                                                          | carbono acoplado                                                          | $^1J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})/\text{Hz}$ | ref. |
| $[\text{Pt}(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)(\text{COMe})\text{Me}_2]$                                                 | $\underline{\text{C}}\text{H}_3$                                          | 737                                            | 35   |
|                                                                                                                   | $\underline{\text{C}}\text{OMe}$                                          | 999                                            |      |
|                                                                                                                   | $\eta^5\text{-}\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$                          | 15                                             |      |
| $[\text{Pt}(\text{CNBu}^t)_2(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh})]$                                                 | $\underline{\text{C}}\text{NBu}^t$                                        | 1415                                           | 51   |
|                                                                                                                   | $\eta^2\text{-Ph}\underline{\text{C}}\equiv\underline{\text{C}}\text{Ph}$ | 332                                            |      |
| $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh})]$                                                  | $\eta^2\text{-Ph}\underline{\text{C}}\equiv\underline{\text{C}}\text{Ph}$ | 281                                            | "    |
| <i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CMe})_2(\text{CO})(\text{PMePh}_2)]$                                 | $\underline{\text{C}}\equiv\text{CMe trans CO}$                           | 1162                                           | 52   |
|                                                                                                                   | $\underline{\text{C}}\equiv\text{CMe cis CO}$                             | 1067                                           |      |
|                                                                                                                   | $\underline{\text{C}}\text{O}$                                            | 1147                                           |      |
| $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$                                                                                       | $\eta^2\text{-}\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}$                 | 143                                            | 53   |
| $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{dppf})]$                                                            | $\underline{\text{C}}\equiv\text{CPh}$                                    | 1132                                           | 21   |
| $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CSiEt}_3)_2(\text{dppf})]$                                                        | $\underline{\text{C}}\equiv\text{CSiEt}_3$                                | 1075                                           | "    |
| <i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{CNBu}^t)_2]$                                           | $\underline{\text{C}}\equiv\text{CPh}$                                    | 1147                                           | "    |
|                                                                                                                   | $\text{CNBu}^t$                                                           | 1051                                           |      |

### Relação entre $J$ e a isomeria geométrica

Os complexos isômeros de platina(IV) *cis*- e *trans*- $[\text{PtF}_4\text{Cl}_2]^{2-}$  ilustram a relação entre a isomeria geométrica e as constantes de acoplamentos  $^1J(^{195}\text{Pt}-^{19}\text{F})$ . O complexo *cis* contém dois ligantes fluoretos não equivalentes quimicamente, enquanto o *trans* possui todos os ligantes fluoretos equivalentes quimicamente. Para o isômero *trans*, todos os quatro fluoretos sofrem a mesma influência *trans*. Já o isômero *cis* apresenta dois ligantes cloretos em posição *trans* a dois ligantes fluoretos, o que resulta em constantes  $^1J(\text{PtF})$  diferentes daquelas com fluoretos *trans* entre si (Figura 4.11).<sup>54</sup>

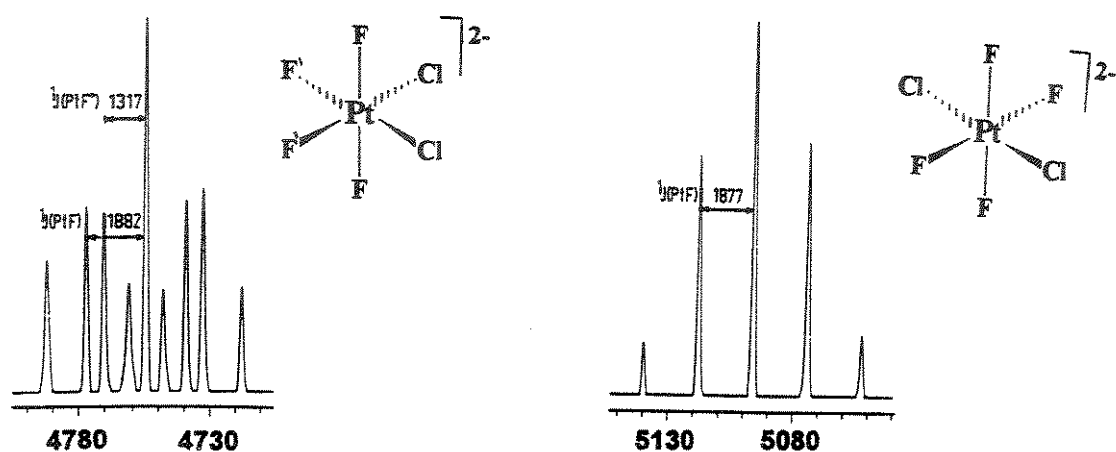
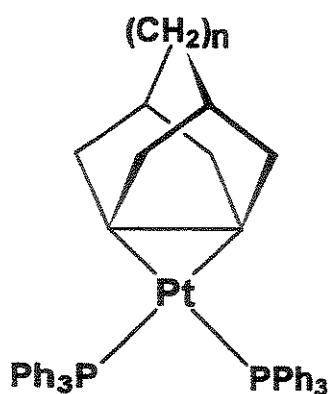


Figura 4.11 - Espectros de RMN  $^{195}\text{Pt}$  dos isômeros *cis* e *trans*- $[\text{PtF}_4\text{Cl}_2]^{2-}$ .

### Influência da piramidalização de alquenos coordenados à platina

A Figura 4.12 mostra a estrutura básica de três complexos de platina (0): 4.1a, 4.1b e 4.1c, que contêm duas fosfinas e uma olefina cíclica coordenadas ao átomo de platina. A olefina cíclica contém dois anéis de 5 membros fundidos justamente na ligação dupla, que também são ligados por grupos  $\text{CH}_2$  através das extremidades opostas à ligação dupla. Nesses complexos, o tamanho da cadeia de grupos  $-\text{CH}_2-$  é alterado, permitindo diferentes ângulos de abertura para os dois anéis. Quanto menor é o número de grupos  $-\text{CH}_2-$  separando os anéis, menor é o ângulo de abertura entre eles e maior é a piramidalização do alqueno. Isto afeta diretamente os valores de  $\delta(^{195}\text{Pt})$ ,  $^1J(\text{PtC})$  e  $^1J(\text{PtP})$  (Tabela 4.8). Uma maior piramidalização

favorece a retrodoação do HOMO (alto caráter de orbitais  $d$ ) do fragmento  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$  para o LUMO (orbital molecular  $\pi^*$ ) do alqueno. O aumento da retrodoação tem o efeito sinérgico de aumentar a doação de elétrons do orbital  $\pi$  da olefina para orbitais de mesma simetria na platina. Os valores de  $^1J(\text{PtC})$  crescem por causa da interação mais forte da olefina com o átomo de platina (retrodoação e doação mais efetivas) e da maior contribuição de orbitais atômicos  $2s$  dos carbonos olefinicos na ligação do alqueno ao átomo de platina. Conseqüentemente, as ligações Pt-P são enfraquecidas e os valores de  $^1J(\text{PtP})$  reduzidos.<sup>46</sup>



4.1a ( $n = 1$ )      4.1b ( $n = 2$ )      4.1c ( $n = 3$ )

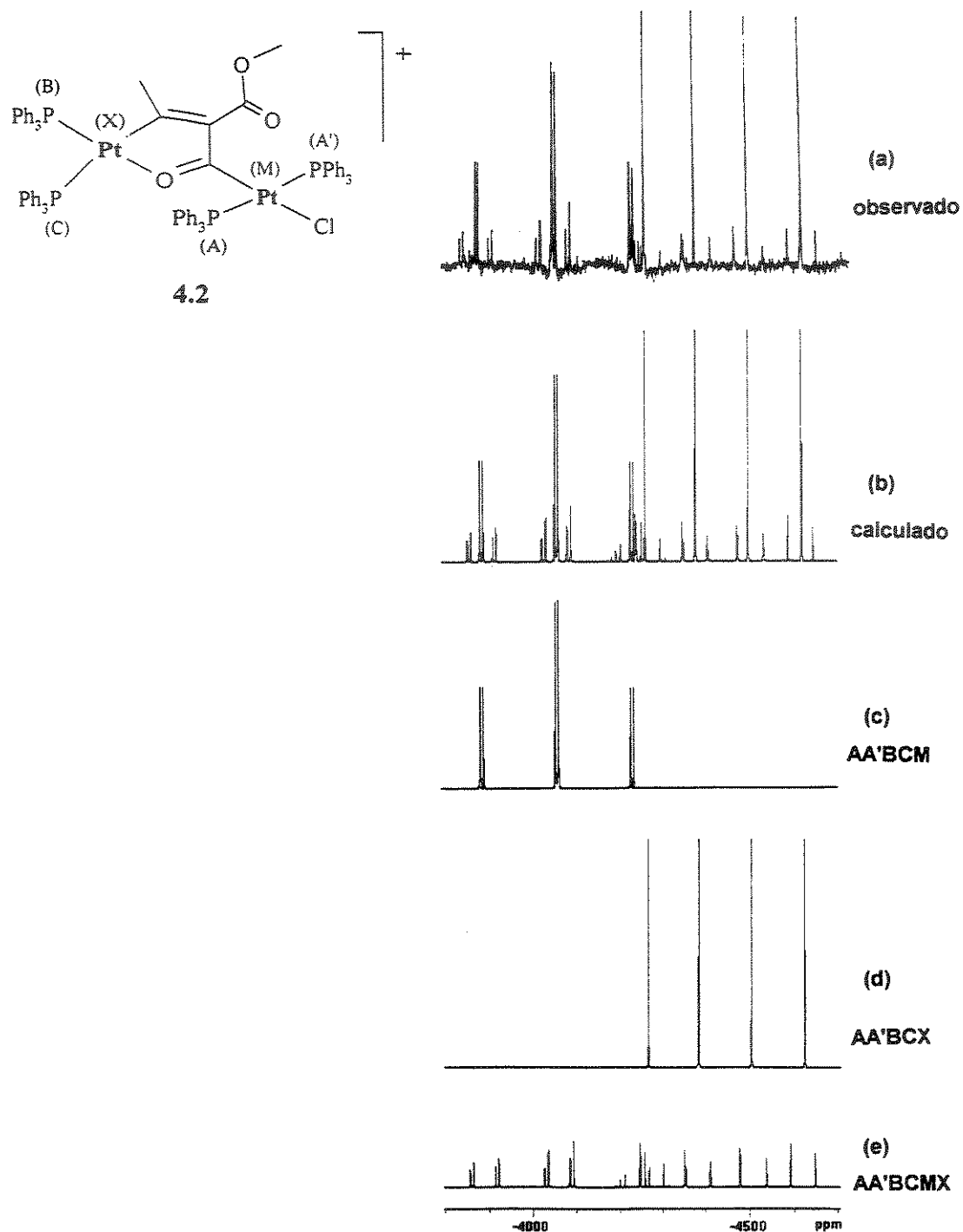
**Figura 4.12** - Estrutura básica dos complexos de platina(0) 4.1a, 4.1b e 4.1c, que contêm olefinas piramidalizadas.

**Tabela 4.8** - Deslocamentos químicos  $\delta(^{195}\text{Pt})$  e constantes de acoplamento  $^1J(\text{PtP})$  e  $^1J(\text{PtC})$  dos complexos 4.1a, 4.1b, 4.1c e  $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ .

| Complexo                                                          | $\delta(^{195}\text{Pt})$ | $^1J(\text{PtP})/\text{Hz}$ | $^1J(\text{PtC})/\text{Hz}$ |
|-------------------------------------------------------------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 4.1a                                                              | -4989                     | 2960                        | 407                         |
| 4.1b                                                              | -5036                     | 3115                        | 346                         |
| 4.1c                                                              | -5023                     | 3332                        | 296                         |
| $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ | -5077                     | 3740                        | 194                         |

## Complexos com mais de um átomo de platina

O espectro de RMN  $^{195}\text{Pt}$  de um complexo com duas ou mais platinas é a soma ponderada dos espectros dos isotopômeros (subespectros) que contêm, ao menos, um núcleo de  $^{195}\text{Pt}$ . Cada isotopômero corresponde a um sistema de spin. Por exemplo, o complexo 4.2 possui praticamente quatro isotopômeros com os seguintes sistemas de spins: AA'BC (43,8%), AA'BCM (22,4%), AA'BCX (22,4%) e AA'BCM<sub>X</sub> (11,4%), nos quais A, A', B e C são núcleos de  $^{31}\text{P}$ , enquanto X e M são núcleos de  $^{195}\text{Pt}$ . O subespectro do sistema de spins AA'BC não apresenta linhas de ressonância no espectro de RMN  $^{195}\text{Pt}$  (não há núcleos de  $^{195}\text{Pt}$ ). Os sistemas de spins restantes são responsáveis pelos seus respectivos subespectros, que somados fornecem o espectro experimental (Figura 4.13a).<sup>55</sup> O sinal de ressonância do núcleo Pt(M) em -4061 ppm é um tripleto de dubletos (sistema de spins AA'BCM) com satélites (sistema de spins AA'BCM<sub>X</sub>), resultante dos seus acoplamentos com P(A), P(A'), P(B) e Pt(X). Os núcleos P(A) e P(A') são equivalentes quimicamente e apresentam constantes  $^1J(\text{MA}) = ^1J(\text{MA}') = 2964 \text{ Hz}$ . O valor de  $^4J(\text{MB})$  é de 127 Hz, enquanto que,  $^4J(\text{MC})$  não foi observado. O sinal do núcleo Pt(X) aparece em -4441 ppm. Este sinal é um dubleto de dubletos (sistema de spins AA'BCX) com satélites (sistema de spins AA'BCM<sub>X</sub>). Os núcleos P(B) e P(C) não são equivalentes quimicamente e acoplam ao núcleo Pt(X) com  $^1J(\text{XB}) = 4100 \text{ Hz}$  e  $^1J(\text{XC}) = 2057 \text{ Hz}$ . Acoplamentos  $^4J(\text{XA})$  e  $^4J(\text{XA}')$  não foram observados. O posicionamento *cis* dos fósforos A, A' e C em relação à carbonila (em ponte com os átomos de platina) desfavorece a transmissão de acoplamentos  $^4J(\text{PtP})$ . O valor da constante de acoplamento entre os núcleos de  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^3J(\text{MX}) = 1000 \text{ Hz}$ , foi obtido pela simulação do sistema de spins AA'BCM<sub>X</sub> (Figura 4.13e). Os sinais deste sistema correspondem aos picos satélites do espectro experimental (Figura 4.13a). Em consequência dos efeitos de segunda ordem, o valor de  $^3J(\text{MX})$  não foi medido diretamente no espectro. A utilização de um aparelho de RMN mais potente (operando, por exemplo, em 42,8 MHz) evitaria os efeitos de segunda ordem, permitindo medidas diretas de deslocamentos químicos e de constantes de acoplamento no espectro, dispensando a simulação.



**Figura 4.13** - Estudos de RMN  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  do composto 4.2. a) Espectro experimental; b) espectro simulado; c) subespectro simulado do sistemas de spin AA'BC; d) subespectro simulado do sistemas de spin AA'BCX; e) subespectro simulado do sistemas de spin AA'BCM. Frequência de operação: 17,2 MHz.

Um espectro de RMN é considerado de primeira ordem, quando a diferença entre as frequências de ressonâncias de dois núcleos é bem maior (pelo menos dez vezes maior) do que o acoplamento entre eles:<sup>56</sup>

$$|\nu(A) - \nu(B)| \gg J(AB) \quad (4.12)$$

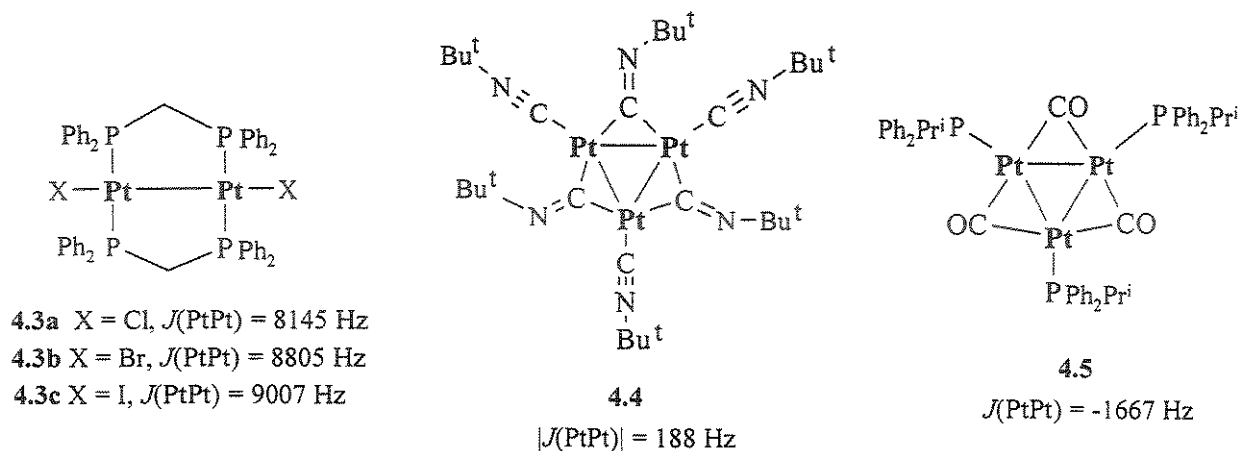
No espectro da Figura 4.13a, a diferença  $|\nu(M) - \nu(X)|$  é de 6540 Hz, enquanto  $^4J(MX)$  é igual a 1000 Hz; ou seja,  $|\nu(M) - \nu(X)|$  é aproximadamente seis vezes maior do que  $^4J(MX)$  (espectrômetro operando em 17,2 MHz). Em um espectro obtido por um aparelho operando na frequência de 42,8 MHz, a diferença  $|\nu(M) - \nu(X)|$  seria igual a 16260 Hz, que é aproximadamente dezesseis vezes maior do que  $^4J(MX)$ . No entanto, espectros em aparelhos com campos magnéticos mais fortes podem ser prejudicados pelo aumento do efeito de deslocamento químico anisotrópico, que gera uma relaxação spin-rede mais efetiva, alargando os sinais.<sup>57</sup>

### Complexos com ligação Pt-Pt

Os complexos dinucleados  $[Pt_2X_2(\mu-dppm)_2]$  [ $X = Cl$  (4.3a), Br (4.3b), I (4.3c) e *dppm* = bis(difenilfosfino)metano] contêm ligações metal-metal, cujos valores de  $^1J(PtPt)$  estão na faixa de 8000 a 9000 Hz, aproximadamente (Figura 4.14). O subespectro resultante do sistema de spin  $AA'A''A'''XX'$  ( $A = ^{31}P$ ,  $X = ^{195}Pt$ ) é de segunda ordem, o que impossibilita a medida de  $^1J(PtPt)$  diretamente no espectro.<sup>58</sup>

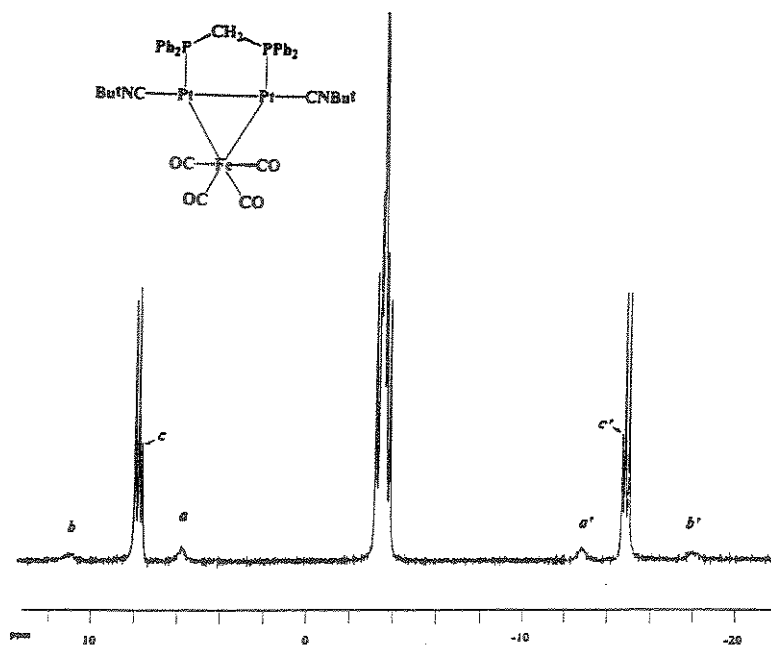
Acoplamentos entre núcleos de platina separados por uma ligação não são obrigatoriamente grandes (acima de 5000 Hz). Acoplamentos abaixo de 1000 Hz ou mesmo com sinais negativos são encontrados em clusters triangulares de platina. O acoplamento  $|^1J(PtPt)|$  para o triângulo  $[Pt_3(\mu-CNBu^t)_3(CNBu^t)_3]$  (4.4), por exemplo, é de 188 Hz em  $CD_2Cl_2$ ,<sup>59</sup> enquanto o complexo  $[Pt_3(\mu-CO)_3(PPh_2Pr^i)_3]$  (4.5) apresenta um acoplamento de -1667 Hz.<sup>60</sup> Os acoplamentos  $^1J(PtPt)$  em clusters de platina, na verdade, são resultantes de várias possibilidades de acoplamentos transmitidos por diferentes caminhos através das ligações químicas. Por exemplo, o acoplamento  $^1J(PtPt)$  no complexo 4.3a é transmitido através da única ligação separando os dois átomos de platina,  $^1J(Pt-Pt)$ , e através das ligações dos

ligantes dppm em ponte,  $^4J(\text{Pt-P-C-P-Pt})$ . Os complexos **4.4** e **4.5** permitem contribuições de acoplamentos  $^1J(\text{Pt-Pt})$ ,  $^2J(\text{Pt-C-Pt})$  e  $^2J(\text{Pt-Pt-Pt})$ , entre outras de menor importância. Para o complexo **4.5**, especificamente, foi determinado que o sinal relativo de seu acoplamento  $^1J(\text{PtPt})$  é negativo (-1667 Hz). Isto significa que a soma das contribuições de acoplamentos  $^2J(\text{Pt-C-Pt})$  e  $^2J(\text{Pt-Pt-Pt})$ , que são negativos, superam a contribuição do acoplamento  $^1J(\text{Pt-Pt})$ , que é positivo.<sup>60</sup>



**Figura 4.14** - Complexos contendo ligações platina-platina.

Acoplamentos  $^1J(\text{PtPt})$  também podem ser obtidos em espectros de RMN de núcleos que não sejam  $^{195}\text{Pt}$ .<sup>31</sup> O espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo  $[\text{Pt}_2\text{Fe}(\mu\text{-dppm})\text{-(CNBu}^t)_2(\text{CO})_4]$ <sup>61</sup> (**4.6**) (Figura 4.15) traz esta informação através do subespectro de moléculas do isotopômero que contém dois núcleos de platina ativos. Este isotopômero apresenta o sistema de spins  $\text{AA}'\text{XX}'$  com abundância natural de 11,4% (A, A' =  $^{31}\text{P}$  e X, X' =  $^{195}\text{Pt}$ ). O subespectro mostra seis sinais. Dois deles são os satélites difusos próximos do sinal central (a, a'). Outros dois sinais, também largos e de baixa intensidade, estão localizados externamente (b, b'). Finalmente, há dois picos relativamente finos e intensos (c, c') situados em frequências intermediárias às dos sinais a e b e às dos sinais a' e b' (Figura 4.15). Contudo, todos estes sinais são menos intensos do que aqueles provenientes dos sistemas de spins  $\text{AA}'$  (A = 43,8%) e  $\text{AA}'\text{X}$  (A = 44,8%), cujos isotopômeros são mais abundantes.



**Figura 4.15** - Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo  $[\text{Pt}_2\text{Fe}(\mu\text{-dppm})(\text{CNBu}^t)_2(\text{CO})_4]$  (4.6) em  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Frequência de operação: 162,0 MHz

Em sistemas de spins  $\text{AA}'\text{XX}'$  são permitidas 24 transições de intensidades significativas, mas, por causa da sobreposição de algumas delas, são observadas somente 10 linhas próximas de  $\nu_A$  e 10 linhas próximas de  $\nu_X$ . O espectro de núcleos A é idêntico ao espectro de núcleos X; assim, as ressonâncias de A não fornecem nenhuma informação adicional do sistema de spins  $\text{AA}'\text{XX}'$  além daquelas que são obtidas pelas ressonâncias de X e vice-versa.<sup>62</sup> Na prática, a análise pode ser feita tanto pelo espectro de A como pelo de X, que são idênticos. Muitas vezes, é possível obter somente um espectro: de A ou de X, ou então, são obtidos os dois espectros, mas um deles apresenta uma melhor resolução permitindo uma análise mais apurada.

As frequências das linhas de ressonância de A ou de X no sistema  $\text{AA}'\text{XX}'$  são dadas em termos dos parâmetros  $K$ ,  $L$ ,  $M$ ,  $N$ ,  $P$  e  $R$ . Estes parâmetros são definidos a seguir:<sup>62</sup>

$$K = J(\text{AA}') + J(\text{XX}') \quad (4.13)$$

$$L = J(\text{AX}) - J(\text{AX}') \quad (4.14)$$

$$M = J(AA') - J(XX') \quad (4.15)$$

$$N = J(AX) + J(AX') \quad (4.16)$$

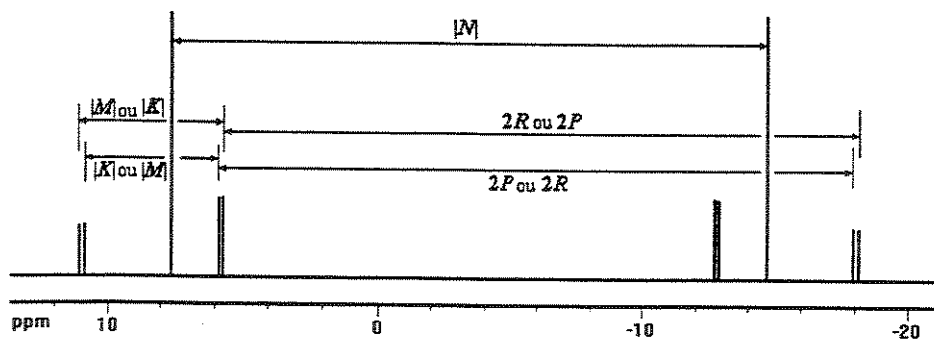
$$2P = (K^2 + L^2)^{1/2} \quad (4.17)$$

$$2R = (M^2 + L^2)^{1/2} \quad (4.18)$$

O valor da constante de acoplamento  $J(XX')$  é igual a  $(K-M)/2$  e o módulo de  $J(XX')$  é igual a média entre os módulos de  $K$  e de  $M$ , independentemente dos sinais relativos de  $J(AA')$  e de  $J(XX')$ :

$$|J(XX')| = (|K| + |M|)/2 \quad (4.19)$$

Os módulos de  $K$ ,  $M$  e  $N$  e os valores de  $2P$  e  $2R$  correspondem às separações entre linhas de ressonância de  $A$  ou de  $X$  no espectro do sistema de spins  $AA'XX'$  (Figura 4.16). Dependendo dos sinais relativos das constantes de acoplamento  $J(AA')$  e  $J(XX')$ , o módulo de  $K$  pode ser maior do que o módulo de  $M$  ou vice-versa. As separações entre linhas, correspondentes aos módulos de  $K$  e de  $M$ , são indistinguíveis ao analisarmos o espectro, o que não permite a obtenção dos sinais relativos de  $J(AA')$  e  $J(XX')$ . Voltando ao espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo 4.6 (Figura 4.15), concluiu-se que cada um dos pequenos e largos sinais ( $a$ ,  $a'$ ,  $b$  e  $b'$ ) contém duas linhas de ressonância, de acordo com o espectro simulado (Figura 4.16). A distância, em Hz, entre o centro do sinal  $a$  e o centro do sinal  $b$ , como também a distância entre o centro do sinal  $a'$  e o centro do sinal  $b'$ , correspondem a  $|J(XX')|$  ou  $|J(\text{PtPt})|$ , que é igual a média entre  $|K|$  e  $|M|$ . A constante  $|J(\text{PtPt})|$  obtida foi de  $(850 \pm 10)$  Hz.



**Figura 4.16** - Simulação da parte A do sistema de spins  $AA'XX'$  do complexo 4.6, no qual  $A$ ,  $A' = ^{31}\text{P}$  e  $X$ ,  $X' = ^{195}\text{Pt}$ .

## 4.5 - Referências

- <sup>1</sup> Jameson, C. J.; Mason, J. In *Multinuclear NMR*; Mason, J., (editores); Plenum Press; Nova York, 1987; p 3.
- <sup>2</sup> Sanders, J. K. M.; Hunter, B. K.; *Modern NMR Spectroscopy: A Guide for Chemists*; Oxford University Press; Oxford, 1987; p 9.
- <sup>3</sup> Bovey, F. A. ; *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*; Academic Press; Nova York, 1969; p 5.
- <sup>4</sup> Breitmaier, E.; Voelter, W.; *Carbon-13 NMR Spectroscopy*; VCH, Weinheim, 3ª edição; 1987; p 12.
- <sup>5</sup> Gil, V. M. S.; Geraldês, C. F. G. C.; *Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações*; Fundação Calouste Gulbenkian; Lisboa, 1987.
- <sup>6</sup> Weeb, G. A. In *NMR and the Periodic Table*; Harris, R. K.; Mann, B.E. (editores); Academic Press; Nova York, 1978; p 75.
- <sup>7</sup> Howarth, O. In *Multinuclear NMR*; Mason, J. (editor); Plenum Press; Nova York, 1987; p 150.
- <sup>8</sup> Mann, B.E., In *NMR and the Periodic Table*; Harris, R. K.; Mann, B.E. (editores); Academic Press; Nova York, 1978; p 87.
- <sup>9</sup> Akitt, J. W., In *Multinuclear NMR*; Mason, J. (editor); Plenum Press; Nova York, 1987; p 181.
- <sup>10</sup> Brevard, C.; Kintzinger, J. P., In *NMR and the Periodic Table*; Harris, R. K.; Mann, B.E. (editores); Academic Press; Nova York, 1978; p 107.
- <sup>11</sup> Tebby, J. C.; In *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis: Organic Compounds and Metal Complexes*; Verkade, J. G.; Quin, L. D. (editores); VCH; Deerfield Beach-Florida, 1987; p 12.
- <sup>12</sup> Pregosin, P. S.; *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1986**, *17*, 285.
- <sup>13</sup> Jameson, C. J.; Mason, J. In *Multinuclear NMR*; Mason, J. (editor); Plenum Press; Nova York, 1987; p 3.
- <sup>14</sup> Apêndice; *Multinuclear NMR*; Mason, J. (editor); Plenum Press; Nova York, 1987; p 625.
- <sup>15</sup> Mann, B.E., In *Multinuclear NMR*; Mason, J. (editor); Plenum Press; Nova York, 1987; p 293.
- <sup>16</sup> a) Dixon, K. R., In *Multinuclear NMR*; Mason, J., (editor); Plenum Press; Nova York, 1987; p 369. b) Fluck, E.; Herckmann, G.; In *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis: Organic Compounds and Metal Complexes*; Verkade, J. G.; Quin, L. D. (editores); VCH; Deerfield Beach-Florida, 1987; p 61.
- <sup>17</sup> Mann, B. E.; Masters, C.; Shaw, B. L.; Slade, R. M.; Stainbank, R. E.; *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1971**, *7*, 881.
- <sup>18</sup> Cross, R. J.; Davidson, M. F.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1987.
- <sup>19</sup> Almeida, J. F; Pidcock, A.; *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, 415.
- <sup>20</sup> Sebald, A.; Wrackmeyer, B.; Beck, W.; *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 45.
- <sup>21</sup> Dado obtido nesta tese.
- <sup>22</sup> Sebald, A.; Wrackmeyer, B.; *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 1481.
- <sup>23</sup> Sebald, A.; Wrackmeyer, B.; Beck, W.; *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 45.
- <sup>24</sup> Weigand, W.; Robl, C.; *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1807
- <sup>25</sup> Forniés, J.; Gómez-Saso, M. A.; Lalinde, E.; Martínez, F.; Moreno, M. T.; *Organometallics* **1992**, *11*, 2873

- 
- <sup>26</sup> Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Martínez, F.; Cubero, J. C.; *Polyhedron* **1993**, *12*, 1797.
- <sup>27</sup> Garrou, P. E.; *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 229.
- <sup>28</sup> Garrou, P. E.; *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 229
- <sup>29</sup> Anderson, G. K.; Lumetta, G. J.; *J. Organomet. Chem.* **1985**, *295*, 257
- <sup>30</sup> Sebald, A.; Wrackmeyer, B.; *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 1156.
- <sup>31</sup> Clemente, D.A.; Pilloni, G.; Corain, B.; Longato, B.; Tiripicchio-Camellini, M.; *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *115*, L9.
- <sup>32</sup> Ankaniec, B. C.; Young B.; *Polyhedron* **1991**, *10*, 1411.
- <sup>33</sup> Hietkamp, S.; Stufkens, D. J.; Vrieze, K.; *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169*, 107.
- <sup>34</sup> Pregosin, P. S.; *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *4*, 4247.
- <sup>35</sup> Boardman, L. D.; Newmark R. A.; *Magn. Reson. Chem.* **1992**, *30*, 481.
- <sup>36</sup> Brevard, C.; Granger, P.; *Handbook of High Resolution Multinuclear NMR*; Wiley; Nova York, 1981.
- <sup>37</sup> Georgii, I.; Mann, B. E.; Taylor, B. F.; Musco, A.; *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *86*, L81.
- <sup>38</sup> Kidd, R. G.; Goodfellow, R. J. In *NMR and the Periodic Table*, Harris, R. K.; Mann, B. E. (editores); Academic Press; Londres, 1978; p 249.
- <sup>39</sup> Brown, C.; Heaton, B. J.; Sabounchei, J.; *J. Organomet. Chem.* **1977**, *142*, 413.
- <sup>40</sup> Goggin, P. L.; Goodfellow, R. J.; Haddock, S. R.; Taylor, B. F.; Marshall, I. R. H.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 459.
- <sup>41</sup> Kennedy, J. D.; McFarlane, W.; Puddephatt, R. J.; Thompson, P. J.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 874.
- <sup>42</sup> Benn, R.; Reinhardt, R. D.; e Rufinska, A.; *J. Organomet. Chem.* **1985**, *282*, 291.
- <sup>43</sup> Costuma-se representar o acoplamento entre dois núcleos, A e B, como  $^nJ(AB)$ , sendo que n é o número de ligações separando A de B.
- <sup>44</sup> Isotopômeros de um composto são moléculas idênticas com isótopos diferentes, por exemplo:  $\text{CHCl}_3$  e  $\text{CDCl}_3$  são dois isotopômeros do clorofórmio.
- <sup>45</sup> Sanders, J. K. M.; Hunter, B. K.; *Modern NMR Spectroscopy: A Guide for Chemists*; Oxford University Press; Oxford, 1987; p 179.
- <sup>46</sup> Nicolaidis, A.; Smith, J. M.; Kumar, A.; Barnhart, D. M.; Borden, W. T.; *Organometallics* **1995**, *14*, 3475.
- <sup>47</sup> Yamamoto, A.; *Organotransition Metal Chemistry: Fundamental Concepts and Applications*; Wiley; Nova York, 1986; p 179.
- <sup>48</sup> Parish, R. V.; *NMR, NQR, EPR, and Mössbauer Spectroscopy in Inorganic Chemistry*; Ellis Horwood Limited; Chichester-Inglaterra, 1990; p 56.
- <sup>49</sup> Goodfellow, R. J. In *NMR and the Periodic Table*; Harris, R. K.; Mann, B.E. (editores); Academic Press; Nova York, 1978; p 256.
- <sup>50</sup> Verkade, J. G.; Mosbo, J. A. In *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis: Organic Compounds and Metal Complexes*; Verkade, J. G.; Quin, L. D. (editores); VCH; Deerfield Beach-Florida, 1987; p 438.

- 
- <sup>51</sup> Boag, N. M.; Green, M.; Grove, D. M.; Howard, J. A. K.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2170.
- <sup>52</sup> Cross, R. J.; Gemmill, J.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 199.
- <sup>53</sup> Green, M.; Howard, J. A. K.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 271.
- <sup>54</sup> Parzich, E.; Peters, G.; Preetz, W.; *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 1169.
- <sup>55</sup> Allevi, C.; Bonfà, M.; Garlaschelli, L.; Malatesta, M. C.; *Gazz. Chim. Ital.* **1990**, 120, 711.
- <sup>56</sup> Becker, E. D.; *High Resolution NMR: Theory and Chemical Applications*; Academic Press; Nova York, 1969; p 89.
- <sup>57</sup> Sanders, J. K. M.; Hunter, B. K.; *Modern NMR Spectroscopy: A Guide for Chemists*; Oxford University Press; Oxford, 1987; p 217.
- <sup>58</sup> Grossel, M. C.; Batson, J. R.; Moulding, R. P.; Seddon, K. R.; *J. Organomet. Chem.* **1986**, 304, 391.
- <sup>59</sup> Green, M.; Howard, J. A. K.; Murray, M.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1509.
- <sup>60</sup> Rüegger, H.; Moskau, D.; *Magn. Reson. Chem.* **1991**, 29, S11.
- <sup>61</sup> Ursini, C. V.; Dias, G. H. M.; Gambardella, M. T. P.; Santos, R. H. A.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **1997**, 8, 451.
- <sup>62</sup> Becker, E. D.; *High Resolution NMR: Theory and Chemical Applications*; Academic Press; Nova York, 1969; p 166.

# RESULTADOS E DISCUSSÃO

## CAPÍTULO 5

### Complexos *cis*-Bis(Alquinila)Platina(II)

Neste capítulo são discutidas as preparações e caracterizações dos complexos *cis*-bis(alquinila)platina(II):  $[\text{Pt}(\text{cod})(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$  (**4a**),  $\text{SiEt}_3$  (**4b**);  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{dppf})]$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$  (**5a**) e  $\text{SiEt}_3$  (**5b**); *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\text{L}_2]$ ,  $\text{L} = \text{P}^n\text{Bu}$  (**5c**),  $\text{CNBu}^t$  (**6**) e  $\text{L}_2 = \text{phen}$  (**7**). Um complexo heterobimetálico também foi obtido:  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (**8**) (Figura 5.1).

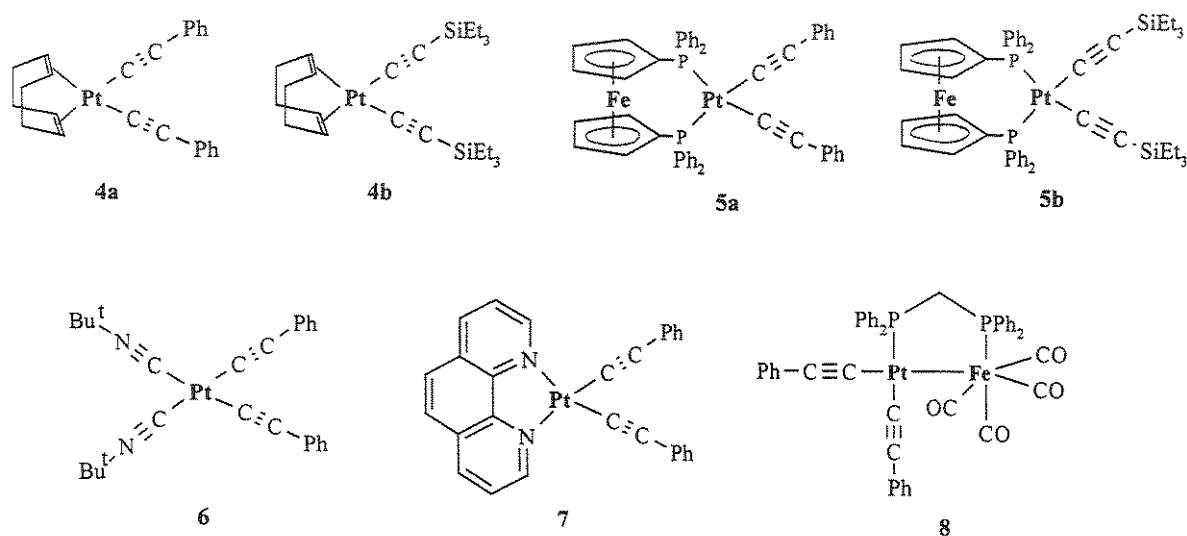


Figura 5.1 – Fórmulas estruturais dos compostos *cis*-bis(alquinil)platina(II) preparados

O complexo  $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$  (**2**) foi o precursor de todos os produtos a partir de duas estratégias básicas:

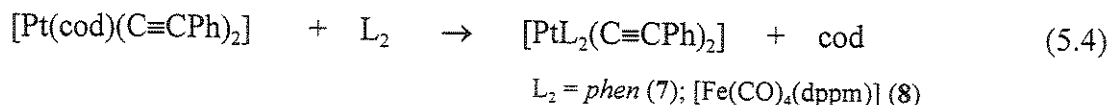
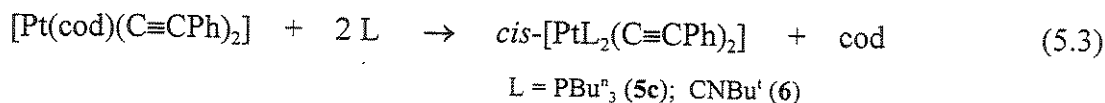
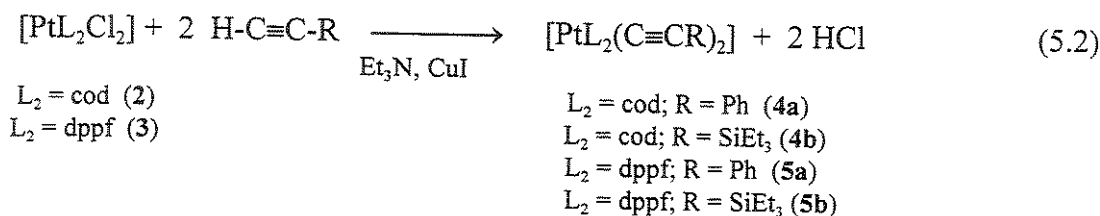
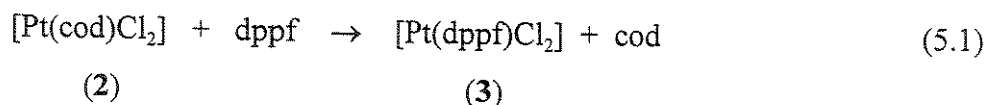
-Substituição do ligante *cod* do complexo **2** pelo ligante bidentado *dppf*, formando o  $[\text{Pt}(\text{dppf})\text{Cl}_2]$  (**3**), seguida de alquinilação (troca de ligantes cloro por ligantes alquinilas), resultando em  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{dppf})]$ ;

-Alquinilação de **2**, para formar complexos  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{cod})]$ , com possibilidade de substituição do ligante *cod* por ligantes monodentados L e bidentados  $\text{L}_2$ , nas preparações

de complexos *cis*-[Pt(C≡CR)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]. As reações de alquinição foram realizadas pelo método de desidroalogenação catalisada por iodeto de cobre(I) em trietilamina (Capítulo 2, página 52).

A partir de **2**, sintetizaram-se os complexos [Pt(dppf)Cl<sub>2</sub>] (**3**) e [Pt(cod)(C≡CR)<sub>2</sub>], R = Ph (**4a**) e SiEt<sub>3</sub> (**4b**). **3** foi obtido pela reação de **2** com pequeno excesso de *dppf*, considerando a razão molar de 1:1 (Equação 5.1). **4a** e **4b** foram obtidos pela reação de **2** com excesso de fenilacetileno ou (trietilsilil)acetileno em trietilamina com quantidade catalítica de CuI (Equação 5.2). Duas rotas distintas foram utilizadas nas preparações dos compostos [Pt(C≡CR)<sub>2</sub>(dppf)], R = Ph (**5a**) e SiEt<sub>3</sub> (**5b**): a) alquinição de **3** com fenilacetileno ou (trietilsilil)acetileno (Equação 5.2); b) substituição do ligante *cod* por *dppf* nos compostos **4a** e **4b** (Equação 5.3).

Além do *dppf*, outros ligantes foram utilizados para substituir o *cod* no complexo [Pt(cod)(C≡CPh)<sub>2</sub>] (**4a**), resultando em produtos do tipo *cis*-[PtL<sub>2</sub>(C≡CPh)<sub>2</sub>], em que L = PBu<sup>n</sup><sub>3</sub> (**5c**) ou CNBu' (**6**) (Equação 5.3), e L<sub>2</sub> = *phen* (**7**) ou [Fe(CO)<sub>4</sub>(μ-dppm)] (**8**) (Equação 5.4).



## 5.1 - Características dos compostos obtidos.

Os complexos  $[\text{Pt}(\text{cod})(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$  (**4a**) e  $[\text{Pt}(\text{cod})(\text{C}\equiv\text{CSiEt}_3)_2]$  (**4b**) são brancos e apresentam comportamentos peculiares de solubilidade de acordo com os diferentes substituintes nas alquinilas. São solúveis em solventes como diclorometano, clorofórmio, *thf* e benzeno. **4a** é praticamente insolúvel em etanol, éter etílico e em éter de petróleo, enquanto **4b** é solúvel em etanol, éter etílico e razoavelmente solúvel em éter de petróleo. Foram caracterizados por IV, análise elementar e RMN  $^1\text{H}$ . Um monocristal de boa qualidade do complexo **4a** permitiu a determinação da sua estrutura molecular, que será discutida posteriormente.

Não foi a primeira vez que complexos bis-alquinilaplatina contendo *cod* como ligante auxiliar foram obtidos. Os compostos **4a**<sup>1</sup> e  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CBu}^1)_2(\text{cod})]^2$  tiveram suas preparações descritas na literatura através de outro método: a reação do alquino terminal com  $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$  utilizando etóxido de sódio para abstrair o próton acetilênico (Capítulo 2, página 48).

Os complexos amarelos  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{dppf})]$ , R = Ph (**5a**) e R = SiEt<sub>3</sub> (**5b**), que contêm o ligante *dppf* na forma quelato, são heterobimetálicos sem ligação metal-metal, com duas espécies C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub> em ponte entre os átomos de platina e ferro na forma  $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^5$ . São solúveis em diclorometano, clorofórmio e *thf*, mas pouco solúveis em éter de petróleo. **5b** é solúvel em éter etílico, enquanto **5a** é praticamente insolúvel. Os dois compostos foram caracterizados por IV, análise elementar, RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

A Tabela 5.1 traz algumas características estruturais do ligante *dppf* em complexos da família da platina. Alguns complexos do tipo  $[\text{Pt}(\text{dppf})\text{L}_2]$  (L corresponde a diversos ligantes) costumam apresentar ângulos, entre os átomos de fósforo e platina (P-Pt-P), no intervalo 97,3-101,4° e ângulos L-Pt-L, excluindo o metalaciclo  $[\text{Pt}(\text{dppf})(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CPh})]$ , no intervalo 85,0-87,5°. Outra constatação tirada da Tabela 5.1: o ângulo Cl-Pt-Cl é menor que o ângulo Cl-Pd-Cl nos complexos  $[\text{M}(\text{dppf})\text{Cl}_2]$  (M = Pd, Pt). É de conhecimento que o complexo  $[\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2]$ , utilizado como precursor catalítico, apresentou bons resultados em relação à atividade e a seletividade em reações de acoplamento cruzado entre derivados insaturados como alquenos, alquinos e arenos. A explicação baseia-se no ângulo de ligação relativamente pequeno entre o paládio e esses

grupos, devido à influência da difosfina *dppf*, permitindo uma maior proximidade entre eles.<sup>3</sup> Outra característica do ligante *dppf* em complexos de platina(II), observada através de dados de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , é a de apresentar um comportamento eletrônico relativamente parecido ao das fosfinas monodentadas. O efeito do anel quelato, de acordo com os valores de  $\delta(^{31}\text{P})$  dos complexos com *dppf*, é pequeno quando comparado ao efeito de outras difosfinas quelantes (capítulo 4, página 92).

O complexo branco *cis*-[Pt(C≡CPh)<sub>2</sub>(PBU<sup>n</sup>)<sub>2</sub>] (**5c**) mostrou-se solúvel em solventes como clorofórmio, *thf*, éter etílico, e éter de petróleo. Sua solubilidade em solventes pouco polares ou apolares é consequência dos substituintes *n*-butila na fosfina, o que explica o rendimento baixo (6%) após cristalização e lavagem do produto com éter de petróleo frio (-20°C). Foi caracterizado por IV, RMN  $^1\text{H}$  e  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Não foi descartada a possibilidade de formação do complexo de configuração *trans*, de maior solubilidade que o complexo *cis* em solventes não polares.

**Tabela 5.1** - Dados de estrutura molecular obtidos por cristalografia de raios-X para complexos do grupo da platina contendo o ligante *dppf* na forma quelato.

| complexo                                                                                                                       | ângulo P-M-P            | ângulo L-M-L'          | distância P-M                                                                | distância L-M                                            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| [Pt( <i>dppf</i> )Cl <sub>2</sub> ] ( <b>3</b> ) <sup>4</sup>                                                                  | 99,3(1)                 | 86,3(1)                | 2,252(4)<br>2,260(4)                                                         | 2,413(3)<br>2,396(4)                                     |
| [Pt( <i>dppf</i> )(OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> <sup>5</sup>                                                 | 97,37(7)                | 86,0(2)                | 2,243(2)<br>2,246(2)                                                         | 2,122(4)<br>2,103(5)                                     |
| Pt( <i>dppf</i> )[C(CH <sub>2</sub> )C(Et)CH <sub>2</sub> ]Cl <sup>6</sup>                                                     | 100,3(2)                | 85,2(8)                | 2,326(5) <i>trans</i> C<br>2,324(5) <i>trans</i> Cl                          | 2,08(3)Pt-C<br>2,374(5)Pt-Cl                             |
| [Pt( <i>dppf</i> )(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>7</sup>                                                            | 97,4(2)                 | 85,1(7)                | 2,310(5)<br>2,331(5)                                                         | 1,99(2)<br>2,02(2)                                       |
| Pt( <i>dppf</i> )(dmf)[1-MeTy(-H)] <sup>8</sup>                                                                                | 99,1(3)                 | 87,5(8)                | 2,237(6) <i>trans</i> O<br>2,265(7) <i>trans</i> ao N                        | 2,14(1) Pt-O<br>2,06(2) Pt-N                             |
| [Pd( <i>dppf</i> )Cl <sub>2</sub> ] <sup>9, 10</sup><br>(duas estruturas determinadas)                                         | 97,98(4) ou<br>99,07(5) | 89,96(4) ou<br>87,8(1) | 2,278(1) ou 2,283(1)<br>2,289(1) ou 2,301(1)                                 | 2,340(1) ou 2,347(1)<br>2,358(1) ou 2,348(1)             |
| [Ni( <i>dppf</i> )Br <sub>2</sub> ] <sup>9</sup>                                                                               | 102,5(2)                | 127,0(2)               | 2,281(6)<br>2,299(6)                                                         | 2,344(4)<br>2,351(4)                                     |
| [Pt( <i>dppf</i> )( $\eta^2$ -PhC <sup>1</sup> ≡C <sup>2</sup> C <sub>2</sub> Ph)] <sup>11</sup>                               | 101,32(6)               | 36,9(2)*               | 2,271(2) <i>trans</i> C <sup>2</sup><br>2,268(2) <i>trans</i> C <sup>1</sup> | 2,049(7) Pt-C <sup>1</sup><br>2,040(7) Pt-C <sup>2</sup> |
| <i>cis</i> -{Pt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CCBu <sup>n</sup> )-<br>[C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub> ]} <sup>12</sup> | 100,3(1)                | 84,3(7)                | 2,340(4) <i>trans</i> eno<br>2,286(4) <i>trans</i> ino                       | 2,05(2)<br>1,97(2)                                       |

Observações:

dmf = dimetilformamida; [1-MeTy(-H)] =  $\text{--}\overline{\text{NC(O)C(CH}_3\text{)CHN(CH}_3\text{)C(O)}}$

\* L e L' correspondem aos átomos de carbono do ligante alquino  $\pi$ -coordenado ao átomo de platina.

O complexo *cis*-[Pt(C≡CPh)<sub>2</sub>(C≡NBu<sup>t</sup>)<sub>2</sub>] (6) foi obtido na forma de cristais levemente esverdeados, que tornaram-se amarelados depois de meses em frasco vedado. É bastante solúvel em clorofórmio, *thf* e benzeno. Foi caracterizado por IV, RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} e análise elementar. A configuração *cis* do precursor foi mantida no produto, de acordo com o espectro de IV e dados de um monocristal analisado por cristalografia de raios-X.<sup>13</sup>

O composto [Pt(phen)(C≡CPh)<sub>2</sub>] (7) é um sólido de cor amarela intensa. Sua síntese foi feita em diclorometano com excesso de 1,10-fenantrolina, *phen*, por três dias. O produto depositou-se como microcristais amarelos durante a reação. O complexo é um pouco solúvel em diclorometano, praticamente insolúvel em etanol, acetona, *thf* e éter etílico. A caracterização ficou restrita à análise elementar e ao espectro de IV em Nujol. Não foi possível a obtenção dos espectros de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C. A baixa solubilidade do composto 7 deve-se, provavelmente, às fortes interações intermoleculares proporcionadas pela grande proximidade entre moléculas vizinhas, permitida pela conformação planar que podem adquirir.<sup>14</sup>

Uma tentativa de reação entre [Pt(cod)(C≡CPh)<sub>2</sub>] e 2,2'-bipiridina (*bpy*), nas mesmas condições realizadas com o ligante *phen*, não foi bem sucedida.

Os complexos [Pt(phen)Me<sub>2</sub>], [Pt(*bpy*)Me<sub>2</sub>] e [PtCl<sub>2</sub>(*dmphen*)] (*dmphen* = 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina) têm algumas semelhanças estruturais com [Pt(phen)(C≡CPh)<sub>2</sub>] (7): ligantes da família da piridina coordenados ao átomo de platina pelos átomos de nitrogênio. Os dois primeiros, com ligantes metila, são sólidos vermelhos solúveis em acetona e metanol, enquanto o complexo [PtCl<sub>2</sub>(*dmphen*)] é amarelo, como o complexo 7.<sup>15</sup> O espectro UV-visível do composto [Pt(phen)(C≡CPh)<sub>2</sub>] (7) tem um máximo de absorção em 398 nm ( $\lambda_{\text{máx}}$  398 nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) atribuído à transferência de carga metal-ligante (TCML), enquanto os dois complexos vermelhos com ligantes metila, [Pt(phen)Me<sub>2</sub>] e [Pt(*bpy*)Me<sub>2</sub>], apresentam  $\lambda_{\text{máx}}$  para TCML em 416 nm e 430 nm, respectivamente. A transferência de carga de maior energia observada para o complexo 7 em relação aos dois complexos bis(metila), é justificada pela maior eletronegatividade dos ligantes alquinila. Quanto mais eletronegativo for o ligante, maior o estado de oxidação do metal, reduzindo a energia dos orbitais de fronteira predominantemente metálicos. Conseqüentemente, será maior a energia necessária para que ocorra transferência de elétrons destes orbitais para os orbitais

predominantemente  $\pi^*$  do ligante fenantrolina.<sup>16</sup> Complexos de platina(II) e platina(0) contendo ligantes *phen* ou *bpy* costumam sofrer facilmente adição oxidativa ao centro metálico, revelando uma densidade eletrônica relativamente alta nos átomos metálicos.<sup>17</sup>

O complexo  $[\text{Pt}(\text{cod})(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$  (**4a**) nas reações com  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (**1**) exibiu a mesma reatividade observada para complexos do tipo  $[\text{Pt}(\text{cod})\text{X}_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  e  $\text{Me}$ ).<sup>18</sup> O complexo **1**, atuou como um ligante bidentado análogo ao *dppe*, quando substituiu o ligante *cod* para formar o complexo heterobimetálico  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (**8**) (Equação 5.3). O produto **8**, de cor laranja, é solúvel em diclorometano e clorofórmio, razoavelmente solúvel em benzeno e pouco solúvel em éter etílico e éter de petróleo.

## 5.2 - Espectroscopia na região de Infravermelho (IV)

Os organometálicos bis(alquinila) preparados apresentam bandas típicas de estiramento carbono-carbono,  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ , na região de radiação infravermelha, entre 2049 e 2132  $\text{cm}^{-1}$  (Tabela 5.2). Para a configuração *cis*, são esperadas duas bandas de estiramento  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ , mas é comum aparecerem sobrepostas praticamente, resultando em bandas simples ou com ombros.

A natureza do substituinte da alquinila tem influência nos valores de  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ . Os complexos alquinila contendo grupos com carbono  $sp^3$  diretamente ligados à ligação tripla, como  $\text{CH}_3$  ou  $\text{CF}_3$ , costumam apresentar  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  de maior energia. Substituintes fenila, alquenila, acila ou alquinila, que têm carbonos  $sp^2$  ou  $sp$  ligados ao C- $\beta$  da alquinila, dão valores intermediários de  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ . Substituintes hidrogênio e silila resultam nas menores frequências.<sup>19</sup> A influência do substituinte no ligante alquinila nas frequências de  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  foi notável ao compararmos os complexos **4a** (2122  $\text{cm}^{-1}$ ) e **4b** (2064, 2054  $\text{cm}^{-1}$ ), como também os complexos **5a** (2132, 2121  $\text{cm}^{-1}$ ) e **5b** (2058, 2049  $\text{cm}^{-1}$ ). O abaixamento da frequência de estiramento ocasionada por radicais silila pode ser explicada pela interação entre orbitais  $\pi$  da ligação tripla com orbitais  $d$  ou  $\sigma^*$  do átomo de silício.<sup>20</sup> Acetiletos contendo hidrogênio como substituinte ( $-\text{C}\equiv\text{C-H}$ ), apresentam frequências  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  cerca de

100  $\text{cm}^{-1}$  abaixo das alquinilas com radicais alquila. O abaixamento observado é justificado pelo acoplamento de  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  e  $\nu(\text{C-H})$ .<sup>21</sup>

Há também a influência da isomeria geométrica nas frequências de estiramento da ligação tripla dos complexos bis(alquinila)platina(II). Isômeros *cis* costumam apresentar bandas de estiramento  $\text{C}\equiv\text{C}$  em frequências mais altas, ao redor de 15  $\text{cm}^{-1}$  acima dos isômeros *trans* (Tabela 5.2).

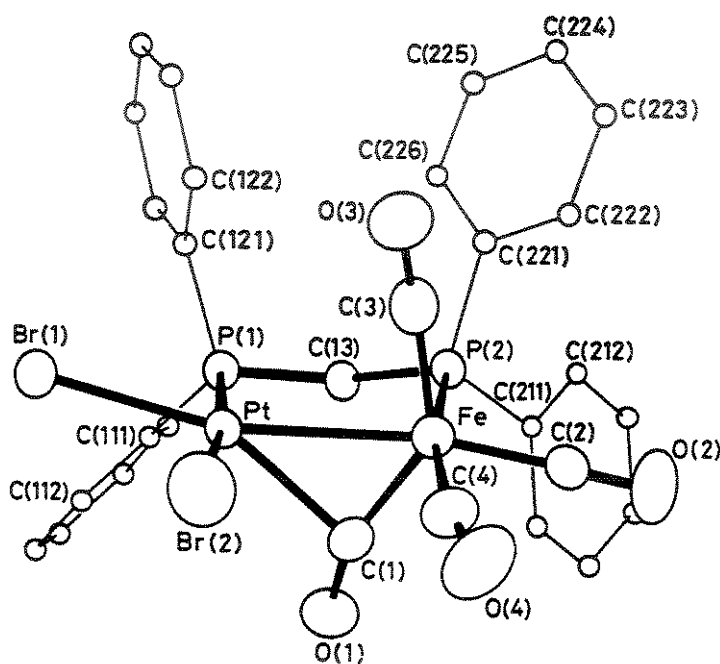
Os diferentes ligantes auxiliares nos compostos bis(alquinila)platina(II) alteram os valores  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ , conforme verificado para complexos bis(fenilalquinila)platina(II) da Tabela 5.2. Contudo, as diferenças em torno de 10  $\text{cm}^{-1}$  devem ser analisadas com cuidado, pois são observadas diferenças até maiores para espectros de um mesmo composto medidos por diferentes grupos de pesquisa.

O espectro do composto 6 apresenta, além da banda de  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  em 2124  $\text{cm}^{-1}$ , duas absorções fortes de  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  em 2222 e 2198  $\text{cm}^{-1}$ , características complexos *cis*-bis(isocianeto). O espectro do *cis*-bis(isocianeto) de platina(0),  $[\text{Pt}(\text{CNBu}^1)_2(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh})]$ , possui bandas  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  deslocadas para uma região de menor energia: 2154 e 2116  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>22</sup> O abaixamento da frequência observada para o complexo de platina(0) em comparação ao complexo de platina(II) (6) é atribuída à retrodoação metal-isocianeto, favorecida quando o metal se encontra em baixo estado de oxidação.

Para o composto  $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$  (7) não foi possível visualizar as duas bandas  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  características de *cis*-bis(alquinila). Observou-se apenas a absorção em 2100  $\text{cm}^{-1}$ , que foi o valor mais baixo entre os complexos *cis*-bis(feniletinila)platina produzidos.

O espectro do complexo heterobimetálico  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (8) apresenta  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  em 2112  $\text{cm}^{-1}$  e  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  em 2052, 2004, 1974 e 1872  $\text{cm}^{-1}$ . Complexos análogos, contendo ligantes bromo ou metila no lugar das alquinilas, apresentam um perfil parecido para a região de  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ . O espectro do composto  $[\text{PtBr}_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  mostra bandas em 2075, 2032, 1994 e 1860  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto  $[\text{PtMe}_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  absorve em 2040, 1972, 1945 e 1850  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas entre 1850 e 1872  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas aos ligantes carbonilas em semiponte com o átomo de platina. A estrutura molecular do complexo  $[\text{PtBr}_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (Figura 5.2) ilustra estruturalmente a carbonila em semiponte. As distâncias Fe-C e Pt-C, neste ligante são, respectivamente, 1,850(9) e 2,211(8) Å. Os

ângulos Fe-C-O e Pt-C-O são de 159,3(5)° e 119,9(6)°. O comprimento de ligação ferro-platina encontrada foi de 2,647(4) Å. As quatro ligações do átomo de platina definiram uma geometria quadrada distorcida, com dois ligantes brometos, uma fosfina e o átomo de ferro.<sup>23</sup> Aliando-se a caracterização por IV com dados de RMN <sup>1</sup>H e <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} sugerimos que o complexo [Pt(C≡CPh)<sub>2</sub>(μ-dppm)Fe(CO)<sub>4</sub>] (8) apresente uma estrutura molecular similar à do complexo [PtBr<sub>2</sub>(μ-dppm)Fe(CO)<sub>4</sub>] (Figura 5.2), em que os ligantes alquinila estariam no lugar dos ligantes brometo.



**Figura 5.2** – Estrutura molecular, obtida por cristalografia de raios-X, do complexo [PtBr<sub>2</sub>(μ-dppm)Fe(CO)<sub>4</sub>].<sup>23</sup> Provavelmente o complexo 8 tenha as mesmas características estruturais.

**Tabela 5.2-** Frequências  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  de complexos alquinilplatina preparados e da literatura.

| complexo                                                                                                                     | <i>cis</i>                                    |        | <i>trans</i>                                 |      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------|----------------------------------------------|------|
|                                                                                                                              | $\nu(\text{C}\equiv\text{C})/\text{cm}^{-1}$  | ref.   | $\nu(\text{C}\equiv\text{C})/\text{cm}^{-1}$ | ref. |
| $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{cod})]$ <b>4a</b>                                                              | 2122 w<br>(lit.:2135, 2130) <sup>1</sup>      | 11     | -                                            |      |
| $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CSiEt}_3)_2(\text{cod})]$ <b>4b</b>                                                          | 2064 sh, 2054 s                               | 11     | -                                            |      |
| $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{dppf})]$ <b>5a</b>                                                             | 2132 w, 2121 w                                | 11     | -                                            |      |
| $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CSiEt}_3)_2(\text{dppf})]$ <b>5b</b>                                                         | 2058 s, 2049 sh                               | 11     | -                                            |      |
| $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2]$ <b>5c</b>                                                 | 2110 sh, 2102 w<br>(2110, 2098) <sup>24</sup> | 11     | 2100                                         | 24   |
| $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{C}\equiv\text{N}^i\text{Bu})_2]$ <b>6</b>                                      | 2124 m                                        | 11     | -                                            |      |
| $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{phen})]$ <b>7</b>                                                              | 2100 w                                        | 11     | -                                            |      |
| $[\text{Pt}(\text{CCPh})_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ <b>8</b>                                                 | 2112 w                                        | 11     | -                                            |      |
| $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PPh}_3)_2]$                                                                    | 2125                                          | 25     | 2090                                         | 26   |
| $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PMePh}_2)_2]$                                                                  | 2130, 2120                                    | 1      | 2105                                         | 27   |
| $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PEt}_3)_2]$                                                                    | 2113, 2106                                    | 24     | 2107                                         | 26   |
| $\{\text{Pt}[\text{C}\equiv\text{C}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2(\text{PPh}_3)_2\}$ | 2132                                          | 28     | 2116                                         | 28   |
| $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CH})_2(\text{PEt}_3)_2]$                                                                     | 1985, 1977                                    | 24, 29 | 1960                                         | 24   |
| $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{F})_2(\text{PEt}_3)_2]$                                                          | -                                             |        | 2120                                         | 30   |
| $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CBu}^i)_2(\text{PPh}_3)_2]$                                                                  | 2123                                          | 2      | 2108                                         | 31   |
| $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CCF}_3)_2(\text{PEt}_3)_2]$                                                                  | -                                             |        | 2130                                         | 32   |
| $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CMe})_2(\text{PMePh}_2)_2]$                                                                  | -                                             |        | 2130                                         | 1    |

### 5.3 - RMN $^1\text{H}$

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos complexos **4a** e **4b** (Figuras 5.3 e 5.4) têm em comum os sinais do ligante *cod*. Cada complexo apresenta dois conjuntos de sinais correspondentes aos hidrogênios olefinicos ( $=\text{CH}-$ ) e aos hidrogênios metilênicos ( $-\text{CH}_2-$ ), com uma razão de integração de 1:2, respectivamente, já que ocorrem quatro hidrogênios olefinicos e oito metilênicos no ligante *cod*. Os sinais observados são alargados devido a rigidez da cadeia cíclica. Os hidrogênios olefinicos aparecem como um singlete largo com satélites na região entre 5,4 e 5,8 ppm. Os hidrogênios metilênicos aparecem como um singlete largo com satélites na região entre 2,4 e 2,7 ppm. Os acoplamentos entre hidrogênios olefinicos e núcleos  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^2J(\text{PtH})$ , para **4a** e **4b**, são de 45 Hz, aproximadamente. Os acoplamentos entre hidrogênios metilênicos e núcleos  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^3J(\text{PtH})$ , são de 16 Hz, aproximadamente. Além desses sinais, o espectro de **4a** apresenta ressonâncias provenientes dos substituintes fenilas na região de 7,1 a 7,4 ppm, enquanto o espectro de **4b** tem ressonâncias características de grupos etila, presentes no substituinte trietilsilila: um tripleto próximo de 1 ppm e um quarteto próximo de 0,5 ppm.

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos complexos **5a** (Figura 5.5) e **5b** (Figura 5.6) mostram duas ressonâncias dos prótons dos anéis ciclopentadienila (região entre 4 a 5 ppm) e três ressonâncias dos prótons das fenilas do ligante *dppf* na região de 7,2 a 7,9 ppm. Os dois sinais dos anéis ciclopentadienilas são referentes aos dois conjuntos de prótons: *a*, *a'* e *b*, *b'*, evidenciados nas fórmulas estruturais de **5a** e **5b** das Figuras 5.5 e 5.6. A presença de apenas dois sinais, para os oito prótons dos dois anéis, indica a presença de dois planos de simetria na molécula: um plano definido pelas ligações entre o átomo de platina e seus ligantes, e o outro, perpendicular ao primeiro, passando pelos átomos de platina e ferro. O número de sinais (três) dos anéis fenila do ligante *dppf* está de acordo com os planos de simetria propostos. No espectro do complexo **5a**, há também dois conjuntos de picos referentes aos substituintes fenila presentes nos ligantes alquinila, sendo que as ressonâncias de H-*para* e H-*meta* estão sobrepostas na região 6,95-7,05 ppm, enquanto o sinal de H-*orto* aparece em frequência mais baixa, 7,31 ppm. O espectro de **5b** mostra

ressonâncias dos substituintes trietilsilila: um quarteto em 0,2 ppm ( $\text{CH}_2$ ) e um triplete em 0,7 ppm ( $\text{CH}_3$ ).

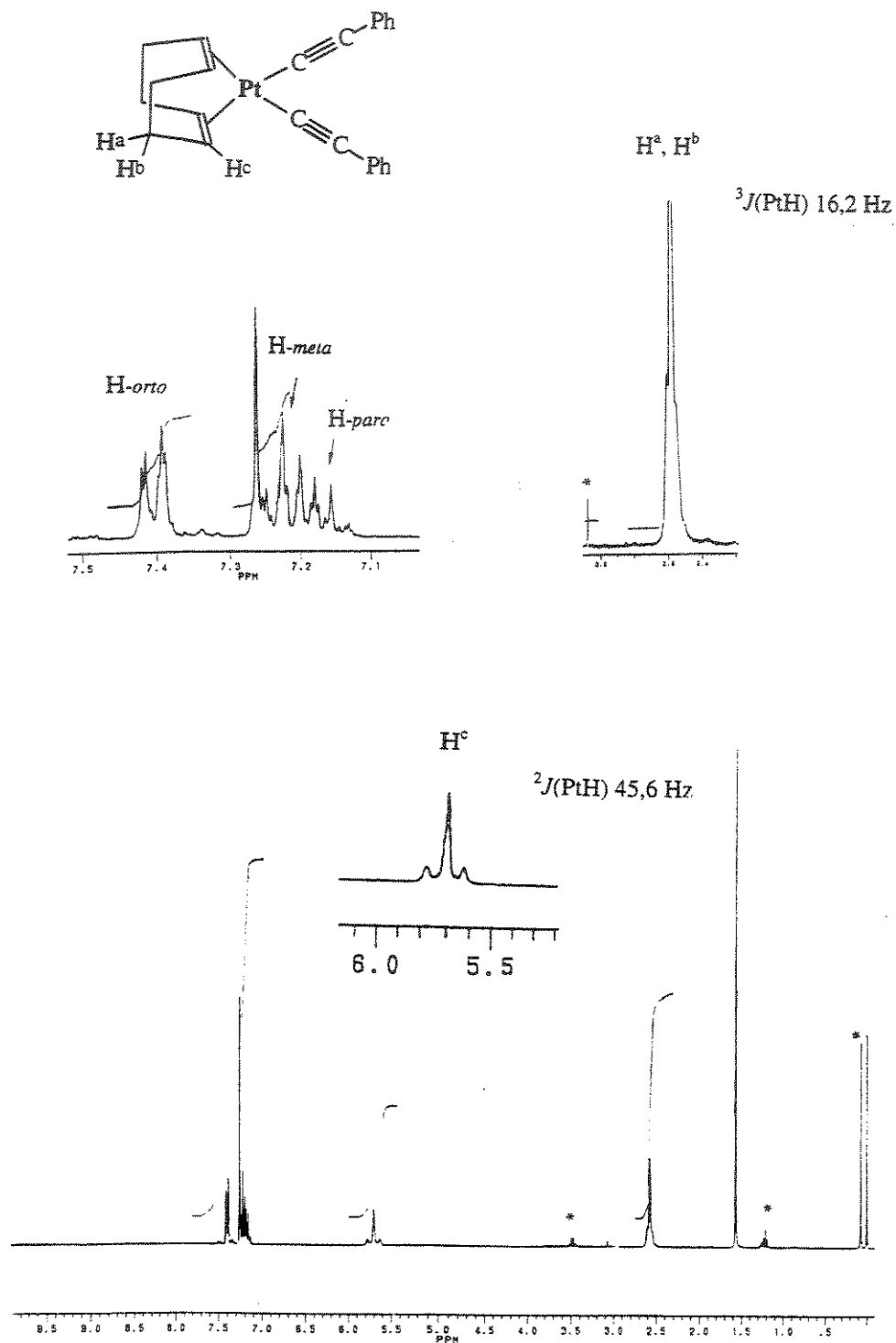


Figura 5.3 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do complexo  $[\text{Pt}(\text{cod})(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$  (**4a**).

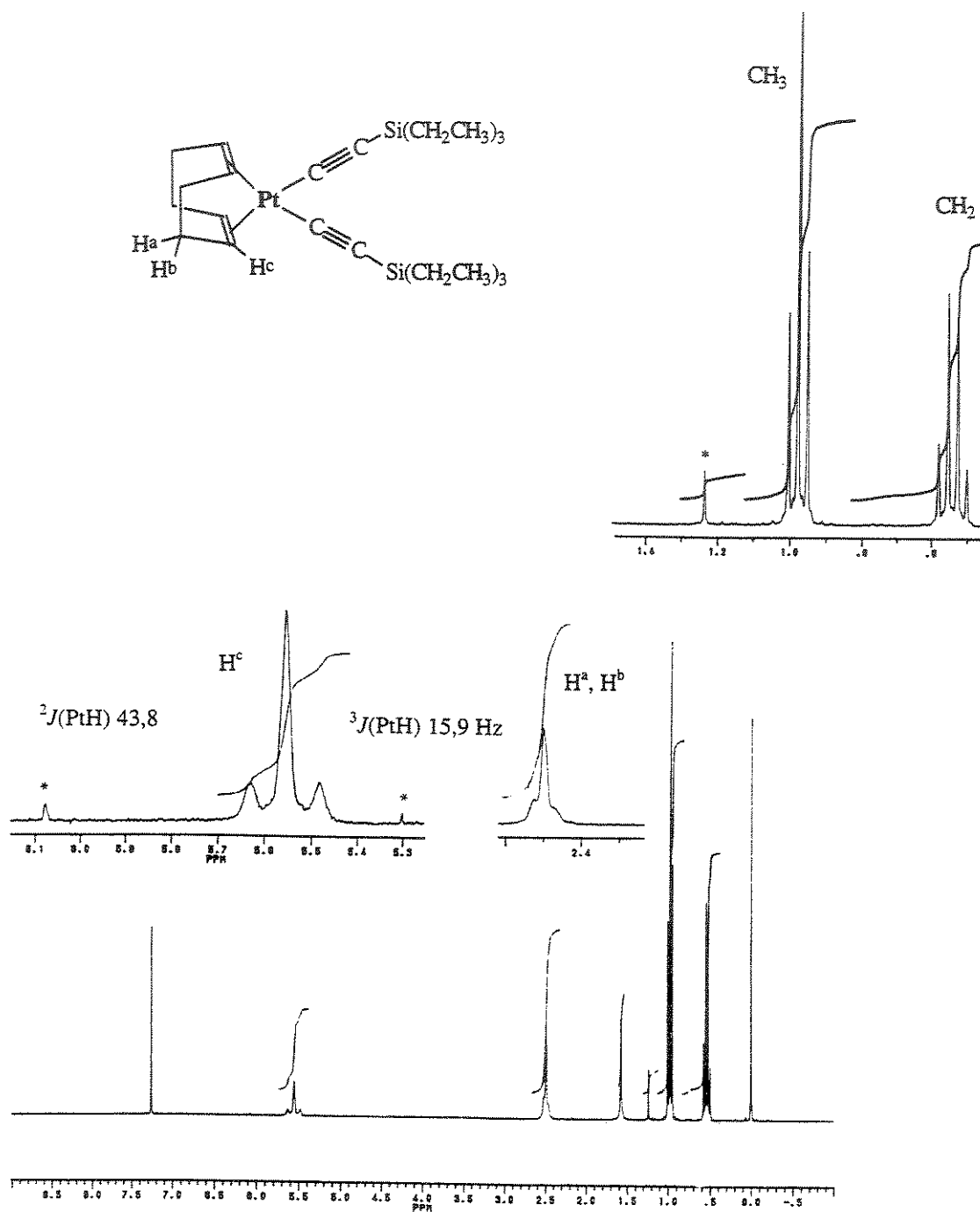


Figura 5.4 – Espectro de RMN  $^1H$  do complexo  $[Pt(cod)(C\equiv CSiEt_3)_2]$  (4b).

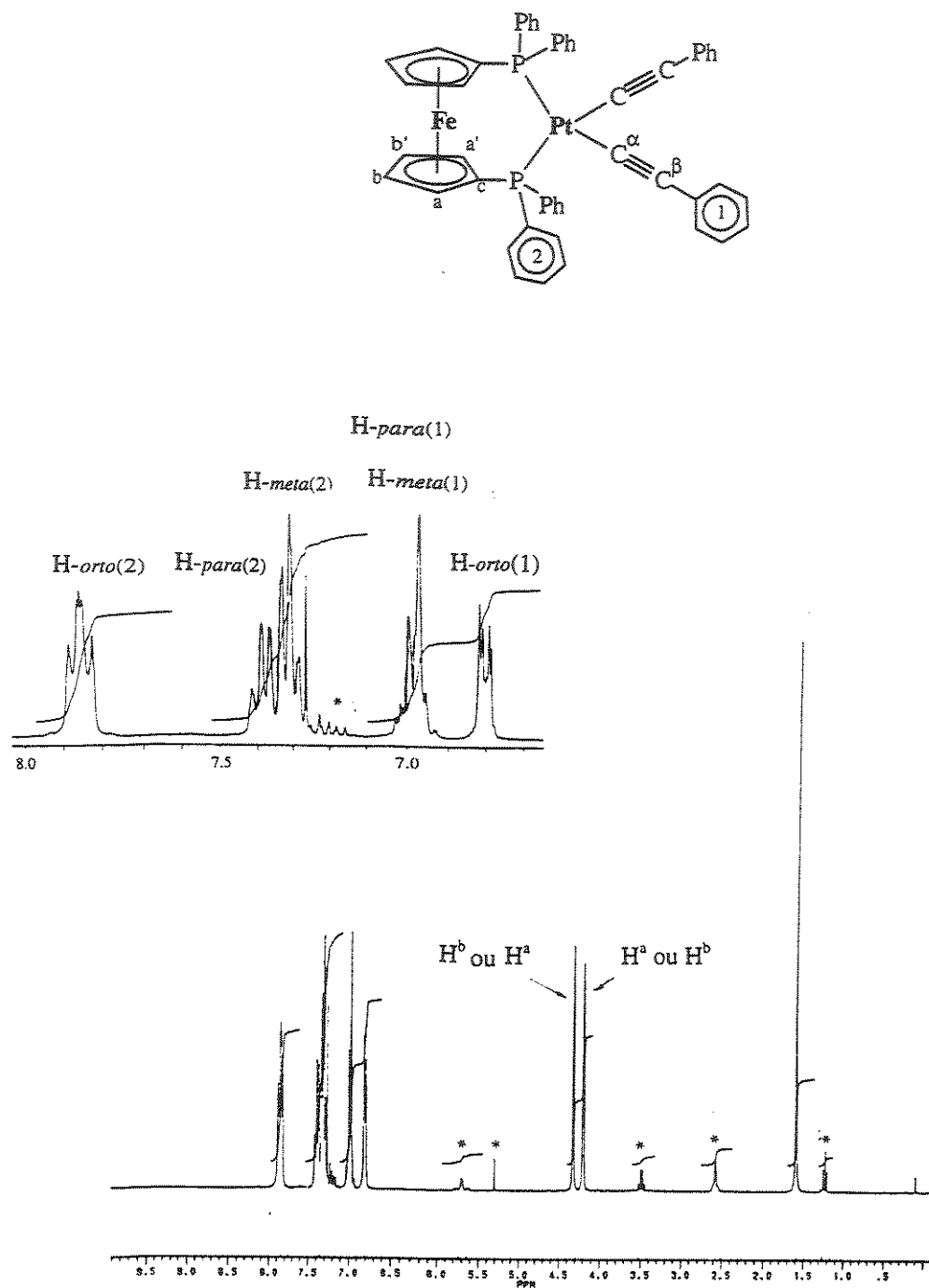


Figura 5.5 – Espectro de RMN  $^1H$  do complexo  $[Pt(dppf)(C\equiv CPh)_2]$  (5a).

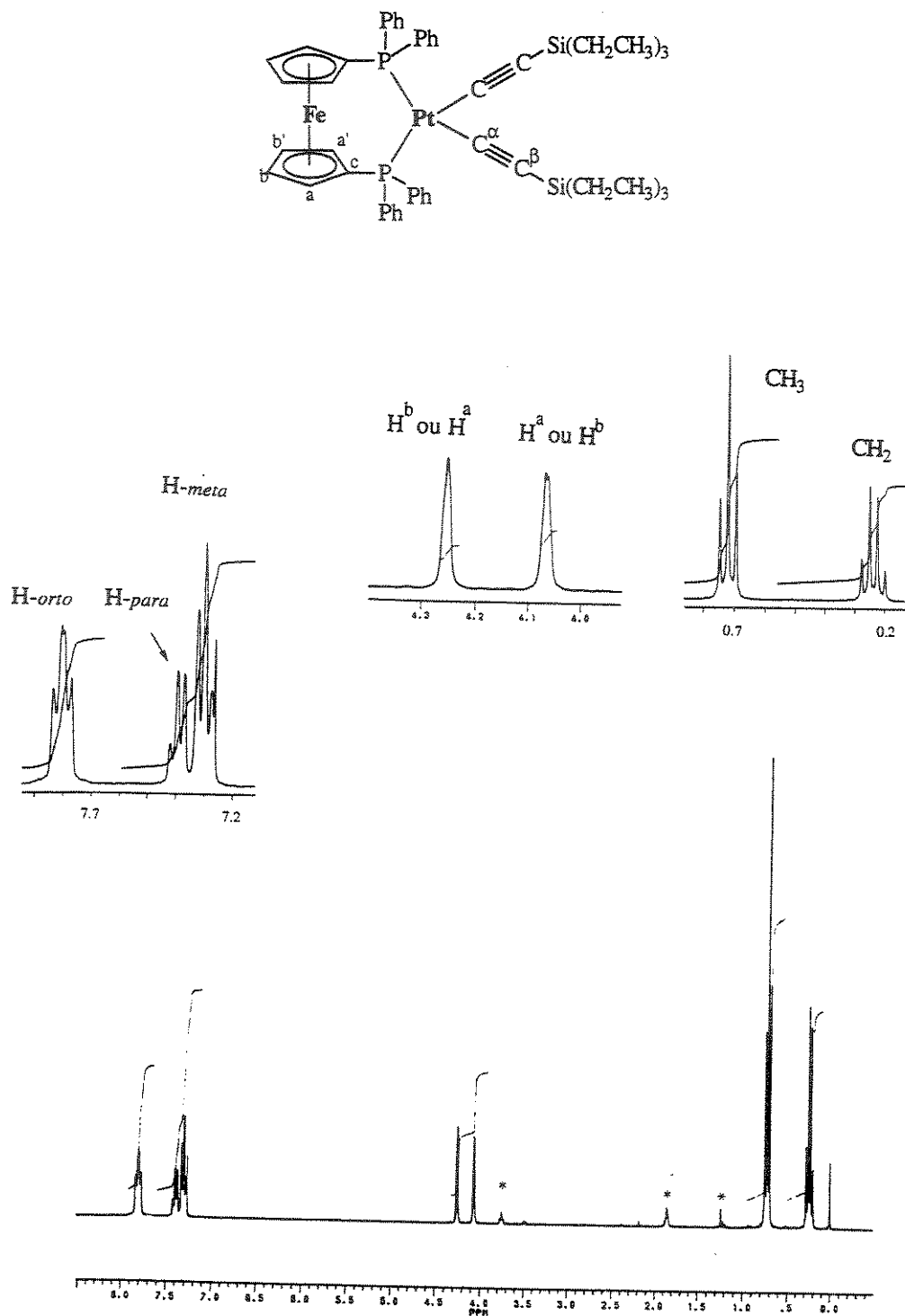
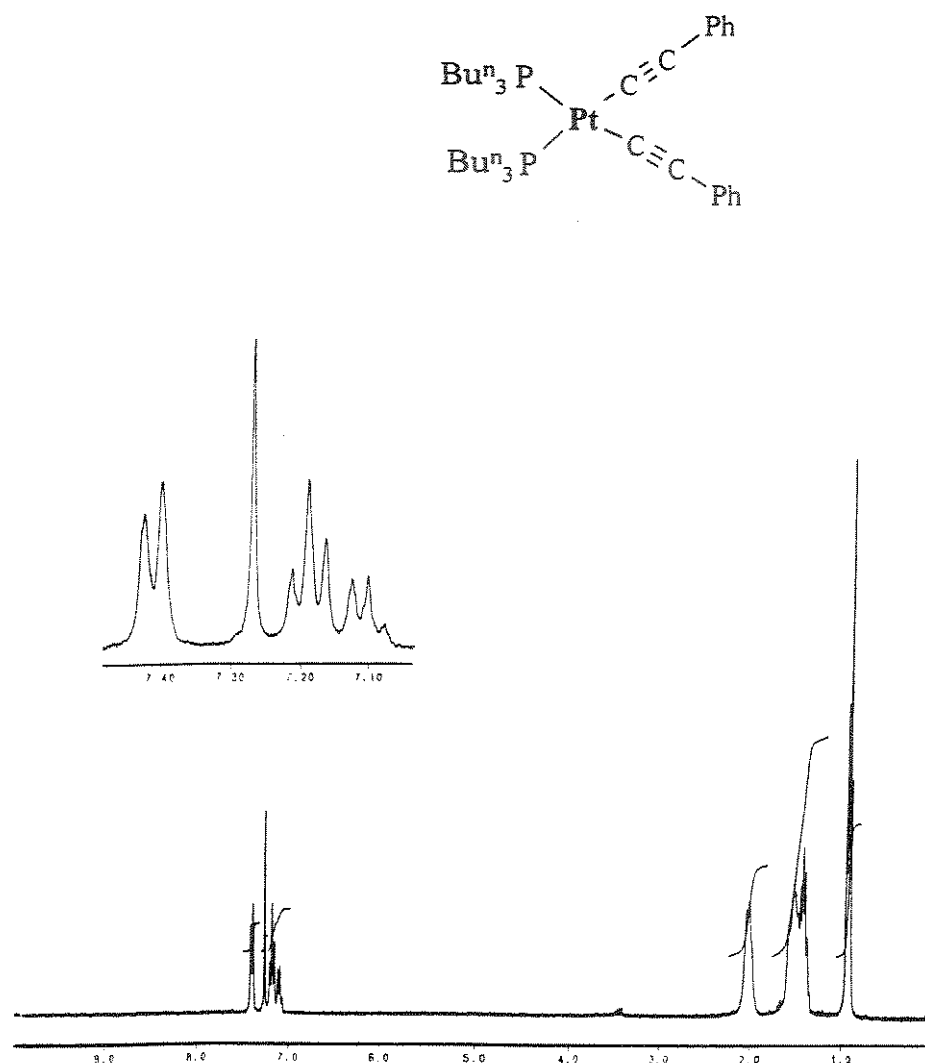


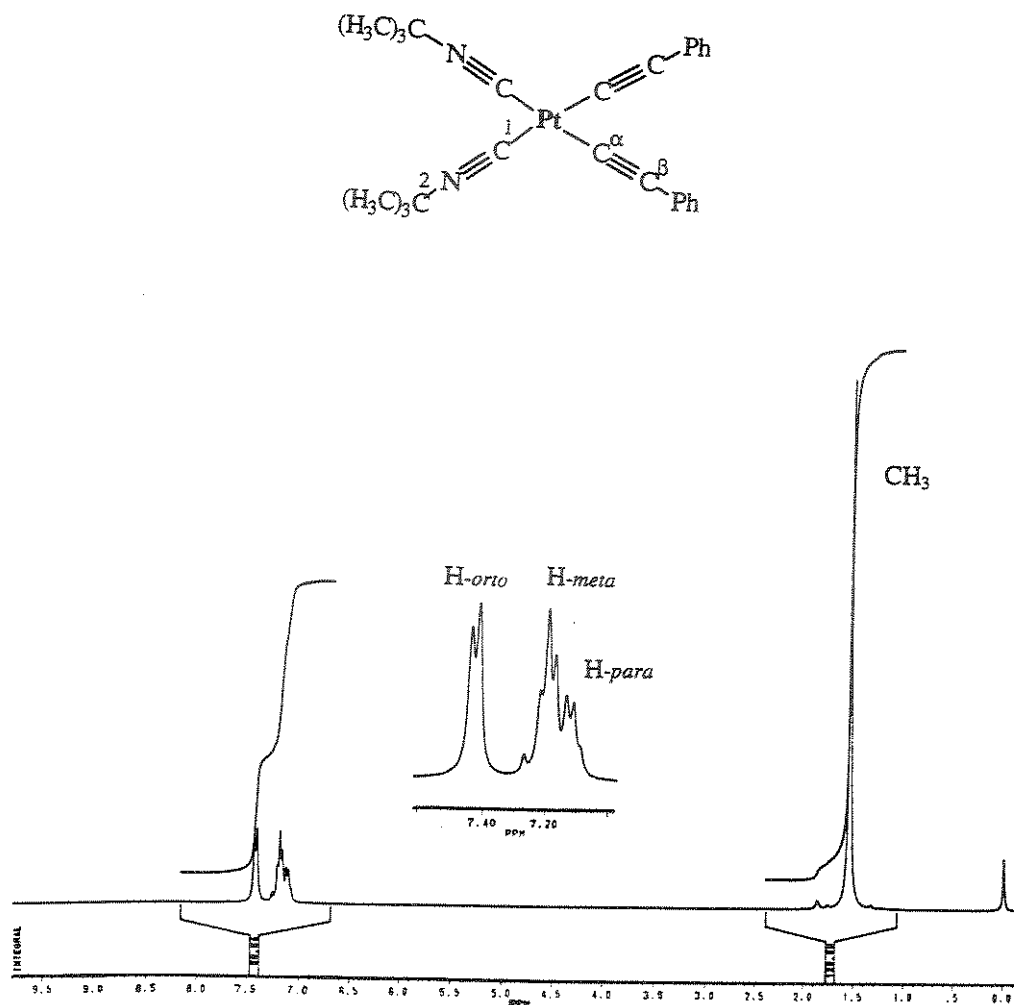
Figura 5.6 – Espectro de RMN  $^1H$  do complexo  $[Pt(dppf)(C\equiv CSiEt_3)_2]$  (5b).

O espectro de **5c** (Figura 5.7) contém dois conjuntos de sinais de hidrogênios. Um deles, entre 7,05 e 7,45 ppm, é devido aos prótons das fenilas. O outro, entre 0,8 e 2,1 ppm, é resultante dos prótons nos substituintes *n*-butila das fosfinas (um sinal largo, devido às quatro espécies de prótons quimicamente não equivalentes).

O espectro do complexo **6** (Figura 5.8) apresenta sinais dos prótons das fenilas entre 7,0 e 7,5 ppm e um singlete em 1,56 ppm, proveniente dos grupos CH<sub>3</sub> dos dois ligantes *terc*-butilisocianeto.



**Figura 5.7** – Espectro de RMN <sup>1</sup>H do complexo *cis*-[Pt(C≡CPh)<sub>2</sub>(P<sup>*n*</sup>Bu)<sub>2</sub>] (**5c**).



**Figura 5.8** – Espectro de RMN <sup>1</sup>H do complexo *cis*-[Pt(C≡CPh)<sub>2</sub>(C≡NtBu)<sub>2</sub>] (6).

O espectro do composto **8** (Figura 5.9) mostra várias ressonâncias dos prótons dos anéis aromáticos entre 6,8 e 7,9 ppm. Apenas os H-*orto* dos substituintes fenilas da fosfina ligada ao átomo de platina e os H-*orto* de um dos ligantes feniletinila puderam ser identificados. A localização dos sinais destes prótons foi conseguida através de comparações entre o espectro de **8** com os espectros dos complexos **5a** e **5b**. O grande número de hidrogênios quimicamente não equivalentes nos anéis aromáticos, confinados em uma pequena faixa de frequência (7,5 a 6,9 ppm), dificultam outras atribuições. Em 3,44 ppm, observa-se um tripleto (junto com um sinal residual de éter etílico) proveniente

do grupo  $CH_2$ , que separa os dois átomos de fósforo no ligante *dppm*. Complexos similares apresentam  $\delta(CH_2)$  na mesma região (próximos de 3,3 ppm).<sup>33</sup>

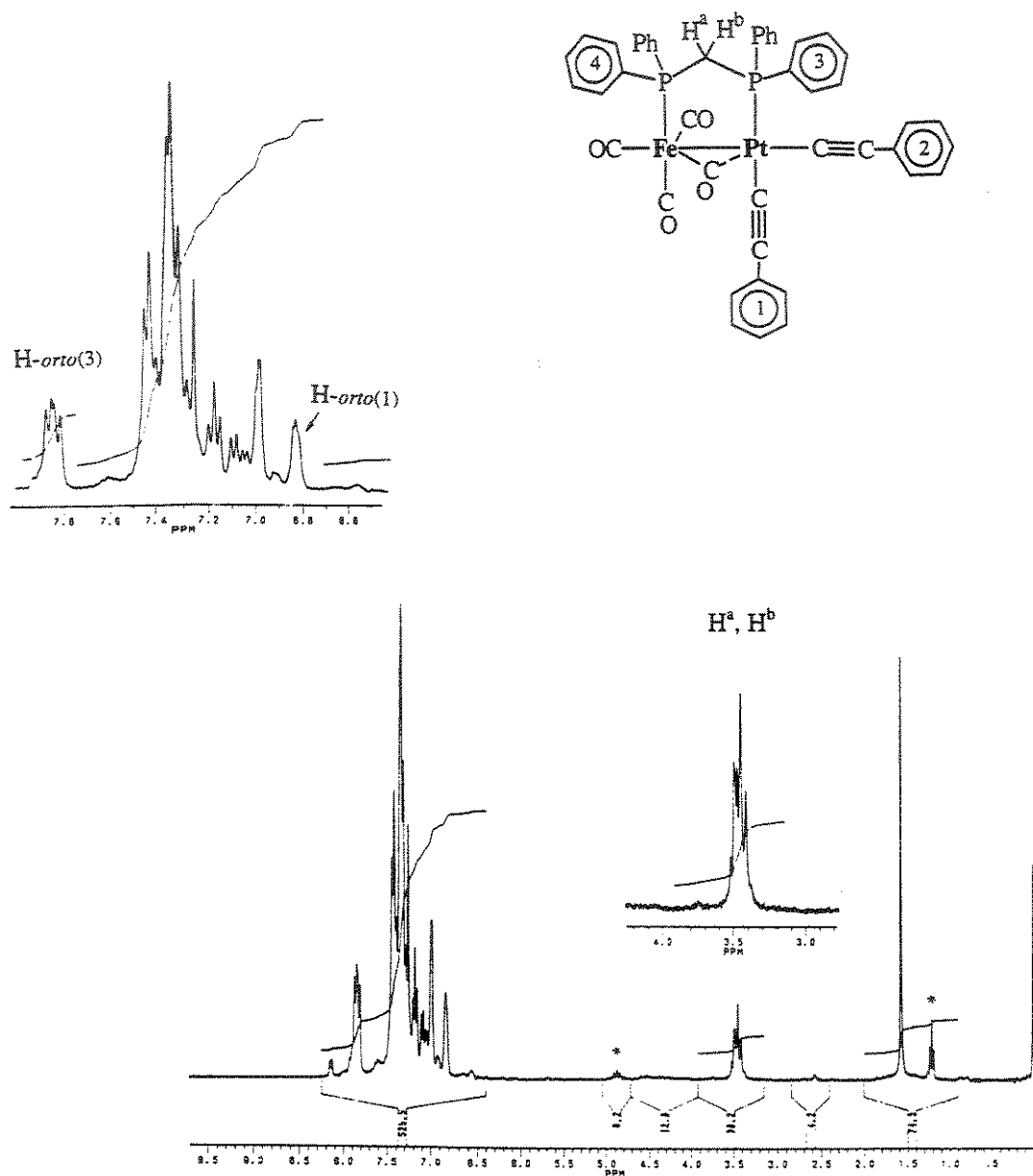
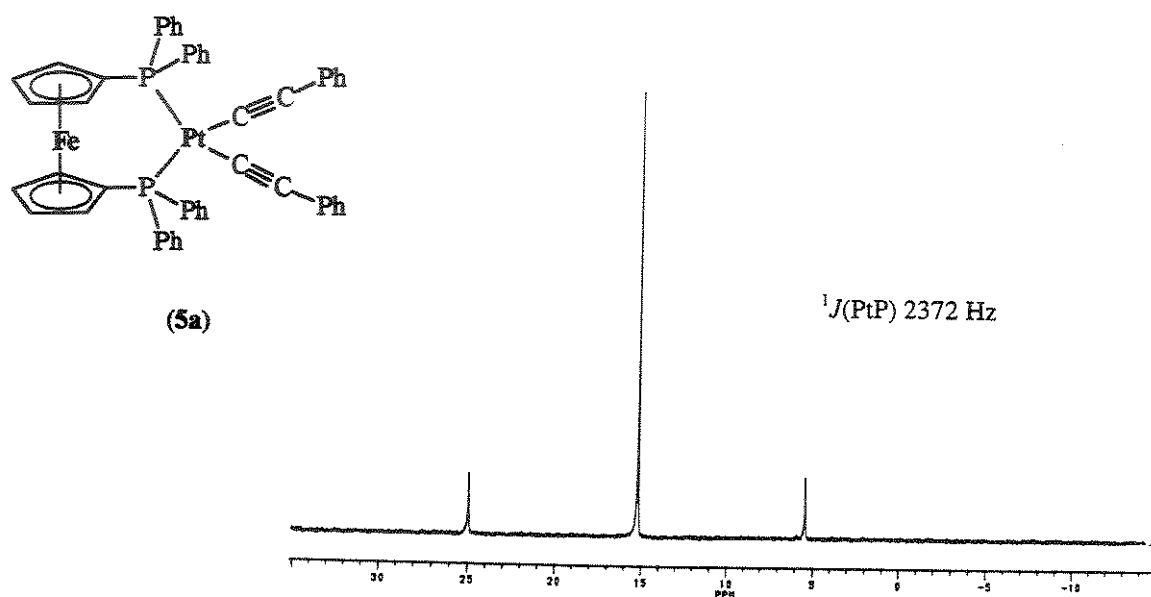


Figura 5.9 – Espectro de RMN  $^1H$  do complexo  $[Pt(C\equiv CPh)_2(\mu\text{-}dppm)Fe(CO)_4]$  (8).

## 5.4 - RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

Os espectros de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dos complexos **5a** e **5b** são similares. Ambos os espectros contêm um singlete próximo a 15 ppm. Para cada composto, os dois núcleos de fósforo têm o mesmo deslocamento químico (sistema de spins AA'). Ocorrem dois picos satélites em cada espectro (sistema AA'X, X =  $^{195}\text{Pt}$ ), resultantes do acoplamento  $^1J(\text{PtP})$  (Figura 5.10).



**Figura 5.10** – Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{dppf})]$  (**5a**). Um singlete (sistema de spin AA') com satélites (sistema de spin AA'X).

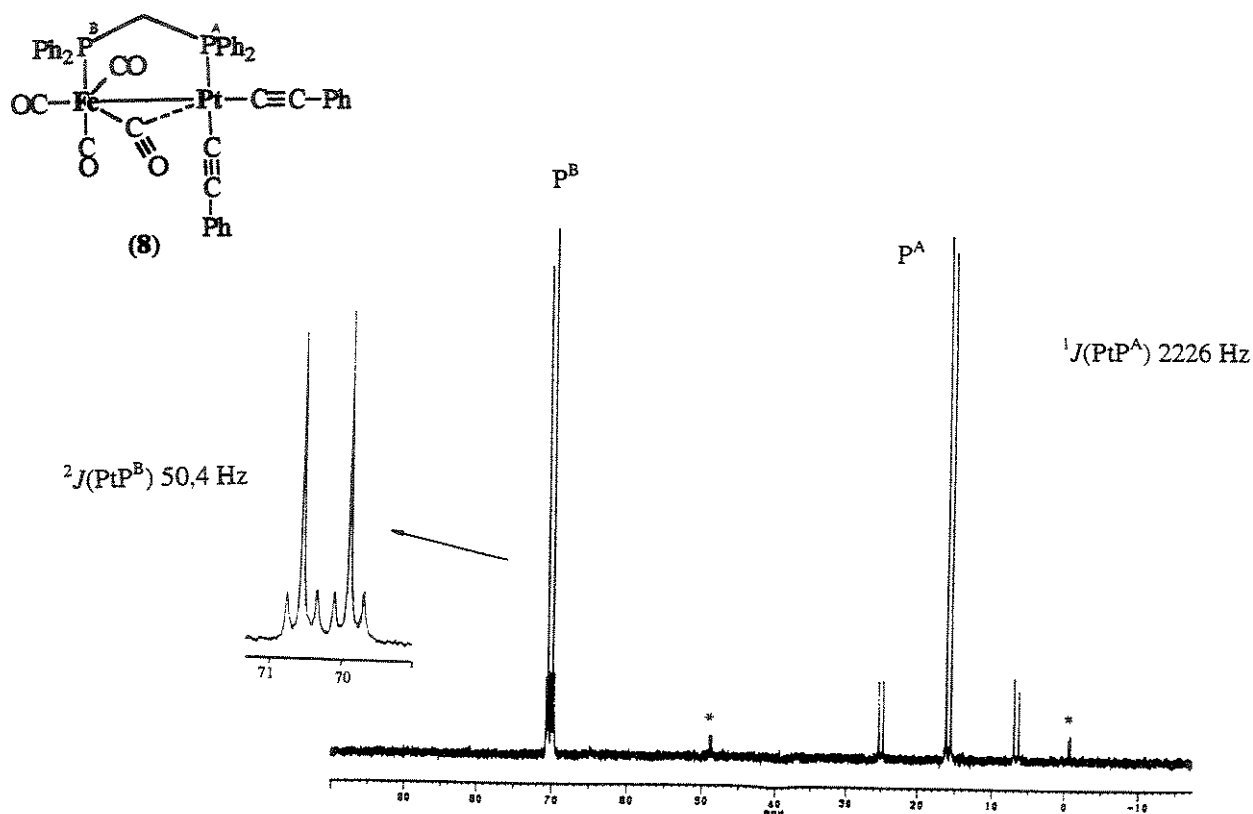
Os valores de  $^1J(\text{PtP})$  encontrados para **5a** e **5b** são de 2372 e 2298 Hz, respectivamente. O acoplamento  $^1J(\text{PtP}) = 2372$  Hz de **5a** é, possivelmente, o maior encontrado para complexos *cis*-bis(alquinila)bis(fosfina)platina(II). Os valores de  $^1J(\text{PtP})$  obtidos na literatura, encontram-se entre 2210 e 2340 Hz, exceto para o ligante bidentado *dppm*, que origina heterociclos de quatro membros e apresenta valores de  $^1J(\text{PtP})$  próximos a 1900 Hz. Compostos *trans*-bis(alquinila)bis(fosfina)platina(II) costumam apresentar

$^1J(\text{PtP})$  maiores que seus análogos *cis*. Vários complexos de geometria *trans*, observados na literatura, mostram valores de  $^1J(\text{PtP})$  entre 2320 a 2690 Hz (Tabela 5.3).

| Tabela 5.3 – Dados de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para complexos <i>cis</i> e <i>trans</i> -bis(fosfina)-bis(alquinila)platina(II): $[\text{PtL}_2(\text{CCR})_2]$ ou $[\text{PtLL}'(\text{CCR})_2]$ |                                                                              |            |                   |      |              |                   |      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|------------|-------------------|------|--------------|-------------------|------|
| complexo                                                                                                                                                                                                   |                                                                              | <i>cis</i> |                   |      | <i>trans</i> |                   |      |
| L, L', L <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                      | R                                                                            | $\delta$   | $^1J(\text{PtP})$ | ref. | $\delta$     | $^1J(\text{PtP})$ | ref. |
| $\text{PBU}^n_3$                                                                                                                                                                                           | Ph                                                                           | -2,46      | 2252              | 34   | 4,5          | 2379              | 36   |
|                                                                                                                                                                                                            |                                                                              | -1,4       | 2225              | 35   |              |                   |      |
| $\text{PBU}^n_3$                                                                                                                                                                                           | H                                                                            | -2,1       | 2219              | "    | 3,5          | 2394              | "    |
| $\text{PBU}^n_3$                                                                                                                                                                                           | <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub>                     |            |                   |      | 4,7          | 2326              | "    |
| $\text{PEt}_3$                                                                                                                                                                                             | Ph                                                                           | 5,7        | 2250              | 37   | 12,1         | 2392              | "    |
| $\text{PPh}_3$                                                                                                                                                                                             | Ph                                                                           | 16,7       | 2328              | 38   | 18,6         | 2649              | 39   |
| $\text{PMePh}_2$                                                                                                                                                                                           | Me                                                                           | -2,1       | 2315              | "    | 1,2          | 2588              | "    |
| $\text{PMe}_2\text{Ph}$                                                                                                                                                                                    | Ph                                                                           | -17,8      | 2254              | "    | -12,4        | 2418              | "    |
| $\text{PPh}_3$ ,<br>$\text{PMePh}_2$                                                                                                                                                                       | Ph                                                                           | 16,8       | 2333              | "    |              |                   |      |
|                                                                                                                                                                                                            |                                                                              | -3,2       | 2252              |      |              |                   |      |
| $\text{PPh}_3$                                                                                                                                                                                             | Bu <sup>t</sup>                                                              | 17,1       | 2302              | 40   |              |                   |      |
| $\text{PPh}_3$                                                                                                                                                                                             | SiMe <sub>3</sub>                                                            |            |                   |      | 18,46        | 2690              | 41   |
| $\text{PPh}_3$                                                                                                                                                                                             | $-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)$<br>$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}$ | 16,51      | 2329              | 42   |              |                   |      |
| dppe                                                                                                                                                                                                       | Ph                                                                           | 41,8       | 2266              | 43   | -            | -                 | -    |
| dppe                                                                                                                                                                                                       | SiMe <sub>3</sub>                                                            | 40,9       | 2212              | "    | -            | -                 | -    |
| dppm                                                                                                                                                                                                       | Ph                                                                           | -54,7      | 1927              | 44   | -            | -                 | -    |
| dppf                                                                                                                                                                                                       | Ph                                                                           | 15,1       | 2372              | 45   | -            | -                 | -    |
| dppf                                                                                                                                                                                                       | SiEt <sub>3</sub>                                                            | 14,5       | 2298              | 45   | -            | -                 | -    |

O espectro do complexo **5c** apresenta o mesmo perfil dos espectros de **5a** e **5b**, com  $\delta(^{31}\text{P})$  deslocado para uma frequência mais baixa, -2,46 ppm. O efeito indutivo dos substituintes *n*-butila aumenta a blindagem eletrônica nos núcleos de fósforo, protegendo-os. O acoplamento  $^1J(\text{PtP})$  2252 Hz, está dentro faixa esperada para isômeros *cis*.

O espectro do complexo **8** mostra dois dupletos e seus satélites (Figura 5.11) . A separação entre as linhas de cada duplete é de 80 Hz, o que corresponde ao acoplamento entre os núcleos de fósforo-31,  $J(\text{PP})$ . O duplete em frequência mais baixa, 15,95 ppm, é proveniente do átomo de fósforo ligado ao átomo de platina. Os seus satélites fornecem  $^1J(\text{PtP})$  2226 Hz. A magnitude deste acoplamento está de acordo para ligantes fosfinas *trans* a alquinilas. Quando o ligante é cloreto ou metila, ao invés de alquinila, os acoplamentos são de 3442 ou 2029 Hz, respectivamente<sup>46</sup>, de acordo com a ordem decrescente de influência *trans*: Me > C≡CR > Cl.<sup>47</sup>



**Figura 5.11** – Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (**8**).

O duplete em frequência mais alta, 70,25 ppm, é atribuído ao átomo de fósforo ligado ao átomo de ferro. Observam-se também picos satélites, um duplete de dupletos, resultante dos acoplamentos  $J(PP)$  e  $J(PtP)$ . O do valor de  $|J(PtP)|$ , para este fósforo, é de 50 Hz, e a melhor maneira de representá-lo é através da soma das duas constantes de acoplamento:  $|^2J(PtP) + ^3J(PtP)|$ .  $^2J(PtP)$  corresponde à transmissão do acoplamento pelas ligações P-Fe-Pt, enquanto  $^3J(PtP)$  corresponde à transmissão do acoplamento pelas ligações e P-C-P-Pt.

## 5.5 - RMN $^{13}C\{^1H\}$

Os espectros de RMN  $^{13}C\{^1H\}$  dos complexos **5a** (Figura 5.12) e **5b** (Figura 5.13) têm o mesmo perfil em relação aos sinais dos átomos de carbono do ligante *dppf* e das ligações triplas dos ligantes alquinilas. O ligante *dppf* contém anéis fenilas e ciclopentadienilas, que originam sete ressonâncias, três das ciclopentadienilas e quatro das fenilas. As três espécies de carbonos quimicamente não equivalentes dos anéis  $\eta^5$ -ciclopentadienila aparecem na região de 72 a 78 ppm.<sup>48</sup> Estes são mais protegidos do que carbonos olefínicos do ciclopentadieno,  $C_5H_6$  (132,2 ppm para  $C^1$  e  $C^4$ ; 132,8 ppm para  $C^2$  e  $C^3$ )<sup>49</sup>. A carga formal (-1) nesses anéis é um fator responsável pelo acréscimo de blindagem nuclear nos seus átomos de carbono. Dois picos de baixa intensidade entre os sinais do solvente  $CDCl_3$  no espectro de **5b** e outros dois, próximos de 76 ppm, no espectro de **5a**, são atribuídos aos carbonos sem hidrogênios ligados dos grupos  $\eta^5$ - $C_5H_4$  (aparentes dupletos). As separações entre os picos destes dupletos ficam próximas de 70 Hz, sendo atribuídas à soma  $|^1J(PC) + ^3J(P'C)|$ .

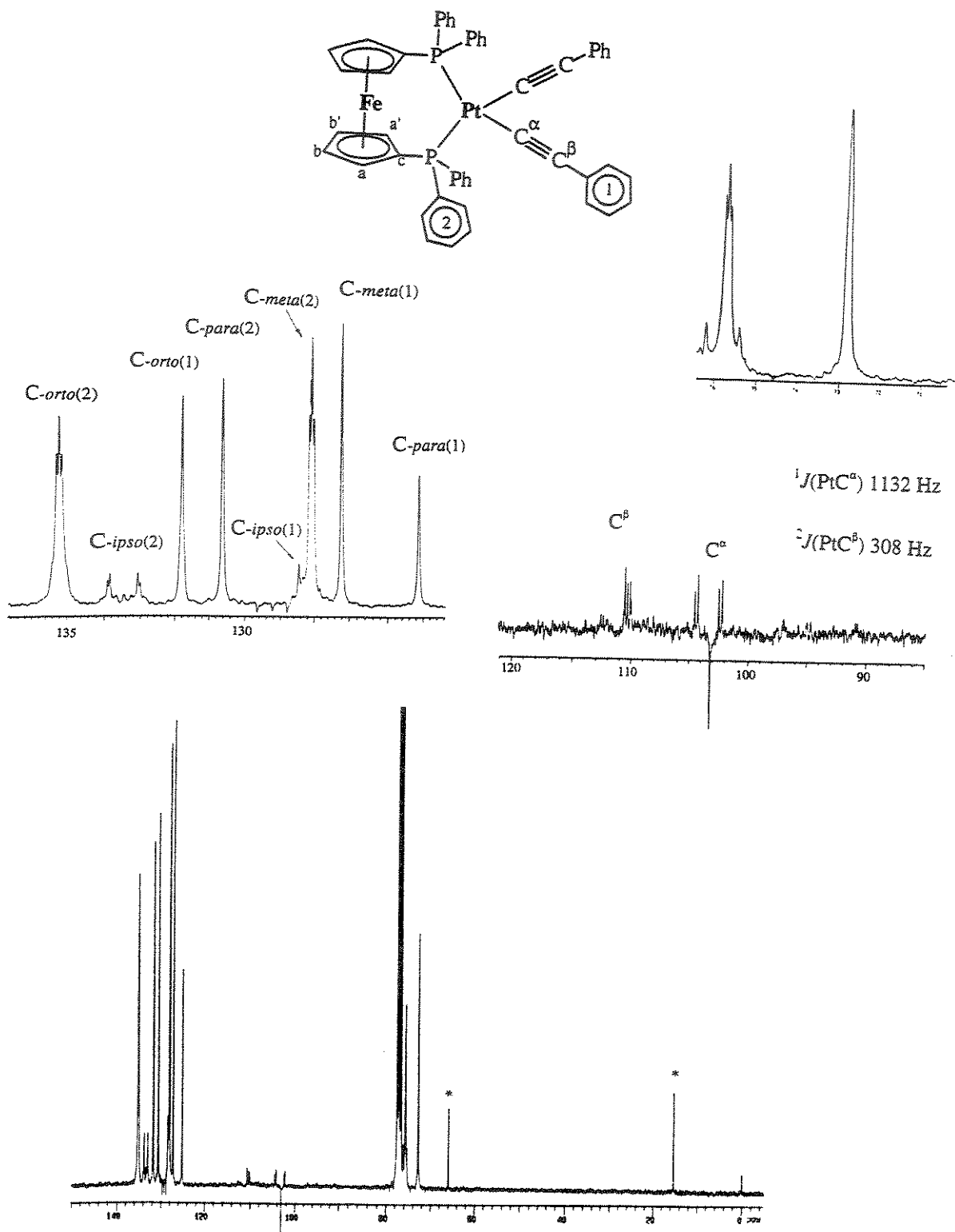


Figura 5.12 – Espectro de RMN  $^{13}C\{^1H\}$  do complexo  $[Pt(C\equiv CPh)_2(dppf)]$  (5a).

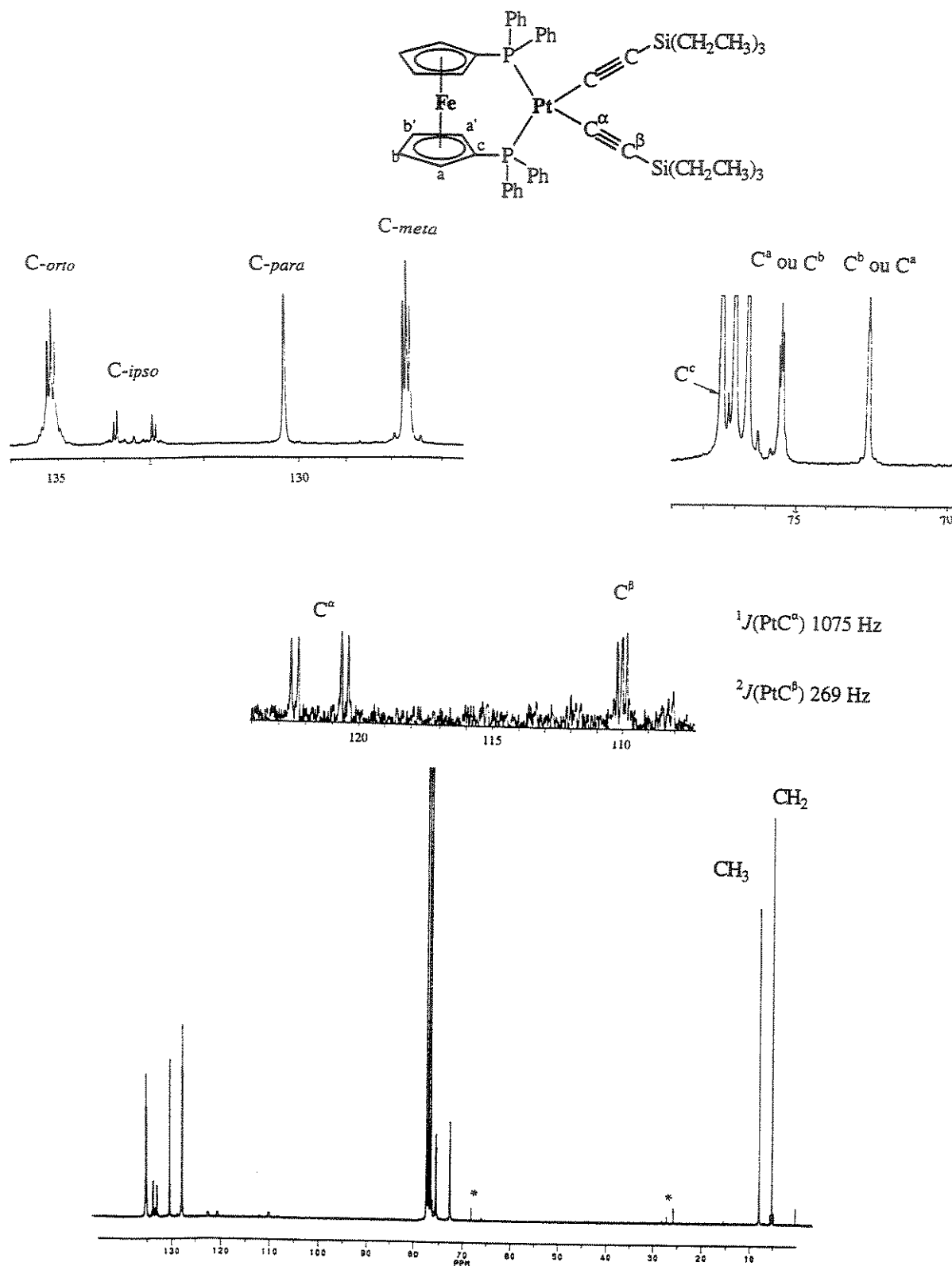
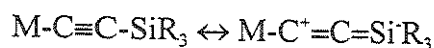


Figura 5.13 – Espectro de RMN  $^{13}C\{^1H\}$  do complexo  $[Pt(C\equiv CSiEt_3)_2(dppf)]$  (5b).

São observadas quatro ressonâncias para os carbonos de anéis fenílicos na difosfina *dppf* para cada um dos compostos **5a** e **5b**. O perfil e os deslocamentos químicos desses quatro sinais em ambos os espectros são muito parecidos. As atribuições dos carbonos para essas ressonâncias foram realizadas a partir do espectro do composto **5b**, que possui grupos fenílicos apenas no ligante *dppf*. Para **5a** e **5b**, os deslocamentos químicos dos carbonos-*orto* aparecem em frequências mais altas (aproximadamente 135 ppm), seguidos pelos deslocamentos dos carbonos *ipso*, *para*, e *meta* (133,5, 130,5 e 128 ppm, respectivamente). Valores muito parecidos foram encontrados para um complexo de níquel, contendo a trifenilfosfina como ligante. Este apresenta os carbonos *orto*, *ipso*, *para* e *meta* em  $\delta(^{13}\text{C})$  134,6, 133,4, 130,1 e 128,6 ppm respectivamente.<sup>50</sup> As ressonâncias dos carbonos -*orto* e -*meta* são aparentes tripletos devidos aos acoplamentos  $J(\text{PC})$  e  $J(\text{P}'\text{C})$ . A separação entre os sinais externos de cada um destes tripletos corresponde a  $|J(\text{PC}) + J(\text{P}'\text{C})|$ . Os sinais dos carbonos *para* mostram-se como singletos. As ressonâncias dos C-*ipso* aparecem como multipletos. A separação entre os dois picos mais intensos do multipletto é dada por  $|^1J(\text{PC}) + ^3J(\text{P}'\text{C})|$ , que é igual a 57,8 Hz para **5a**, e igual a 56,6 Hz para **5b**. Uma curiosidade: o acoplamento  $^1J(\text{PC})$  de fosfinas livres são negativos, tornando-se positivos após a coordenação a um metal. Por exemplo, a difeniletilfosfina apresenta  $^1J(\text{PC}_{\text{Ph}}) = -15$  Hz e  $^1J(\text{PC}_{\text{Et}}) = -11$  Hz, enquanto o complexo  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{Et})]$  apresenta  $^1J(\text{PC}_{\text{Ph}}) = +47$  Hz e  $^1J(\text{PC}_{\text{Et}}) = +31$  Hz.<sup>51</sup>

Os deslocamentos químicos dos C- $\alpha$  e C- $\beta$  do complexo **5a** estão, respectivamente, em 103,4 e 110,3 ppm, enquanto para **5b** estão em 121,5 e 110,0 ppm. O C- $\alpha$  do complexo **5a** é mais protegido que o C- $\beta$ , porém, para **5b** ocorre o contrário. O mesmo comportamento é observado para os complexos  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{dppe})]$  e  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2(\text{dppe})]$  (Tabela 5.4). A maior desproteção do C- $\alpha$  do ligante sililalquinila é justificada pela contribuição significativa da forma canônica, que desloca um elétron *p* do C- $\alpha$  para um orbital *d* vazio do silício:<sup>52</sup>



As ressonâncias dos carbonos- $\alpha$  de complexos bis(fosfina)alquinila-platina(II) costumam aparecer no intervalo entre 132,1 (*trans*-[Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C≡CSnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]) e 64,9 ppm (*trans*-[Pt(PPhMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C≡CMe)Cl]). Os carbonos- $\beta$  ficam entre 121,4 ([Pt(dppm)(C≡CBu<sup>t</sup>)<sub>2</sub>]) e 92,0 ppm (*cis*-[Pt(PBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C≡CH)<sub>2</sub>]).<sup>53</sup> Os carbonos de ligações triplas de alquinos livres aparecem entre 64 e 115 ppm.<sup>54</sup>

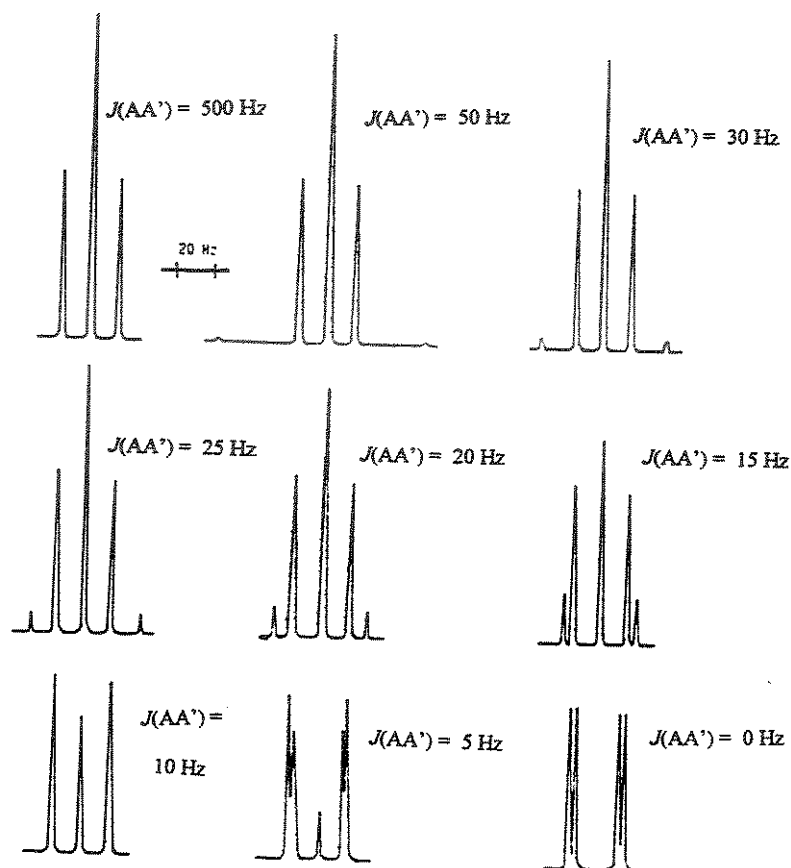
**Tabela 5.4 - Valores de  $\delta(^{13}\text{C})$  de carbonos acetilênicos em complexos *cis*-[bis(alquinila)platina(II)]. Entre colchetes, encontram-se os valores de  $J(\text{PtC})$  em Hz. Ref.: TMS**

| complexo                                                                          | C- $\alpha$  | C- $\beta$  | CNR          | ref. |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------|-------------|--------------|------|
| [Pt(C≡CPh) <sub>2</sub> (dppf)] <b>5a</b>                                         | 103,4 [1132] | 110,3 [308] |              |      |
| [Pt(C≡CSiEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (dppf)] <b>5b</b>                         | 121,5 [1075] | 110,0 [269] |              |      |
| <i>cis</i> -[Pt(C≡CPh) <sub>2</sub> (C≡NBu <sup>t</sup> ) <sub>2</sub> ] <b>6</b> | 91,79 [1147] | 105,9 [331] | 124,7 [1051] |      |
| [Pt(C≡CPh) <sub>2</sub> (dppe)]                                                   | 107,0 [1137] | 111,8 [308] |              | 55   |
| [Pt(C≡CSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (dppe)]                                   | 126,1 [1074] | 116,0 [268] |              | 56   |

Os sinais dos carbonos C- $\alpha$  nos espectros de **5a** e **5b** aparecem como dupletos de dupletos por causa dos acoplamentos do  $^{13}\text{C}$ - $\alpha$  com os dois núcleos  $^{31}\text{P}$ . O acoplamento  $|^2J(\text{PC})|$  entre os núcleos em posição *trans* é maior que  $|^2J(\text{P}'\text{C})|$  entre núcleos em posição *cis*. Existe a possibilidade das duas constantes de acoplamento serem de sinais opostos, não permitindo afirmar se módulo da soma  $|^2J(\text{PC}) + ^2J(\text{P}'\text{C})|$  corresponde a separação entre as linhas externas ou internas do duplete de dupletos. Há ainda satélites, que mal se destacam do ruído, provenientes de  $^1J(\text{PtC})$ .

As ressonâncias dos carbonos- $\beta$  de **5a** e **5b** aparecem como pseudo quintetos rodeados por satélites. Efeitos de segunda ordem são bem mais pronunciados para estes carbonos em relação aos carbonos- $\alpha$ . As magnitudes relativas dos acoplamentos  $^2J(\text{PP}')$ ,  $^3J(\text{CP})$  e  $^3J(\text{CP}')$  são responsáveis pela aparência do sinal observado. Através de simulações de espectros para a parte X de um sistema de spin AA'X (neste caso: A, A' =  $^{31}\text{P}$  e X =  $^{13}\text{C}$ ) é possível verificar a influência de  $J(\text{AA}')$  no perfil da ressonância de X. Por exemplo, quando  $J(\text{AA}') = 0$ , observa-se um duplete de dupletos para o sinal de X. Aumentando-se

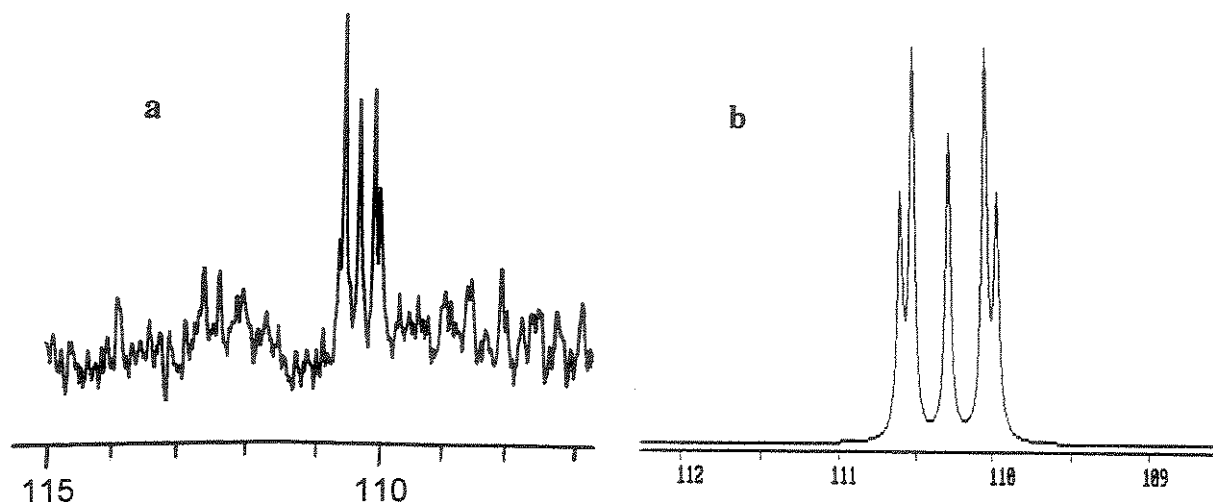
continuamente o acoplamento  $J(AA')$ , os picos externos ou internos do duplete de dupletos vão se deslocando e diminuindo de intensidade, enquanto ocorre o surgimento e o crescimento de um pico central. A transformação do sinal vai ocorrendo até originar um tripleto (Figura 5.14).<sup>57</sup>



**Figura 5.14** – Simulação do espectro de RMN do núcleo  $X$  em um sistema de spin  $AA'X$ . O valor de  $J(AX) = \pm 25$  Hz;  $J(A'X) = \mp 3$  Hz são mantidos constantes enquanto o valor de  $J(AA')$  é variado.

O espectro de **5a** foi simulado na região dos picos de ressonância do carbono- $\beta$ , utilizando-se o simulador RACCOON (Figura 5.15) para um sistema de spins  $AA'X$  ( $A, A' = {}^{31}\text{P}$  e  $X = {}^{13}\text{C}$ ). O sistema não inclui os picos satélites provenientes de  ${}^2J(\text{PtC})$ . O módulo  $|{}^3J(\text{CP}) + {}^3J(\text{CP}')|$  corresponde à separação entre as duas linhas de ressonância mais intensas observadas experimentalmente (35,2 Hz) e foi utilizado como dado inicial. Após várias tentativas de combinações de valores de  $J(AA')$ ,  $J(AX)$  e  $J(A'X)$ , foram obtidas as

seguintes constantes de acoplamento:  $^2J(PP') = 16,0$  Hz,  $^3J(CP) = \pm 36,0$  Hz e  $^3J(CP') = \pm 0,8$ ; sendo que  $^3J(CP)$  e  $^3J(CP')$  têm sinais opostos. Os valores calculados apresentam um erro aproximado de  $\pm 2$  Hz, levando em consideração as limitações da resolução do espectro experimental, com o qual são comparadas as intensidades e as frequências dos picos simulados. O valor de  $J(PP')$  para **5a** é típico de *cis*-bis(fosfinas).



**Figura 5.15** – Sinais do carbono- $\beta$  do ligante alquinila do complexo **5a**: a) experimental; b) simulado para a parte X de um sistema de spins AA'X,  $J(AX) = \pm 36$  Hz;  $J(A'X) = \pm 0,8$  Hz e  $J(XX') = 16$  Hz.

Os satélites dos sinais de C- $\alpha$  e C- $\beta$ , praticamente perdidos no ruído, fornecem as constantes de acoplamento  $^1J(\text{PtC})$  e  $^2J(\text{PtC})$  para os complexos **5a** (1132 e 308 Hz) e **5b** (1075 e 269 Hz). Os valores encontrados são muito próximos aos dos complexos análogos  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{dppe})]$  e  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2(\text{dppe})]$  (Tabela 5.4). Complexos bis(alquinila)-bis(fosfina)platina(II) de geometria *cis* costumam apresentar constantes  $^1J(\text{PtC})$  e  $^2J(\text{PtC})$  ao redor de 1100 e 300 Hz, respectivamente, enquanto complexos de geometria *trans* apresentam constantes  $^1J(\text{PtC})$  e  $^2J(\text{PtC})$  próximas a 950 e 260 Hz.<sup>29</sup>

O complexo *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{CNBu}')_2]$  (**6**) contém nove carbonos quimicamente não equivalentes. A análise do espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Figura 5.16) possibilitou a fácil atribuição de oito deles. Houve dificuldade na localização das ressonâncias dos C-*ipso* (fenilas), provavelmente sobrepostas ao singlete do C-*meta* (127,6 ppm). A identificação do C-*ipso* foi baseada em dois picos separados por 25,5 Hz, localizados em torno

do sinal do C-*meta*. O deslocamento químico e o acoplamento  $^3J(\text{PtC})$  observados são concordantes com os valores de outros complexos feniletinilplatina.<sup>58</sup> Os carbonos quimicamente equivalentes dos grupos metila aparecem em 30,1 ppm, região típica de carbonos  $sp^3$ . O carbono quaternário do grupo *tert*-butila, aparece em frequência mais alta, 58,3 ppm.

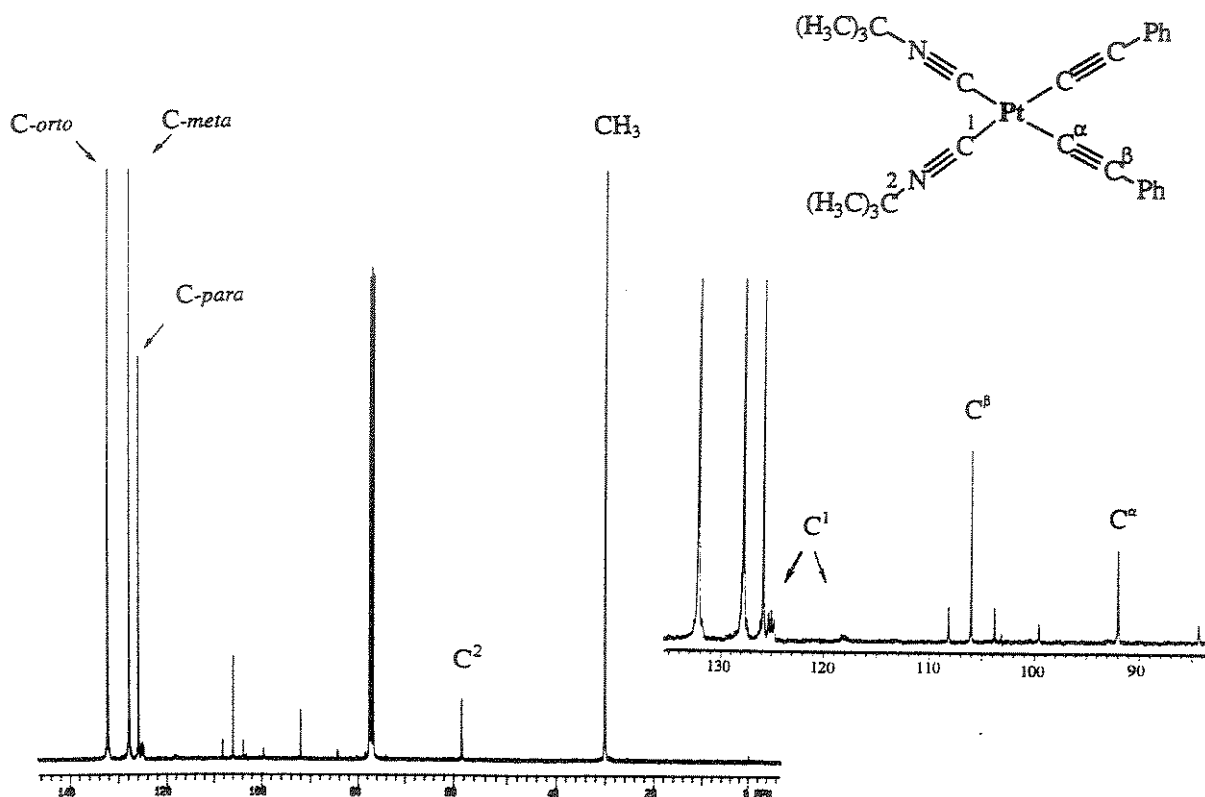


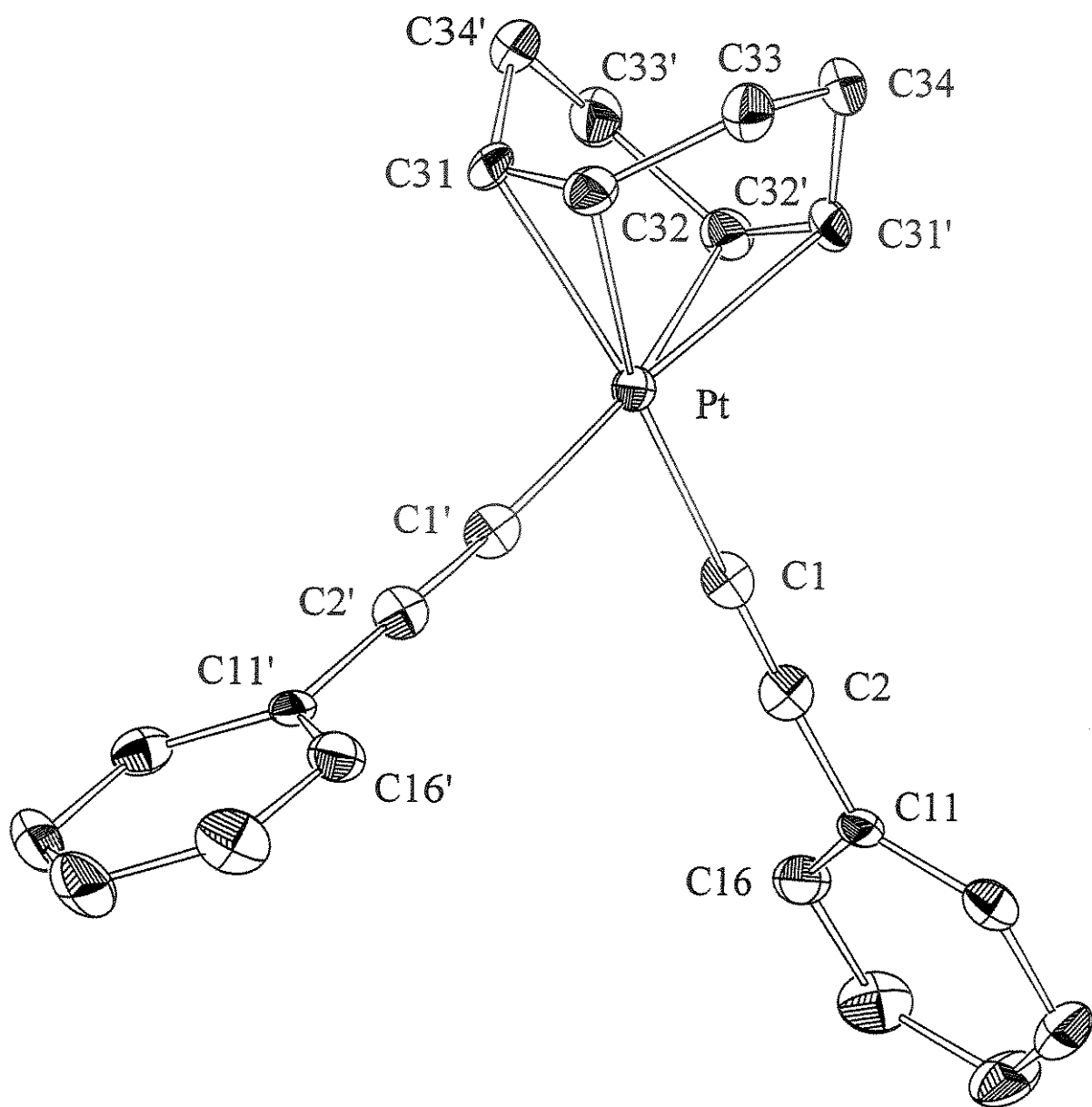
Figura 5.16 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  do complexo  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{CN}^t\text{Bu})_2]$  (6).

Observando-se os valores de  $^1J(\text{PtC})$  (Tabela 5.4) para os complexos estudados, conclui-se que a influência *trans* da difosfina quelante *dppf* é pouco maior que a do ligante CNBu'. Outra constatação interessante é a redução dos valores de  $^1J(\text{PtC})$  e  $^2J(\text{PtC})$  quando o substituinte da alquinila é trocado de -Ph (5a) para -SiEt<sub>3</sub> (5b).

## 5.6 – Cristalografia de Raios-X: Estrutura Molecular do Complexo 4a.

A análise de um monocristal por difração de raios-X revelou a estrutura molecular do complexo **4a** (Figura 5.17). A Tabela 5.5 mostra os comprimentos de ligações e os ângulos de ligação principais. A estrutura consiste de unidades monoméricas com dois ligantes alquinilas  $\sigma$ -coordenados e um ligante *cod* coordenado  $\eta^4$  ao átomo de platina pelas duas ligações duplas na forma  $\pi$ , em um arranjo aproximadamente quadrado plano de geometria *cis* (considerando duas ligações entre a platina e os centros das ligações duplas do *cod*). O ângulo de ligação definido pelos dois ligantes alquinila e o átomo de platina é  $87,9(2)^\circ$ , um valor pouco maior que o observado para *cis*-[Pt{C $\equiv$ CC(OH)Me $_2$ } $_2$ (PPh $_3$ ) $_2$ ].H $_2$ O de  $84,5(6)^\circ$ .<sup>59</sup> O comprimento de ligação entre o carbono- $\alpha$  da alquinila, C(1), e o átomo de platina é de 1,974(4) Å. Complexos alquinilaplatina costumam apresentar comprimentos de ligação Pt-C entre 1,97 e 2,14 Å. A distância entre os átomos de carbono na ligação tripla, 1,189(6) Å, está no intervalo encontrado na literatura (1,14 a 1,22 Å) e, dentro do previsto, o ligante feniletinila é praticamente linear:  $178,5(4)$  para o ângulo Pt-C(1)-C(2) e  $176,9(4)$  para o ângulo C(1)-C(2)-C(11).<sup>60</sup>

A ligação dupla C(31)-C(32) do ligante *cod*, 1,365(6) Å, é um pouco mais curta que as ligações duplas do mesmo ligante no complexo de platina(0) bimetalico [Pt $_2$ ( $\mu$ -PhC $\equiv$ CSiMe $_3$ )(*cod*) $_2$ ]: 1,38 e 1,42 Å. A distância entre o centro da ligação dupla e o átomo de platina é de 2,144 Å, enquanto no complexo bimetalico citado, as quatro ligações deste tipo encontram-se entre 2,123 Å e 2,138 Å.<sup>61</sup>



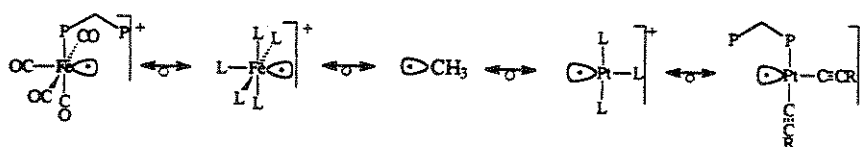
**Figura 5.17** – Estrutura molecular (ORTEP) do complexo  $[Pt(C\equiv CPh)_2(cod)]$  (**4a**).

**Tabela 5.5** – Seleção de comprimentos de ligações (Å) e ângulos (grau) para 4a.

|             |          |                     |          |
|-------------|----------|---------------------|----------|
| Pt(1)-C(1)  | 1,974(4) | C(1')-Pt(1)-C(1)    | 87,9(2)  |
| Pt(1)-C(32) | 2,239(5) | C(1')-Pt(1)-C(32)   | 91,4(2)  |
| Pt(1)-C(31) | 2,261(4) | C(1)-Pt(1)-C(32)    | 160,5(2) |
| C(1)-C(2)   | 1,189(6) | C(1')-Pt(1)-C(32')  | 160,5(2) |
| C(2)-C(11)  | 1,453(6) | C(1)-Pt(1)-C(32')   | 91,4(2)  |
| C(11)-C(12) | 1,383(6) | C(32)-Pt(1)-C(32')  | 95,6(3)  |
| C(11)-C(16) | 1,400(6) | C(1')-Pt(1)-C(31)   | 95,1(2)  |
| C(12)-C(13) | 1,393(6) | C(1)-Pt(1)-C(31)    | 164,0(2) |
| C(13)-C(14) | 1,369(7) | C(32)-Pt(1)-C(31)   | 35,3(2)  |
| C(14)-C(15) | 1,384(6) | C(32')-Pt(1)-C(31)  | 80,6(2)  |
| C(15)-C(16) | 1,375(6) | C(1')-Pt(1)-C(31')  | 164,0(2) |
| C(31)-C(32) | 1,365(6) | C(1)-Pt(1)-C(31')   | 95,1(2)  |
| C(32)-C(33) | 1,514(6) | C(32)-Pt(1)-C(31')  | 80,6(2)  |
| C(33)-C(34) | 1,535(6) | C(32')-Pt(1)-C(31') | 35,3(2)  |
|             |          | C(31)-Pt(1)-C(31')  | 86,3(2)  |
|             |          | C(2)-C(1)-Pt(1)     | 178,5(4) |
|             |          | C(1)-C(2)-C(11)     | 176,9(4) |

### 5.7-Orbitais moleculares do fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\mu\text{-dppm})]$ no complexo 8

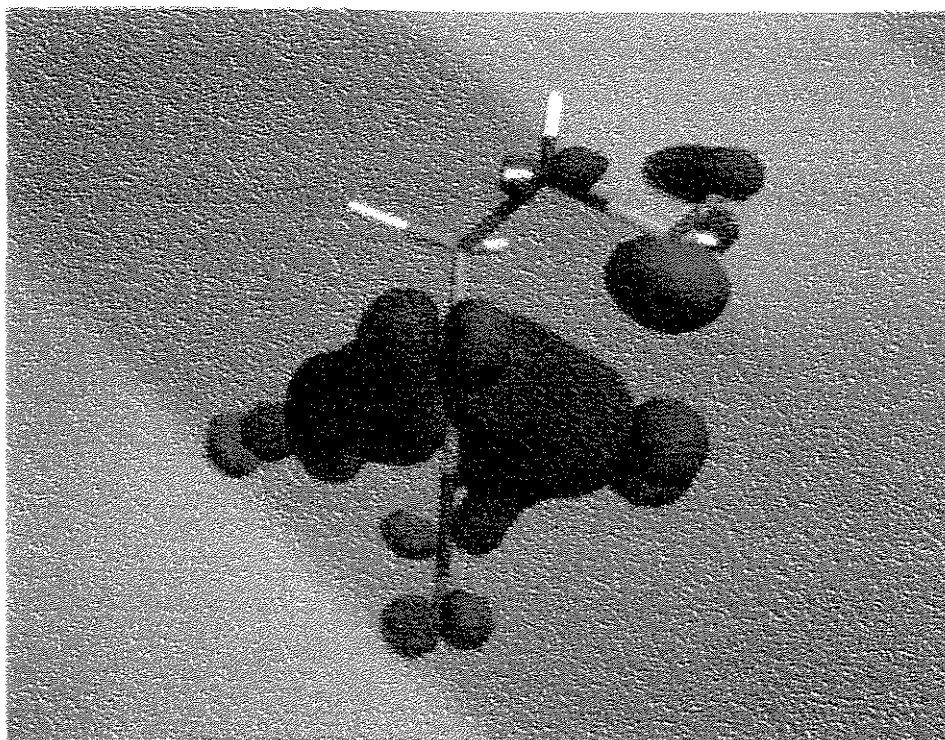
Do ponto de vista da analogia isolobal<sup>62</sup>, o complexo 8 pode ser dividido em dois fragmentos: um deles contém o átomo de ferro e seus ligantes, e o outro contém o átomo de platina e seus ligantes. Considerando que todos os ligantes em ambos os fragmentos são representados por L (sem cargas elétricas), que a geometria do fragmento de ferro seja aproximadamente octaédrica e que o fragmento de platina seja um quadrado, os fragmentos seriam do tipo  $\text{ML}_5\text{-d}^7$  ( $\text{FeL}_5^+$ ) e do tipo  $\text{ML}_3\text{-d}^9$  ( $\text{PtL}_3^-$ ), isolobais ao fragmento orgânico  $\text{CH}_3$  (Figura 5.18).<sup>63</sup>



**Figura 5.18** - Analogia isolobal entre os fragmentos  $[\text{Pt}(\text{dppm})(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm})]^+$  e  $\text{CH}_3$ .

Para uma análise dos orbitais moleculares do complexo  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-P})]$  (1), que possam estar envolvidos na ligação ferro-platina em complexos do tipo  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\mu\text{-dppm})\text{PtL}_2]$ , como o complexo 8, foram realizados cálculos de orbitais moleculares para o composto  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{PH}_2)]$ .<sup>64</sup> Os grupos fenílicos de 1 foram substituídos por átomos de hidrogênio para simplificar o estudo. Utilizou-se o método semi-empírico MNDO-PM3<sup>65</sup>, contido no pacote computacional Spartan 4.0. A geometria molecular de  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{PH}_2)]$  foi fixada como bipirâmide trigonal (átomo central: átomo de

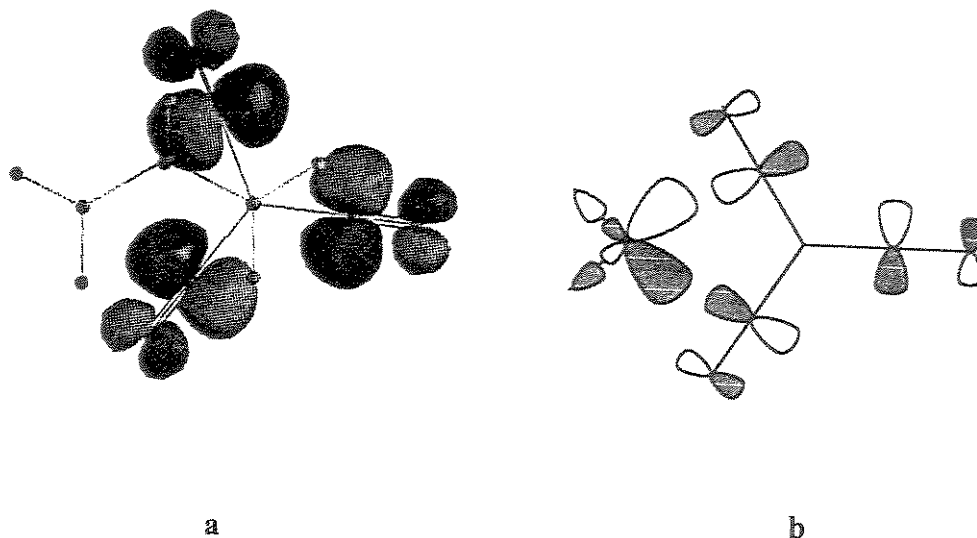
dppm)PtBr<sub>2</sub>], caracterizado estruturalmente por cristalografia de raios-X.<sup>67</sup> Os cálculos mostram que o HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia - *highest occupied molecular orbital*) apresenta contribuições de orbitais atômicos *d* e *p* do metal (com maiores contribuições dos orbitais  $dx^2-y^2$ ,  $dyz$  e também contribuições significativas dos orbitais *px*, *dxz* e *pz*) e orbitais moleculares  $\pi^*$  de ligantes CO. A representação gráfica do HOMO (Figura 5.19) mostra diversos lóbulos distribuídos pela molécula, com destaque para dois deles, que possuem simetria adequada para a sobreposição com orbitais moleculares de fragmentos de platina e seus ligantes, PtL<sub>2</sub>, na formação de complexos do tipo [Fe(CO)<sub>4</sub>( $\mu$ -dppm)PtL<sub>2</sub>]. O lóbulo de maior destaque é proveniente da combinação entre os orbitais metálicos com orbitais  $\pi^*$  de ligantes CO e representa, provavelmente, o orbital de maior envolvimento na ligação ferro-platina. O outro lóbulo aparece na fosfina livre e deve estar relacionado com a ligação da *dppm* ao átomo de platina.



**Figura 5.19** – Representação gráfica do HOMO do complexo [Fe(CO)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PH<sub>2</sub>)], obtida a partir do pacote computacional Spartan 4.0.

O alto caráter metálico do HOMO, responsável por uma alta densidade eletrônica no eixo de formação da ligação Fe-Pt, é plausível com a proposta de transferência desta densidade eletrônica do átomo de ferro para o átomo de platina em complexos do tipo  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\mu\text{-dppm})\text{PtL}_2]$ .

Observa-se também que o orbital molecular LUMO+2, acima do LUMO (orbital molecular desocupado de menor energia – *lowest unoccupied molecular orbital*), é formado basicamente por uma combinação antiligante dos três orbitais  $\pi^*(\text{CO})$  no plano equatorial da molécula (Figura 5.20a). A sobreposição deste orbital molecular vazio com um orbital ocupado de alto caráter de orbitais  $d$ , do fragmento de platina ( $\text{PtL}_2$ ), permitiria uma interação entre os ligantes CO e o átomo de platina (Figura 5.20b).<sup>68</sup> Esta interação é detectada no espectro de IV de **8** em que aparece uma banda em  $1872\text{ cm}^{-1}$ , referente a frequência de estiramento  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ , típica de carbonila em semiponte. O efeito de doação de densidade eletrônica de um orbital ocupado do metal para o orbital  $\pi^*$  da carbonila é um argumento bastante utilizado para justificar as suas ligações em semiponte a átomos metálicos.<sup>69</sup>



**Figura 5.20** – a) Representação gráfica do LUMO+2 do complexo  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{PH}_2)]$ , obtida a partir do pacote computacional Spartan 4.0 e b) sua interação com HOMO de um fragmento  $[\text{Pt}(\text{PH}_3)_2]$ .

## 5.8 - Referências

- <sup>1</sup> Cross, R. J.; Davidson, M. F.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1987.
- <sup>2</sup> Forniés, J.; Gómez-Saso, M. A.; Lalinde, E.; Martínez, F.; Moreno, M. T.; *Organometallics* **1992**, *11*, 2873.
- <sup>3</sup> a) Hayashi, T.; Konishi, M.; Kobori, Y.; Kumada, M.; Higuchi, T.; Hirotsu, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 158. b) Brown J. M.; Guiry, P. J.; *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 249.
- <sup>4</sup> Clemente, D. A.; Pilloni, G.; Corain, B.; Longato, B.; Tiripicchio-Camellini, M.; *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *115*, L9.
- <sup>5</sup> Stang, P. J.; Olenyuk, B.; Fan, J.; Arif, A. M.; *Organometallics* **1996**, *15*, 904.
- <sup>6</sup> Benyunes, S. A.; Brandt, L.; Fries, A.; Green, M.; Mahon, M. F.; Papworth, T. M. T.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1993**, 3785.
- <sup>7</sup> Vasapollo, G.; Toniolo, L.; Cavinato, G.; Bigoli, F.; Lanfranchi, M.; Pellinghelli, A.; *J. Organomet. Chem.* **1994**, *481*, 173.
- <sup>8</sup> Bandoli, G.; Trovó, G.; Dolmella, A.; Longato, B.; *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 45.
- <sup>9</sup> Butler, I. R.; Cullen, W. R.; Kim, T.-J.; Rettig, S. J.; Trotter, J.; *Organometallics* **1985**, *4*, 972.
- <sup>10</sup> Hayashi, T.; Konishi, M.; Kobori, Y.; Kumada, M.; Higuchi, T.; Hirotsu, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 158
- <sup>11</sup> Dados obtidos nesta tese.
- <sup>12</sup> Stang, P. J.; Kowalski, M. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3356.
- <sup>13</sup> Comunicação pessoal de Maria Tereza Gambardella, USP, São Carlos.
- <sup>14</sup> Coyer, M. J.; Croft, M.; Chen, J.; Herber, R. H.; *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1752.
- <sup>15</sup> Monaghan, P. K.; Puddephatt, R. J.; *Organometallics* **1984**, *3*, 444.
- <sup>16</sup> Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H.; *Inorganic Chemistry*; Oxford University Press; Oxford, 1990; p. 446
- <sup>17</sup> a) Monaghan, P. K.; Puddephatt, R. J.; *Organometallics* **1984**, *3*, 444. b) De Felice, V.; Funicello, M.; Panunzi, A.; Ruffo, F.; *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 243.
- <sup>18</sup> Jacobsen, G. B.; Shaw, B. L.; Thornton-Pett, M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 3079.
- <sup>19</sup> a) Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lastra, E.; *J. Organomet. Chem.* **1991**, *405*, 333. b) Lichtenberger, D. L.; Renshaw, S. K.; Bullock, R. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3276. c) Sonogashira, K.; Fujikura, Y.; Yatake, T.; Toyoshima, N.; Takahashi, S.; Hagihara, N.; *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 101. d) Masai, H.; Sonogashira, K.; Hagihara, N.; *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, 271. e) Green, M. L. H.; Mole, T.; *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 404. f) Bruce, M. I.; Harbourn, D. A.; Waugh, F.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 356.
- <sup>20</sup> Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H.; *Inorganic Chemistry*; Oxford University Press; Oxford, 1990, p 319.
- <sup>21</sup> Lichtenberger, D. L.; Renshaw, S. K.; Bullock, R. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3276.

- 
- <sup>22</sup>Boag, N. M.; Green, M.; Grove, D. M.; Howard, J. A. K.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2170.
- <sup>23</sup>Jacobsen, G. B.; Shaw, B. L.; Thornton-Pett, M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 3079.
- <sup>24</sup>Sonogashira, K.; Fujikura, Y.; Yatake, T.; Toyoshima, N.; Takahashi, S.; Hagihara, N.; *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 101.
- <sup>25</sup>Furlani, A.; Licocchia, S.; Russo, M. V.; Villa, A. C.; Guastini, C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2197.
- <sup>26</sup>Masai, H.; Sonogashira, K.; Hagihara, N.; *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, 271.
- <sup>27</sup>Langrick, C. R.; McEwan, D. M.; Pringle, P. G.; Shaw, B. L.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2487.
- <sup>28</sup>Weigand, W.; Robl, C.; *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1807.
- <sup>29</sup>Sebald, A.; Wrackmeyer, B.; Beck, W.; *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 45.
- <sup>30</sup>Masai, H.; Sonogashira, K.; Hagihara, N.; *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, 271.
- <sup>31</sup>a) Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Martínez, F.; Cubero, J. C.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Welch, A. J.; *Polyhedron* **1993**, *12*, 1797. b) Espinet, P.; Forniés, J.; Martínez, F.; Sotes, M.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Ruiz, A.; Welch, A. J.; *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 253.
- <sup>32</sup>Bruce, M. I.; Harbourne, D. A.; Waugh, F.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 356.
- <sup>33</sup>Referência 18.
- <sup>34</sup>Dado obtido nesta tese.
- <sup>35</sup>Sebald, A.; Wrackmeyer, B.; Beck, W.; *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 45.
- <sup>36</sup>Referência 35.
- <sup>37</sup>Sebald, A.; Wrackmeyer, B.; *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 1481.
- <sup>38</sup>Cross, R. J.; Davidson, M. F.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1987.
- <sup>39</sup>Referência 38.
- <sup>40</sup>Forniés, J.; Gómez-Saso, M. A.; Lalinde, E.; Martínez, F.; Moreno, M. T.; *Organometallics* **1992**, *11*, 2873.
- <sup>41</sup>Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Martínez, F.; Cubero, J. C.; *Polyhedron* **1993**, *12*, 1797.
- <sup>42</sup>Weigand, W.; Robl, C.; *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1807.
- <sup>43</sup>Sebald, A.; Wrackmeyer, B.; *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 1156.
- <sup>44</sup>Referência 37.
- <sup>45</sup>Dado obtido nesta tese.
- <sup>46</sup>Referência 18.
- <sup>47</sup>Yamamoto, A.; *Organotransition Metal Chemistry, Fundamental Concepts and Applications*; John Wiley & Sons; 1986, p 179.
- <sup>48</sup>Mann, B.; *Advances in Organometallic Chemistry* **1974**, *12*, 135.
- <sup>49</sup>Breitmaier, E.; Voelter, W.; *Carbon-13 NMR Spectroscopy*; VCH; Weinheim, 3ª ed.; 1987.
- <sup>50</sup>Jolly, P. W.; Mynot, R.; *Advances in Organometallic Chemistry* **1981**, *19*, 257.

- <sup>51</sup>Verkade, J. G.; Mosbo, J. A.; In: *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*; Verkade, J. G.; Quin, L. D. (Editores); VCH; Weinheim, 1987; p 446.
- <sup>52</sup>Al-Hassan, M. I.; Al-Najjar, I. M.; Al-Oraify, I. M.; *Magn. Reson. Chem.* **1989**, 27, 1112.
- <sup>53</sup>Wrackmeyer, B.; Horchler, K.; *Progress in NMR Spectroscopy* **1990**, 22, 209.
- <sup>54</sup>a) Boag, N. M.; Green, M.; Grove, D. M.; Howard, J. A. K.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2170. b) Wrackmeyer, B.; Horchler, K.; *Progress in NMR Spectroscopy* **1990**, 22, 209.
- <sup>55</sup>Sebald, A.; Wrackmeyer, B.; *Z. Naturforsch.* **1983**, 38b, 1156.
- <sup>56</sup>Referência 55.
- <sup>57</sup>Jolly, P. W.; Mynott, R.; *Advances in Organometallic Chemistry* **1981**, 19, 257.
- <sup>58</sup>Referência 55.
- <sup>59</sup>Furlani, A.; Licoccia, S.; Russo, M. V.; Villa, A. C.; Guastini, C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2197.
- <sup>60</sup>a) Furlani, A.; Licoccia, S.; Russo, M. V.; Villa, A. C.; Guastini, C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2197. b) Furlani, A.; Russo, M. V.; Licoccia, S.; Paolesse, R.; Guastini, C.; *J. Organomet. Chem.* **1994**, 469, 245. c) Stang, P. J.; Kowalski, M. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3356. d) Weigand, W.; Robl, C.; *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1807.
- <sup>61</sup>Boag, N. M.; Green, M.; Grove, D. M.; Howard, J. A. K.; Stone, F. G. A.; Wadepohl, H.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 862.
- <sup>62</sup>Hoffmann, R.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711.
- <sup>63</sup>Gilmour, D. I.; Mingos, D. M. P.; *J. Organomet. Chem.* **1986**, 302, 127.
- <sup>64</sup>Ursini, C. V.; Costa, M. C. A.; Dias, G. H. M.; 8º Simpósio Brasileiro de Química Teórica, resumos, p 155.
- <sup>65</sup>Anexo p.262. a) Stewart, J. J. P., *J. Comp. Chem.* **1989**, 10, 221. b) Dewar, M. J. S.; Thiel, W., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4899.
- <sup>66</sup>Riley, P. E.; Davis, R. E.; *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 159.
- <sup>67</sup>Jacobsen, G. B.; Shaw, B. L.; Thornton-Pett, M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 3079.
- <sup>68</sup>*Organometallics in Organic Synthesis*, Mejeire, A.; Dieck, H. T. (editores), Springer-Verlog, 1988; p 18.
- <sup>69</sup>Cotton, F. A.; *Prog. Inorg. Chem.* **1976**, 21, 1.

## CAPÍTULO 6

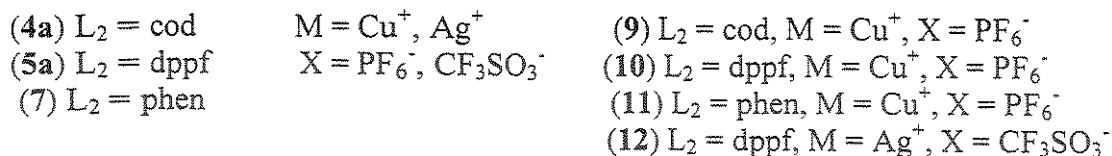
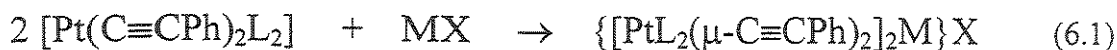
### Reatividade de Complexos *cis*-bis(Alquinila)Platina(II) com Metais do Grupo 11

Neste capítulo explorou-se a propriedade das alquinilas atuarem como ligantes em ponte entre centros metálicos. Complexos contendo ligantes hidrocarbonetos insaturados em ponte entre átomos metálicos têm despertado grande interesse nestes últimos anos na busca de novos materiais e de novas possibilidades reacionais de substratos orgânicos.<sup>1</sup>

Foram realizadas reações entre alguns complexos *cis*-bis(alquinila)platina(II), obtidos neste trabalho, com complexos ou sais geradores de cobre(I), prata(I) e ouro(I). As reações realizadas com Au(I) mostraram um comportamento diferenciado em relação aos íons Cu(I) e Ag(I), motivo pelo qual o capítulo foi dividido em dois: Reatividade de Complexos *cis*-bis(Alquinila)-Platina(II) com Cu(I) e Ag(I) (6.1), e Reatividade de Complexos *cis*-bis(Alquinila)-Platina(II) com  $[\text{Au}(\text{PR}_3)]^+$  (6.2).

#### 6.1 - Reatividade de Complexos *cis*-bis(Alquinila)Platina(II) com Cu(I) e Ag(I).

Os complexos *cis*-bis(alquinila)platina(II) **4a**, **5a** e **7** coordenam-se rapidamente ao íon cobre(I) em reações com  $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$  utilizando-se *thf* ou diclorometano como solvente. Os produtos obtidos foram caracterizados como complexos trimetálicos  $\{[\text{PtL}_2(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]_2\text{Cu}\}\text{PF}_6$ ,  $\text{L}_2 = \text{cod}$  (**9**), *dppf* (**10**), *phen* (**11**). O adição do sal  $\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)$  sobre uma solução de **5a** em *thf* também ocasiona a complexação de íons prata(I) pelos grupos alquinilas do reagente de platina, permitindo o isolamento do complexo proposto como  $\{[\text{Pt}(\text{dppf})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]_2\text{Ag}\}\text{O}_3\text{SCF}_3$  (**12**) (Equação 6.1). Outros compostos bis(alquinila)-platina(II) obtidos neste trabalho (Capítulo 5) também foram testados em reações com  $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$  e  $\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)$ , mas ocorreram dificuldades no isolamento e caracterização dos produtos.



### Síntese e propriedades dos complexos.

Uma suspensão de  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{cod})]$  (4a) em *thf* ao receber  $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$  (branco) em quantidade molar pouco maior que a metade da quantidade molar de 4a, torna-se uma solução levemente amarelada. Este fato foi um indicativo da proporção estequiométrica de 2:1, entre 4a e  $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ . A redução do volume do meio reacional e a adição de éter etílico ocasionam a precipitação de microcristais do complexo amarelo claro (9), que foi caracterizado por IV, RMN  $^1\text{H}$  e análise elementar (Tabela 6.1).

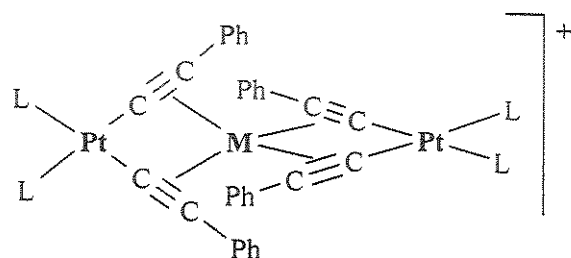
A reação entre  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{dppf})]$  (5a) e  $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$  em *thf* foi realizada na proporção estequiométrica de 2:1. Nenhuma mudança visual ocorre durante a reação, pois a coloração amarela da solução de 5a não se modifica após a adição do complexo de cobre. O isolamento do produto amarelo (10) é conseguido pela concentração do meio reacional e precipitação com éter etílico. A caracterização foi realizada por IV, RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

Uma suspensão do complexo amarelo  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{phen})]$  (7) em *thf* ao receber o complexo  $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ , resulta no sólido laranja caracterizado por análise elementar como  $\{[\text{Pt}(\text{phen})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]_2\text{Cu}\}\text{PF}_6$  (11). A baixa solubilidade deste complexo em solventes como *thf*, clorofórmio, diclorometano e outros não permitiu a caracterização por medidas de RMN. Complexos bis(alquinila)platina contendo ligantes bidentados nitrogenados aromáticos como a 4,4'-bis(*terc*-butil)-2,2'-bipiridina ( $\text{Bu}^t_2\text{bipy}$ ) são capazes de coordenar Cu-NCS e Ag-SCN em suas ligações triplas fornecendo complexos bimetalicos do tipo  $[\text{Pt}(\text{Bu}^t_2\text{bipy})(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})_2\text{Cu}(\text{NCS})]$  e  $[\text{Pt}(\text{Bu}^t_2\text{bipy})(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})_2\text{Ag}(\text{SCN})]$ , em que os metais Cu(I) e Ag(I) apresentam a geometria trigonal planar, conforme a análise por cristalografia de raios-X.<sup>1a</sup>

A reação entre  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{dppf})]$  (5a) e  $\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)$  em *thf*, também realizada na proporção de 2:1, não apresenta nenhuma mudança visual durante a reação. O produto

amarelo (**12**) é isolado após a concentração do meio reacional e a precipitação com éter etílico. A caracterização foi realizada por IV, RMN  $^1\text{H}$  e  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

A fórmula estrutural básica dos cátions nos complexos **9**, **10**, **11** e **12**, mostrada na Figura 6.1, foi proposta a partir das evidências discutidas adiante (caracterização dos produtos), juntamente com dados obtidos na literatura em estudos de sistemas análogos realizados em paralelo.<sup>2</sup> Nesta estrutura, o cátion é uma espécie trinucleada formada por duas unidades *cis*- $\text{L}_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$  dispostas ortogonalmente e ligadas ao íon cobre ou prata. Estes devem ter uma configuração aproximadamente tetraédrica em relação aos seus quatro ligantes  $\pi$ -alquinila (Figura 6.1).



**Figura 6.1** - Proposta para a fórmula estrutural básica dos cátions nos complexos **9**, **10** e **11** ( $M = \text{Cu}$ ,  $L_2 = \text{cod}$ ,  $\text{dppf}$  e  $\text{phen}$ ); e **12** ( $M = \text{Ag}$ ,  $L_2 = \text{dppf}$ ).

### Caracterização dos produtos

Os espectros de IV dos complexos **9**, **10** e **11**, que contêm o íon  $\text{Cu(I)}$  em suas estruturas, não apresentam bandas  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  detectáveis. Porém, uma banda fraca em  $2078\text{ cm}^{-1}$  é observada no espectro de **12**, que contém o íon  $\text{Ag(I)}$ . Isto corresponde a uma redução de aproximadamente  $50\text{ cm}^{-1}$  em relação ao composto com as alquinilas livres (**5a**). Frequências entre  $2094$  e  $2068\text{ cm}^{-1}$  são observadas para complexos análogos.<sup>3</sup> As absorções referentes ao íon triflato<sup>4</sup>,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , aparecem em  $1268$ ,  $1150$  e  $1028\text{ cm}^{-1}$ .

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do complexo **9** (Figura 6.2) mostra as ressonâncias típicas dos prótons aromáticos dos grupos fenilas, entre  $7,2$  e  $7,5\text{ ppm}$ . Os prótons do ligante *cod* coordenado à platina fornecem três sinais. Dois deles estão em  $2,20$  e  $2,45\text{ ppm}$ , ambos atribuídos aos hidrogênios dos carbonos  $sp^3$  da cadeia cíclica. O terceiro sinal, um singlete largo com satélites em  $5,41\text{ ppm}$  [ $^2J(\text{PtH})\ 48\text{ Hz}$ ], é proveniente dos hidrogênios ligados aos

carbonos das ligações duplas coordenadas à platina. Em comparação às ressonâncias observadas para o complexo de partida (**4a**) (2,58 e 5,70 ppm), houve um acréscimo na blindagem de todos os núcleos de hidrogênio do ligante *cod*. O valor de  $^2J(\text{PtH})$  pouco se alterou, uma diferença de apenas 3 Hz. A existência de um único sinal para os prótons olefinicos, indica a manutenção da simetria do *cod*, o que estaria de acordo com a proposta estrutural da Figura 6.2. O espectro não apresenta a ressonância dos prótons da acetonitrila, presente no reagente  $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ , o que descarta a possibilidade de um cátion-complexo do tipo  $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{Cu}(\text{NCMe})]^{+}$ .<sup>5</sup> Outros dois sinais observados neste espectro são os multipletos em 1,85 e 3,70 ppm, atribuídos aos hidrogênios das moléculas do solvente *thf* ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ). A integração dos sinais e a análise elementar (Tabela 6.1) indicam a proporção aproximada de uma molécula de *thf* por molécula de **9**:  $\{[\text{Pt}(\text{cod})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]_2\text{Cu}\}\text{PF}_6 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ .

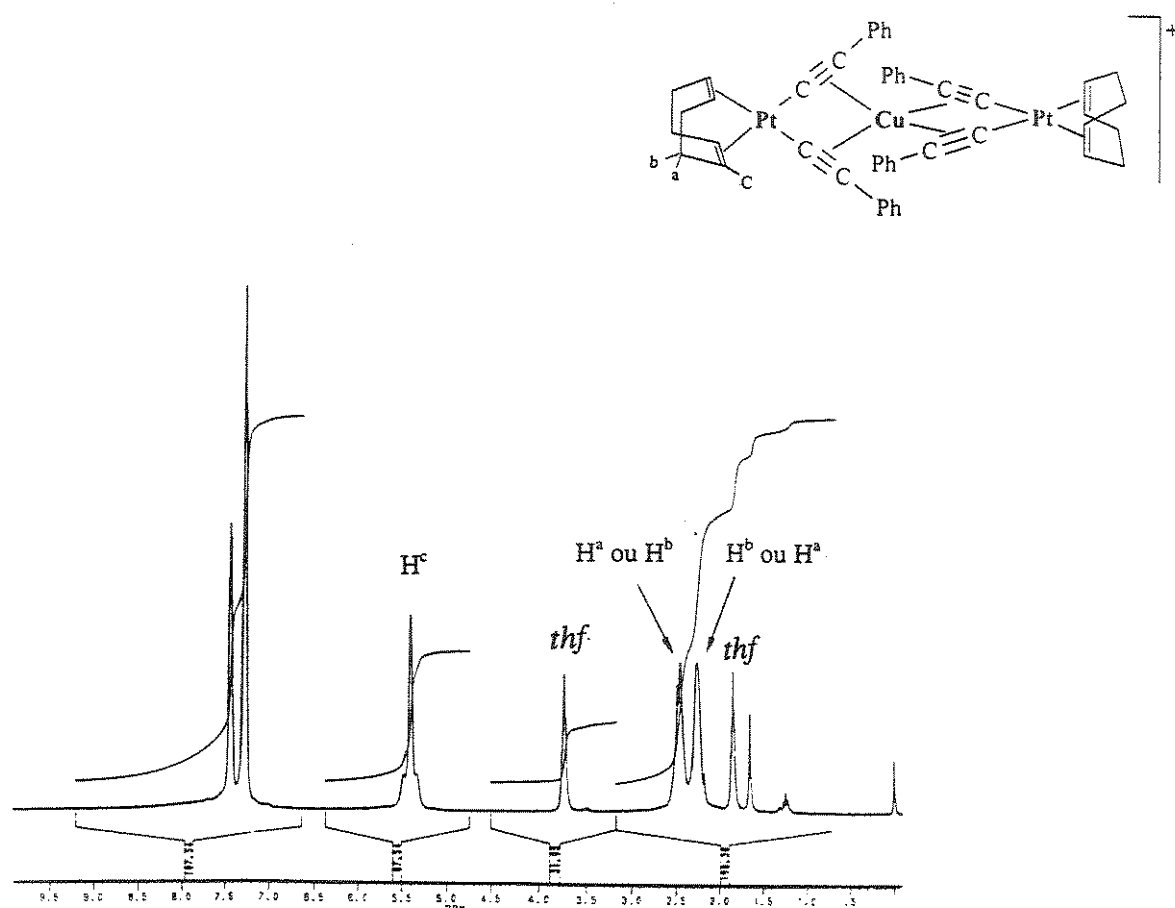


Figura 6.2 - Espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  do complexo **9** em  $\text{CDCl}_3$ .

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos complexos **10** e **12** têm o mesmo perfil: ressonâncias de prótons aromáticos e duas ressonâncias na região de prótons do anel ciclopentadienila (Figura 6.3). O espectro de **12** revela a presença de impurezas relacionadas ao ligante *cod* coordenado à platina, provavelmente devido à sobra do composto  $[\text{Pt}(\text{cod})(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$  (**4a**) na preparação do reagente  $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$  (**5a**).

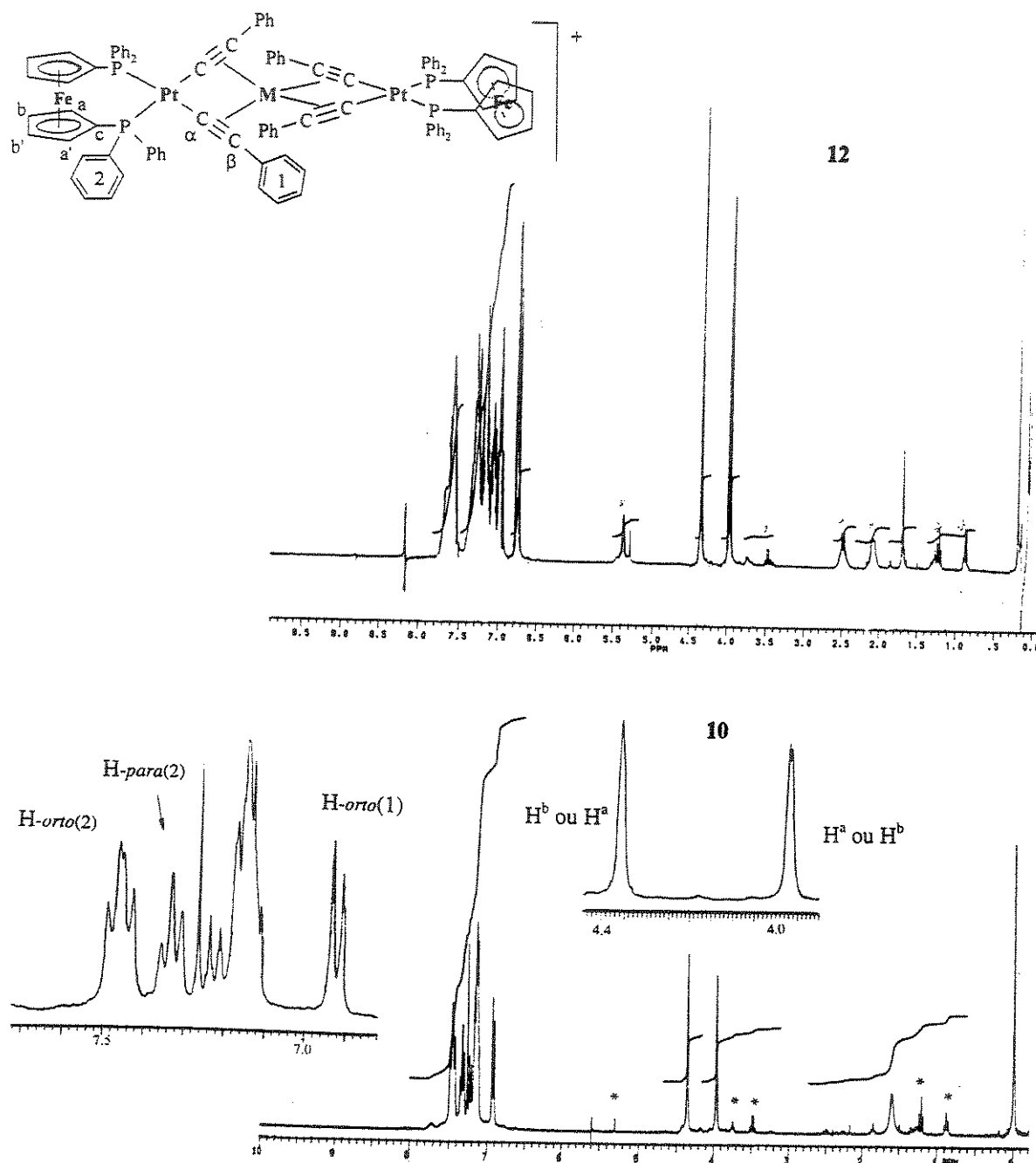


Figura 6.3 - Espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos complexos **10** ( $M = \text{Cu}$ ) e **12** ( $M = \text{Ag}$ ) em  $\text{CDCl}_3$ .

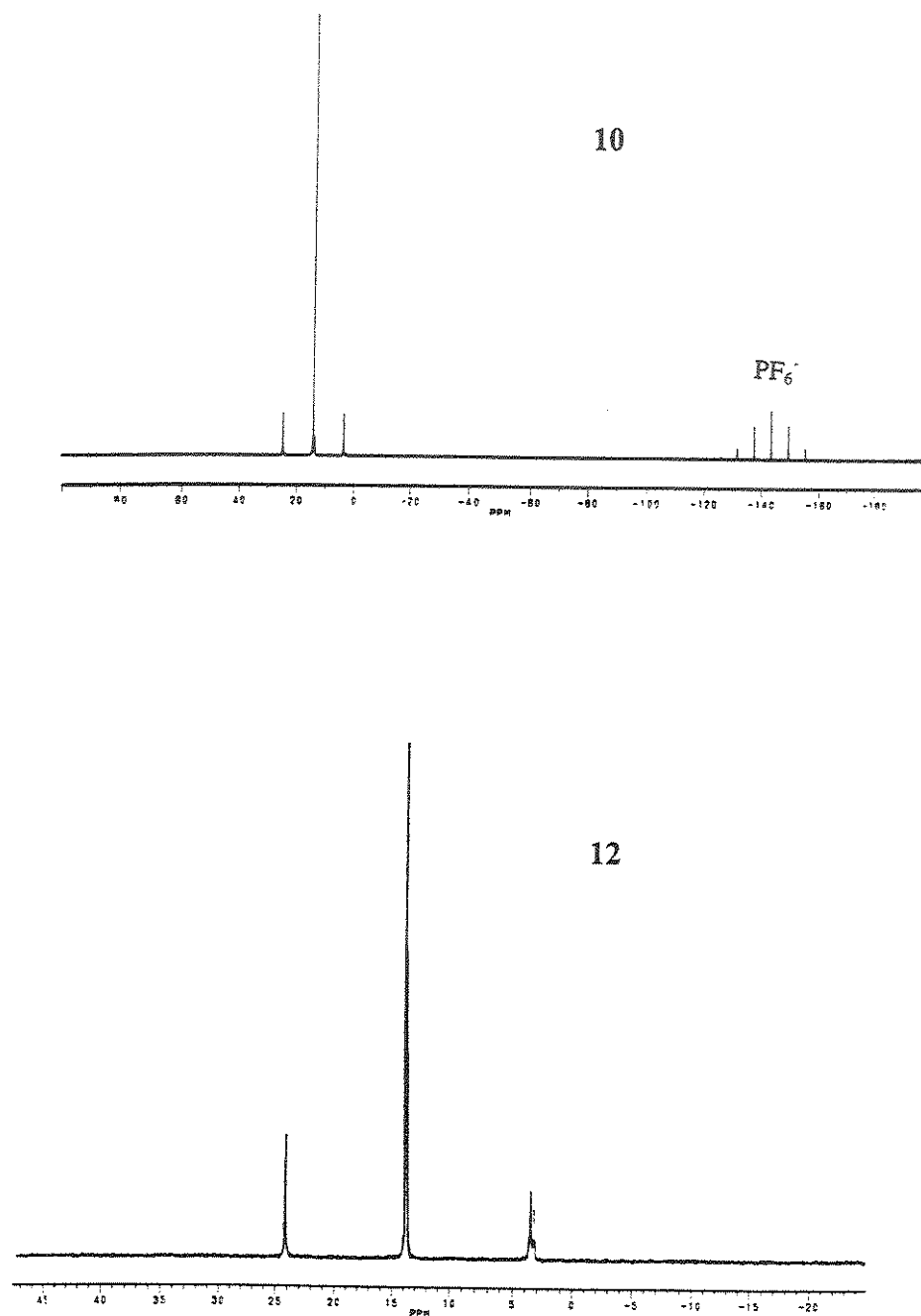
Os complexos **10** e **12** apresentam espectros de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  similares: um singlete com um duplete satélite, indicando a equivalência química dos núcleos de fósforo (Figura 6.4). Observam-se, em relação ao precursor **5a** [15,1 ppm,  $^1J(\text{PtP}) = 2372$  Hz], a redução nos deslocamentos químicos e o aumento dos acoplamentos com os núcleos de platina: 13,9 ppm com  $^1J(\text{PtP}) = 2559$  Hz, para o composto **10**, e 13,8 ppm com  $^1J(\text{PtP}) = 2503$  Hz, para o composto **12**. As variações ocorridas com  $^1J(\text{PtP})$  são comparáveis às observadas para alguns cátions-complexos do tipo  $\{[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]_2\text{Ag}\}^+$ , cujos valores de  $^1J(\text{PtP})$  encontram-se entre 2381 e 2454 Hz, enquanto os seus precursores *cis*- $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$  apresentam  $^1J(\text{PtP})$  no intervalo 2250-2328 Hz.<sup>3</sup>

Os dados de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dos produtos **10** e **12**, resultantes da adição de íons Cu(I) e Ag(I) ao complexo  $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$  (**5a**), demonstram apenas pequenas alterações nos deslocamentos químicos e constantes de acoplamentos, sem o aumento do número de ressonâncias, o que é concordante com a proposta estrutural da Figura 6.3.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  do complexo **10** também fornece, praticamente, o mesmo número de ressonâncias observadas para o complexo de partida **5a** (Figura 6.5). Porém, não é possível visualizar nenhum satélite que possa dar informações sobre acoplamentos  $J(\text{PtC})$ . Na região de carbonos dos anéis ciclopentadienila do ligante *dppf*, aparecem dois sinais em 73,4 e 75,7 ppm: um deles para os carbonos 2, 2', 5 e 5' (carbonos  $\text{C}^a$  e  $\text{C}^{a'}$ ), e outro para os carbonos 3, 3', 4 e 4' (carbonos  $\text{C}^b$  e  $\text{C}^{b'}$ ). Suspeita-se que o duplete proveniente dos carbonos 1 e 1' (carbonos  $\text{C}^c$ , com sinais de menor intensidade, pois originam-se de carbonos sem átomos de hidrogênio ligados) seja o responsável pelo pico observado em 74,2 ppm. O outro pico do mesmo duplete esperado [devido a  $^1J(\text{PC})$ ] poderia estar sobreposto a alguma ressonância próxima, como os três sinais muito intensos na região entre 76 e 78 ppm provenientes do carbono do solvente  $\text{CDCl}_3$ .

As ressonâncias dos carbonos dos anéis fenilas do ligante *dppf* se localizam em 134,3 (*orto*), 128,2 (*meta*), 130,9 (*para*) e 131,7 ppm (*ipso*), enquanto os carbonos das fenilas dos ligantes alquinilas aparecem em 131,8 (*orto*), 127,1 (*meta*) e 126,5 ppm (*para*). Um duplete de dupletos pouco intenso em 81,5 ppm, correspondente aos carbonos- $\alpha$  das ligações triplas, demonstra uma variação considerável no deslocamento químico ( $\Delta\delta = -21,9$ ) em relação ao composto **5a** (103,4 ppm), ocasionada pela coordenação do íon cobre(I). O valor encontrado

para  $|^2J(PC) + ^2J(P'C)|$ , 130 ou 175 Hz [depende dos sinais de  $^2J(PC)$  e  $^2J(P'C)$ ], é praticamente o mesmo medido para os C- $\alpha$  de **5a** (133 ou 175 Hz). A ressonância dos carbonos- $\beta$  foi localizada em 110,1 ppm, sem modificação considerável em relação a **5a** (110,3 ppm).



*Figura 6.4 - Espectros de  $\text{RMN}^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  dos complexos **10** e **12**.*

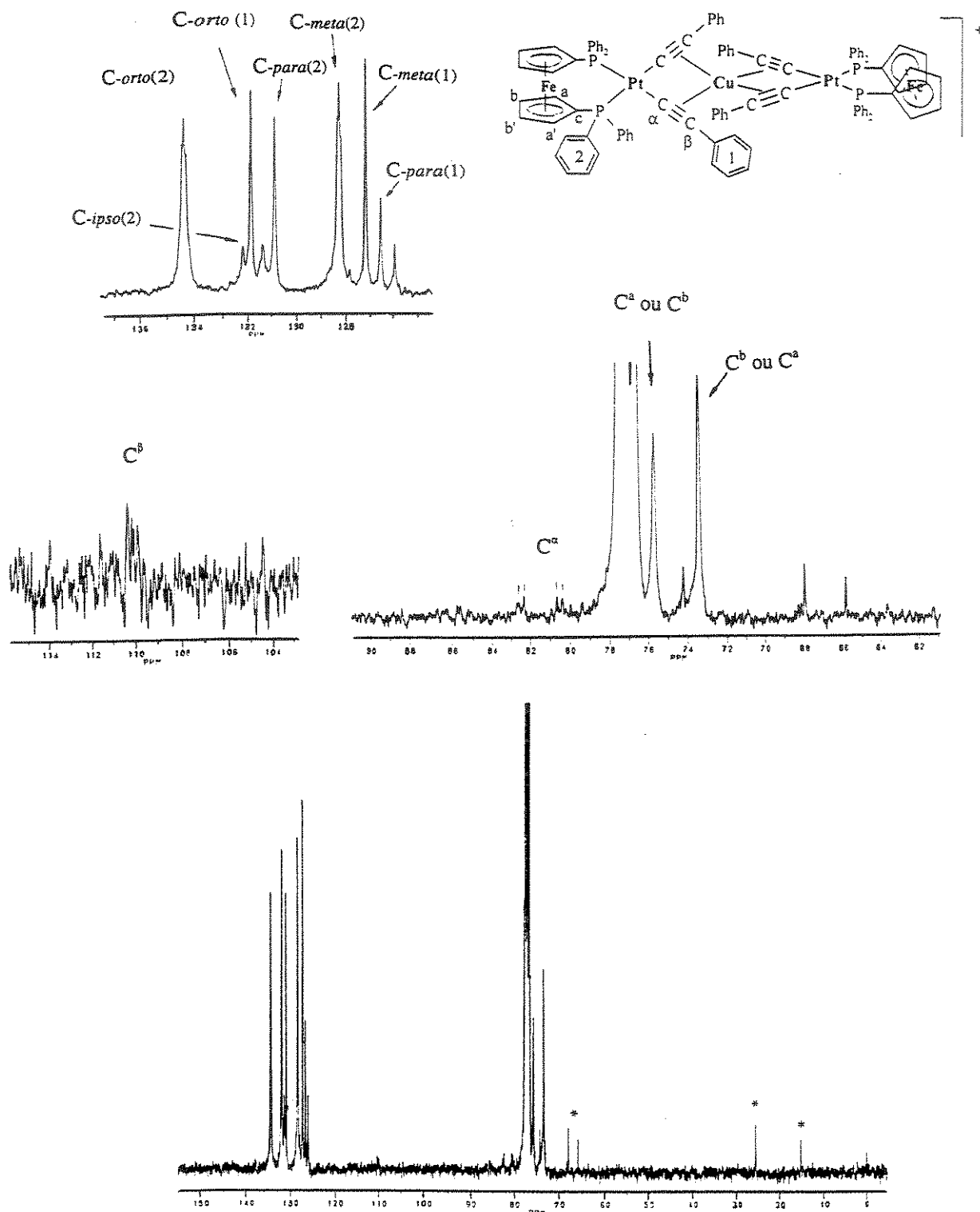


Figura 6.5 - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  do complexo 10.

**Tabela 6.1** - Dados de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , análise elementar e IV dos complexos *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\text{L}_2]$  e  $\{[\text{PtL}_2(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]_2\text{M}\}\text{X}$ ;  $\text{L}_2 = \text{cod}$ ,  $\text{dppf}$ ,  $\text{phen}$ ;  $\text{M} = \text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ;  $\text{X} = \text{PF}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ .

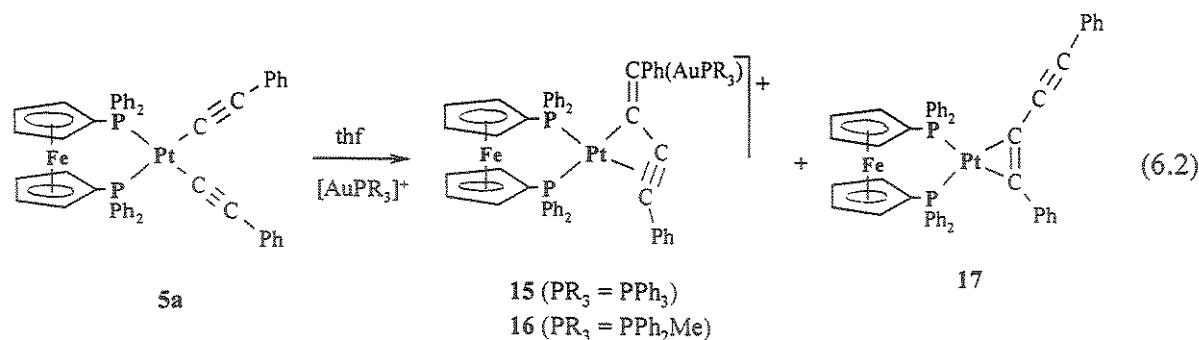
| complexo, cor                                                                                                              | RMN / $\delta$                                                                                                                                                                                                               | AE / % (calculado)                                                                                                    | $\nu(\text{C}\equiv\text{C})/\text{cm}^{-1}$ |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| $[\text{Pt}(\text{cod})(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$ ( <b>4a</b> )<br>branco                                              | $^1\text{H}$ cod: 2,58 (m, 8H, $\text{CH}_2$ ); 5,70 [s,d, $J(\text{PtH})$ 45,6Hz, 4H, CH];<br>Ph: 7,13-7,43 (m, 10H)                                                                                                        | $(\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Pt})$<br>C 47,81 (48,55)<br>H 3,91 (4,11)                                           | 2122                                         |
| $\{[\text{Pt}(\text{cod})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]_2\text{Cu}\}\text{PF}_6\cdot\text{thf}$ ( <b>9</b> )<br>amarelo | $^1\text{H}$ cod: 2,20 (m, 8H, $\text{CH}_2$ ); 2,45 (m, 8H, $\text{CH}_2$ ); 5,41[s,d, $J(\text{PtH})$ 48Hz, 8H, CH]; Ph: 7,15 e 7,35 (m, 20H);<br>thf: 1,75 (m, 4 H); 3,70 (m, 4 H)                                        | $(\text{C}_{52}\text{H}_{52}\text{OPF}_6\text{CuPt}_2)$<br>C 47,81 (48,35)<br>H 3,91 (4,06)                           |                                              |
| $\{[\text{Pt}(\text{phen})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]_2\text{Cu}\}\text{PF}_6$ ( <b>11</b> )<br>laranja              | (pouco solúvel)                                                                                                                                                                                                              | $(\text{C}_{56}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{PF}_6\text{CuPt}_2)$<br>C 49,09 (49,33)<br>H 2,61 (2,66)<br>N 4,02 (4,11) |                                              |
| $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$ ( <b>5a</b> )<br>amarelo                                            | $^1\text{H}$ $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$ : 4,19 (m, 4 H); 4,32 (m, 4 H); Ph: 6,75-7,85 (m, 30 H);<br>$^{31}\text{P}$ 15,1 [s,d, $^1J(\text{PtP})$ 2372 Hz, dppf]                                                           | $(\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{FePt})$<br>C 62,35 (63,10)<br>H 4,10 (4,02)                               | 2132<br>2121                                 |
| $\{[\text{Pt}(\text{dppf})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]_2\text{Cu}\}\text{PF}_6$ ( <b>10</b> )<br>amarelo              | $^1\text{H}$ $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$ : 3,97 (m, 8 H); 4,36 (m, 8 H); Ph: 6,50-7,50 (m, 60 H)<br>$^{31}\text{P}$ 13,9 [s,d, $^1J(\text{PtP})$ 2559 Hz, dppf];<br>-143,7 [m, $^1J(\text{PF})$ 712 Hz, $\text{PF}_6^-$ ]. |                                                                                                                       |                                              |
| $\{[\text{Pt}(\text{dppf})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]_2\text{Ag}\}\text{O}_3\text{SCF}_3$ ( <b>12</b> )<br>amarelo   | $^1\text{H}$ $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$ : 3,97 (m, 8 H); 4,34 (m, 8 H); Ph: 6,80-7,60 (m, 60 H)<br>$^{31}\text{P}$ 13,8 [s,d, $^1J(\text{PtP})$ 2503 Hz, dppf]                                                            |                                                                                                                       | 2078                                         |

## 6.2 – Reatividade de Complexos *cis*-bis(Alquinila)Platina(II) com $[\text{Au}(\text{PR}_3)]^+$ .

As reações realizadas entre complexos bis(alquinila)platina(II) com os complexos iônicos  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{thf})]\text{X}$  (**13**),  $\text{X} = \text{PF}_6^-$  ou  $\text{O}_3\text{SCF}_3^-$ , e  $[\text{Au}(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{thf})][\text{O}_3\text{SCF}_3^-]$  (**14**), geradores dos eletrófilos  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$  e  $[\text{Au}(\text{PPh}_2\text{Me})]^+$ , mostraram um comportamento diferenciado em relação às reações com íons  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Ag}^+$ . Enquanto íons cobre(I) e prata(I) são coordenados às ligações triplas dos ligantes alquinila, os íons-complexos de ouro(I) induzem o acoplamento carbono-carbono entre os ligantes alquinilas vizinhos (geometria *cis*) dos complexos  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{dppf})]$  (**5a**) e  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (**8**). Os produtos resultantes dos acoplamentos foram identificados como:  $[\text{Pt}\{\eta^3\text{-C}(\text{C}\equiv\text{CPh})=\text{C}(\text{Ph})\text{AuPPh}_3\}(\text{dppf})]\text{X}$  (**15**),  $[\text{Pt}\{\eta^3\text{-C}(\text{C}\equiv\text{CPh})=\text{C}(\text{Ph})\text{AuPPh}_2\text{Me}\}(\text{dppf})][\text{O}_3\text{SCF}_3^-]$  (**16**),  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\text{dppf})]$  (**17**) e  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (**18**).

### Síntese e propriedades dos complexos.

A adição de uma solução recém preparada em *thf* de  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{thf})]\text{X}$  (**13**),  $\text{X}^- = \text{PF}_6^-$  ou  $\text{O}_3\text{SCF}_3^-$ , sobre uma solução de  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{dppf})]$  (**5a**), em quantidades aproximadamente equimolares, fornece uma mistura de  $[\text{Pt}\{\eta^3\text{-C}(\text{C}\equiv\text{CPh})=\text{C}(\text{Ph})\text{AuPPh}_3\}(\text{dppf})]\text{X}$  (**15**) e  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\text{dppf})]$  (**17**). O mesmo ocorre na reação entre  $[\text{Au}(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{thf})][\text{O}_3\text{SCF}_3^-]$  (**14**) e **5a**, resultando nos produtos **17** e  $[\text{Pt}\{\eta^3\text{-C}(\text{C}\equiv\text{CPh})=\text{C}(\text{Ph})\text{AuPPh}_2\text{Me}\}(\text{dppf})][\text{O}_3\text{SCF}_3^-]$  (**16**) (Equação 6.2). A separação dos produtos de acoplamento, em ambas as reações, é realizada através da precipitação seletiva do complexo **15** (ou **16**) com éter etílico. O sobrenadante é filtrado em coluna de alumina para reter as impurezas insolúveis e compostos iônicos. A adição de éter de petróleo e o resfriamento a  $-20^\circ\text{C}$ , fornece os cristais do complexo diinoplatina (**17**).

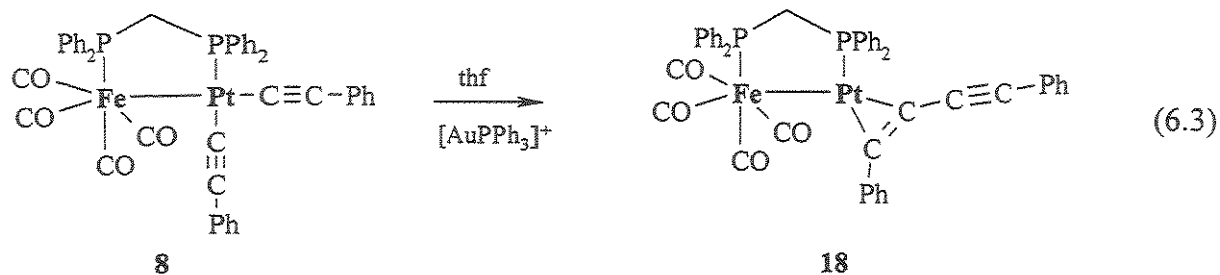


As reações entre  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\mu\text{-dppf})]$  (**5a**) e os íons complexos  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{thf})]\text{X}$  (**13**) ou  $[\text{Au}(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{thf})][\text{O}_3\text{SCF}_3]$  (**14**) caracterizam-se pela alteração da coloração do meio reacional. As reações iniciam-se com a coloração amarela (**5a** é amarelo) e tornam-se alaranjadas (os complexos **15** e **16** são de cor laranja e o complexo **17** é amarelo). Percebe-se visualmente que a reação de entre **5a** e **14** (1 hora, aproximadamente) é mais rápida do que a reação entre **5a** e **13** (três horas, aproximadamente). Provavelmente as diferenças entre as velocidades tenham origem no maior impedimento estérico da trifenilfosfina em relação a difenilmetilfosfina.

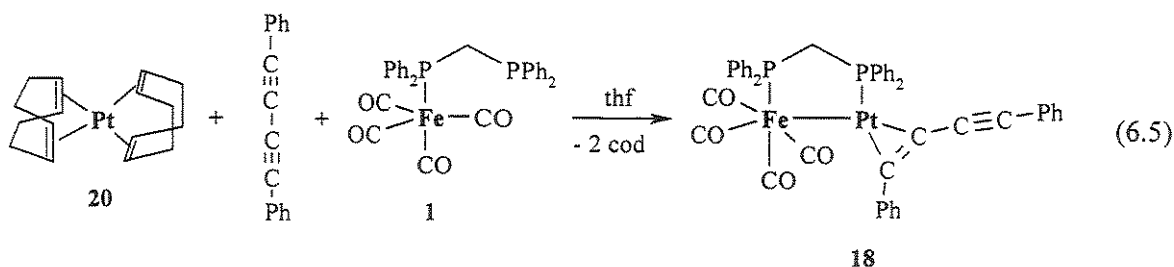
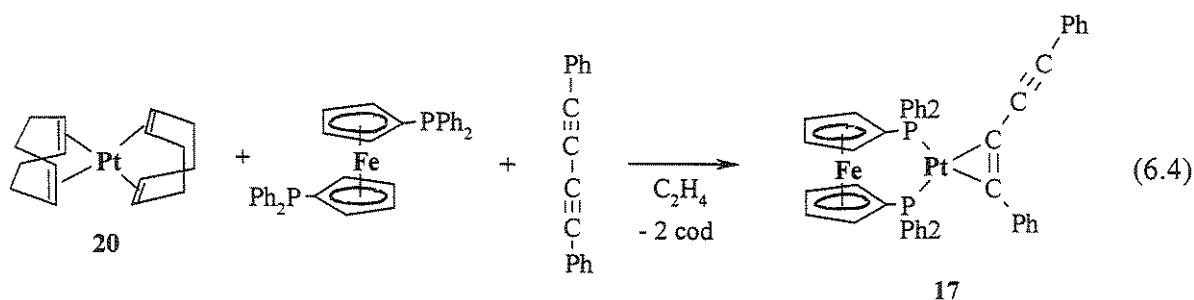
O aumento da proporção molar de **5a** em relação à **13** ou **14**, ocasiona um aumento na produção do complexo **17**, estável no estado sólido e em solução.

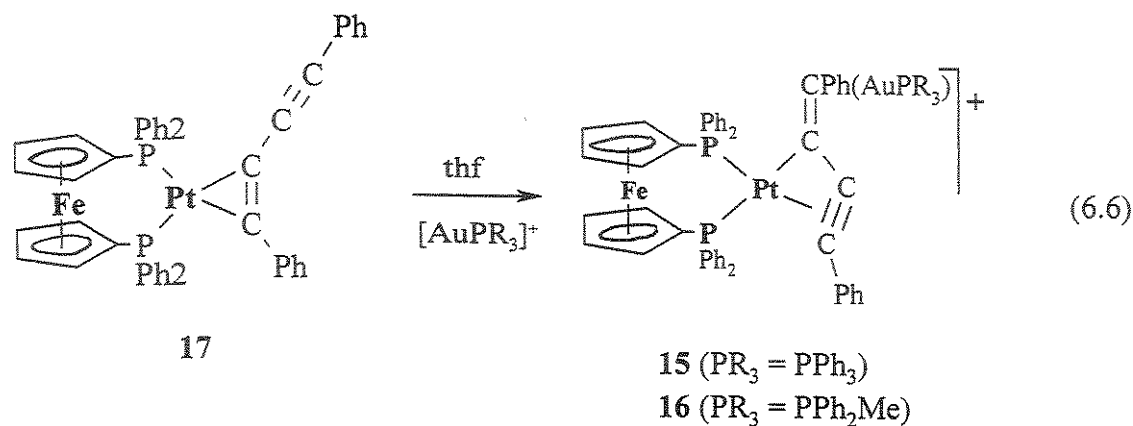
Os complexos **15** e **16**, são relativamente estáveis no estado sólido, mas sofrem decomposição em solução fornecendo um resíduo negro. O espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do sobrenadante, resultante da decomposição de **15** em *thf* ou clorofórmio, indica a presença das espécies  $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (**19**)<sup>6</sup> e, provavelmente,  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$  (45,5 ppm)<sup>7</sup>. O cátion-complexo **19** é responsável por um singlete com satélites em 9,7 ppm [ $^1J(\text{PtP})$  3824 Hz].

A reação entre o complexo  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (**8**) e  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$  também resulta no acoplamento dos carbonos- $\alpha$  dos ligantes alquinilas, fornecendo o ligante difenilbutadiino coordenado ao átomo de platina:  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (**18**) (Equação 6.3). Porém, não observa-se o esperado  $[\text{Pt}\{\eta^3\text{-C}(\text{C}\equiv\text{CPh})=\text{C}(\text{Ph})\text{AuPPh}_3\}](\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4][\text{O}_3\text{SCF}_3]$ , análogo aos complexos **15** e **16**. A análise do meio reacional por RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , em aproximadamente 1 hora de reação, indica apenas a presença do complexo **18** e produtos de decomposição.



Rotas sintéticas alternativas para a obtenção dos complexos **17** e **18** utilizam o precursor de platina(0), [Pt(cod)<sub>2</sub>] (**20**). A síntese de **17** é realizada reagindo-se [Pt(cod)<sub>2</sub>] (**20**) com *dppf* e difenilbutadiino em éter de petróleo saturado com etileno (Equação 6.4). A síntese de **18** é conseguida quase da mesma forma, trocando-se o ligante *dppf* por [Fe(CO)<sub>4</sub>(dppm-*P*)] (**1**) e sem o borbulhamento prévio de etileno (Equação 6.5). Os complexos **15** e **16** também podem ser preparados rapidamente (15 minutos de reação), em reações mais limpas e com maior rendimento, através da mistura de [Au(PPh<sub>3</sub>)(thf)]X (**13**) ou [Au(PPh<sub>2</sub>Me)(thf)][O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>] (**14**) com o complexo **17** em *thf* na proporção molar de 1:1 (Equação 6.6). Ou seja, os compostos **15** e **16** podem ser obtidos a partir do bis(alquinila)platina(II) (**5a**) ou a partir do diinoplatina(0) (**17**).



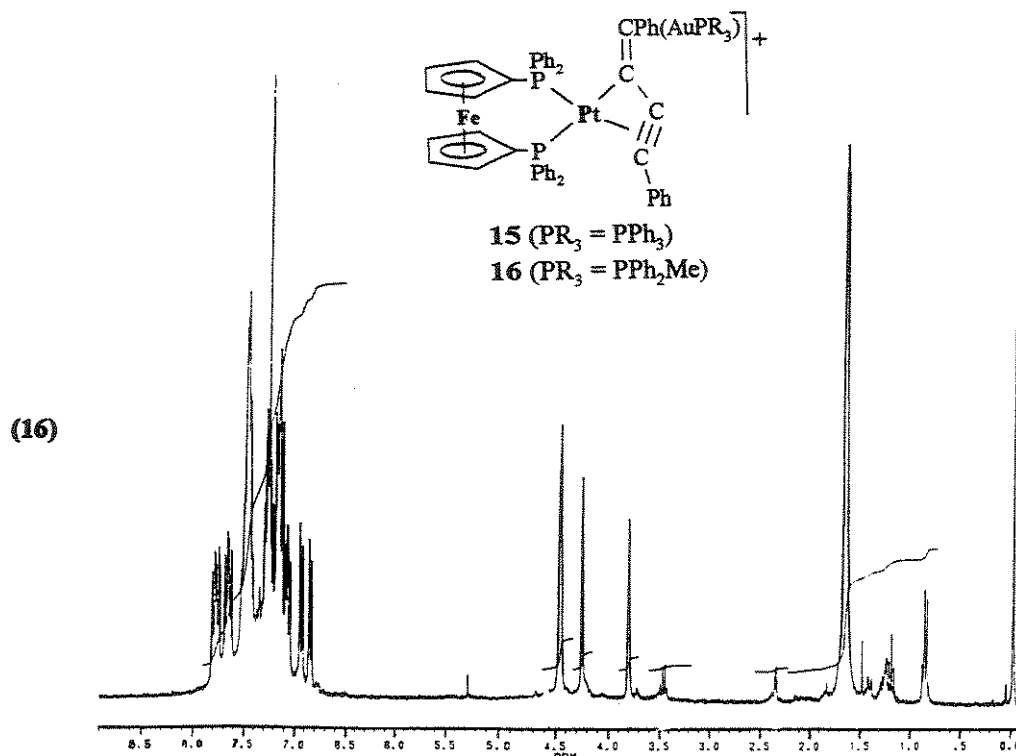
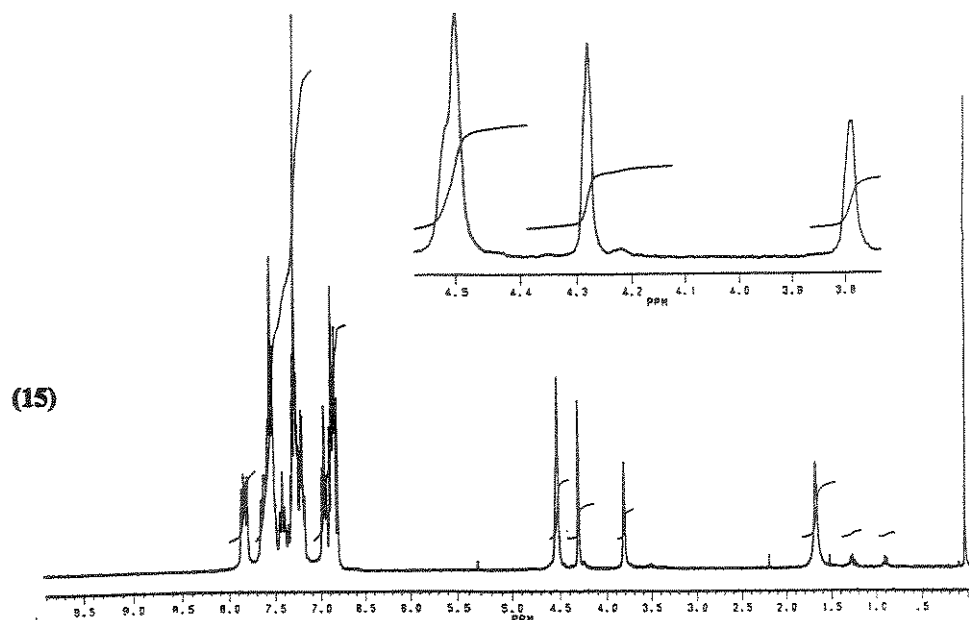


#### Caracterização dos produtos.

O espectro de infravermelho do complexo **17** apresenta bandas em  $2166\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à ligação tripla livre, e  $1720\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao alquino coordenado ao átomo de platina. A redução da frequência de estiramento do alquino coordenado deve-se a diminuição significativa na ordem de ligação. O complexo **18** apresenta uma banda  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  em  $2160\text{ cm}^{-1}$ , do alquino livre, e quatro bandas  $\nu(\text{CO})$  em 2034, 2000, 1940 e  $1921\text{ cm}^{-1}$ , características de carbonilas terminais. Em relação aos espectros de IV dos complexos **15** e **16**, não foram encontradas as bandas associadas à ligação tripla presente no fragmento  $\eta^3\text{-C}_3$ .

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos complexos **15** e **16** mostram quatro ressonâncias (duas delas praticamente se sobrepõem) na região de prótons do anel ciclopentadienila entre 3,7 e 4,5 ppm. As quatro ressonâncias são referentes a um sistema de spins AA'BB'CC'DD'.<sup>8</sup> Em comparação ao complexo **5a**, que apresenta duas ressonâncias apenas (sistema de spins AA'A''A'''BB'B''B'''), houve um decréscimo de simetria (Figura 6.6). O espectro de RMN  $^1\text{H}$  de **17** exibe quatro ressonâncias entre 3,9 e 4,4 ppm, provenientes dos prótons dos anéis ciclopentadienila, e multipletos bem definidos na região de prótons fenílicos, onde se destacam os dois multipletos (7,67 e 7,88 ppm) característicos dos átomos de hidrogênio *orto* do ligante *dppf* (Figura 6.7). O espectro de **18** contém um singlete largo em 3,80 ppm

referente aos prótons metilênicos do ligante *dppm* e um multiplete entre 6,70 e 7,70 ppm devido aos prótons dos grupos fenilas presos aos átomos de fósforo da *dppm*.



**Figura 6.6** - Espectros de RMN <sup>1</sup>H dos complexos [Pt{η<sup>3</sup>-C(C≡CPh)=C(Ph)AuPPh<sub>3</sub>}(dppf)][O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>] (15) e [Pt{η<sup>3</sup>-C(C≡CPh)=C(Ph)AuPPh<sub>2</sub>Me}(dppf)][O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>] (16).

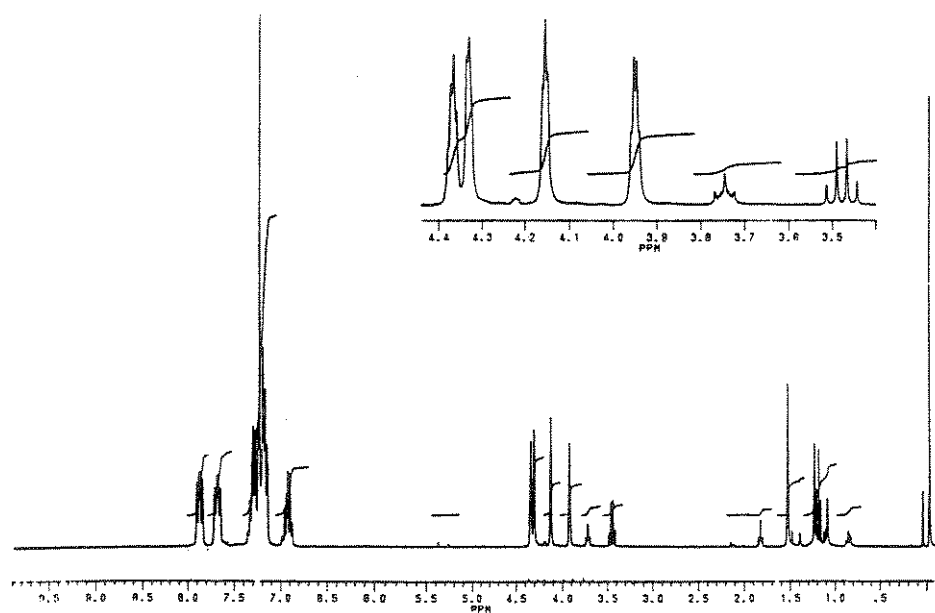
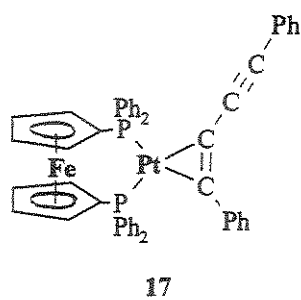


Figura 6.7 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do complexo  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\text{dppf})]$  (17).

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  do complexo **17** apresenta uma grande quantidade de sinais, de acordo com as várias espécies químicas de carbono presentes na molécula (Figura 6.8). As ressonâncias dos carbonos dos anéis ciclopentadienilas (*dppf*) aparecem em sua região típica: seis ressonâncias entre 70 e 83 ppm, sendo que as duas de menor intensidade (aparentes dupletos de dupletos) são atribuídas aos carbonos diretamente ligados aos átomos de fósforo. Os carbonos quaternários, ou sem ligações com átomos de hidrogênio, têm relaxação menos eficiente, resultando em sinais de menor intensidade.<sup>9</sup> Deste modo, as ressonâncias dos carbonos das ligações triplas do ligante difenilbutadiino também se apresentam com baixa intensidade. Os sinais dos carbonos da ligação tripla coordenada à platina aparecem como dupletos de dupletos com satélites. Um deles é visualizado facilmente em 109,2 ppm, fornecendo a constante de acoplamento  $^1J(\text{PtC})$  289 Hz. Um possível duplete de dupletos centrado em 135,9 ppm, misturado com os sinais dos carbonos *ipso* das fenilas, é atribuído ao carbono  $\eta^2\text{-C}\equiv\text{C}$  restante. Uma análise cuidadosa revela picos satélites em 133,1, 137,7 e 138,7 ppm, que fornecem  $^1J(\text{PtC})$  340 Hz. A região entre 110 e 140 ppm e os valores de  $^1J(\text{PtC})$  medidos, são típicos de alquinos coordenados à platina.<sup>10</sup>

Dados de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para o difenilbutadiino livre, obtidos na literatura,<sup>9</sup> fornecem os deslocamentos químicos dos carbonos *sp* em 81,7 ppm (vizinhos aos grupos fenilas) e em 74,0 ppm (carbonos centrais), sugerindo que o pseudo duplete de dupletos, em 103,8 ppm, e o duplete de dupletos, em 82,8 ppm, estejam relacionados aos carbonos da ligação tripla não coordenada à platina do composto **17**.

Não foi possível a obtenção dos espectros de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  dos complexos **15** e **16** devido a instabilidade de ambos em solução.

Os dados dos espectros RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dos compostos **15** e **16** foram essenciais para as propostas de suas estruturas (Figura 6.9). A presença de três dupletos de dupletos em cada espectro confirma a presença de três átomos de fósforo em ambientes químicos diferentes que acoplam entre si (os dados de  $J(\text{PP})$  estão na parte experimental, Capítulo 8). Dois átomos de fósforo são do ligante *dppf* e o átomo restante é do ligante  $\text{PPh}_3$  (**15**) ou  $\text{PPh}_2\text{Me}$  (**16**). As duas ressonâncias do ligante *dppf* do complexo **15** estão em 20,48 e 23,58 ppm, com os respectivos acoplamentos  $^1J(\text{PtP})$  3036 Hz e  $^1J(\text{PtP})$  4364 Hz. O duplete de dupletos do fragmento  $\text{Au-PPh}_3$  aparece em 35,15 ppm, com  $|^4J(\text{PtP})| = 209$  Hz (Figura 6.9a). O acoplamento  $^1J(\text{PtP})$  3036 Hz, é atribuído ao átomo de fósforo *trans* ao ligante  $\sigma$ -vinil, enquanto o acoplamento

$^1J(\text{PtP})$  4364 Hz é atribuído ao átomo de fósforo *trans* ao alquino ( $\eta^2\text{-C}\equiv\text{C}$ ).<sup>11</sup> O espectro do complexo **16** apresenta os seguintes valores de  $\delta(^{31}\text{P})$  e  $J(\text{PtP})$ , referentes ao ligante *dppf*: 19,84 ppm com  $^1J(\text{PtP})$  3095 Hz e 22,61 ppm com  $^1J(\text{PtP})$  4350 Hz, que são muito parecidos ao do composto **15**. O deslocamento químico do fósforo do ligante  $\text{PPh}_2\text{Me}$  aparece em 19,46 ppm,  $|^4J(\text{PtP})| = 204$  Hz, misturado com os picos de ressonância de um dos fósforos da *dppf* (Figura 6.9b).

Os complexos **15** e **16** têm  $\delta(^{31}\text{P})$  e  $^1J(\text{PtP})$  próximos àqueles observados para compostos  $[\text{Pt}(\eta^3\text{-alila})(\text{PR}_3)_2]^+$ ,<sup>12</sup>  $\eta^3\text{-propargila/alenila}$ <sup>13</sup>  $[\text{Pt}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CCPh})(\text{PPh}_3)_2]^+$ , e butadienila<sup>14</sup>  $[\text{Pt}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CRCCH}_2)(\text{dppf})]^+$  (Figura 6.10). Uma constante  $^3J(\text{PtP})$  de 223 Hz, da mesma magnitude das constantes  $^4J(\text{PtP})$  observadas para **15** (209 Hz) e **16** (204 Hz) é encontrada para um fósforo ligado a carbono-*sp*<sup>3</sup> em complexos do tipo  $[\text{Pt}\{\sigma\text{-}\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{12}(\text{PR}_3)\}(\text{dppe})]^+$  (Figura 6.10).<sup>15</sup> Contudo, não descarta-se a possibilidade de haver uma interação entre a platina e fragmento ouro-fosfina. A hipótese de um ligante butadiino em ponte entre aos fragmentos  $\text{Pt}(\text{dppf})$  e  $\text{Au}(\text{PR}_3)$  foi abandonada, já que o acoplamento  $^4J(\text{PtP})$  observado para o complexo  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-butadiino})(\text{PPh}_3)_4]$  (Figura 6.10) é de apenas 34 Hz,<sup>16</sup> um valor muito baixo quando comparado àqueles obtidos para **15** e **16** (ao redor de 200 Hz). As estruturas de **15** e **16** provavelmente são análogas à do complexo  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\{\text{C}(\text{C}\equiv\text{CPh})=\text{C}(\text{Ph})\text{HgCl}\}\text{Cl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , que tem um substituinte  $\text{HgCl}$  no carbono-1 do ligante  $\eta^1\text{-1-buteno-3-ino-2-ila}$ , e também decompõe-se lentamente em solução, liberando  $\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCMe}_3$ .<sup>17</sup> Infelizmente, apesar de várias tentativas, não foram obtidos cristais de **15** ou **16** para análise por difração de raios-X, devido à instabilidade destes complexos em solução.

O espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo **17** traz as ressonâncias típicas de espectros de complexos  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR}')\text{L}_2]$  ( $\text{L}$  = fosfina), em que ocorrem dois dupletos e seus satélites.<sup>10</sup> Os dupletos aparecem em 22,1 e 22,9 ppm com os respectivos acoplamentos  $^1J(\text{PtP})$  de 3630 e 3371 Hz (Figura 6.11). O espectro do composto **18** apresenta dois dupletos de dupletos característicos de dois fósforos quimicamente não equivalentes que acoplam entre si:  $|^2J(\text{PP})| = 135$  Hz. O deslocamento químico do fósforo ligado ao átomo de platina é de 23,28 ppm com  $^1J(\text{PtP})$  1803 Hz. A ressonância fósforo ligado ao átomo de ferro aparece em 74,52 ppm com  $|^2J(\text{PtP}) + ^3J(\text{PtP})| = 103$  Hz (Figura 6.12). O complexo alquino similar,

$[\text{Pt}(\eta^2\text{-MeOC(O)C}\equiv\text{C(O)COMe})(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ , apresenta deslocamentos químicos em 24,2 e 74,5 ppm com as respectivas constantes de acoplamento  $|^2J(\text{PP})| = 125 \text{ Hz}$ ,  $^1J(\text{PtP})$  1990 Hz e  $|^2J(\text{PtP}) + ^3J(\text{PtP})| = 126 \text{ Hz}$ .<sup>18</sup>

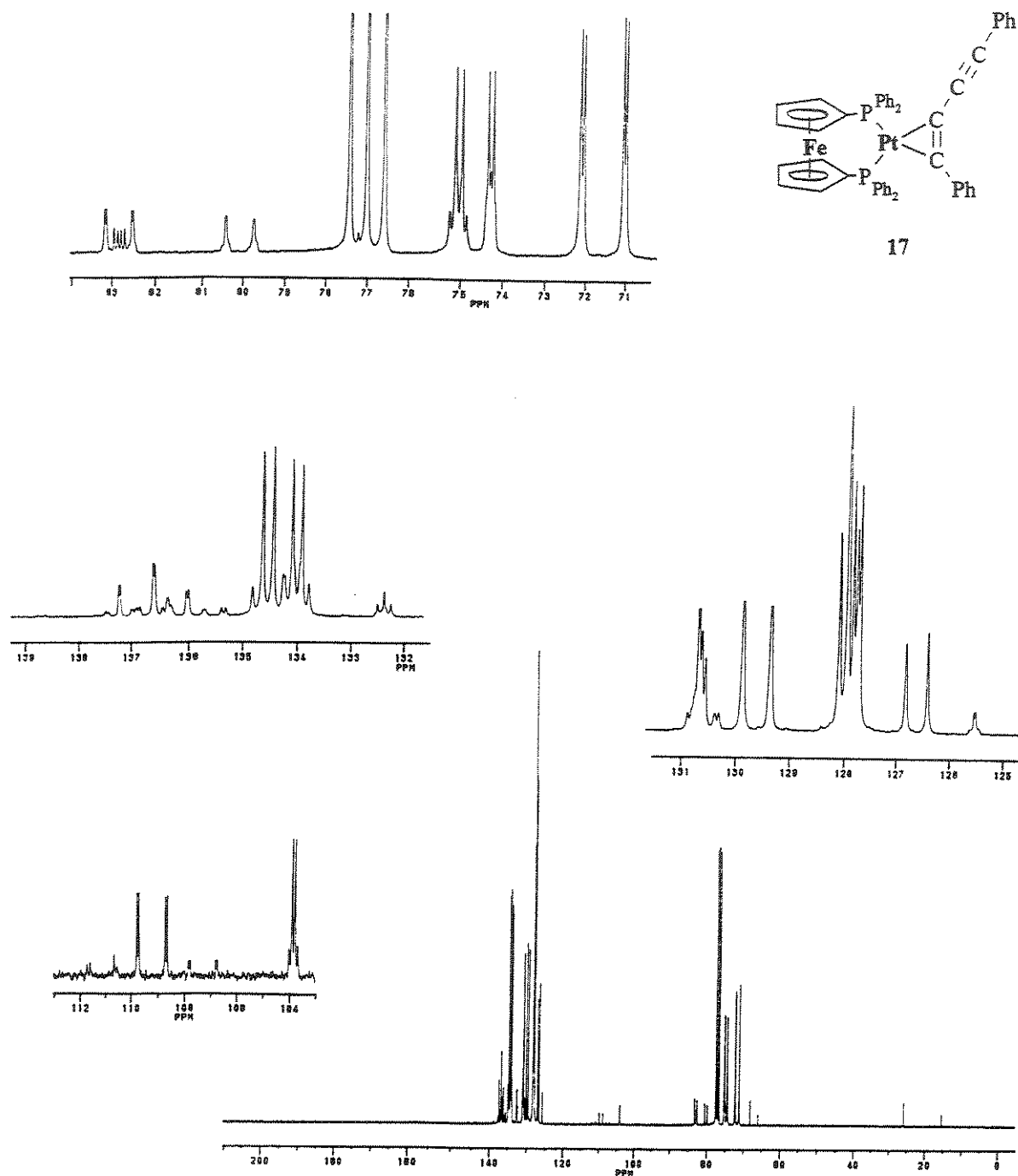


Figura 6.8 - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  do complexo  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\text{dppf})]$  (17).

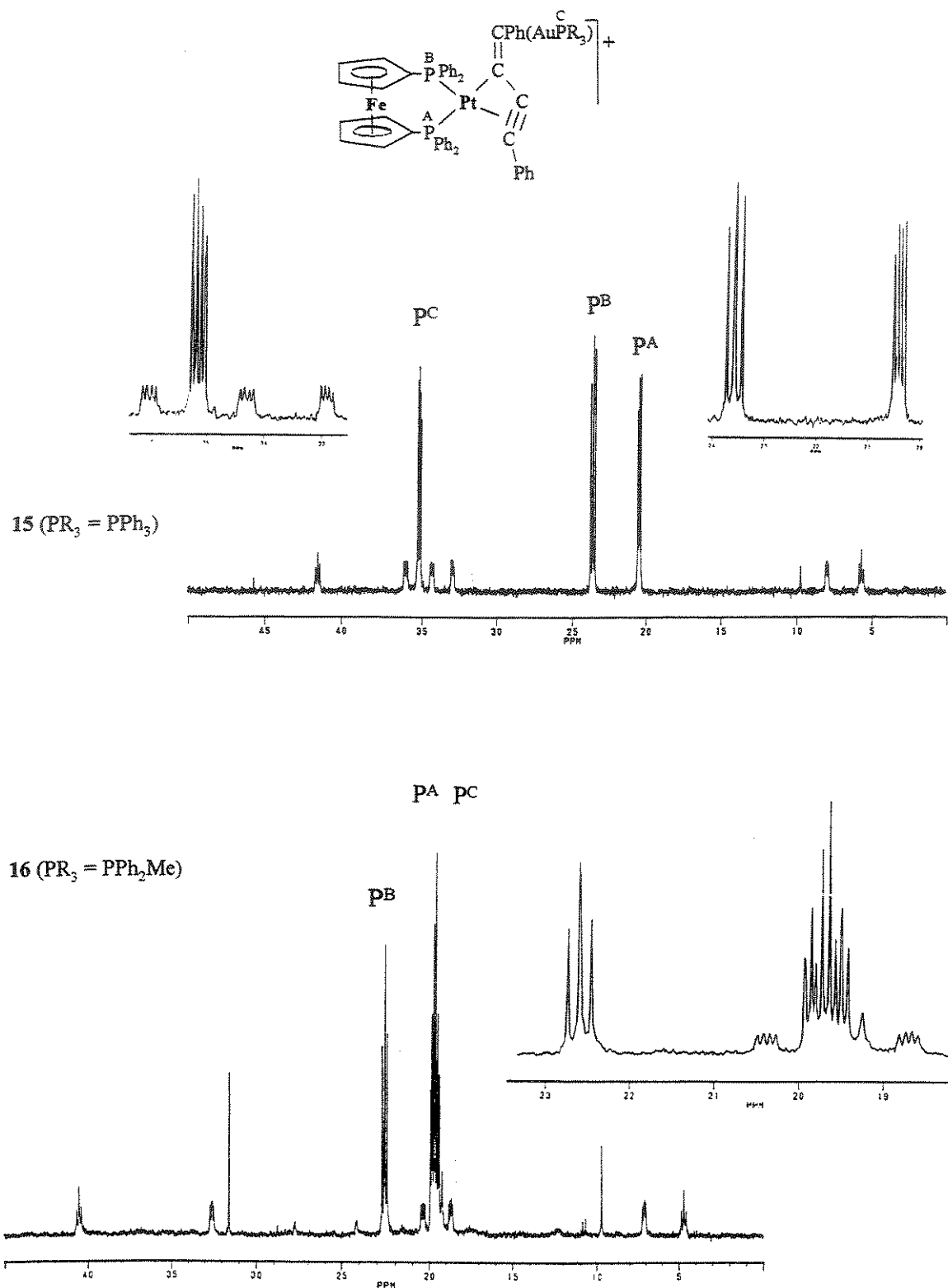


Figura 6.9 – Espectros de RMN  $^1\text{P}\{^1\text{H}\}$  dos complexos a)  $[\text{Pt}\{\eta^3\text{-C}(\text{C}\equiv\text{CPh})=\text{C}(\text{Ph})\text{AuPPh}_3\}(\text{dppf})][\text{O}_3\text{SCF}_3]$  (15) e b)  $[\text{Pt}\{\eta^3\text{-C}(\text{C}\equiv\text{CPh})=\text{C}(\text{Ph})\text{AuPPh}_2\text{Me}\}(\text{dppf})][\text{O}_3\text{SCF}_3]$  (16).

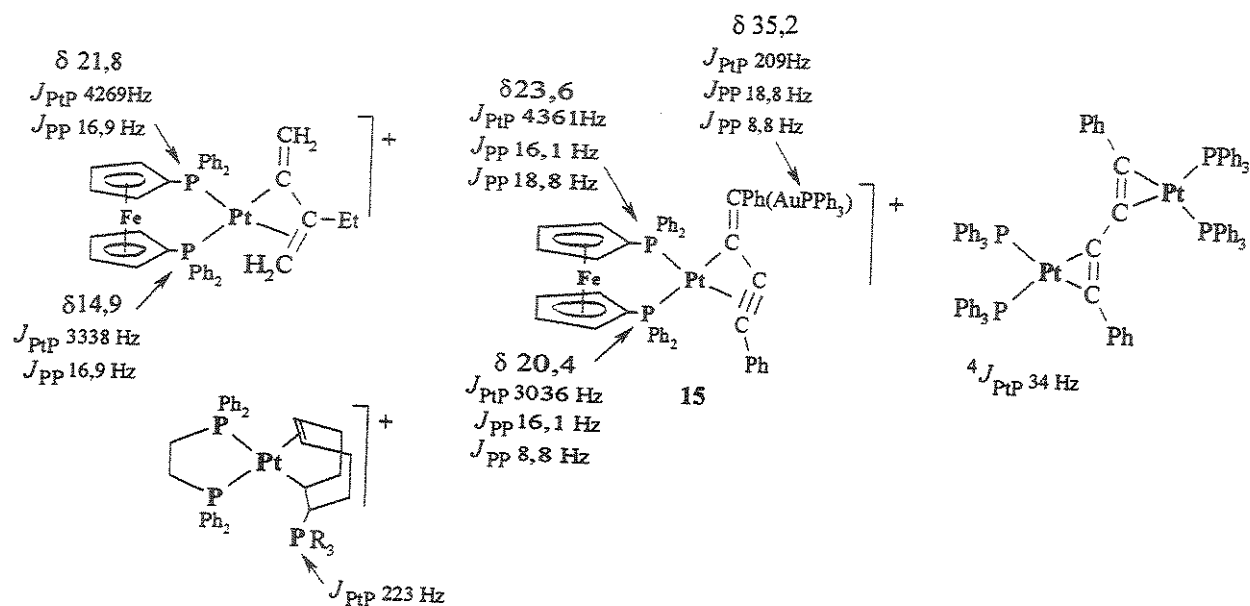


Figura 6.10 – Fórmulas estruturais e parâmetros de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de alguns complexos contendo fragmentos cis-bis(fosfina)platina(II).

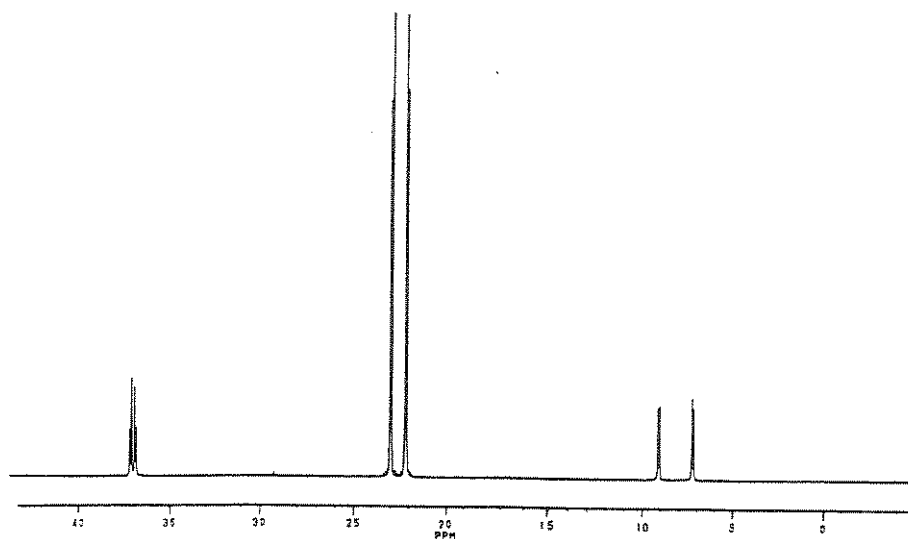
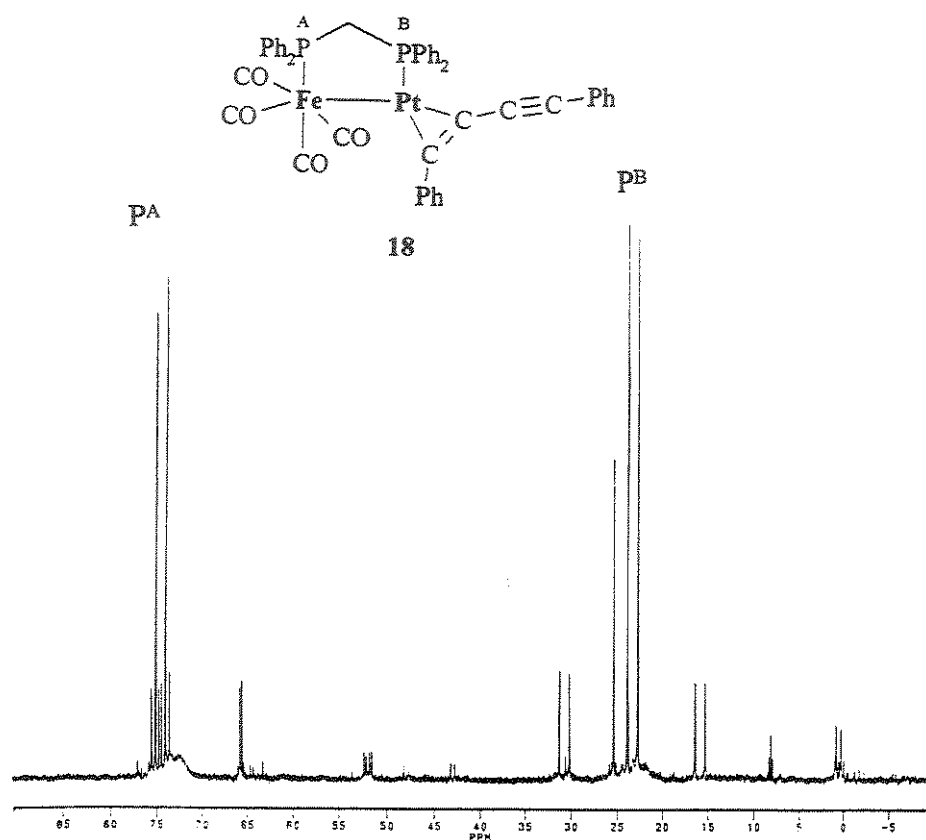


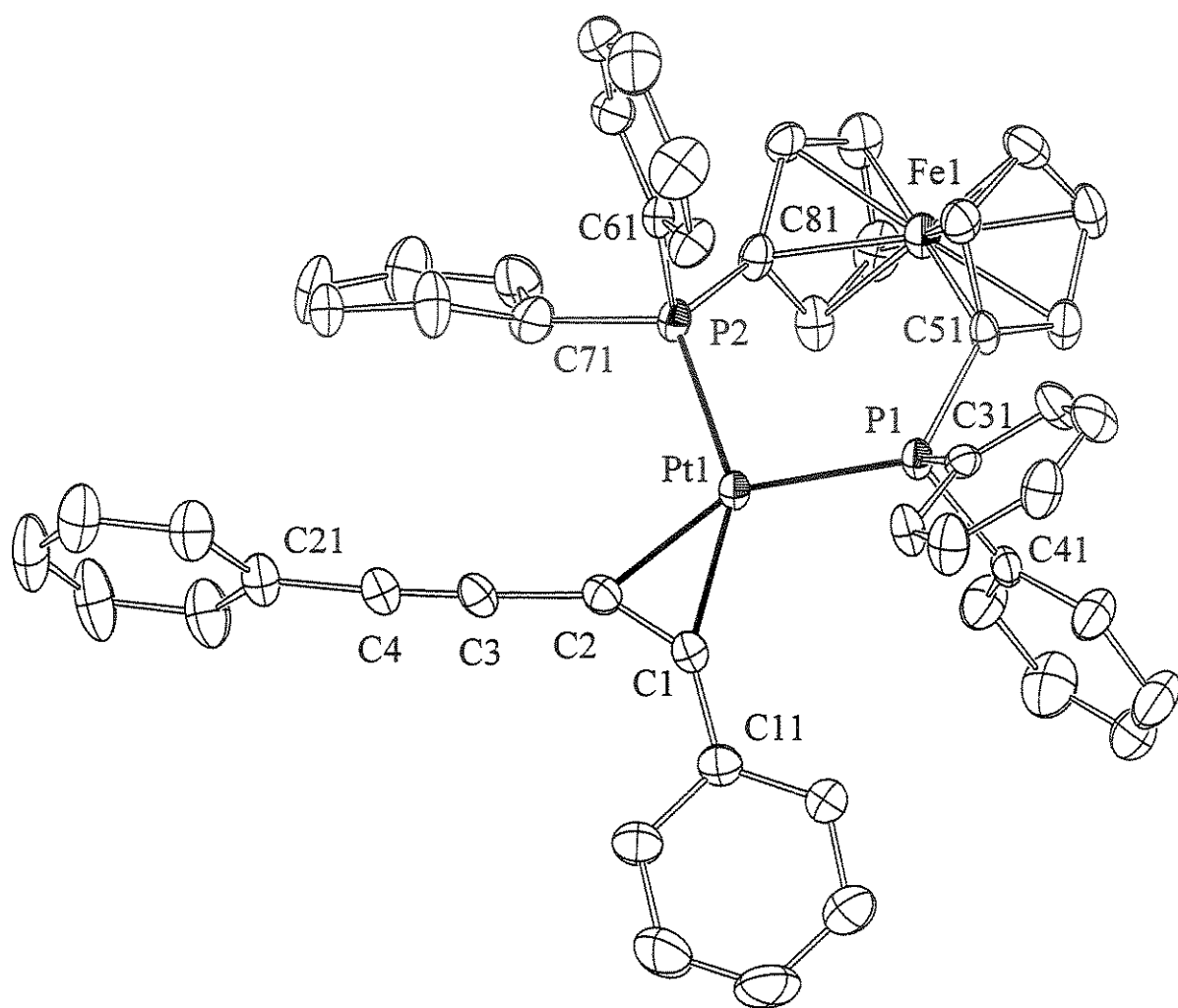
Figura 6.11 – Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\text{dppf})]$  (17).



**Figura 6.12** - Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (18).

### Estrutura molecular do complexo $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CPh})(\text{dppf})]$ (17)

Um monocristal de 17 permitiu também a caracterização estrutural por difração de raios-X. A estrutura molecular está reproduzida na Figura 6.13. Os parâmetros estruturais selecionados estão na Tabela 6.2.



**Figura 6.13** – Estrutura molecular (ORTEP) do complexo  $[Pt(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\text{dppf})]$  (17).

**Tabela 6.2** - Comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) selecionados de 17

|             |          |                   |           |
|-------------|----------|-------------------|-----------|
| Pt(1)-C(2)  | 2,040(7) | C(2)-Pt(1)-C(1)   | 36,9(2)   |
| Pt(1)-C(1)  | 2,049(7) | C(2)-Pt(1)-P(2)   | 108,7(2)  |
| Pt(1)-P(2)  | 2,268(2) | C(1)-Pt(1)-P(2)   | 145,5(2)  |
| Pt(1)-P(1)  | 2,271(2) | C(2)-Pt(1)-P(1)   | 150,0(2)  |
| Fe(1)-C(81) | 2,034(6) | C(1)-Pt(1)-P(1)   | 113,2(2)  |
| Fe(1)-C(51) | 2,039(6) | P(2)-Pt(1)-P(1)   | 101,32(6) |
| Fe(1)-C(83) | 2,050(7) | C(81)-Fe(1)-C(51) | 110,5(2)  |
| P(1)-C(51)  | 1,814(7) | C(51)-P(1)-C(41)  | 101,3(3)  |
| P(1)-C(41)  | 1,833(7) | C(51)-P(1)-C(31)  | 101,1(3)  |
| P(1)-C(31)  | 1,846(6) | C(41)-P(1)-C(31)  | 102,1(3)  |
| P(2)-C(81)  | 1,792(7) | C(51)-P(1)-Pt(1)  | 122,4(2)  |
| P(2)-C(61)  | 1,814(7) | C(41)-P(1)-Pt(1)  | 113,1(2)  |
| P(2)-C(71)  | 1,828(6) | C(31)-P(1)-Pt(1)  | 114,2(2)  |
| C(1)-C(2)   | 1,293(9) | C(81)-P(2)-C(61)  | 107,0(3)  |
| C(1)-C(11)  | 1,433(9) | C(81)-P(2)-C(71)  | 102,0(3)  |
| C(2)-C(3)   | 1,394(9) | C(61)-P(2)-C(71)  | 102,5(3)  |
| C(3)-C(4)   | 1,177(9) | C(81)-P(2)-Pt(1)  | 115,0(2)  |
| C(4)-C(21)  | 1,448(9) | C(61)-P(2)-Pt(1)  | 114,6(2)  |
|             |          | C(71)-P(2)-Pt(1)  | 114,4(3)  |
|             |          | C(2)-C(1)-C(11)   | 138,6(7)  |
|             |          | C(2)-C(1)-Pt(1)   | 71,2(4)   |
|             |          | C(11)-C(1)-Pt(1)  | 150,1(5)  |
|             |          | C(1)-C(2)-C(3)    | 147,1(7)  |
|             |          | C(1)-C(2)-Pt(1)   | 71,9(4)   |
|             |          | C(3)-C(2)-Pt(1)   | 141,0(5)  |
|             |          | C(4)-C(3)-C(2)    | 177,0(9)  |
|             |          | C(3)-C(4)-C(21)   | 176,7(9)  |
|             |          | P(1)-C(51)-Fe(1)  | 123,4(3)  |
|             |          | P(2)-C(81)-Fe(1)  | 122,8(3)  |

Como esperado, o átomo de platina apresenta uma geometria trigonal planar, com dois eixos de ligação Pt-P e um terceiro eixo ligando o átomo de platina e o centro da ligação do alquino coordenado, cujos átomos de carbono apresentam-se no mesmo plano definido por P<sub>2</sub>Pt. A ligação C1-C2 do difenilbutadiino é de 1,293(9) Å, alongada em 0,12 Å quando comparada à ligação C3-C4. A perda da linearidade do alquino coordenado pôde ser verificada pelo ângulo C1-C2-C3 de 147,1(7)°, e pelo ângulo C2-C1-C11 de 138,6°. O alquino não coordenado manteve-se praticamente linear, com os ângulos C2-C3-C4 e C3-C4-C21 iguais a 177,0(9) e 176,7(9)°, respectivamente. As distâncias Pt-C1 e Pt-C2 são de 2,049(7) e 2,040(7) Å, comparáveis àquelas de compostos alquino-platina já relatadas.<sup>19</sup> O ângulo P1-Pt-P2 de 101,32(2)° é um dos maiores observados para o ligante *dppf* (95 a 103°).<sup>20</sup> O ângulo relativamente grande se deve ao fato do ligante ser volumoso, pois contém dois grupos fenilas em cada átomo de fósforo. Há ainda, em cada fósforo, um anel ciclopentadienila sem rotação livre, coordenado ao átomo de ferro na forma η<sup>5</sup>.

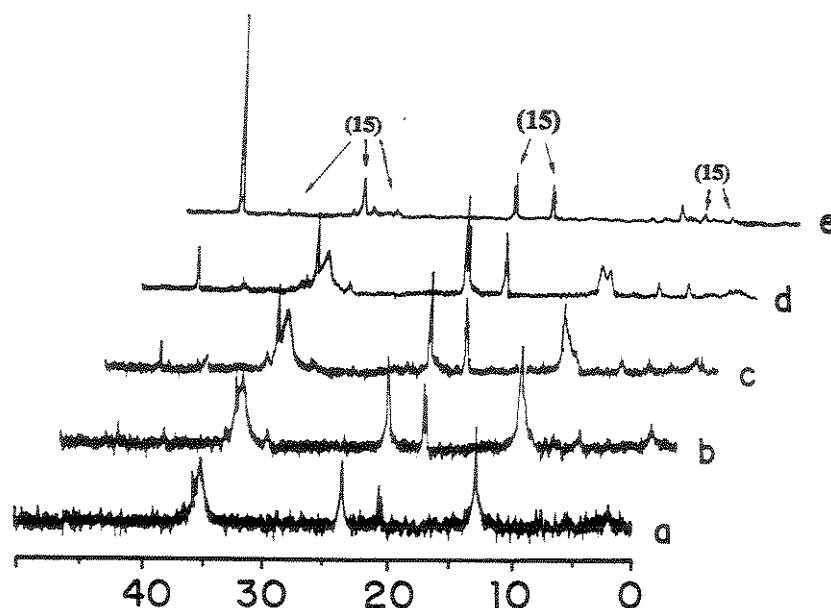
### Reações acompanhadas por RMN <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H}.

Uma das características dos sistemas estudados é a formação de espécies que sofrem ressonância em diferentes regiões dos espectros de RMN <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H}, permitindo que as etapas reacionais sejam monitoradas.

O acompanhamento da reação em *thf* entre [Au(PPh<sub>3</sub>)(thf)]<sup>+</sup> (**13**) e [Pt(C≡CPh)<sub>2</sub>(dppf)] (**5a**) em quantidades equimolares, mostrado na Figura 6.14, indica o crescimento dos sinais das ressonâncias do complexo **15** [δ 20,4, 23,6 (P<sub>2</sub>Pt) e 35,1 (PAu)]. Outro conjunto de singletos largos é observado em δ 35 (PAu) e δ 13 (P<sub>2</sub>Pt, <sup>1</sup>J(PtP) ≈ 2620 Hz), mas vai perdendo intensidade com o tempo, desaparecendo por completo entre 3 e 5 h. Os deslocamentos químicos e a magnitude de <sup>1</sup>J(PtP) desses sinais largos estão de acordo com possíveis intermediários contendo o fragmento [Au(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> coordenado às ligações triplas do complexo **5a**.<sup>21</sup> A variação do deslocamento químico para uma frequência menor e o aumento do acoplamento <sup>1</sup>J(PtP), em aproximadamente 250 Hz, também foram observados na coordenação de íons Cu(I) e Ag(I) aos ligantes alquinila de **5a** e outros<sup>22</sup> (página 158).

A ativação da ligação C≡C pelo [Au(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> deve ocasionar os rearranjos sugeridos no esquema da Figura 6.15, até a formação do complexo **15** contendo o ligante do tipo 1-buten-3-ino-2-ila. O esquema é baseado em sistemas análogos, que mostram ataques eletrofílicos ao

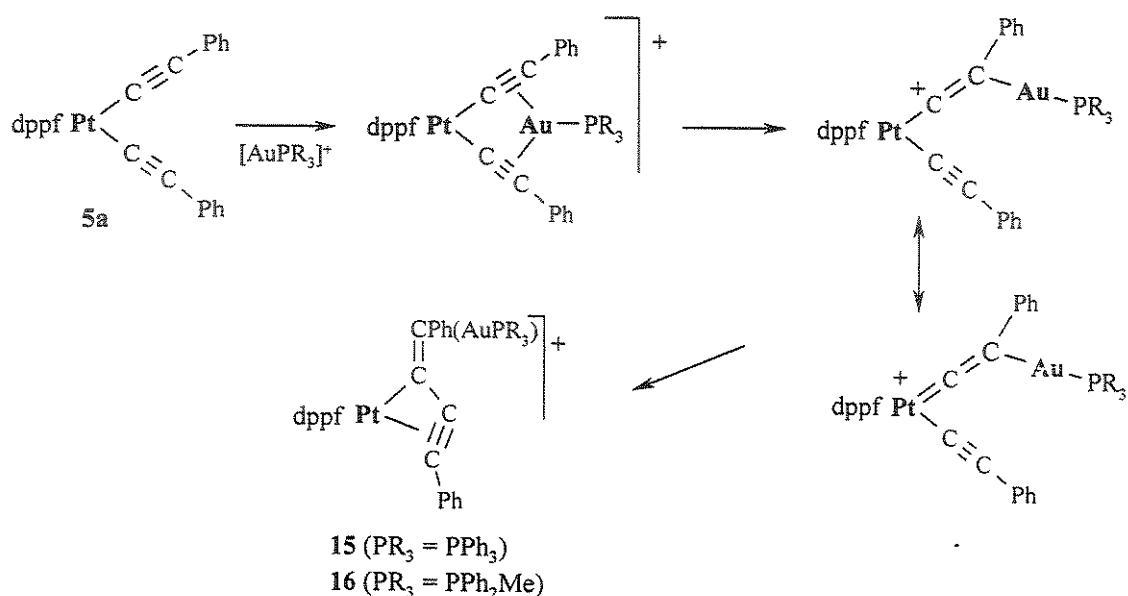
carbono- $\beta$  do ligante alquinila como primeira etapa na formação de complexos vinilideno e eninila.<sup>23</sup>



**Figura 6.14** - Acompanhamento por RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  da reação entre  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$  e  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{dppf})]$  (**5a**) em quantidades equimolares em *thf*.

Os sinais associados aos complexos **5a** ( $\delta$  15,1), **13** ( $\delta$  30,2) e **17** ( $\delta$  22,1 e 22,9) não são detectados em nenhum espectro obtido durante a reação entre  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$  e **5a** na proporção molar de 1:1. Finalmente, dois singletos em  $\delta$  45,5 e  $\delta$  9,7 são atribuídos aos produtos de decomposição do complexo **15**. O sinal em  $\delta$  45,5 é característico de derivados trifenilfosfina-ouro e o sinal em  $\delta$  9,7 corresponde ao aquo-complexo  $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (**19**). As moléculas de água provavelmente são provenientes do sal  $\text{AgO}_3\text{SCF}_3$ , muito higroscópico, utilizado juntamente com  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$  na geração de  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{thf})]\text{O}_3\text{SCF}_3$  (**13**). A espécie química responsável pela ressonância em  $\delta$  45,5 (*thf*) é sugerida como  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$ . O deslocamento químico está próximo ao observado para o cátion  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$  em  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (44,6 ppm)<sup>7a</sup>. A análise elementar do sólido cristalizado a partir do sobrenadante do meio reacional após 1 dia de seu preparo, também está de acordo com a difosfina-ouro(I):

$[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]\text{O}_3\text{SCF}_3$ . Sabe-se que o produto de ouro-trifenilfosfina detectado em  $\delta$  45,5 é resultante da degradação da espécie  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ , afinal análises realizadas por RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de soluções contendo **13** armazenadas por alguns dias, indicam o mesmo singlete em  $\delta$  45,5. Há também a formação de um depósito de sólido negro juntamente com um espelho de ouro nas paredes do recipiente. Entretanto, o complexo **15**, ao perder fragmentos fosfina-ouro em sua degradação, não se transforma no complexo butadiino (**17**), o que só ocorre na presença do complexo **5a**.



**Figura 6.15** - Mecanismo proposto para a adição eletrofílica de  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$  ao complexo alquinila **5a**.

O acompanhamento da reação de  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{dppf})]$  (**5a**) e  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{thf})]^+$  (**13**) na proporção molar de 2:1 em *thf* é mostrada na Figura 6.16. O complexo **5a**, responsável pela ressonância em  $\delta$  15,1 (um singlete com satélites) é observado por mais de 30 minutos no meio reacional. Sinais de dois complexos intermediários também são observados e desaparecem após, aproximadamente, 3 horas de reação. Um destes complexos intermediários (será tratado como **15p**) é responsável por apenas um singlete e seus satélites, em  $\delta$  14,0 com  $^1\text{JPtP}$  2504 Hz, o que evidencia a presença dos fósforos quimicamente equivalentes do ligante *dppf*. Os valores de  $\delta(^{31}\text{P})$  e  $^1\text{JPtP}$  de **15p** são praticamente iguais aos encontrados para o

complexo **12**, que contém Ag(I) coordenada aos ligantes alquinila ( $\delta$  13,8;  $^1J_{PtP}$  2503 Hz), sugerindo um complexo análogo com Au(I) no lugar de Ag(I). A presença de  $[Au(PPh_3)Cl]$  residual, identificado pelo singlete em  $\delta$  34 (o complexo é utilizado na preparação de **13**), elimina a possibilidade da presença de íons Ag(I) que pudessem originar o complexo **12** no meio reacional. O outro complexo intermediário (será tratado como **15t**), apresenta um singlete com satélites em  $\delta$  13,5 ( $^1J_{PtP}$  2585 Hz), atribuído aos fósforos quimicamente equivalentes do ligante *dppf*, e um singlete em  $\delta$  35,5, atribuído à trifenilfosfina do fragmento  $[Au(PPh_3)]^+$  coordenado aos grupos alquinilas de  $[Pt(C\equiv CPh)_2(dppf)]$  (**5a**).

Os sinais característicos do complexo  $[Pt(\eta^2-PhC\equiv CC\equiv CPh)(dppf)]$  (**17**) em  $\delta$  22,1 e  $\delta$  22,9, já aparecem no primeiro espectro e aumentam de intensidade com o decorrer da reação. Os sinais do complexo **15** aparecem ao redor de 45 minutos, crescem e depois voltam a perder intensidade. Após um dia, o espectro do meio reacional mostra basicamente sinais intensos do complexo **17**, indicando sua presença majoritária, e sinais dos produtos da decomposição de **15**, observados em  $\delta$  45,5 e  $\delta$  9,7. O sinal em  $\delta$  45,5 pertence ao composto não identificado contendo trifenilfosfina-ouro. O sinal em  $\delta$  9,7 com  $^1J(PtP)$  3824 Hz pertence ao íon-complexo  $[Pt(dppf)(H_2O)_2]^{2+}$  (**19**). Os resultados indicam que o uso de  $[Pt(C\equiv CPh)_2(dppf)]$  (**5a**) em quantidade molar maior que  $[Au(PPh_3)(thf)]^+$  (**13**) provoca uma segunda reação entre **15** e **5a** para produzir **17**.

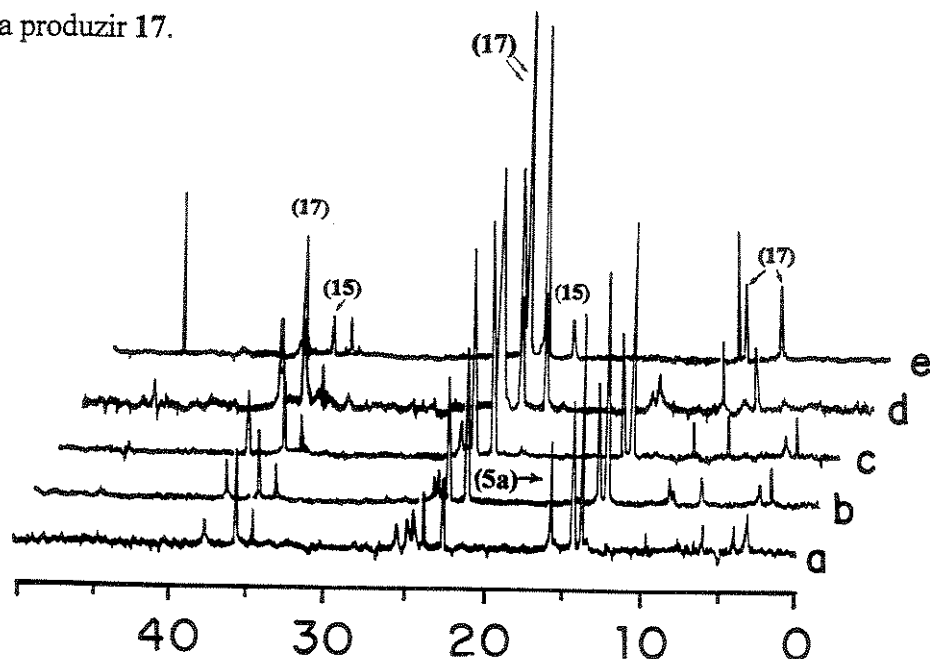
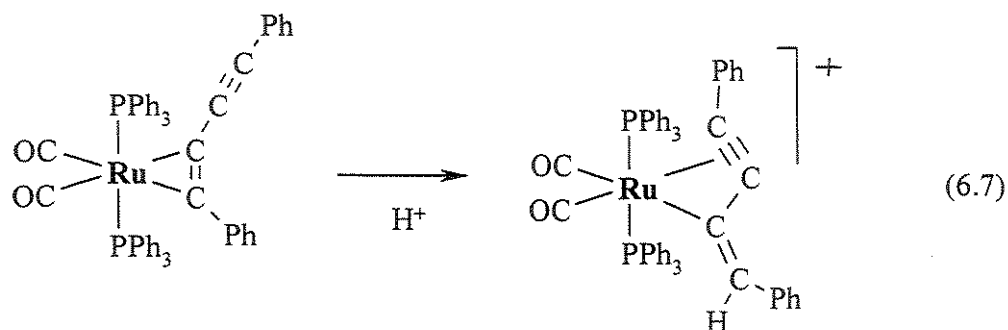
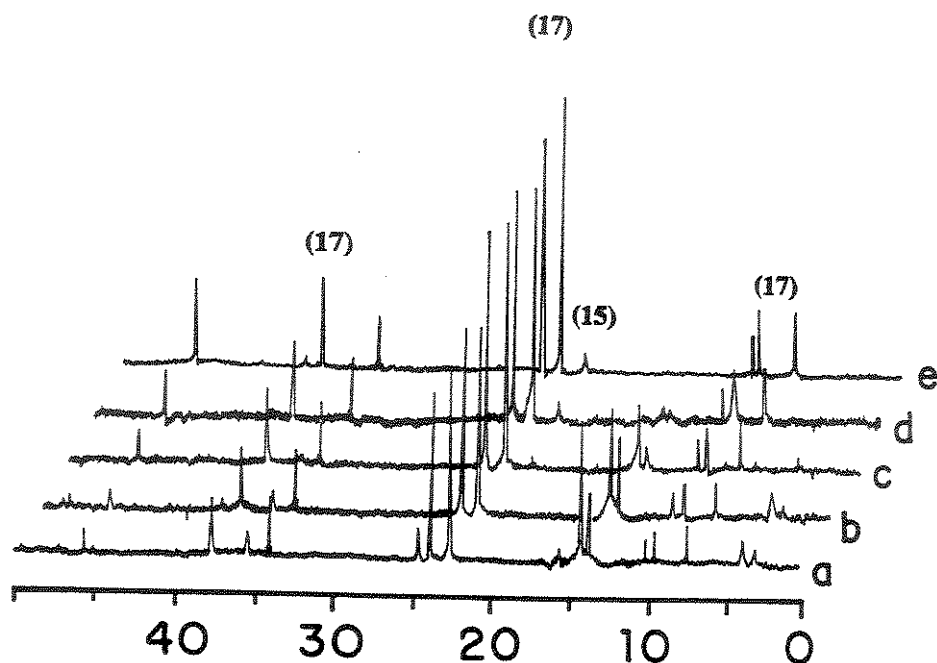


Figura 6.16 - Acompanhamento por  $RMN^{31}P \{^1H\}$  da reação entre  $[Pt(C\equiv CPh)_2(dppf)]$  (**5a**) e  $[Au(PPh_3)(thf)]^+$  (**13**) na proporção molar de 2:1 em *thf*.

O acompanhamento por RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  da reação entre **5a** e **15**, dissolvidos em *thf* e em quantidades equimolares (Figura 6.17), foi realizado para permitir um melhor entendimento da formação e da participação do complexo **15** nas reações realizadas entre  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{dppf})]$  (**5a**) e  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{thf})]^+$  (**13**). O primeiro espectro mostra a formação do complexo **17** ( $\delta$  22,1 e 22,9) e dos complexos intermediários **15p** e **15t**, identificados no acompanhamento da reação de **5a** e **13** ( $\delta$  14,0; 13,5 e 35,5). Não são observadas as ressonâncias dos complexos de partida **5a** e **15**. Os resultados sugerem que o rápido rearranjo do complexo **15** para o complexo **17** depende da presença de **5a** para capturar  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ , gerando os complexos intermediários **15p** e **15t**. Em nenhum espectro é percebida a ressonância da espécie  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$  em  $\delta$  30,2. A partir de 90 minutos de reação, verificam-se os sinais pouco intensos do complexo **15**, gerado a partir de rearranjos em **15p** e **15t**. Nota-se também o sinal do produto de degradação de **15** ou  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{thf})]^+$  ( $\delta$  45,5) em crescimento contínuo desde o primeiro espectro, o que explica a redução de intensidade das ressonâncias dos complexos intermediários sem o aparecimento dos sinais do complexo **15** até os 90 minutos.

O acompanhamento da reação equimolar entre  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{thf})]^+$  (**13**) e  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\text{dppf})]$  (**17**) revela a formação imediata de **15** (Equação 6.6). Uma situação análoga, correspondente à protonação do carbono-1 do ligante 1,4-difenilbutadiino coordenado ao átomo de rutênio no complexo  $[\text{Ru}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ , resultando no ligante  $\eta^3\text{-1,4-difenil-1-buten-3-ino-2-ila}$  (Equação 6.7),<sup>24</sup> reforça a proposta da estrutura molecular do complexo **15**, com o fragmento  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]$  no lugar do átomo de hidrogênio no carbono-1.





**Figura 6.17** - Acompanhamento por RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  da reação entre  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{dppf})]$  (**5a**) e  $[\text{Pt}\{\eta^3\text{-C}(\text{C}\equiv\text{CPh})=\text{C}(\text{Ph})\text{AuPPh}_3\}(\text{dppf})][\text{O}_3\text{SCF}_3]$  (**15**) em *thf*.

O esquema de reações envolvendo os complexos  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{thf})]\text{O}_3\text{SCF}_3$ , **5a**, **15** e **17** mostra resumidamente os caminhos de reação propostos a partir dos estudos de RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  (Figura 6.18). As reações de acoplamento carbono-carbono na esfera de coordenação da platina favorecida pelo íon-complexo  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$  parecem envolver um ciclo catalítico tendo o composto **15** como complexo intermediário. Um teste realizado, na tentativa de converter **5a** em **17**, utilizando pequena quantidade de **15**, não foi bem sucedido. Acredita-se que a rápida degradação da espécie intermediária **15** em relação à velocidade de conversão das alquinilas em diinos, é responsável pela ineficiência catalítica do processo.

Os resultados obtidos podem estar relacionados com as reações de acoplamentos cruzados e eliminações redutivas observadas em complexos *cis*-diorgano-platina, induzidas

por  $\text{AgBF}_4$ . Nessas reações, são sugeridas espécies intermediárias oxidadas pelo  $\text{AgBF}_4$ , que reduzem a densidade eletrônica no átomo de platina, acelerando o acoplamento carbono-carbono dos ligantes orgânicos e a eliminação redutiva, com degradação do complexo e liberação do produto de acoplamento.<sup>25</sup>

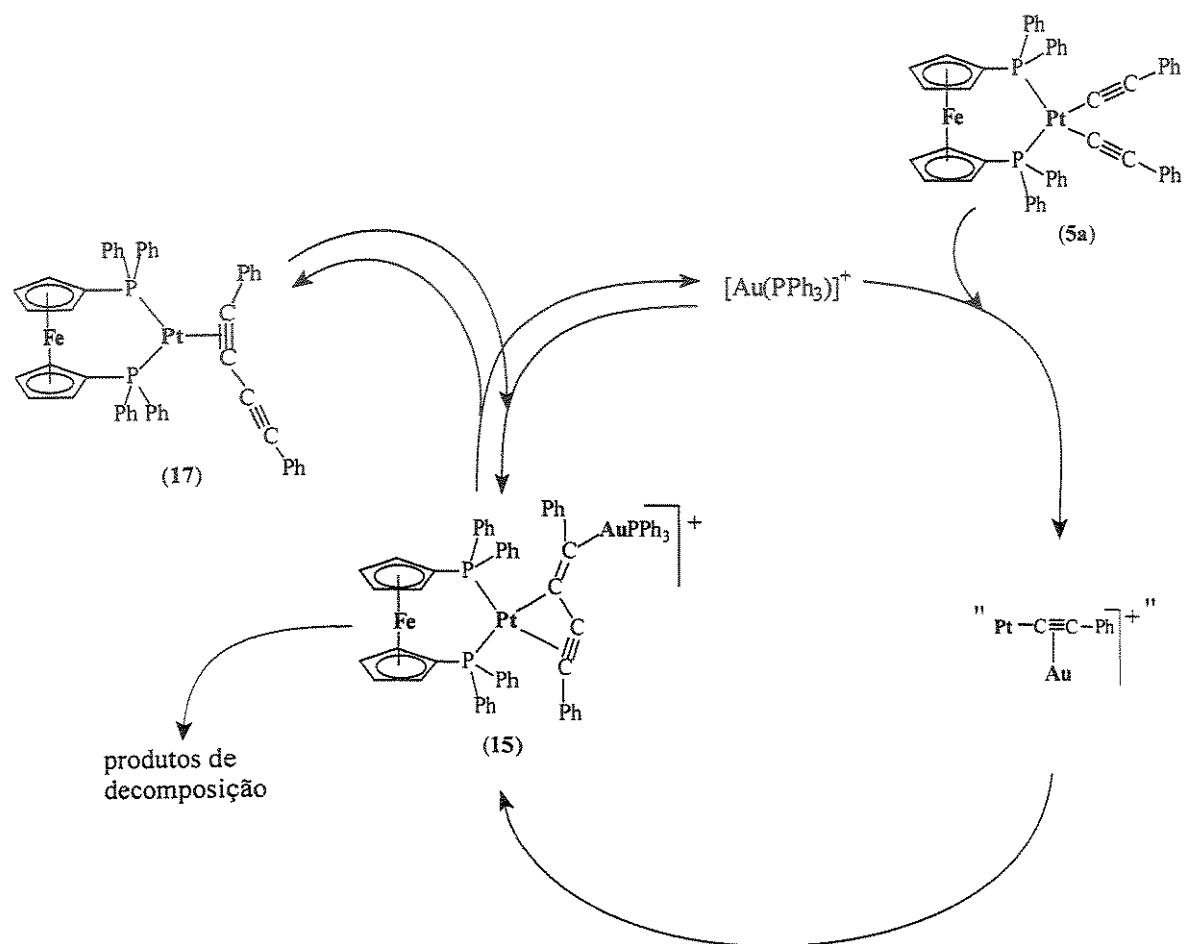


Figura 6.18 – Esquema de reações envolvendo  $[\text{AuPPh}_3(\text{thf})]\text{O}_3\text{SCF}_3$ , 5a, 15 e 17.

## 6.3 - Referências

- <sup>1</sup> a) Forniés, J.; Lalinde, E.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 2587. b) Adams, C. J.; Raithby, P. R.; *J. Organomet. Chem.* **1999**, 578, 178.
- <sup>2</sup> a) Ara, I.; Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; *J. Organomet. Chem.* **1996**, 510, 63. b) Yamazaki, S.; Deeming, A. J.; Hursthouse, M. B.; Malik, K. M. A.; *Inorg. Chim. Acta.*, **1995**, 235, 147. c) Yamazaki, S.; Deeming, A. J.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 3051.
- <sup>3</sup> Ara, I.; Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; *J. Organomet. Chem.* **1996**, 510, 63.
- <sup>4</sup> Motz, P. L.; Ho, D. M.; Orchin, M.; *J. Organomet. Chem.* **1991**, 407, 259.
- <sup>5</sup> Yamazaki, S.; Deeming, A. J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3051.
- <sup>6</sup> Stang, P. J.; Olenyuk, B.; Fan, J.; Arif, A. M.; *Organometallics* **1996**, 15, 904.
- <sup>7</sup> a) Vollenbroek, F. A.; Bosman, W. P.; Bour, J. J.; Noordik, J. H.; Beurskens, P. T.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 387. b) Schmidbaur, H.; *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Organogold Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, 1980; c) Jia, G.; Puddephatt, R. J.; Scott, J. D.; Vittal, J. J.; *Organometallics* **1993**, 12, 3565.
- <sup>8</sup> Ankianiec, B. C.; Young, G. B.; *Polyhedron* **1991**, 10, 1411.
- <sup>9</sup> Wrackmeyer B.; Horchler, K.; *Progress in NMR Spectroscopy* **1990**, 22, 209.
- <sup>10</sup> Boag, N. M.; Green, M.; Grove, D. M.; Howard, J. A. K.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2170.
- <sup>11</sup> Alcock, N. W.; Hill, A. F.; Melling, R. P.; *Organometallics* **1991**, 10, 3898.
- <sup>12</sup> Carfagna, C.; Galarini, R.; Linn, K.; López, J. A.; Mealli, C.; Musco, A.; *Organometallics* **1993**, 12, 3019.
- <sup>13</sup> Blosser, P. W.; Schimpff, D. G.; Gallucci, J. C.; Wojcicki, A.; *Organometallics* **1993**, 12, 1993.
- <sup>14</sup> Benyunes, S. A.; Brandt, L.; Fries, A.; Green, M.; Mahon, M. F.; Papworth, T. M. T.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3785.
- <sup>15</sup> Fallis, S.; Anderson, G. K.; Rath, N. P.; *Organometallics* **1991**, 10, 3180.
- <sup>16</sup> Heyns, J. B. B.; Stone, F. G. A.; *J. Organomet. Chem.* **1978**, 160, 337.
- <sup>17</sup> Dauter, Z.; Mawby, R. J.; Reynolds, C. D.; Saunders, D. R.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1986**, 4; **1986**, 433.
- <sup>18</sup> Fontaine, X. L. R.; Jacobsen, G. B.; Shaw, B. L.; Thornton-Pett, M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 741.
- <sup>19</sup> a) Glanville, J. O.; Stewart, J. M.; Grim, S. O.; *J. Organomet. Chem.* **1967**, 7, P9; b) Favello, L. R.; Fernández, S.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martínez, F.; Moreno, M. T.; *Organometallics* **1997**, 16, 1326.
- <sup>20</sup> Butler, I. R.; Cullen, W. R.; Kim, T.-J.; Rettig, S. J.; Trotter, J.; *Organometallics* **1985**, 4, 972.
- <sup>21</sup> a) Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martínez, F.; Urriolabeitia E.; Welch, A. J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1291. b) Ara I.; Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; *J. Organomet. Chem.* **1996**, 510, 63.
- <sup>22</sup> Ara, I.; Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; *J. Organomet. Chem.* **1996**, 510, 63.

- 
- <sup>23</sup> a) Mingos, D. M. P.; Wales, D. J.; *Introduction to Cluster Chemistry*; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, 1990, p 40. b) Bruce, M. I.; *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 197
- <sup>24</sup> Alcock, N. W.; Hill, A. F.; Melling, R. P.; Thompsett, A. R.; *Organometallics* **1993**, *12*, 641.
- <sup>25</sup> Sato, M.; Mogi, E.; *Organometallics* **1995**, *14*, 3157.

## CAPÍTULO 7

### Complexos Heteronucleados com Ligação Ferro-Platina.

Neste capítulo são descritas as reações de complexos mono e polinucleados de platina(0) com o complexo  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (1) que geram produtos heteronucleados de platina e ferro com o ligante *dppm* em ponte. Os resultados obtidos dão informações úteis para a química preparativa dos clusters heterometálicos de ferro e platina estabilizados por ligantes difosfina em ponte.

A presença dos núcleos de  $^{31}\text{P}$  e  $^{195}\text{Pt}$  e a similaridade entre as estruturas dos complexos obtidos, permitiram que a RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  fosse o recurso mais informativo em relação às estruturas moleculares.

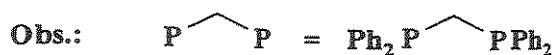
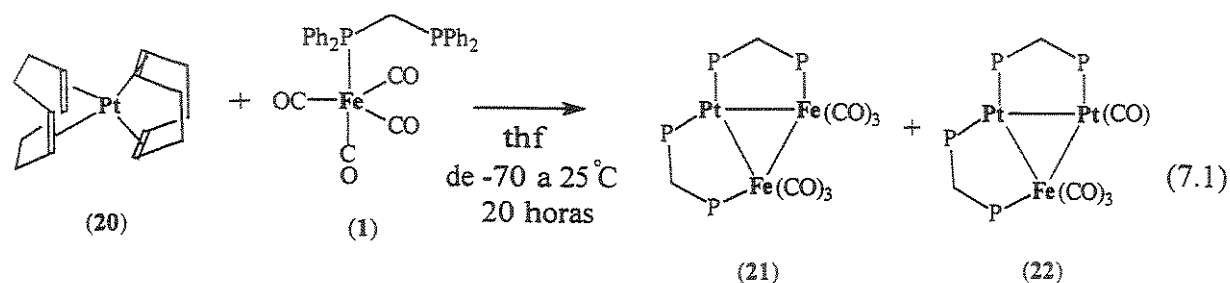
#### 7.1 - Reatividade de $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$ (1) com Complexos Mononucleados de Platina (0).

##### Reações com $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ (20).

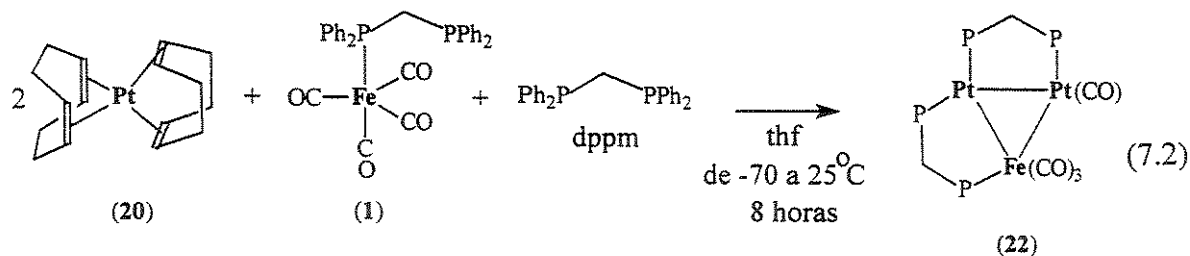
As reações desta etapa foram realizadas de forma sistemática. Os reagentes eram misturados em baixas temperaturas (abaixo de  $-40^\circ\text{C}$ ), utilizando-se *thf* como solvente e sob atmosfera de argônio. Após a adição dos reagentes, deixava-se a temperatura subir lentamente até atingir a temperatura ambiente. Durante o período de elevação da temperatura, observava-se atentamente a coloração do meio reacional, um indicativo do início das transformações químicas. Este cuidado permitia controlar a reação e evitar a formação de produtos de decomposição, observados em algumas reações iniciadas à temperatura ambiente. Após algumas horas de agitação, geralmente durante a noite, todo solvente era evaporado sob pressão reduzida e o resíduo sólido extraído com benzeno. Filtrava-se em coluna contendo um pouco de alumina neutra e, após a redução do volume, realizava-se a separação dos produtos por cristalização seletiva.

As primeiras reações realizadas envolveram  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (1) e  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  (20) nas proporções molares de 2:1 e 3:1, respectivamente, fornecendo basicamente os compostos heterotrimetálicos cíclicos  $[\text{Pt}(\mu\text{-dppm})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  (21) e  $[\text{Pt}_2(\text{CO})(\mu\text{-}$

dppm)<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>3</sub>] (**22**) com os esqueletos triangulares PtFe<sub>2</sub> e Pt<sub>2</sub>Fe (Equação 7.1). Apesar do uso de uma quantidade molar maior do reagente de ferro em relação ao reagente de platina nas duas reações, ocorre a formação do complexo **22**, que contém dois átomos de platina e um de ferro em sua estrutura molecular. Os complexos **21** e **22** já foram obtidos em reações pouco seletivas de [PtCl<sub>2</sub>(dppm-PP')] com os complexos carbonila-ferro [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>], K[Fe(CO)<sub>3</sub>(NO)], Na<sub>2</sub>[Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] e Na<sub>2</sub>[Fe(CO)<sub>4</sub>].<sup>1</sup>

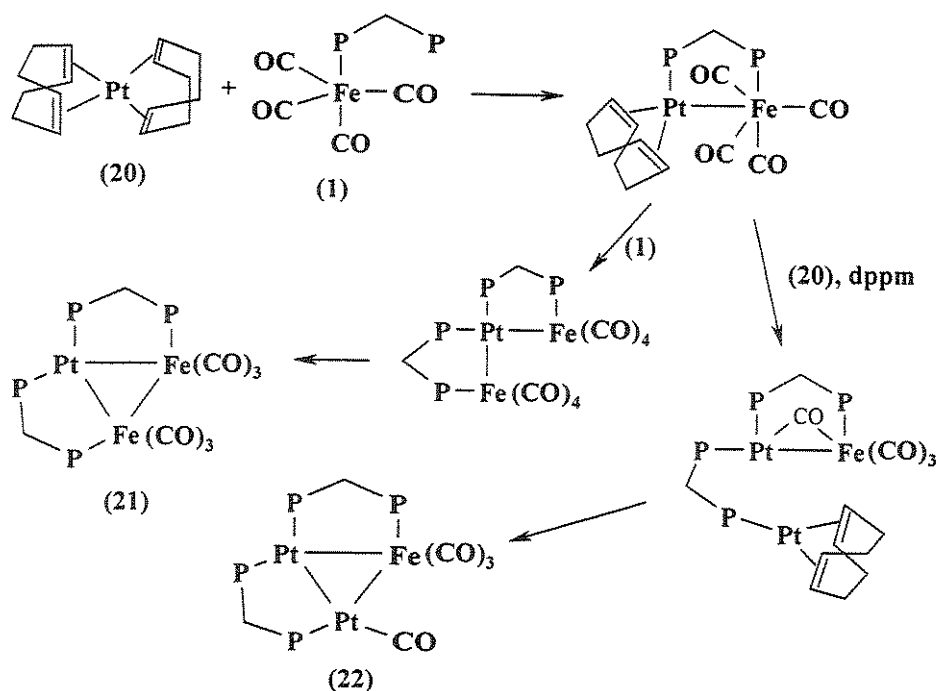


A formação do complexo **22** é privilegiada em relação ao complexo **21** quando são misturados os compostos **1**, **20** e *dppm*, na proporção molar de 1:2:1 (Equação 7.2).

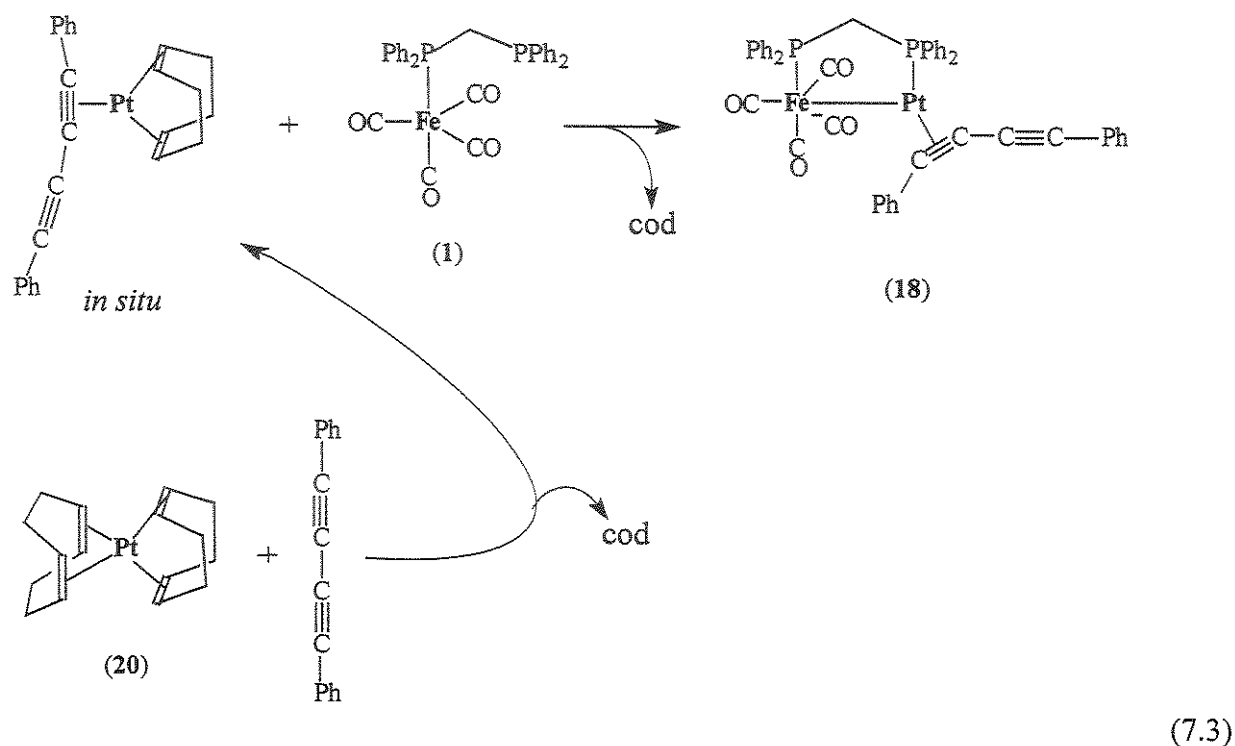


Acredita-se que o mecanismo das reações entre [Fe(CO)<sub>4</sub>(dppm-*P*)] (**1**) e [Pt(cod)<sub>2</sub>] (**20**) envolvam a substituição de um dos ligantes *cod* no complexo **20** pelo complexo **1**, com a formação do intermediário instável [Pt(cod)(μ-dppm)Fe(CO)<sub>4</sub>]. O suposto intermediário apresenta um átomo de platina de 18 elétrons de valência, possibilitando novas transformações para a formação de complexos contendo átomos de platina de 16 elétrons de valência. A substituição do ligante *cod*, no intermediário [Pt(cod)(μ-dppm)Fe(CO)<sub>4</sub>], por átomos de ferro ou platina, dos reagentes **1** ou **20**, e o rearranjo dos

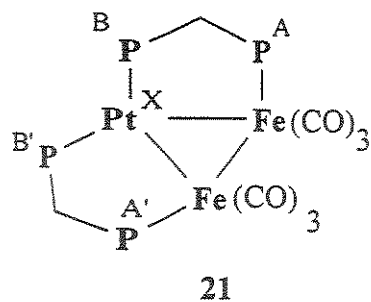
ligantes, levam aos triângulos **21** e **22** (Figura 7.1). As tentativas de isolamento e caracterização do composto  $[\text{Pt}(\text{cod})(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  não foram bem sucedidas. Por outro lado, o complexo bimetalico similar  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (**18**), com um ligante alquino no lugar do ligante bidentado *cod*, é relativamente estável para ser isolado e estocado (Capítulo 6). A obtenção do complexo **18**, que contém átomo de platina com 16 elétrons de valência, é conseguida através da substituição de um dos ligantes *cod* no complexo  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  (**20**) pelo ligante difenilbutadiino, gerando  $[\text{Pt}(\text{cod})(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})]$  *in situ*. Complexos  $[\text{Pt}(\text{cod})\{\eta^2\text{-alquino}\}]$  podem ser obtidos desta maneira.<sup>2</sup> A adição do complexo  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (**1**) ao meio reacional contendo  $[\text{Pt}(\text{cod})(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})]$  induz a saída do ligante *cod* remanescente fornecendo **18** (Equação 7.3). Ligantes alquinos coordenados ao átomo de platina são pouco lábeis e ocupam sítios de coordenação que eventualmente poderiam participar da formação de novas ligações metal-metal. O complexo **18** também é gerado pelo acoplamento cruzado dos grupos alquinilas do complexo bis-alquinila  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (**8**) intermediado por fosfina-ouro(I) (Capítulo 6).



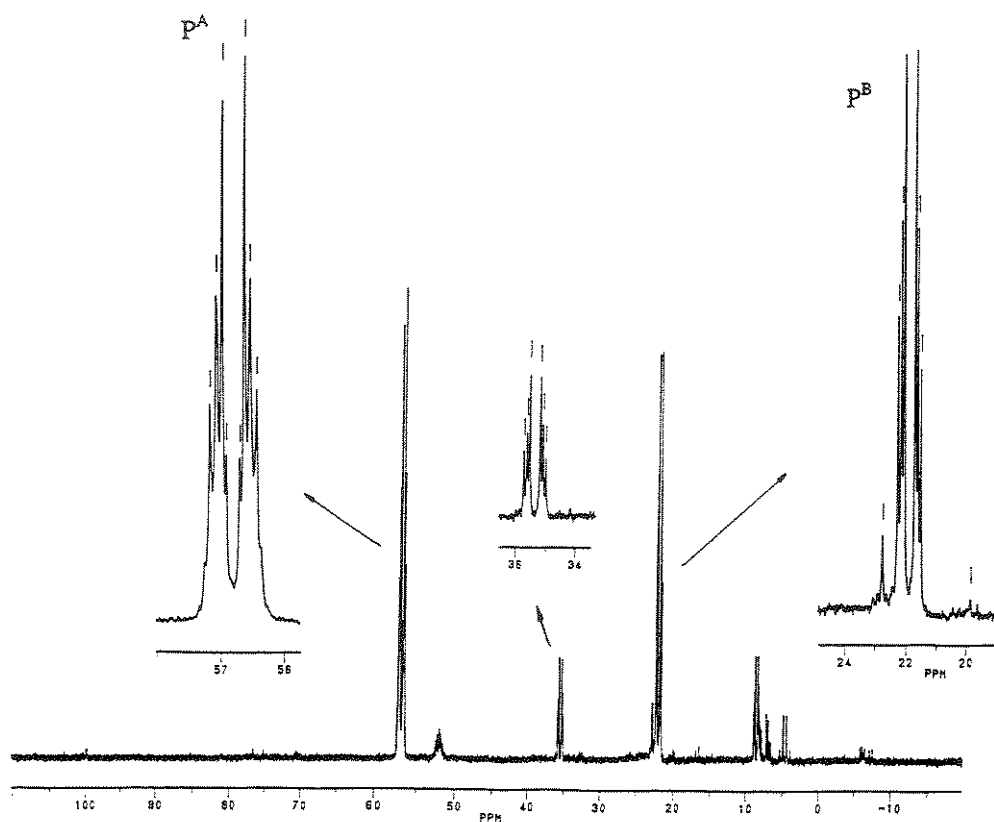
**Figura 7.1** - Possibilidades de seqüências reacionais para a formação dos triângulos **21** e **22**.



A caracterização dos produtos **21** e **22** foi realizada por IV, RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  e análise elementar. Os espectros de IV desses complexos mostram bandas entre 1994 e 1822  $\text{cm}^{-1}$  provenientes de CO terminal e em semi-ponte. O espectro de RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  de **21** revela dois sinais simétricos centrados em 21,9 e 56,8 ppm, característicos de um sistema de spin AA'BB' (Figura 7.2). O multipeto em 21,9 ppm, atribuído aos átomos de fósforo ligados ao átomo de platina, é cercado por satélites resultantes do acoplamento com o núcleo de  $^{195}\text{Pt}$  [ $^1J(\text{PtP})$  3270 Hz]. Os átomos de fósforo ligados aos átomos de ferro (multipeto em 56,8 ppm) apresentam acoplamento  $|^2J(\text{PtP})|$ , ou melhor,  $|^2J(\text{PtP}) + ^3J(\text{PtP})|$  igual a 17 Hz, cujos sinais satélites são parte dos sinais do multipeto em 56,8 ppm. O espectro de RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  do complexo **22** mostra quatro fósforos quimicamente não equivalentes: três sinais referentes aos átomos de fósforo ligados aos átomos de platina entre 4,3 e 7,9 ppm e um sinal em frequência mais alta, em 51,8 ppm, proveniente da fosfina ligada ao ferro (Figura 7.3).<sup>1,3</sup>



A, A' 56,8 ppm  
 B, B' 21,9 ppm  
 $|J(AA')|$  0 Hz  
 $|J(AB)|$  60 Hz  
 $|J(AB')|$  13 Hz  
 $|J(BB')|$  17 Hz  
 $|J(AX)|$  18 Hz  
 $|J(BX)|$  3270 Hz



*Figura 7.2 – Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  do complexo 21.*

A 7,9 ppm  
 B 6,6 ppm  
 C 4,4 ppm  
 D 51,8 ppm  
 $|J(AB)|$  43 Hz  
 $|J(AC)|$  1 Hz  
 $|J(AD)|$  24 Hz  
 $|J(BC)|$  1 Hz  
 $|J(BD)|$  30 Hz  
 $|J(CD)|$  53 Hz  
 $|J(AX)|$  54 Hz  
 $J(AY)$  3482 Hz  
 $J(BX)$  3175 Hz  
 $|J(BY)|$  78 Hz  
 $J(CX)$  2920 Hz  
 $|J(CY)|$  126 Hz  
 $|J(DX)|$  24 Hz  
 $|J(DY)|$  83 Hz

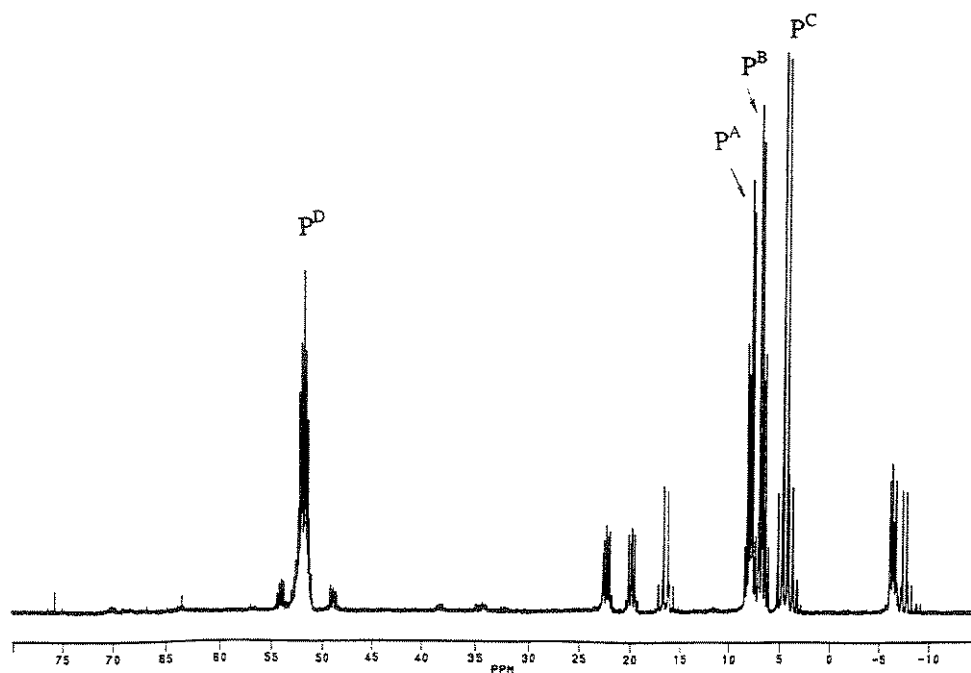
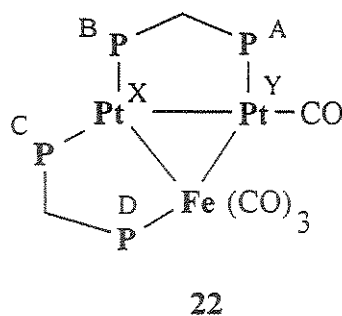
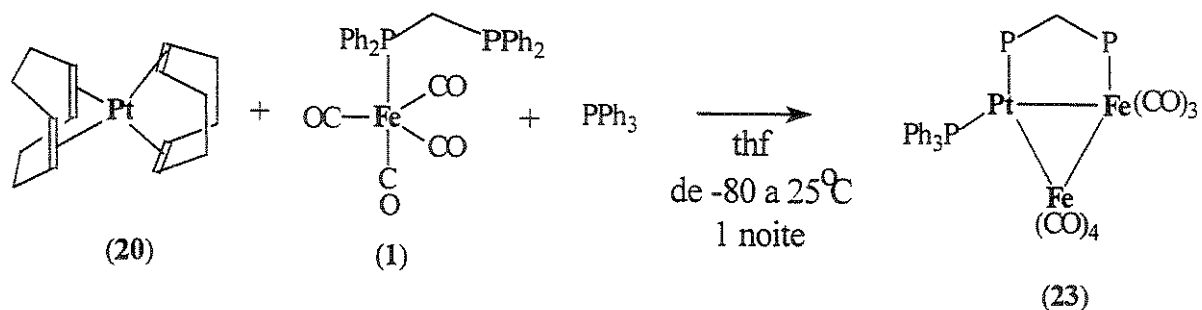
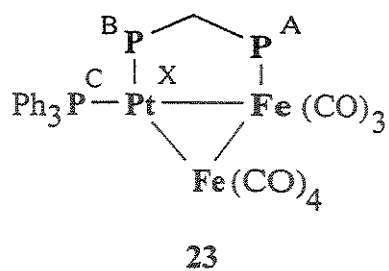


Figura 7.3 – Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  do complexo 22.

Uma tentativa de obtenção de um complexo análogo ao complexo **22**, com dois ligantes trifenilfosfina no lugar de um dos ligantes bidentados *dppm*, sugeriu uma reação entre os complexos **1** e **20** na presença de trifenilfosfina na respectiva proporção molar de 1:2:2. No lugar do esperado complexo triangular com dois átomos de platina e um de ferro, isolou-se o triângulo com dois átomos de ferro e um de platina:  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-dppm})\text{Fe}_2(\text{CO})_7]$  (**23**) (Equação 7.4). O seu espectro de IV na região de  $\nu(\text{CO})$  apresenta bandas entre 2014 e 1860  $\text{cm}^{-1}$ . A análise por RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  indica a presença de um ligante trifenilfosfina coordenado ao átomo de platina e um ligante *dppm* em ponte entre átomos de ferro e platina. A ressonância em 13,8 ppm é atribuída ao átomo de fósforo do ligante *dppm* coordenado à platina. Os satélites fornecem  $^1J(\text{PtP}) = 3566$  Hz. O sinal referente à trifenilfosfina é observado em 38,3 ppm, juntamente com os satélites:  $^1J(\text{PtP}) = 3205$  Hz. Finalmente, o núcleo de fósforo do ligante *dppm* ligado ao átomo de ferro fornece um duplete de dupletos em 52,0 ppm, com satélites praticamente sobrepostos às linhas mais intensas. O valor correspondente a  $|^2J(\text{PtP}) + ^3J(\text{PtP})|$  é aproximadamente 7 Hz (Figura 7.4). O complexo **23** pode ser obtido a partir da substituição de uma carbonila por trifenilfosfina no triângulo  $[\text{PtFe}_2(\mu\text{-dppm})(\text{CO})_8]$ .<sup>4</sup>



(7.4)



A 52,0 ppm  
 B 13,8 ppm  
 C 38,3 ppm  
 $|J(AB)|$  46 Hz  
 $|J(AC)|$  17 Hz  
 $|J(BC)|$  3 Hz  
 $|J(AX)|$  7 Hz  
 $J(BX)$  3566 Hz  
 $J(CX)$  3205 Hz

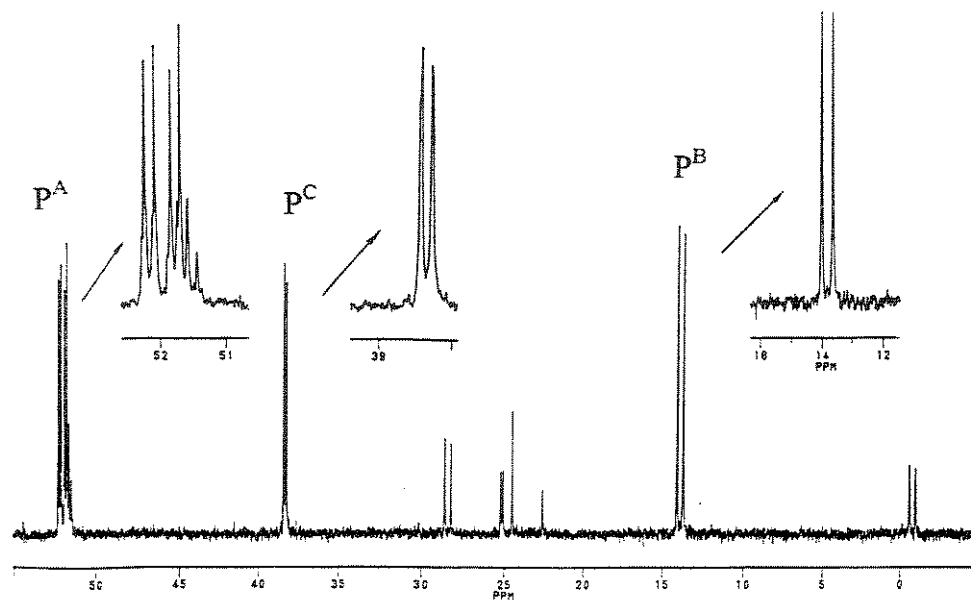
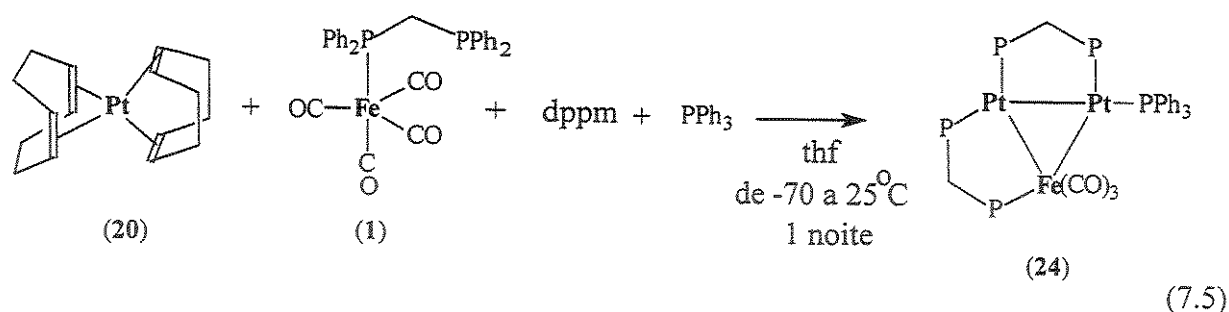


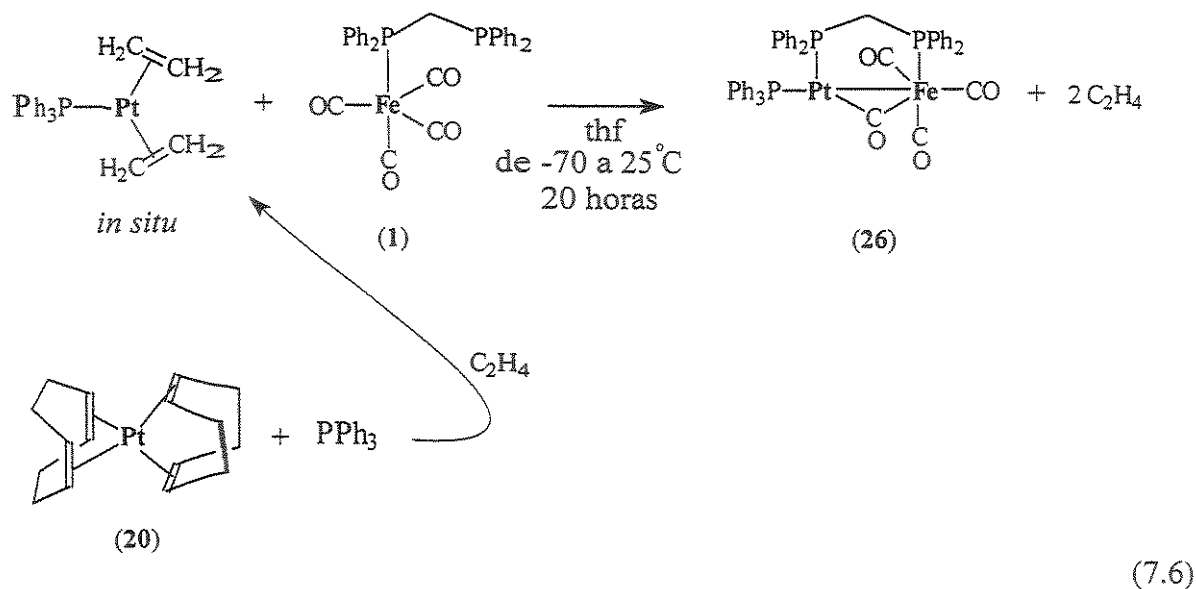
Figura 7.4 – Espectro de RMN  $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  do complexo 23.

A reação dos complexos  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (**1**) e  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  (**20**), na presença de  $\text{PPh}_3$  e *dppm*, na proporção molar de 1:2:1:1, respectivamente, fornece o complexo triangular  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)(\mu\text{-dppm})_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (**24**) (Equação 7.5). A identificação do produto foi realizada por IV e RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . O mesmo complexo pode ser obtido a partir da reação entre **1**,  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  (**25**) e *dppm*, discutida a seguir. A estrutura molecular de **24** é similar à do complexo **22**. Enquanto **22** contém um ligante carbonila terminal coordenado ao átomo de platina, o complexo **24** contém o ligante trifenilfosfina.



#### Reações com $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ (**25**).

Utilizou-se também o complexo de platina  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  (**25**) em reações com  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (**1**) para a obtenção de complexos heteronucleados de ferro e platina. Devido a labilidade dos ligantes etileno, o complexo **25** é fornecedor do fragmento  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)]$ . Pensou-se inicialmente, que os sítios vagos deixados pelos alquenos, poderiam ser ocupados por dois outros átomos de ferro e/ou platina, gerando triângulos metálicos. Porém, reações entre **25** ou de **1** em diferentes proporções molares geram, predominantemente, o complexo bimetalico  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-CO})\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (**26**) (Equação 7.6). Essas reações demonstram um comportamento similar entre os fragmentos  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-alquino})]$  e  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)]$ , ou seja, eles são simplesmente coordenados ao “ligante bidentado”  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (Equações 7.3 e 7.6). Os dados de IV e RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  são concordantes com o produto descrito anteriormente na literatura, obtido a partir da reação entre  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (**1**) e  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ , que contém duas trifenilfosfinas e apenas uma olefina.<sup>5</sup>



A adição do ligante *dppm* ao meio reacional contendo  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-P})]$  (1) e  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  (25) fornece o triângulo de ferro e platina  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)(\mu\text{-dppm})_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (24), isolado com 40% de rendimento (Equação 7.7). A reação é realizada a partir de uma mistura contendo os reagentes 1, 25 e *dppm*, na proporção molar de 1:2:1, respectivamente. Como observado anteriormente, o complexo 24 também é formado na reação entre  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-P})]$  (1),  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  (20), *dppm* e  $\text{PPh}_3$  (Equação 7.5). O espectro de IV do complexo 24 em Nujol apresenta três bandas de  $\nu(\text{CO})$ : 1902, 1843 e  $1801 \text{ cm}^{-1}$ , indicando carbonilas em semi-ponte com os átomos de platina. O espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , apesar do grande número de sinais, permite a observação e análise dos cinco multipletos e seus satélites (Figura 7.5). A identificação dos multipletos, correspondentes aos cinco núcleos de fósforo quimicamente não equivalentes, foi baseada nos dados de  $\delta(^{31}\text{P})$ ,  $J(\text{PtP})$  e  $J(\text{PP})$  do complexo 22, cuja estrutura molecular difere de 24 apenas em relação ao ligante CO no lugar do  $\text{PPh}_3$ . Três multipletos aparecem na região de *dppm* coordenada em ponte ao átomo de platina, entre 1,6 e 11,3 ppm. O multipletos em 52,3 ppm é característico do ligante *dppm* coordenado em ponte ao átomo de ferro, enquanto o duplete de dupletos em 34,9 ppm corresponde ao ligante trifenilfosfina.

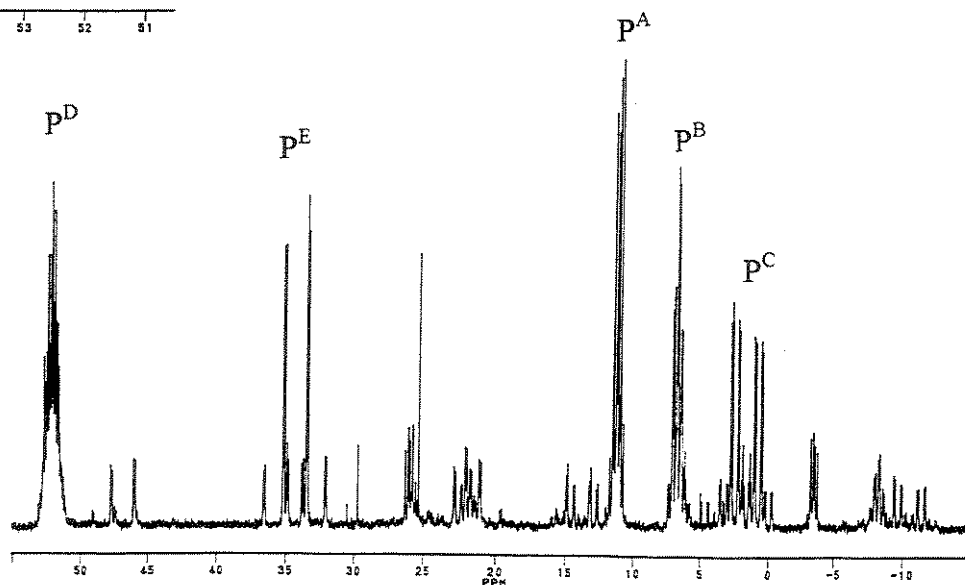
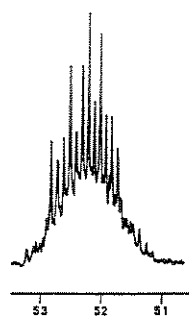
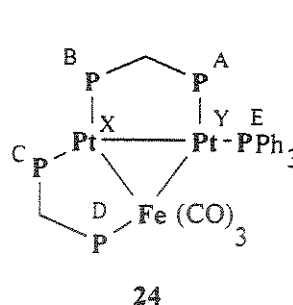
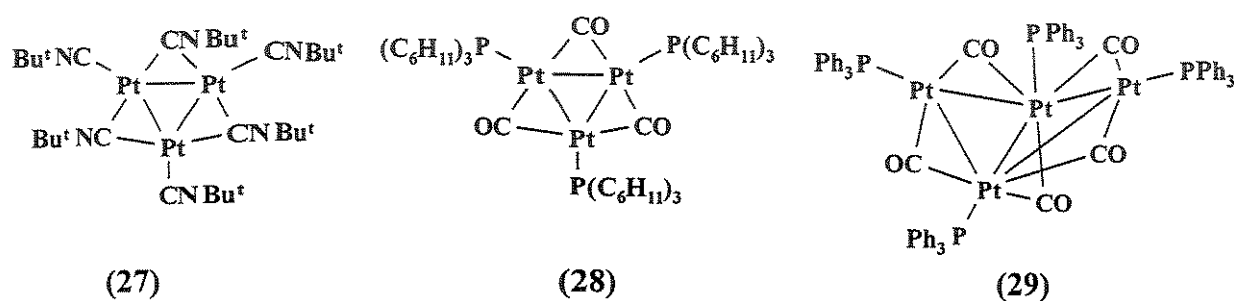


Figura 7.5 – Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  do complexo 24.

## 7.2 - Reatividade de $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$ (1) com Complexos Polinucleados de Platina

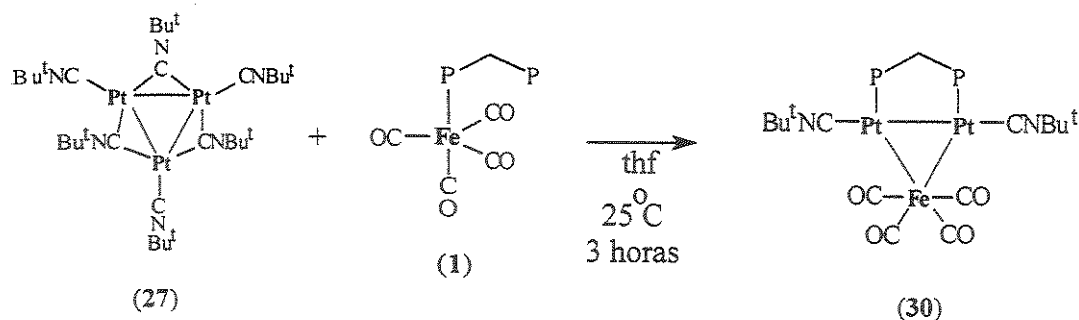
Nesta etapa do trabalho, verificou-se o comportamento reacional do complexo  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (1) em relação a três complexos polinucleados de platina:  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNBu}^t)_3(\text{CNBu}^t)_3]$  (27);  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PCy}_3)_3]$ , Cy =  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ , (28), e  $[\text{Pt}_4(\mu\text{-CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$  (29) (Figura 7.6). O cluster trimetálico (27) é rapidamente precipitado adicionando-se  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  (20) a uma solução contendo excesso de *tert*-butilisocianeto em éter de petróleo sob atmosfera inerte.<sup>6</sup> Os complexos 28<sup>7</sup> e 29<sup>8,9</sup> foram obtidos pelo borbulhamento de monóxido de carbono em soluções contendo  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{PR}_3)]$  (R = Ph ou  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ) em éter de petróleo saturado com etileno a aproximadamente 0°C.



**Figura 7.6** – Fórmulas estruturais dos complexos polinucleados de platina:  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNBu}^t)_3(\text{CNBu}^t)_3]$  (27),  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PCy}_3)_3]$  (28) e  $[\text{Pt}_4(\mu\text{-CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$  (29). Obs.: Cy =  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ .

### Reação com o triângulo $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNBu}^t)_3(\text{CNBu}^t)_3]$ (27).

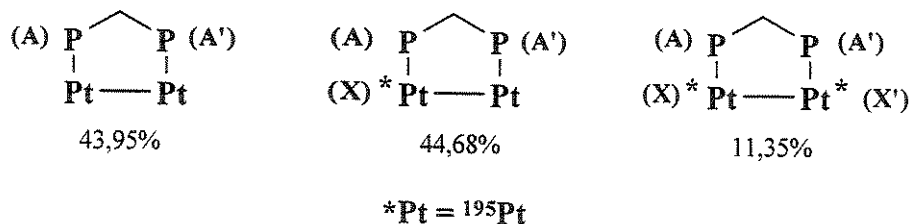
As reações do triângulo (27) com o complexo  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (1) em *thf* nas proporções molares de 1:1 e 1:2, resultam inicialmente em uma solução verde muito escura (praticamente negra). Após 1,5-2 horas de reação, à temperatura ambiente, a mistura reacional torna-se laranja. Os cristais laranja do produto  $[\text{Pt}_2(\text{CNBu}^t)_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (30) são isolados com rendimentos em torno de 60-70% (Equação 7.8).



(7.8)

O espectro de IV do composto **30** apresenta absorções  $\nu(\text{CO})$  características de carbonilas terminais e em semi-ponte: 1976, 1909 e 1851  $\text{cm}^{-1}$ . A banda  $\nu(\text{CN})$  do ligante isocianeto terminal aparece em 2136  $\text{cm}^{-1}$ .

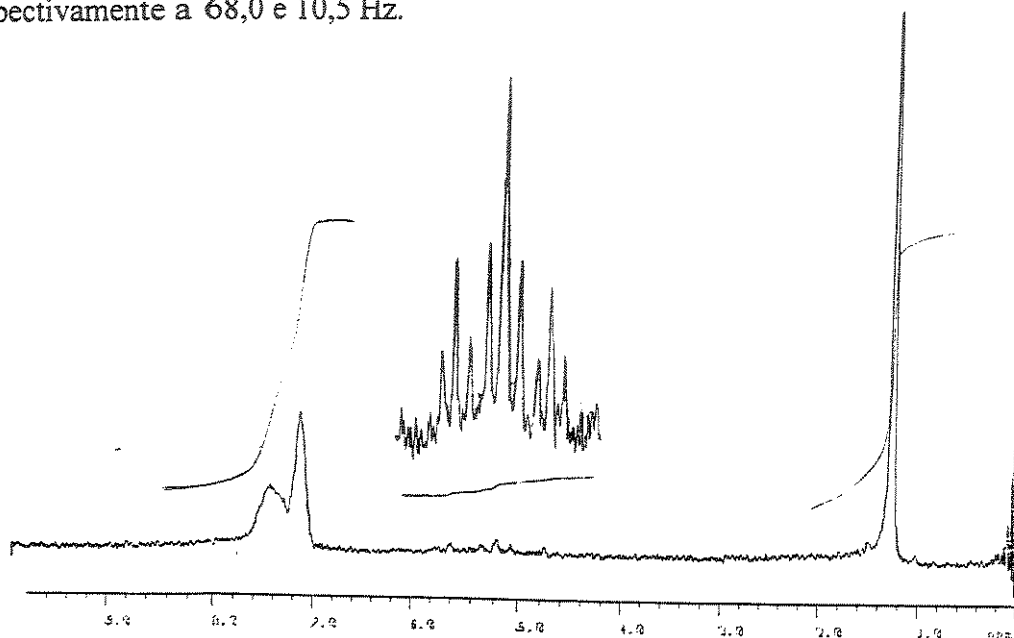
Em relação aos dados de RMN, inicialmente deve-se considerar a abundância natural de 33,8% do isótopo  $^{195}\text{Pt}$  ( $I = \frac{1}{2}$ ), que permite três distribuições isotópicas do fragmento  $\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm})$ : isotopômero sem  $^{195}\text{Pt}$  (43,95%); isotopômero com um núcleo (44,68%) e com dois núcleos de  $^{195}\text{Pt}$  (11,35%) (Figura 7.7).



**Figura 7.7** - Representação dos isotopômeros do fragmento  $\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm})$  presente na estrutura do complexo **30**. Os três sistemas de spins definidos pelas letras A, A', X e X' excluem os núcleos de hidrogênio ( $^1\text{H}$ ), pois serão abordados na discussão de espectros desacoplados de prótons.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  apresenta três sinais devido aos grupos *terc*-butil, fenil, e  $-\text{CH}_2-$  do ligante *dppm* (Figura 7.8). O multipletto em 5,22 ppm, atribuído aos núcleos  $^1\text{H}$  do grupo  $-\text{CH}_2-$  consiste de um aparente tripleto de tripletos. O tripleto central é proveniente de moléculas sem o núcleo  $^{195}\text{Pt}$ . Os dois tripletos satélites correspondem ao isotopômero

com apenas um núcleo de  $^{195}\text{Pt}$ . Os picos de ressonância resultantes do isotopômero com dois núcleos de  $^{195}\text{Pt}$ , menos abundante, não puderam ser destacados do ruído. As intensidades relativas dos sinais obtidos no espectro estão de acordo com a razão das intensidades do quinteto de tripletos esperado:  $1 : 7,8 : 17,3 : 7,8 : 1$ .<sup>10</sup> As constantes de acoplamento  $|J(\text{PtH})|$  e  $|J(\text{P H})|$ , medidas a partir deste multipeto, correspondem respectivamente a 68,0 e 10,5 Hz.

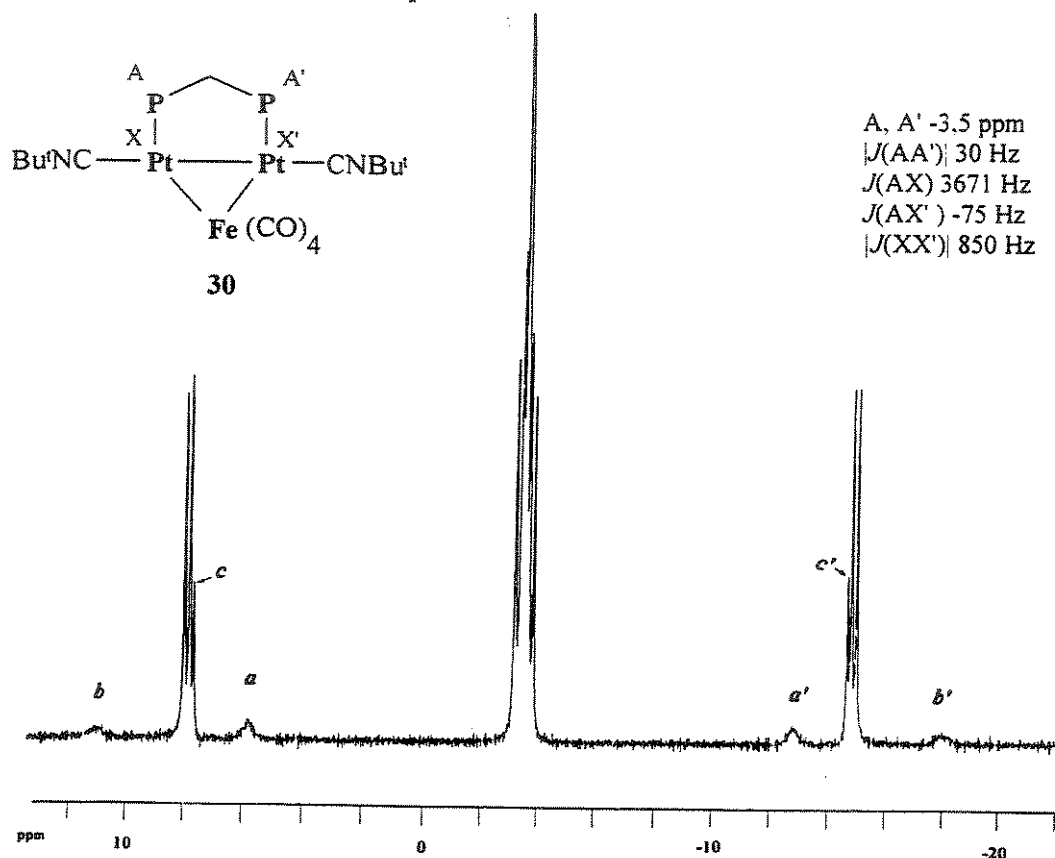


**Figura 7.8** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do complexo **30** (frequência de operação: 80 MHz).

O espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **30** (Figura 7.9) corresponde a soma de três subespectros provenientes dos sistemas de spins  $\text{AA}'$ ,  $\text{AA}'\text{X}$  e  $\text{AA}'\text{XX}'$  ( $\text{A} = ^{31}\text{P}$ ,  $\text{X} = ^{195}\text{Pt}$ ), de acordo com a Figura 7.7. O singlete em  $-3,5$  ppm pertence ao subespectro referente ao sistema  $\text{AA}'$ , com dois fósforos quimicamente equivalentes e sem núcleos de  $^{195}\text{Pt}$ . Dois dupletos de dupletos correspondem ao sistema  $\text{AA}'\text{X}$ . Um deles aparece na região entre  $-3$  e  $-4$  ppm, ao redor do singlete em  $-3,5$  ppm. O outro dupleto de dupletos apresenta seus picos mais afastados do centro. Os sinais identificados como  $a$ ,  $a'$ ,  $b$ ,  $b'$ ,  $c$  e  $c'$  têm origem no sistema  $\text{AA}'\text{XX}'$ . Este espectro foi estudado no Capítulo 4, página 109 (composto **4.6**), com o objetivo de ilustrar a obtenção da constante de acoplamento entre núcleos de platina-195,  $^1J(\text{PtPt})$  ou  $J(\text{XX}')$ , a partir de um espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . As constantes de acoplamento são obtidas a partir da análise das linhas de ressonância dos sistemas  $\text{AA}'\text{X}$  e  $\text{AA}'\text{XX}'$ . De acordo com a estrutura molecular de **30**, os núcleos  $^{31}\text{P}$  e

$^{195}\text{Pt}$  podem estar separados por uma ou mais ligações químicas. Os acoplamentos entre os núcleos de  $^{31}\text{P}$  e  $^{195}\text{Pt}$  são representados geralmente por:  $^1J(\text{PtP})$  positivos;  $^2J(\text{PtP})$  negativos, e  $^3J(\text{PtP})$  positivos. Os acoplamentos  $^1J(\text{PtP})$  correspondem a  $J(\text{AX})$  e  $J(\text{A}'\text{X}')$ , enquanto  $J(\text{AX}')$  e  $J(\text{A}'\text{X})$  são melhor representados por  $[^2J(\text{PtP}) + ^3J(\text{PtP})]$ .

A partir dos dois dupletos de dupletos, derivados do sistema  $\text{AA}'\text{X}$ , obtêm-se as constantes de acoplamento preliminares  $^1J(\text{PtP}) = +3671 \text{ Hz}$  (separação entre os dupletos mais externos) e  $[^2J(\text{PtP}) + ^3J(\text{PtP})] = -75 \text{ Hz}$  (separação entre os dupletos centrais), confirmadas após a simulação. O sinal negativo do acoplamento é deduzido a partir da separação das linhas  $c$  e  $c'$ , que corresponde a soma  $|J(\text{AX}) + J(\text{AX}')|$  (parâmetro  $N$ , Capítulo 4, p109). Como o valor de  $N$  (3596 Hz) é menor que  $J(\text{AX})$  ou  $^1J(\text{PtP})$ , o acoplamento  $J(\text{AX}')$  ou  $[^2J(\text{PtP}) + ^3J(\text{PtP})]$  apresenta sinal oposto a  $J(\text{AX})$ . O valor negativo demonstra que  $^2J(\text{PtP})$  é mais efetivo que  $^3J(\text{PtP})$ , indicando uma ligação relativamente forte entre os átomos de platina.<sup>11</sup>

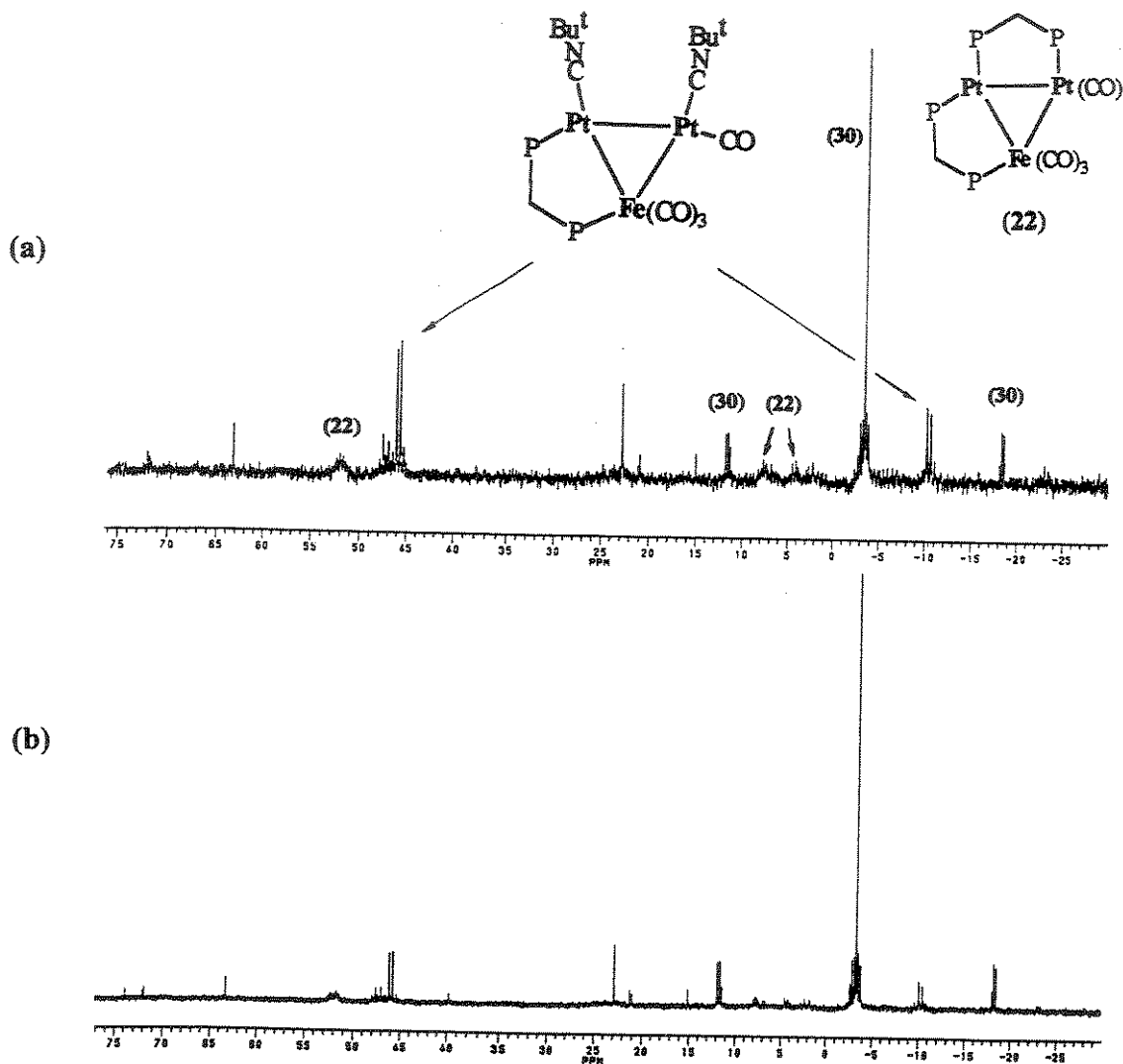


**Figura 7.9** – Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  do complexo 30 (frequência de operação: 162MHz).

É interessante notar, que na formação do complexo  $[\text{Pt}_2(\text{CNBu}^t)_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (**30**), ocorre a transferência da fosfina ligada ao ferro para a platina, deixando a difosfina *dppm* em ponte entre os átomos de platina. Durante a reação, a cor da mistura reacional, passa de laranja (cor dos reagentes **1** e **27**) para verde escuro acima de  $-25^\circ\text{C}$ . Após a elevação da temperatura ( $25^\circ\text{C}$ , aproximadamente) e alguns minutos de agitação, a coloração escura torna-se gradualmente alaranjada indicando a presença do produto **30**. A mesma reação, realizada em éter etílico/éter de petróleo, a  $-5^\circ\text{C}$ , resulta na formação de um sólido preto, um provável intermediário de reação. A análise elementar deste sólido, sugere um isômero do composto **30**. Uma solução recém preparada do sólido preto em *thf* foi analisada por RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . O primeiro espectro, obtido após 20 minutos do preparo da solução, mostra a predominância de ressonâncias de dois complexos: **30** (4 ppm e satélites) e do suposto intermediário (dois dupletos e seus satélites em -11 ppm,  $\underline{\text{PPt}}$ , e 46 ppm,  $\underline{\text{PFe}}$ ), além de ressonâncias quase imperceptíveis do complexo **22** (Figura 7.10a). Após 3 horas do preparo da solução, observa-se a predominância dos sinais do complexo **30** (Figura 7.10b). A detecção das ressonâncias em -11 e 46 ppm no primeiro espectro, indica dois núcleos de fósforo quimicamente não equivalentes, com deslocamentos químicos e acoplamentos  $J(\text{PtP})$  e  $J(\text{PP})$  concordantes para um fragmento  $\text{Pt}(\mu\text{-dppm})\text{Fe}$  no intermediário de reação. Este fato, aliado aos dados de análise elementar, permite a proposta da estrutura do composto, que deve ser um triângulo  $\text{Pt}_2\text{Fe}$  contendo um ligante *dppm* entre os átomos de platina e ferro. A estrutura teria ainda quatro ligantes CO e dois ligantes  $\text{CNBu}^t$  (Figura 7.10a).

A estrutura molecular do cluster heterometálico **30**, estabelecida por difração de raios-X (Figura 7.11)<sup>12</sup>, mostra que os três átomos metálicos formam um esqueleto triangular com distâncias Pt-Pt, Fe-Pt(1) e Fe-Pt(2) de 2,5756(5), 2,559(2) e 2,565(2) Å, respectivamente. Esses valores estão próximos dos menores comprimentos de ligação encontrados para ligações simples em complexos de ferro e platina (Pt-Pt 2,565 Å e Pt-Fe 2,530 Å)<sup>13, 14, 15</sup>. O átomo de ferro no fragmento  $\text{Pt}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  é hexacoordenado com uma geometria octaédrica distorcida, cujo ângulo C(A3)-Fe-C(A4), entre as carbonilas apicais, é de  $143^\circ$ . O ferro teria um estado de oxidação formal igual a 2-, enquanto cada átomo de platina estaria no estado 1+.<sup>14</sup> As carbonilas que contêm os carbonos C(A3) e C(A4)

estão em semi-ponte em relação aos átomos de platina. O C(A3) está mais próximo de Pt(1) [2,51(1)Å] e o C(A4) de Pt(2) [2,68(1)Å]. As distâncias Pt-C e Fe-C da carbonila em ponte entre os átomos de ferro e de platina no composto  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-CO})\text{Fe}(\text{CO})_3]$  são iguais a 2,00 Å.<sup>5</sup> Os ângulos Pt-C-N (ambos de 173°) e C-N-C (173 e 176°) nos ligantes  $\text{CNBu}^t$  têm um pequeno desvio da linearidade.



**Figura 7.10** – Espectros de  $\text{RMN } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de uma solução em  $\text{thf}$  do sólido preto (produto da reação entre os complexos 1 e 27 em éter de petróleo/éter etílico). a) 20 minutos após o preparo; b) 3 horas após o preparo.

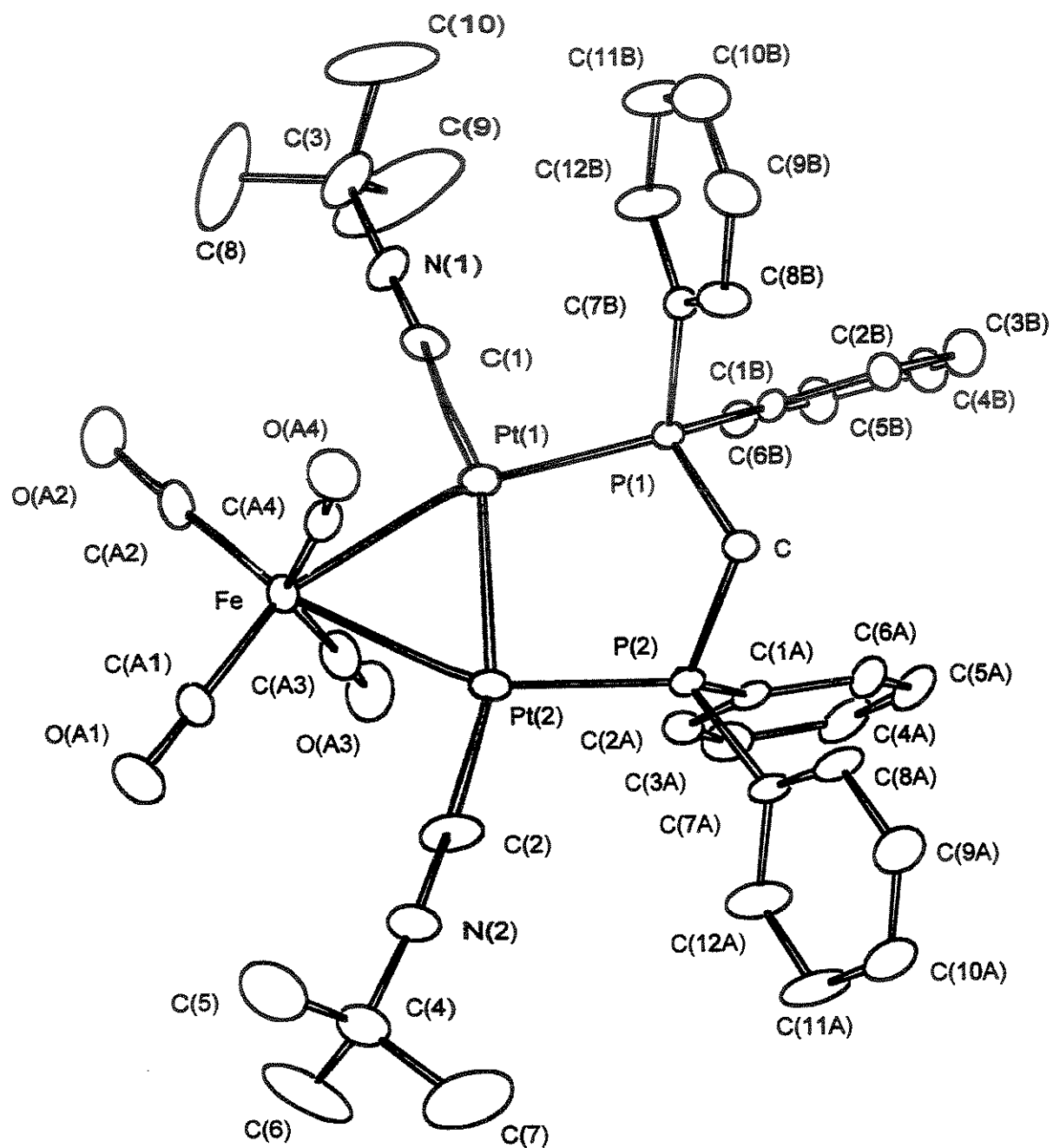


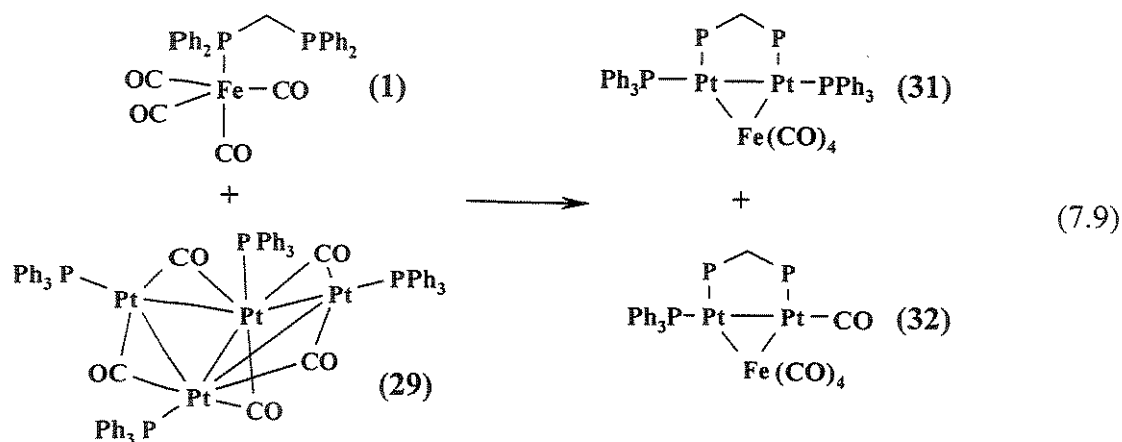
Figura 7.11 – Estrutura molecular (ORTEP) do complexo 30.

**Tabela 7.1** - Dados selecionados de comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) do complexo  $[\text{Pt}_2(\text{CNBu}^i)_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (**30**).

|                  |            |                  |            |
|------------------|------------|------------------|------------|
| Pt(1)-Pt(2)      | 2,5756 (5) |                  |            |
| Pt(1)-Fe         | 2,559 (2)  | Pt(2)-Fe         | 2,565 (2)  |
| Pt(1)-P(1)       | 2,233 (2)  | Pt(2)-P(2)       | 2,235 (3)  |
| Pt(1)-C(1)       | 1,95 (2)   | Pt(2)-C(2)       | 1,92 (2)   |
| Fe-C(A1)         | 1,76 (1)   | Fe-C(A2)         | 1,73 (1)   |
| Fe-C(A3)         | 1,77 (1)   | Fe-C(A4)         | 1,77 (1)   |
| P(1)-C           | 1,847 (9)  | P(2)-C           | 1,80 (1)   |
| P(1)-C(1B)       | 1,82 (1)   | P(2)-C(1A)       | 1,82 (2)   |
| P(1)-C(7B)       | 1,84 (9)   | P(2)-C(7A)       | 1,84 (2)   |
| C(A1)-O(A1)      | 1,16 (2)   | C(A2)-O(A2)      | 1,20 (2)   |
| C(A3)-O(A3)      | 1,17 (2)   | C(A4)-O(A4)      | 1,17 (2)   |
| C(1)-N(1)        | 1,16 (1)   | C(2)-N(2)        | 1,18 (2)   |
| N(1)-C(3)        | 1,44 (2)   | N(2)-C(4)        | 1,47 (2)   |
|                  |            |                  |            |
| Pt(1)-Fe-Pt(2)   | 60,35 (4)  |                  |            |
| Pt(1)-Fe-C(A2)   | 102,1 (4)  | Pt(2)-Fe-C(A2)   | 161,6 (4)  |
| Pt(1)-Fe-C(A3)   | 68,3 (5)   | Pt(2)-Fe-C(A3)   | 76,3 (4)   |
| Pt(1)-Fe-C(A1)   | 154,9 (4)  | Pt(2)-Fe-C(A1)   | 95,6 (4)   |
| Pt(1)-Fe-C(A4)   | 78,3 (4)   | Pt(2)-Fe-C(A4)   | 73,9 (4)   |
| C(A1)-Fe-C(A2)   | 102,5 (6)  | C(A2)-Fe-C(A3)   | 103,1 (6)  |
| C(A1)-Fe-C(A3)   | 100,9 (5)  | C(A2)-Fe-C(A4)   | 98,6 (7)   |
| C(A1)-Fe-C(A4)   | 103,2 (6)  | C(A3)-Fe-C(A4)   | 143,1 (5)  |
| Fe-C(A1)-O(A1)   | 177 (1)    | Fe-C(A3)-O(A3)   | 170 (1)    |
| Fe-C(A2)-O(A2)   | 175 (1)    | Fe-C(A4)-O(A4)   | 175 (2)    |
| Pt(2)-Pt(1)-P(1) | 95,83 (7)  | Pt(1)-Pt(2)-P(2) | 90,96 (7)  |
| Pt(2)-Pt(1)-C(1) | 163,1 (4)  | Pt(1)-Pt(2)-C(2) | 166,6 (4)  |
| Pt(2)-Pt(1)-Fe   | 59,94 (5)  | Pt(1)-Pt(2)-Fe   | 59,71 (5)  |
| Fe-Pt(1)-P(1)    | 152,75 (8) | Fe-Pt(2)-P(2)    | 150,30 (8) |
| Fe-Pt(1)-C(1)    | 105,2 (4)  | Fe(1)-Pt(2)-C(2) | 107,1 (4)  |
| P(1)-Pt(1)-C(1)  | 100,3 (4)  | P(2)-Pt(2)-C(2)  | 102,4 (4)  |
| Pt(1)-P(1)-C     | 112,8 (4)  | Pt(2)-P(2)-C     | 110,9 (3)  |
| Pt(1)-P(1)-C(1B) | 119,2 (4)  | Pt(2)-P(2)-C(1A) | 113,9 (3)  |
| Pt(1)-P(1)-C(7B) | 114,3 (3)  | Pt(2)-P(2)-C(7A) | 120,3 (3)  |
| C-P(1)-C(1B)     | 103,0 (4)  | C-P(2)-C(1A)     | 104,1 (5)  |
| C-P(1)-C(7B)     | 104,6 (5)  | C-P(2)-C(7A)     | 104,6 (5)  |
| C(1B)-P(1)-(7B)  | 101,2 (5)  | C(1A)-P(2)-C(7A) | 101,4 (5)  |
| P(1)-C-P(2)      | 106,6 (5)  |                  |            |
| Pt(1)-C(1)-N(1)  | 173 (2)    | Pt(2)-C(2)-N(2)  | 173 (1)    |
| C(1)-N(1)-C(3)   | 176 (1)    | C(2)-N(2)-C(4)   | 173 (1)    |

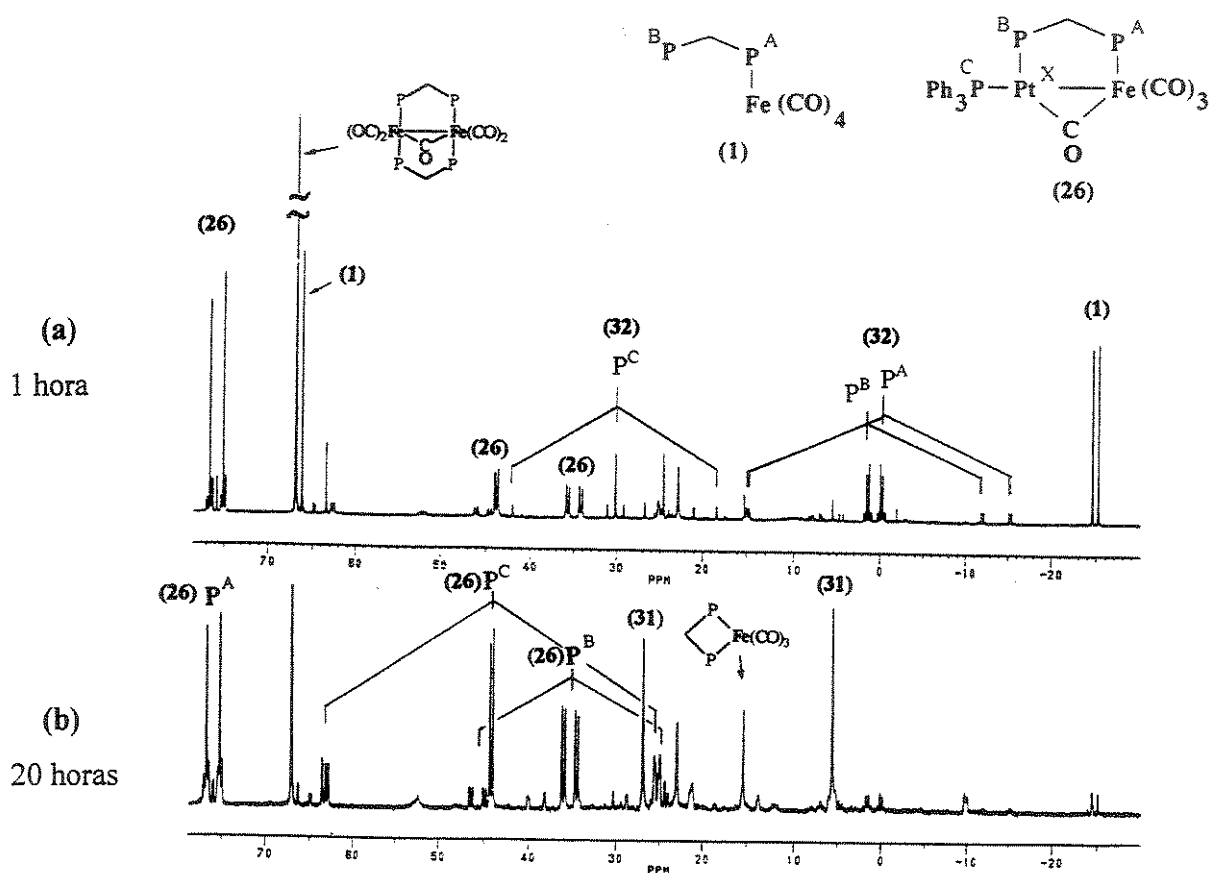
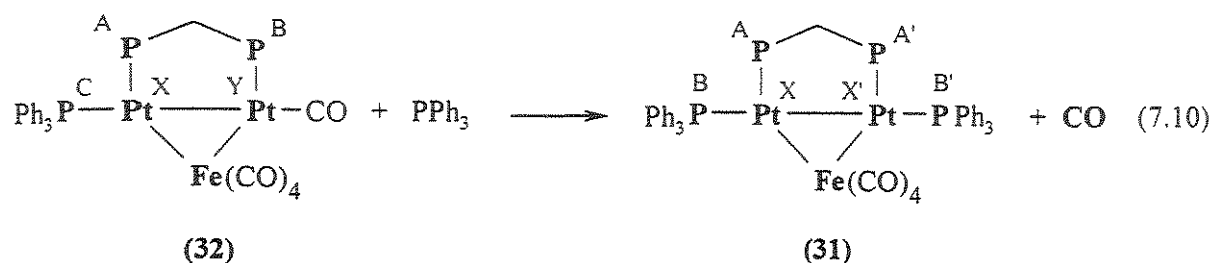
**Reações de  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (1) com  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PCy}_3)_3]$  (28) e  $[\text{Pt}_4(\mu\text{-CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$  (29).**

Ao contrário do triângulo  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNBu}^t)_3(\text{CNBu}^t)_3]$  (27), o complexo  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PCy}_3)_3]$  (28) mostra-se inerte frente a  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (1) em *thf* a 25°C. Porém, o cluster “borboleta”  $[\text{Pt}_4(\mu\text{-CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$  (29), ao reagir com o complexo de ferro na proporção molar 2Pt:1Fe, permite o isolamento de dois produtos principais: o triângulo  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (31) e o provavelmente  $[\text{Pt}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (32) (Equação 7.9). As estruturas dos compostos 31 e 32 são baseadas principalmente nos dados de IV e RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . O complexo 32 não foi isolado com a pureza desejada, o que dificultou a sua caracterização. Porém, uma cuidadosa análise do seu espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  possibilitou, por similaridade com os sistemas trabalhados, a atribuição das ressonâncias e a sugestão da fórmula estrutural.



O monitoramento da reação de 1 com 29 (agora na proporção molar de 2Fe:1Pt) por RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  revela, em aproximadamente 1 hora de reação, sinais intensos dos complexos 1 (-25 e 66,5 ppm), 26 (35, 44 e 76 ppm), 32 (0, 1,5 e 30,5 ppm) e produtos secundários indicados no espectro (Figura 7.10a). As ressonâncias em 5,3 e 27 ppm, do complexo 31, aparecem com intensidades relativas muito baixas. Após 20 horas, são observados, predominantemente, os sinais dos complexos 26 e 31, além do derivado do complexo 1:  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})]^{1, 16}$  em 67 ppm (Figura 7.10b). As intensidades

das ressonâncias do complexo **32** foram reduzidas em relação aos sinais de **26** e **31**, sugerindo-o como precursor do complexo **31**, cuja transformação se daria através da substituição de um ligante carbonila por um trifenilfosfina (Equação 7.10).



**Figura 7.10** - Reação entre os complexos **1** e **29**: Espectros de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do meio reacional: (a) 1 hora de reação; (b) 20 horas de reação.

### 7.3 - Caracterização por RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

Os espectros dos compostos obtidos, que apresentam todos os fósforos quimicamente não equivalentes e com deslocamentos químicos não muito próximos, são analisados em termos de primeira ordem, apesar do grande número de sinais em alguns casos. Quando ocorrem núcleos de fósforo quimicamente equivalentes e magneticamente não equivalentes, as análises dos espectros são realizadas com o auxílio de simulação. Nos casos dos complexos **21**, **22**, **23** e **26**, as identificações foram realizadas por comparação dos dados espectrais destes compostos com os descritos na literatura. A análise espectral do complexo **24** não traz complicações, apesar de ser trabalhosa, pois as ressonâncias dos cinco átomos de fósforos presentes aparecem em regiões diferentes, permitindo a obtenção dos deslocamentos químicos e constantes de acoplamento diretamente no espectro. Situação parecida ocorreu com o complexo **32**. Contudo, os complexos **30** e **31**, que contêm núcleos de fósforo quimicamente equivalentes e magneticamente não equivalentes, necessitam da simulação de espectros devido aos efeitos de segunda ordem.

Os espectros de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  foram simulados através do programa RACCOON, aplicado em trabalhos anteriores envolvendo sistemas com átomos de fósforo e platina.<sup>17</sup> Os valores de deslocamentos químicos ( $\delta$ ) e constantes de acoplamentos ( $J$ ) são fornecidos ao computador, que calcula o espectro. Ajustes nos dados de entrada são realizados até haver concordância entre o espectro experimental e o calculado. Valores de deslocamentos químicos e constantes de acoplamento preliminares (acoplamentos virtuais), para a entrada dos dados no início dos cálculos, são medidos nos espectros experimentais e, a partir daí, são realizadas modificações até a obtenção dos valores definitivos. A seguir, é mostrada a análise do espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo **31**, como exemplo. Cada molécula contém quatro fósforos:  $\text{P}^{\text{A}}$ ,  $\text{P}^{\text{A}'}$  e  $\text{P}^{\text{B}}$ ,  $\text{P}^{\text{B}'}$ . Os fósforos  $\text{P}^{\text{A}}$  e  $\text{P}^{\text{A}'}$  são quimicamente equivalentes, mas não são magneticamente equivalentes. O mesmo ocorre com  $\text{P}^{\text{B}}$  e  $\text{P}^{\text{B}'}$ . Além disso, o complexo **31** apresenta três isotopômeros com os seguintes sistemas de spin:  $\text{AA}'\text{BB}'$  (I),  $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}$  (II),  $\text{AA}'\text{BB}'\text{XX}'$  (III). As letras A e B representam núcleos  $^{31}\text{P}$  e X representa o núcleo  $^{195}\text{P}$  (spin  $I = 1/2$ , e abundância natural de 33,8%). Os três sistemas de spins são responsáveis por três subespectros que, somados, resultam no espectro observado (Figura 7.11).

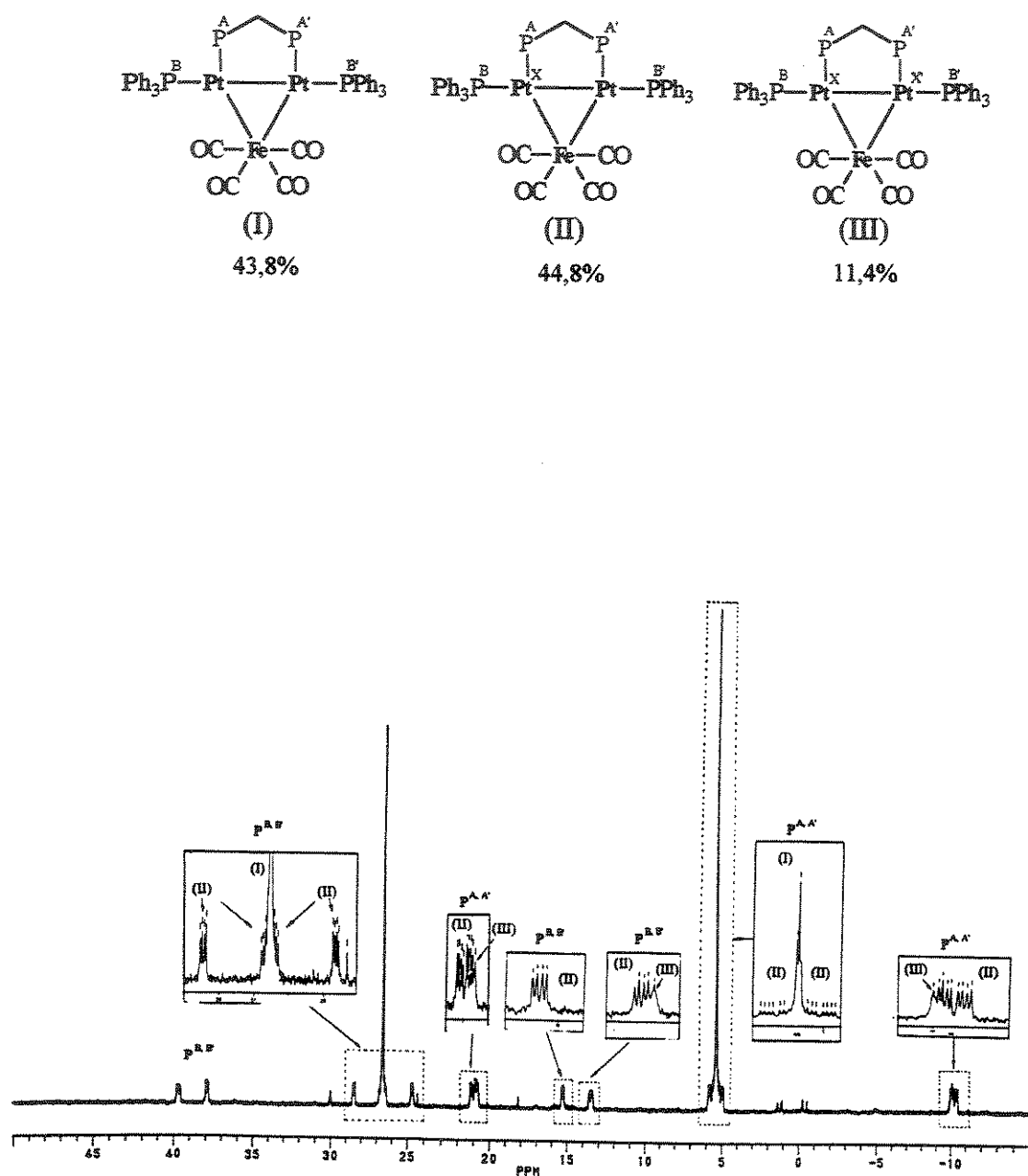


Figura 7.11 - Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo 31. Os quadros contém ampliações dos sinais observados. Os algarismos romanos indicam o sistema de spin envolvido:  $\text{AA}'\text{BB}'$  (I),  $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}$  (II),  $\text{AA}'\text{BB}'\text{XX}'$  (III).

A análise do espectro é iniciada com a simulação do subespectro do sistema de spin AA'BB'X (II), que fornece mais informações que os restantes<sup>18</sup>: estimativas de  $J(\text{PtP})$  e  $J(\text{PP})$ . O primeiro passo consiste em determinar quais são os picos de ressonância do espectro experimental pertencentes ao sistema de spin em estudo. Após isto, são medidos os deslocamentos químicos de cada fósforo e suas constantes de acoplamentos virtuais, para introduzi-los nos dados de entrada do programa RACCOON (Figura 7.12). Uma constante de acoplamento virtual (sistemas com efeitos de segunda ordem) é obtida da mesma maneira que uma constante de acoplamento em espectros de primeira ordem, ou seja, é medida diretamente do espectro. Após a simulação, os resultados de frequências e intensidades dos sinais de ressonância são comparados com os sinais do espectro experimental. As constantes de acoplamento são modificadas e processadas até que as ressonâncias calculadas concordem com as experimentais. Após a simulação do sistema AA'BB'X e a obtenção preliminar das constantes  $J(\text{PP})$  e  $J(\text{PtP})$ , é executada a análise do subespectro do sistema de spin AA'BB', para ajustar e confirmar os valores de  $J(\text{PP})$ , que correspondem a  $J(\text{AA}')$ ,  $J(\text{AB})$  e  $J(\text{AB}')$ .

| Data for simulated spectrum of Pt2FeP4 |  |  |  | Data for simulated spectrum of Pt2FeP4-195 |  |  |  |  |
|----------------------------------------|--|--|--|--------------------------------------------|--|--|--|--|
| Number of nuclei = 4                   |  |  |  | Number of nuclei = 5                       |  |  |  |  |
| Operating frequency = 121.5 MHz        |  |  |  | Operating frequency = 121.5 MHz            |  |  |  |  |
| Minimum chemical shift = 25.00 ppm     |  |  |  | Minimum chemical shift = 0.00 ppm          |  |  |  |  |
| Maximum chemical shift = 26.00 ppm     |  |  |  | Maximum chemical shift = 45.00 ppm         |  |  |  |  |
| Minimum intensity = 0.100              |  |  |  | Minimum intensity = 0.100                  |  |  |  |  |
| Line width = 2.00 Hz                   |  |  |  | Line width = 2.00 Hz                       |  |  |  |  |
| Chemical shifts (in Hz)                |  |  |  | Chemical shifts (in Hz)                    |  |  |  |  |
| w( 1) = 5655.7100                      |  |  |  | w( 1) = 5655.7100                          |  |  |  |  |
| w( 2) = 5655.7100                      |  |  |  | w( 2) = 5655.7100                          |  |  |  |  |
| w( 3) = 3078.4819                      |  |  |  | w( 3) = 3078.4819                          |  |  |  |  |
| w( 4) = 3078.4819                      |  |  |  | w( 4) = 3078.4819                          |  |  |  |  |
| w( 5) = 2.99999.0000                   |  |  |  | w( 5) = 2.99999.0000                       |  |  |  |  |
| Coupling constants (in Hz)             |  |  |  | Coupling constants (in Hz)                 |  |  |  |  |
|                                        |  |  |  |                                            |  |  |  |  |
| J( 1: 2) = 211.0000                    |  |  |  | J( 1: 2) = 211.0000                        |  |  |  |  |
| J( 2: 3) = -13.0000                    |  |  |  | J( 2: 3) = -13.0000                        |  |  |  |  |
| J( 3: 4) = 7.0000                      |  |  |  | J( 3: 4) = 7.0000                          |  |  |  |  |
| J( 4: 5) = -32.0000                    |  |  |  | J( 4: 5) = -32.0000                        |  |  |  |  |
| J( 5: 6) = -70.0000                    |  |  |  | J( 5: 6) = -70.0000                        |  |  |  |  |

(a)

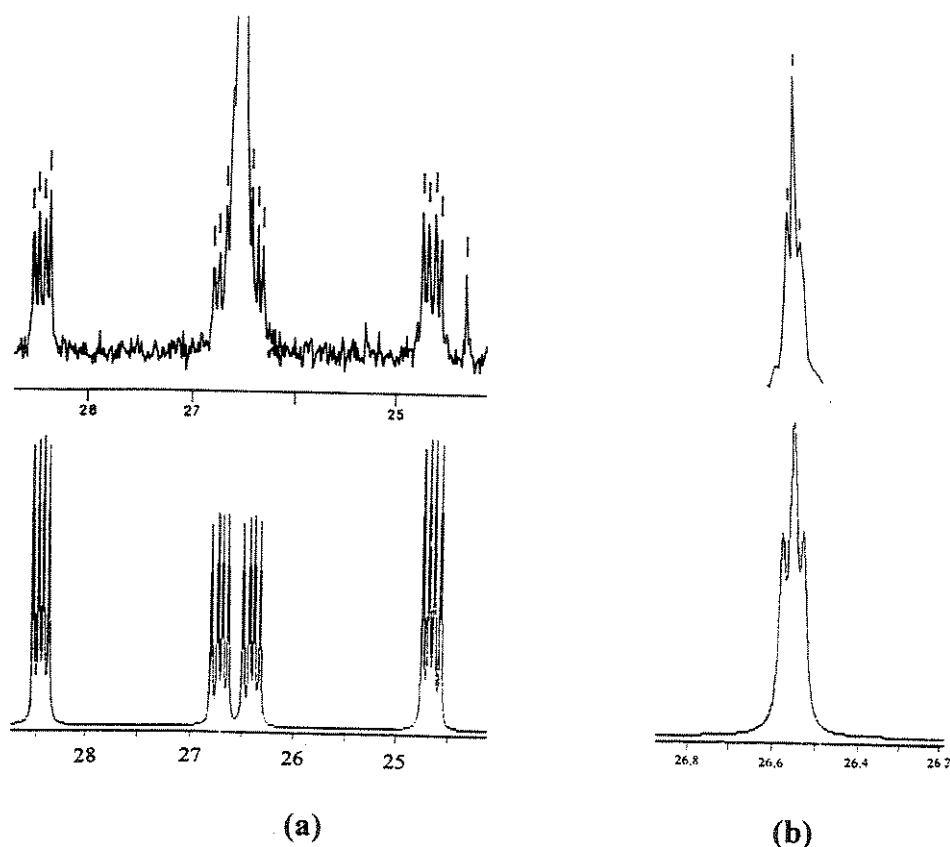
(b)

(a)

(b)

**Figura 7.12** - Forma da entrada de dados do programa RACCOON para os sistemas de spin: a) AA'BB' e b) AA'BB'X. Acrescentaram-se 2430 Hz (20 ppm) aos valores de deslocamentos químicos dos fósforos A,A' e B,B' medidos no espectro experimental (o programa não aceita valores de deslocamento químicos negativos).

A Figura 7.13 mostra as ressonâncias calculadas e experimentais para os núcleos  $P^B$  e  $P^{B'}$  nas regiões entre 24 e 29 ppm (Figura 7.13a) e entre 26 e 27 ppm (Figura 7.13b). O espectro experimental na região entre 24 a 29 ppm apresenta um sinal na forma de tripleto bem intenso e vários sinais de pequena intensidade dispostos simetricamente ao redor do tripleto. O tripleto pertence ao subespectro do isotopômero sem núcleo  $^{195}\text{Pt}$  ( $AA'BB'$ ). Os sinais menores ou satélites pertencem ao subespectro do isotopômero com um núcleo  $^{195}\text{Pt}$  ( $AA'BB'X$ ). Este conjunto de satélites internos são resultantes de acoplamentos  $^2J(\text{PtP}) + ^3J(\text{PtP})$  (os satélites externos, derivados de  $^1J(\text{PtP})$ , estão nas regiões ao redor de 39 e 14 ppm, Figura 7.11). Os valores de frequências calculadas e experimentais das linhas de ressonância desta região do espectro estão na Tabela 7.2. Podemos notar que ocorrem linhas calculadas muito próximas entre si, que correspondem a apenas uma ressonância experimental. A resolução do espectro medido jamais permitiria a observação destas linhas individualmente.



**Figura 7.13** - Espectros experimentais (acima) e calculados (abaixo) na região de 24 e 29 ppm: *a)* espectro calculado para o sistema de spin  $AA'BB'X$ , *b)* espectro calculado para o sistema de spin  $AA'BB'$ .

**Tabela 7.2 - Frequências (Hz) de ressonância de RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  experimentais e calculadas do complexo **31** na região de 24 a 29 ppm.**

| Calculadas |             |       | Experimentais |       |
|------------|-------------|-------|---------------|-------|
| originais  | corrigidas* | ppm   |               | ppm   |
| 5416,695   | 2986,695    | 24,58 | 2985,14       | 24,57 |
| 5423,660   | 2993,660    | 24,64 | 2991,85       | 24,62 |
| 5429,555   | 2999,555    | 24,69 | 2999,44       | 24,69 |
| 5436,547   | 3006,547    | 24,75 | 3005,76       | 24,74 |
|            |             |       |               |       |
| 5627,699   | 3197,699    | 26,32 | 3196,66       | 26,31 |
| 5634,695   | 3204,695    | 26,38 | 3202,65       | 26,36 |
| 5640,574   | 3210,574    | 26,42 | 3210,47       | 26,42 |
| 5647,559   | 3217,559    | 26,48 | -             | -     |
|            |             |       |               |       |
| 5652,714   | 3222,714    | 26,52 |               |       |
| 5652,751   | 3222,751    | 26,52 | 3223,01       | 26,52 |
|            |             |       |               |       |
| 5655,156   | 3225,156    | 26,54 |               |       |
| 5655,335   | 3225,335    | 26,55 |               |       |
| 5656,164   | 3226,164    | 26,55 | 3225,71       | 26,55 |
| 5656,270   | 3226,270    | 26,55 |               |       |
|            |             |       |               |       |
| 5658,714   | 3228,714    | 26,57 |               |       |
| 5658,746   | 3228,746    | 26,57 | 3228,53       | 26,57 |
|            |             |       |               |       |
| 5665,059   | 3235,059    | 26,63 | -             |       |
| 5672,082   | 3242,082    | 26,68 | 3240,66       | 26,67 |
| 5677,953   | 3247,953    | 26,73 | 3248,98       | 26,74 |
| 5684,988   | 3254,988    | 26,79 | 3255,45       | 26,79 |
|            |             |       |               |       |
| 5876,012   | 3446,012    | 28,36 | 3445,67       | 28,36 |
| 5883,055   | 3453,055    | 28,42 | 3451,89       | 28,41 |
| 5888,895   | 3458,895    | 28,47 | 3459,48       | 28,47 |
| 5895,949   | 3465,949    | 28,53 | 3465,85       | 28,53 |

\* A correção é feita subtraindo-se 2430 Hz dos valores de saída do programa.

## 7.4 - Referências

- 
- <sup>1</sup> Braunstein, P.; Richert, J.L.; Dusauso, Y.; *J.Chem.Soc.Dalton Trans.* **1990**, 3801.
- <sup>2</sup> Boag, N.M.; Green, M.; Grove, D.M.; Howard, J.A.K.; Spencer, J.L.; Stone, F.G.A.; *Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2170.
- <sup>3</sup> Grossel, M. C.; Moulding, R. P.; Seddon K. R.; *J.Organomet. Chem.* **1983**, 253, C50.
- <sup>4</sup> Braunstein, P.; Richert, J.L.; Dusauso, Y.; *J.Chem.Soc.Dalton Trans.* **1990**, 3801.
- <sup>5</sup> Fontaine, X.L.R.; Jacobsen, G.B.; Shaw, B.L.; Thornton-Pett, M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 741.
- <sup>6</sup> Green, M.; Howard, J.A.K.; Murray, M.; Spencer, J.L.; Stone, F.G.A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**, 1509.
- <sup>7</sup> Moor, A.; Pregosin, P.S.; Venanzi, L.M.; *Inorg. Chim. Acta*, **1981**, 48, 153.
- <sup>8</sup> Moor, A.; Pregosin, P.S.; Venanzi, L.M.; *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, 85, 103.
- <sup>9</sup> Chatt, J.; Chini, P.; *J. Chem. Soc.(A)* **1970**, 1538.
- <sup>10</sup> Brown, M.P.; Puddephatt, R.J.; Rashidi, M.; *J.Chem.Soc.Dalton Trans* **1977**, 951.
- <sup>11</sup> Brown, M.P.; Fisher, J.R.; Franklin, S.J.; Puddephatt, R.J.; *J.Organomet. Chem.* **1978**, 161, C46.
- <sup>12</sup> Ursini, C. V.; Dias, G. H. M. ; Gambardella, M. T. P.; Santos, R. H. A.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **1997**, 5, 451.
- <sup>13</sup> Adams, R. D.; Arafa, I.; Lii, J.-C.; Wang, J.-G.; *Organometallics* **1990**, 9, 2350.
- <sup>14</sup> Braunstein, P.; Richert, J.L.; Dusauso, Y.; *J.Chem.Soc.Dalton Trans.* **1990**, 3801.
- <sup>15</sup> Puddephatt, R.J.; Rashidi, M.; Vittal, J.J.; *J.Chem.Soc.Dalton Trans.* **1991**, 2875 e referências citadas.
- <sup>16</sup> Cartwright, S.; Clucas, J. A.; Dawson, R. H.; Foster, D. S.; Harding, M. J.; Smith, A. K.; *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 302, 403.
- <sup>17</sup> Oliver, D. L.; Anderson, G. K.; *Polyhedron* **1992**, 11, 2415.
- <sup>18</sup> Berry, D. E.; *J. Chem. Educ.* **1994**, 71, 899.

## CAPÍTULO 8

### Parte Experimental

As reações foram realizadas utilizando-se as técnicas e materiais usuais de trabalho em atmosfera inerte, como linha de vácuo, frascos Schlenk, solventes secos e deaerados. As filtrações realizadas em alumina neutra ou terra diatomácea utilizaram colunas de 2 cm de diâmetro, aproximadamente.

Os espectros de infravermelho foram obtidos nos aparelhos JASCO IR 700 e FT-IR BOMEM MB-100, através de emulsões de amostras em óleo mineral Nujol ou em solução. As intensidades relativas das bandas foram classificadas como: vs (muito forte), s (forte), m (média), w (fraca), sh (ombro) e br (larga).

Os espectros de RMN foram obtidos nos espectrômetros: BRUKER AW-80 ( $^1\text{H}$  80,0 MHz); VARIAN XL-100 ( $^{31}\text{P}$  40,52 MHz); BRUKER AC 300/P ( $^1\text{H}$  300,13;  $^{13}\text{C}$  75,47;  $^{19}\text{F}$  282,41;  $^{31}\text{P}$  121,50;  $^{195}\text{Pt}$  64,52 MHz); VARIAN Gemini 300 ( $^1\text{H}$  300,08;  $^{13}\text{C}$  75,46;  $^{31}\text{P}$  121,47 MHz) e BRUKER WH 400<sup>1</sup> ( $^{13}\text{C}$  100,589;  $^{31}\text{P}$  161,796;  $^{195}\text{Pt}$  85,629 MHz).

As medidas de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  utilizaram TMS ( $\text{SiMe}_4$ ) como referência interna ( $\delta(\text{SiMe}_4) = 0$ ). Para os espectros de RMN  $^{31}\text{P}$ , utilizou-se  $\text{H}_3\text{PO}_4$  aquoso 85% como referência externa ( $\delta(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0$ ). Os espectros de RMN  $^{19}\text{F}$  foram medidos em relação à referência externa ácido trifluoro-acético  $\text{CF}_3\text{COOH}$  ( $\delta(\text{CFCl}_3) = -78,5$ ). Os deslocamentos químicos de  $^{195}\text{Pt}$  foram obtidos a partir da escala absoluta  $\Xi(^{195}\text{Pt}) = 21,4$  MHz ou utilizando-se  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  como referência externa ( $\delta[\text{PtCl}_6]^{2-} = -1631$ ).

As análises elementares foram realizadas pelo analisador PERKIN-ELMER 2400 CHN. A ausência dos dados de análise elementar para alguns compostos ocorre devido a presença de impurezas ou a impossibilidade de isolamento do produto.

Os experimentos de difração de raios-X em monocristais foram realizadas em difratômetros Enraf-Nonius CAD 4.

Os compostos  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm}-P)]$  (**1**)<sup>2</sup>,  $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$  (**2**)<sup>3</sup>,  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  (**20**)<sup>4</sup>,  $[\text{Pt}_3(\text{CNBu}^t)_3(\mu\text{-CNBu}^t)_3]$  (**27**)<sup>5</sup>,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PCy}_3)_3]$  (**28**)<sup>6</sup>,  $[\text{Pt}_4(\mu\text{-CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$  (**29**)<sup>7</sup>,  $[\text{AuCl}(\text{L})]$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{PMePh}_2$ )<sup>8</sup>, difenilbutadiino<sup>9</sup>, foram preparados conforme os procedimentos descritos na literatura, enquanto os compostos fenilacetileno, trietilsililacetileno, 1,5-ciclooctadieno (*cod*), 1,3,5,7-ciclooctatetraeno (*cot*), 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno (*dppf*), bis(difenilfosfino)metano (*dppm*), 1,10-fenantrolina (*phen*), trifenilfosfina, difenilmetilfosfina, tricicloexilfosfina-dissulfeto de carbono, *terc*-butilisocianeto, etileno,  $\text{AgO}_3\text{SCF}_3$ ,  $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  estavam disponíveis no laboratório.

### Preparação de $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm}-P)]$ (**1**)<sup>2</sup>

Uma mistura contendo 4,71 g (12,9 mmol) de  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  e 3,63 g (9,45 mmol) de *dppm* em 80 mL de *thf*, na ausência de luz, foi agitada por 20 h. Evaporou-se todo o solvente sob pressão reduzida e extraiu-se o resíduo marrom com 70 mL de metilcicloexano quente (100°C aproximadamente). Filtrou-se à quente em coluna de 5 cm de alumina neutra. O filtrado foi concentrado sob vácuo e aquecimento. O resfriamento à 5°C por 20 h forneceu 2,45 g (47%) do produto laranja.

Análise elementar para  $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{P}_2\text{Fe}$ , 552,29 g/mol, obtido (calculado): C 62,68 (63,07) E<sub>R</sub> 0,62%; H 4,09 (4,02%) E<sub>R</sub> 1,7%.

IV/cm<sup>-1</sup>, Nujol:  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  2046 (s), 1972 (m), 1936 (vs).

RMN <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H}(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -24,48 [duplete, <sup>2</sup>J(PP) 83,6 Hz]; 67,97 [duplete, <sup>2</sup>J(PP) 83,6 Hz]

### Preparação de $[\text{PtCl}_2(\text{dppf})]$ (**3**)

Adicionou-se 0,774 g (1,36 mmol) de *dppf* sobre uma solução contendo 0,505 g (1,35 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$  (**2**) em 30 mL de diclorometano. A solução laranja resultante foi mantida sob agitação por duas horas e filtrada a seguir em coluna de 0,5 cm de terra

diatomácia. O filtrado foi concentrado sob pressão reduzida até um volume próximo a 3 mL. A adição lenta de éter etílico resultou em um sólido amarelo, que foi lavado por três vezes com éter etílico e seco sob vácuo por duas horas. Rendimento: 1,05 g (95%).

Análise elementar para  $[\text{PtCl}_2(\text{dppf})]$  (3),  $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{Cl}_2\text{FePt}$ , 820,4 g/mol: obtido (calculado): C 49,08 (49,78),  $E_R$  1,4%; H 3,22 (3,44%)  $E_R$  6,4%

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4,19 (aparente quarteto, 4 H, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*); 4,37 (singlete largo, 4 H, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*); 7,39 [multipeto, 8 H, CH-*meta*,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*]; 7,47 [multipeto, 4 H, CH-*para*,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*]; 7,87 [multipeto,  $^3J(\text{PH})$  12,4 Hz,  $^3J(\text{HH})$  7,0 Hz,  $^4J(\text{HH})$  1,5 Hz, 8H, CH-*orto*,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*].

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  13,71 [singlete e duplete satélite largos,  $^1J(\text{PtP})$  3766 Hz].

### Preparação de $[\text{AuCl}(\text{PPh}_2\text{Me})]$

Adaptado a partir do procedimento de preparação de  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]^8$ , utilizando 0,645 g (1,71 mmol) de  $\text{K}[\text{AuCl}_4]$  e 0,63 mL (3,4 mmol) de  $\text{PPh}_2\text{Me}$ ,  $d = 1,076 \text{ g/cm}^3$ . Rendimento 0,410 g (55%). Ponto de fusão: 116-117°C (literatura: 118-119°C)<sup>10</sup>.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2,15 [duplete,  $^2J(\text{PH})$  10,5 Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ]; 7,43-7,56 (multipeto, 6 H, CH-*meta*, CH-*para*, Ph); 7,59-7,69 (multipeto, 4 H, CH-*orto*, Ph).

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  17,89 (singlete).

### Preparação de $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ (20)<sup>4</sup>

#### a) Preparação de $\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_8$ :

Adicionaram-se 3,0 mL (26 mmol) de 1,3,5,7-ciclooctatetraeno 98%,  $d = 0,925 \text{ g/mL}$ , sobre uma mistura, em banho de gelo, contendo 1,00 g (144 mmol) de placas de lítio e 80 mL de éter etílico bem seco. O meio reacional foi agitado por cerca de 35 h. Diluiu-se a mistura com mais 30 mL de éter etílico e retiraram-se duas alíquotas do sobrenadante laranja, que foram colocadas em frascos de Erlenmeyer separadamente e hidrolizadas com

10 mL de uma mistura 1/1 de etanol e água. Titularam-se as duas amostras com HCl 0,1 mol/L padronizado (0,09641 mol/L).

*b) Reação de  $\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_8$  com  $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$ :*

4,00 g (10,7 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$  (2), triturado e seco sob vácuo por 24 h; 15 mL de 1,5-ciclooctadieno (*cod*) degasado e 40 mL de éter etílico seco foram colocados no balão do sistema reacional (um balão de 500 mL de três bocas com juntas esmerilhadas contendo um funil de adição equalizador de 125 mL acoplado à boca central do balão, um top com torneira conectado à linha de vácuo-argônio e uma tampa de vidro na boca restante). O sistema foi purgado com argônio e 55 mL (11 mmol) da solução 0,20 mol/L de  $\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_8$  foram transferidos em duas etapas para o funil equalizador com o auxílio de uma seringa de 50 mL com graxa de silicone no êmbolo. Resfriou-se o balão à  $-45^\circ\text{C}$  e adicionou-se a solução de  $\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_8$ , gota a gota, sobre a mistura do balão sob agitação magnética. Manteve-se a temperatura flutuando entre  $-50$  e  $-30^\circ\text{C}$ . Terminada a adição (1 h de adição), deixou-se a temperatura elevar-se naturalmente até atingir a temperatura ambiente. Os voláteis foram evaporados sob pressão reduzida e com suave aquecimento externo (para manter a temperatura ambiente). O resíduo sólido foi extraído com cerca de 150 mL de éter de petróleo gelado saturado com etileno. O extrato foi transferido rapidamente para um sistema de filtração constituído de uma coluna filtrante com tampa e torneira lateral para entrada de etileno e uma camada de 0,5 cm de alumina umidecida com éter de petróleo, acoplada a um balão de fundo redondo de 500 mL com três bocas esmerilhadas contendo 3 mL de *cod*. Todo o sistema foi previamente purgado com argônio. A filtração foi feita sob pressão de etileno na coluna, com o cuidado de não deixar a tampa da coluna escapar. Uma das bocas do balão foi mantida aberta somente durante a filtração. Terminada a filtração, retirou-se a coluna e tampou-se o balão. Concentrou-se a solução sob pressão reduzida até restar uma quantidade de sobrenadante que mal cobria o sólido esbranquiçado de  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ . Retirou-se o sobrenadante e lavou-se com duas porções de 10 mL de éter de petróleo. Secou-se sob vácuo por 3 h. Rendimento: 2,20 g (50%).

### Preparação de $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PCy}_3)]$

Uma mistura contendo 0,217 g (0,608 mmol) de  $\text{Cy}_3\text{PCS}_2$  em 10 mL de *thf* foi aquecida e mantida em ebulição por alguns minutos. O solvente foi totalmente evaporado e o resíduo sólido foi seco sob vácuo na temperatura ambiente. O sólido ( $\text{PCy}_3$ ) foi dissolvido em 5 mL de *thf* e transferido para uma solução de  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$  recém preparada a partir de 0,250 g (0,608 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  (**20**) em éter de petróleo saturado com etileno à 0 °C. Agitou-se por 15 minutos e evaporou-se a mistura sob pressão reduzida até um volume aproximado de 1 mL. Adicionaram-se 5 mL de éter de petróleo e o sólido resultante foi lavado por duas vezes com porções de 2 mL de éter de petróleo. Secou-se sob vácuo. Rendimento: 0,225 g (72%).

## 8.1 – Preparações de Complexos Bis(Alquinila)Platina(II)

### Preparação de $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{cod})]$ (**4a**)

A uma suspensão de 0,950 g (2,54 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$  (**2**) em 60 mL de trietilamina, adicionou-se, sob agitação, 3 mg de CuI e 0,80 mL (7,3 mmol) de fenilacetileno (98%,  $d = 0,93 \text{ g/cm}^3$ ) gota a gota. Após 5 h a temperatura ambiente, os voláteis foram removidos a pressão reduzida. O resíduo sólido foi suspenso em metanol e a mistura filtrada em uma coluna com placa porosa. Lavou-se o produto branco com 3 porções de 10 mL de metanol e 10 mL de éter etílico. Secou-se sob vácuo por 3 h. Rendimento: 1,19 g (93%). Sofre ignição a 230°C.

Análise elementar para  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{cod})]$  (**4a**),  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Pt}$ , 505,53 g/mol: obtido (calculado): C 56,90 (57,02)  $E_R$  2,1%; H 4,52 (4,39%)  $E_R$  3,0%.

IV/ $\text{cm}^{-1}$ , Nujol:  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2122 (w).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  **2,58** [singleto largo e duplete satélite,  $^3J(\text{PtH})$  16,2 Hz, 8H,  $\text{CH}_2$ , *cod*]; **5,70** [singleto e duplete largos,  $^2J(\text{PtH})$  45,6 Hz, 4H, CH, *cod*]; **7,17** [multiplete,

2 H, CH-*para*, Ph]; 7,22 [multiplete, 4 H, CH-*meta*, Ph]; 7,40 [aparente duplete de tripletos,  $^3J(\text{HH})$  6,7 Hz,  $^4J(\text{HH})$  1,6 Hz, 4 H, CH-*orto*, Ph].

Determinação estrutural através de raios-X: Foi realizada a partir de um cristal incolor, obtido pela difusão lenta de metanol numa solução de **4a** em clorofórmio.<sup>11</sup>

#### Preparação de $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CSiEt}_3)_2(\text{cod})]$ (**4b**)

A uma suspensão de 0,200 g (0,534 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$  (**2**) em 15 mL de trietilamina deaerada, foram adicionados, sob agitação, 2 mg de CuI e 0,30 mL (1,8 mmol) de trietilsililacetileno (97%,  $d = 0,853 \text{ g/cm}^3$ ) gota a gota. Após 5 h de agitação à 25°C os voláteis foram removidos sob pressão reduzida. Extraíu-se o resíduo sólido com 3 porções de 10 mL de éter etílico e filtrou-se em coluna de 1 cm de alumina neutra. O filtrado foi concentrado sob pressão reduzida. Adicionou-se éter de petróleo e resfriou-se a -20 °C por uma noite, o que resultou em cristais branco do produto. Rendimento: 0,147 g (47 %). Fusão: 127-129 °C.

Análise elementar para  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CSiEt}_3)_2(\text{cod})]$  (**4b**),  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{Si}_2\text{Pt}$ , 581,9 g/mol: obtido (calculado): C 47,87 (49,54) E<sub>R</sub> 3,4%; H 7,16 (7,28%) E<sub>R</sub> 1,6%.

IV/ $\text{cm}^{-1}$ , Nujol:  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2064 (sh), 2054 (s).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0,54 [quarteto,  $^3J(\text{HH})$  7,9 Hz, 12H,  $\text{CH}_2$ , -SiEt<sub>3</sub>]; 0,98 [tripleto,  $^3J(\text{HH})$  7,9 Hz, 18H,  $\text{CH}_3$ , -SiEt<sub>3</sub>]; 2,52 [singlete e duplete satélite largos,  $^3J(\text{PtH})$  15,9 Hz, 8H,  $\text{CH}_2$ , *cod*]; 5,56 [singlete e duplete satélite largos, 4H,  $^2J(\text{PtH})$  43,8 Hz, CH, *cod*].

#### Preparação de $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{dppf})]$ (**5a**)

##### Método 1:

Foi adicionado 0,068 g (0,12 mmol) de 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno (*dppf*) a uma suspensão de 0,060 g (0,12 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{cod})]$  (**4a**) em *thf* (10 mL). A solução laranja resultante foi agitada por 1 h à 25°C. Reduziu-se o volume por evaporação sob pressão reduzida até cerca de 2 mL. A adição de éter etílico ocasionou a precipitação de

um produto amarelo, que foi lavado três vezes com éter etílico e seco a vácuo por 2 h. Rendimento 0,089 g (78%). Fusão com decomposição: 225 °C.

Análise elementar para  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{dppf})]$  (**5a**),  $\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{FePt}$ , 951,74 g/mol: obtido (calculado): C 62,35 (63,10) E<sub>R</sub> 1,2%; H 4,10 (4,02%) E<sub>R</sub> 2,0%.

IV/ $\text{cm}^{-1}$ , Nujol:  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2132 (w), 2121 (w).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4,19 (singleto, 4H, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*); 4,32 (singleto, 4H, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*); 6,79 [multipeto, 4 H, CH-orto,  $\text{C}\equiv\text{CPh}$ ]; 6,94-7,02 (multipeto, 6H, CH-meta, para,  $\text{C}\equiv\text{CPh}$ ); 7,31 [multipeto, 8 H, CH-meta,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*]; 7,38 [multipeto, 4H, CH-para,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*]; 7,85 [multipeto,  $^3J(\text{PH})$  11,2 Hz,  $^3J(\text{HH})$  7,0 Hz,  $^4J(\text{HH})$  1,3 Hz, 8H, CH-orto,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*].

RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  72,83 (singleto, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*); 75,75 (pseudo triplete, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*); 75,82 [aparente dupeto,  $|^1J(\text{CP}) + ^3J(\text{CP}')|$  61 Hz, CP,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*]; 103,37 [dupeto de dupetos e satélites,  $^1J(\text{PtC})$  1132 Hz,  $|^2J(\text{CP}) + ^2J(\text{CP}')|$  75 ou 133 Hz,  $\text{C}\equiv\text{CPh}$ ]; 110,34 [pseudo quinteto e satélites,  $|^2J(\text{PtC})|$  308 Hz,  $|^3J(\text{CP}) + ^3J(\text{CP}')|$  35,2 Hz,  $^3J(\text{CP}) = \pm (36 \pm 2)\text{Hz}$ ,  $^3J(\text{CP}') = \mp (0,8 \pm 2)\text{Hz}$ ,  $\text{C}\equiv\text{CPh}$ ]; 125,13 (singleto, CH-para,  $\text{C}\equiv\text{CPh}$ ); 127,21 (singleto, CH-meta,  $\text{C}\equiv\text{CPh}$ ); 128,08 [pseudo triplete,  $|^3J(\text{CP}) + ^5J(\text{CP}')|$  10,5 Hz, CH-meta,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*]; 128,10 [provável C-*ipso*,  $\text{C}\equiv\text{CPh}$ ]; 130,62 (singleto, CH-para,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*); 131,79 (singleto, CH-orto,  $\text{C}\equiv\text{CPh}$ ); 133,44 [pseudo quinteto e satélites,  $|^2J(\text{PtC})|$  27 Hz,  $|^1J(\text{CP}) + ^3J(\text{CP}')|$  57,8 Hz, C-*ipso*,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*]; 135,19 [pseudo triplete,  $|^2J(\text{CP}) + ^4J(\text{CP}')|$  11,5 Hz, CH-orto,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*].

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  15,13 [singleto e dupeto satélite,  $^1J(\text{PtP})$  2372].

#### Método 2:

Sobre uma suspensão de 0,200 g (0,244 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{dppf})\text{Cl}_2]$  (**3**) em 30 mL de trietilamina, adicionaram-se, sob agitação, 2 mg de CuI e 0,11 mL (0,98 mmol) de fenilacetileno (98%,  $d = 0,930 \text{ g/cm}^3$ ) gota a gota. Após 3 h de agitação, evaporou-se a mistura reacional sob pressão reduzida e o resíduo sólido resultante foi lavado com três porções de 10 mL de metanol. Adicionaram-se 20 mL de diclorometano sob agitação e filtrou-se a solução em uma coluna de alumina de 1 cm. O filtrado foi concentrado sob

pressão reduzida até 5 mL, aproximadamente. A adição de 5 mL de éter etílico e o resfriamento à -20 °C por uma noite forneceram 0,194 g do produto  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{dppf})]$  (**5a**) (rendimento de 84 %).

### Preparação de $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CSiEt}_3)_2(\text{dppf})]$ (**5b**):

#### Método 1:

Adicionou-se lentamente 0,081 g (0,15 mmol) de *dppf* à uma solução contendo 0,080 g (0,14 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CSiEt}_3)_2(\text{cod})]$  (**4b**) em 15 mL de *thf*. A solução amarela resultante foi agitada por 3 horas. Filtrou-se em placa porosa e o filtrado foi concentrado sob pressão reduzida até cerca de 2 mL. A adição de uma mistura 2:1 de éter de petróleo e éter etílico, respectivamente, ocasionou a precipitação de um sólido amarelo claro. Lavou-se o produto com três porções de 10 mL da mistura 2:1 de éter de petróleo e éter etílico e secou-se sob vácuo por 2 h. Rendimento 0,118 g de  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CSiEt}_3)_2(\text{dppf})]$  (**5b**) (84 %).

Análise elementar para  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CSiEt}_3)_2(\text{dppf})]$  (**5b**),  $\text{C}_{50}\text{H}_{58}\text{Si}_2\text{P}_2\text{FePt}$ , 1028,1 g/mol: obtido (calculado): C 56,73 (58,41) E<sub>R</sub> 2,9%; H 5,46 (5,69 %) E<sub>R</sub> 4,0%.

IV/cm<sup>-1</sup>, Nujol:  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2058 (s), 2049 (sh).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  **0,24** (quarteto, <sup>3</sup>J(HH) 7,9 Hz, 12H, CH<sub>2</sub>, -SiEt<sub>3</sub>), **0,72** (triplete, <sup>3</sup>J(HH) 7,9 Hz, 18H, CH<sub>3</sub>, -SiEt<sub>3</sub>), **4,06** (aparente duplete largo, 4H, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*); **4,25** (aparente singleto largo, 4H, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*); **7,30** (multiplete, 8H, CH-*meta*, PPh<sub>2</sub>, *dppf*); **7,39** (multiplete, 4H, CH-*para*, PPh<sub>2</sub>, *dppf*); **7,80** (multiplete, <sup>3</sup>J(PH) 10,2 Hz, <sup>3</sup>J(HH) 8,2 Hz, 8H, CH-*orto*, PPh<sub>2</sub>, *dppf*).

RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  **5,03** (singleto, CH<sub>2</sub>, -SiEt<sub>3</sub>); **7,77** (singleto, CH<sub>3</sub>, -SiEt<sub>3</sub>); **72,57** [pseudo triplete,  $|J(\text{CP}) + J(\text{CP}')|$  5,9 Hz; CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*]; **75,50** [pseudo triplete,  $|J(\text{CP}) + J(\text{CP}')|$  10,1 Hz; CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*]; **76,78** [aparente duplete,  $|^1J(\text{CP}) + ^3J(\text{CP}')|$  72 Hz, CP,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ ]; **110,02** [pseudo quinteto e satélites,  $|^2J(\text{PtC})|$  269 Hz,  $|^3J(\text{CP}) + ^3J(\text{CP}')|$  27,9 Hz; C $\equiv$ CSiEt<sub>3</sub>]; **121,49** [duplete de dupletos e satélites,  $^1J(\text{PtC})$  1075 Hz,  $|^2J(\text{CP}) + ^2J(\text{CP}')|$  122 ou 162 Hz, C $\equiv$ CSiEt<sub>3</sub>]; **127,67** [pseudo triplete,  $|^3J(\text{CP}) + ^5J(\text{CP}')|$  10,7 Hz, CH-*meta*, PPh<sub>2</sub>, *dppf*]; **130,31** (singleto, CH-*para*, PPh<sub>2</sub>, *dppf*); **133,33** [multiplete

e satélites,  $|^2J(\text{PtC})|$  25,4 Hz,  $|^1J(\text{CP}) + ^3J(\text{CP}')|$  56,6 Hz, C-*ipso*,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*]; 135,14 [pseudo tripleto,  $|^2J(\text{CP}) + ^4J(\text{CP}')|$  11,7 Hz, CH-*orto*,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*].

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  14,44 [singleto e duplete satélite,  $^1J(\text{PtP})$  2298].

#### Método 2:

Sobre uma suspensão de 0,195 g (0,238 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{dppf})\text{Cl}_2]$  (3) em 30 mL de trietilamina, adicionaram-se, sob agitação, 2,0 mg de CuI e 0,14 mL (0,76 mmol) de (trietilsilil)acetileno (97%,  $d = 0,853 \text{ g/cm}^3$ ). Após 3 h de agitação, a suspensão amarela foi evaporada sob pressão reduzida e o resíduo sólido resultante foi extraído com benzeno. Filtrou-se em uma coluna com 1 cm de alumina e evaporou-se completamente o filtrado sob pressão reduzida. O resíduo foi extraído com diclorometano (aproximadamente 5 mL) e, sobre esta solução, adicionaram-se 15 mL de éter de petróleo lentamente. A mistura ficou em repouso por uma noite à  $-20^\circ\text{C}$  fornecendo 0,200 g (82 %) do produto amarelo  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{dppf})]$  (5a).

#### Preparação do *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2]$ (5c)

Uma suspensão de 0,050 g (0,099 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{cod})]$  (4a) em 10 mL de *thf* ( $-20^\circ\text{C}$ ) recebeu 0,080 mL (0,33 mmol) de tri(*n*-butil)fosfina (99%,  $d = 0,822 \text{ g/cm}^3$ ). A solução resultante foi agitada por 15 minutos retornando à temperatura ambiente. Evaporou-se até a secagem e extraiu-se com éter etílico. O extrato foi concentrado sob pressão reduzida e cristalizou-se o produto com éter de petróleo a  $-20^\circ\text{C}$ . Lavou-se duas vezes com éter de petróleo gelado e secou-se sob argônio e sob vácuo. Rendimento: 0,0050 g (6%).

IV/ $\text{cm}^{-1}$ , Nujol:  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2110 (sh), 2102 (w).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0,94 [tripleto,  $^3J(\text{HH})$  7,1 Hz, 18 H,  $-\text{CH}_3$ ,  $\text{P}^n\text{Bu}_3$ ]; 1,37-1,62 (multiplete, 24 H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{P}^n\text{Bu}_3$ ); 2,01 (multiplete, 12 H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{P}^n\text{Bu}_3$ ); 7,11 [aparente tripleto largo,  $^3J(\text{HH})$  7,2 Hz, 2 H, CH-*para*, Ph]; 7,19 [aparente tripleto largo,  $^3J(\text{HH})$  7,3 Hz, 4 H, CH-*meta*, Ph]; 7,41 [aparente duplete largo,  $^3J(\text{HH})$  7,2 Hz, 4 H, CH-*orto*, Ph].

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  **-2,46** [singleto e duplete satélite,  $^1J(\text{PtP})$  2252 Hz].  
Literatura<sup>12</sup>:  $\delta$  **-1,4**;  $^1J(\text{PtP})$  2225 Hz.

### Preparação do *cis*-[Pt(CNBu<sup>t</sup>)<sub>2</sub>(C≡CPh)<sub>2</sub>] (6)

Sobre uma suspensão de 0,305 g (0,604 mmol) de [Pt(C≡CPh)<sub>2</sub>(cod)] (4a) em 20 mL de *thf* a 0 °C, adicionou-se, sob agitação, 0,020 mL (1,9 mmol) de *terc*-butilisocianeto (98%,  $d = 0,735 \text{ g/cm}^3$ ). Após 3 h, a solução levemente esverdeada foi evaporada sob pressão reduzida até 2 mL. A adição vagarosa de éter etílico forneceu cristais brancos. O produto foi lavado três vezes com éter etílico e seco sob vácuo por 2 h. Rendimento 0,143 g (42%). Funde com decomposição entre 148 e 150°C.

Análise elementar para *cis*-[Pt(CNBu<sup>t</sup>)<sub>2</sub>(C≡CPh)<sub>2</sub>] (6), C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>Pt, 563,61 g/mol: obtido (calculado): C 55,30 (55,41) E<sub>R</sub> 0,2%; H 5,01 (5,01) E<sub>R</sub> 0,0%; N 4,96 (4,97%) E<sub>R</sub> 0,2%.

IV/cm<sup>-1</sup>, Nujol:  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2222 (s), 2198 (s);  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2124 (m).

RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  **1,56** (singleto, 18 H, CH<sub>3</sub>); **7,12** [multiplete, 2 H, CH-*para*, Ph]; **7,19** [multiplete, 4 H, CH-*meta*, Ph]; **7,43** [aparente duplete largo,  $^3J(\text{HH})$  7,0 Hz, 4 H, CH-*orto*, Ph].

RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  **30,08** [singleto, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; **58,31** [singleto, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; **91,79** [singleto e duplete satélite,  $^1J(\text{PtC})$  1147 Hz, PtC≡CPh]; **105,88** [singleto e duplete satélite,  $^2J(\text{PtC})$  331 Hz, PtC≡CPh]; **124,65** [pseudo triplete e satélites,  $^1J(\text{PtC})$  1051 Hz,  $^1J(^{14}\text{NC})$  21,3 Hz, PtC≡NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; **125,58** (singleto, CH-*para*, Ph); **127,58** (singleto, CH-*meta*, Ph); **127,85** [singleto sobreposto e duplete satélite,  $^3J(\text{PtC})$  25,5 Hz, provavelmente C-*ipso*, Ph]; **132,00** [singleto e duplete satélite,  $^4J(\text{PtC})$  9,4 Hz; CH-*orto*, Ph].

### Preparação de $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{phen})]$ (7)

Uma mistura de 0,155 g (0,307 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{cod})]$  (**4a**) 0,123 g (0,620 mmol) de 1, 10-fenantrolina (*phen*) monoidratada em diclorometano (30 mL) foi agitada por 3 dias na temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). Reduziu-se o volume sob pressão reduzida para 10 mL e adicionou-se 5 mL de éter etílico. O sólido amarelo formado foi lavado 3 vezes com éter etílico e seco sob vácuo por 2 h. Rendimento: 0,129 g (73%).

Análise elementar para  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{phen})]$  (7),  $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Pt}$ , 577,55 g/mol: obtido (calculado): C 57,61 (58,23)  $E_R$  1,1%; H 2,99 (3,14)  $E_R$  4,8%; N 4,61 (4,85%)  $E_R$  4,9%.

IV/ $\text{cm}^{-1}$ , Nujol:  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2100 (w).

UV/visível ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{máx}}$  398 nm.

### Preparação do complexo $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (8)

Sobre uma solução de 0,092 g (0,17 mmol) de  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (1), em benzeno (15 mL) e diclorometano (5 mL) à 0°C, adicionou-se 0,083 g (0,16 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{cod})]$  (**4a**). A mistura foi agitada por 30 min à 5°C e 2,5 h à 25°C, resultando em uma solução laranja. A mistura teve seu volume reduzido por evaporação sob pressão reduzida e recebeu 3 mL de éter etílico. Após uma noite à 5°C, separou-se o produto amarelo, que foi lavado com 3 porções de éter etílico. Secou-se sob vácuo por 2 h. Rendimento: 0,106g (70%).

Análise elementar para  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (8),  $\text{C}_{45}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{P}_2\text{FePt}$ , 949,6 g/mol: obtido (calculado): observado (calculado): C 55,55 (56,92)  $E_R$  2,4%; H 3,41 (3,40%)  $E_R$  0,3%.

IV/ $\text{cm}^{-1}$ , Nujol:  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2112 (w);  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  2052 (s), 2004 (m), 1974 (s), 1872 (m,b)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3,44 [triplete largo, 2H,  $^2J(\text{PH})$  10,9 Hz,  $\text{CH}_2$ , *dppm*, sinal sobreposto a um quarteto proveniente do éter etílico residual]; 6,80-7,45 (multiplete, CH, -  $\text{PPh}_2$ , *dppm* e  $\text{C}\equiv\text{CPh}$ ); 7,84 [multiplete, 4 H,  $^3J(\text{PH})$  11,2 Hz,  $^3J(\text{HH})$  7,5 Hz, CH-orto, -  $\text{PPh}_2$ , *dppm*].

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  **15,95** [duplete e duplete de dupletos satélite,  $^1J(\text{PtP})$  2226 Hz,  $^2J(\text{PP})$  79,7 Hz,  $\text{PPt}$ ]; **70,25** [duplete e duplete de dupletos satélite,  $^2J(\text{PP})$  79,7 Hz,  $^2J(\text{PtP})$  50,4 Hz,  $\text{PFe}$ ].

## 8.2 – Reações de Complexos Bis(Alquinila)Platina(II) com Metais do Grupo 11

Reações de  $[\text{PtL}_2(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$ ,  $\text{L}_2 = \text{cod}$ , *phen* e *dppf*, com  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ .  
Formação de complexos  $\{[\text{PtL}_2(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]_2\text{Cu}\}\text{PF}_6$ .

A uma mistura contendo (0,030 mmol) de  $[\text{PtL}_2(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$  em 10 mL de *thf* [ $\text{L}_2 = \text{cod}$  (**4a**), *dppf* (**5a**)] ou diclorometano [ $\text{L}_2 = \text{phen}$  (**7**)] à 0°C, adicionou-se lentamente 0,0075g (0,020 mmol) de  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ . A mistura foi agitada por 30 minutos à 5 °C e 30 minutos à 25°C (1 dia para  $\text{L}_2 = \text{phen}$ ). Reduziu-se o volume sob pressão reduzida e adicionou-se éter etílico. O sólido formado foi lavado com 3 porções de 5 mL de éter etílico e seco sob vácuo por 2 h.

Análises elementares:

$\{[\text{Pt}(\text{cod})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]_2\text{Cu}\}\text{PF}_6\cdot\text{thf}$  (**9**),  $\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{F}_6\text{PCuPt}_2\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , 1291,7 g/mol: obtido (calculado): C 47,81 (48,35)  $E_R$  1,1%; H 3,91 (4,06%)  $E_R$  3,7%.

$\{[\text{Pt}(\text{phen})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]_2\text{Cu}\}\text{PF}_6$  (**11**):  $\text{C}_{56}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{F}_6\text{PCuPt}_2$ , 1363,6 g/mol: obtido (calculado): C 49,09 (49,33)  $E_R$  0,5%; H 2,61 (2,66)  $E_R$  1,9%; N 4,02 (4,11%)  $E_R$  2,2 %.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):

$\{[\text{Pt}(\text{cod})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]_2\text{Cu}\}\text{PF}_6\cdot\text{thf}$  (**9**):  $\delta$  **1,86** (multiplete, 4 H, *thf*); **2,27** (singleto largo, 8 H,  $\text{CH}_2$ , *cod*); **2,47** (pseudo duplete largo, 8H,  $\text{CH}_2$ , *cod*); **3,70** (multiplete, 4 H,

*thf*); **5,40** [singlete e duplete largos, 8 H,  $^2J(\text{PtH})$  44,5 Hz, CH, *cod*]; **7,21-7,29** (multiplete, 12 H, CH-*meta*, -*para*, Ph); **7,42** (multiplete, 8 H, CH-*orto*, Ph).

{[Pt(dppf)( $\mu$ -C $\equiv$ CPh) $_2$ ] $_2$ Cu}PF $_6$  (**10**):  $\delta$  **3,97** (aparente duplete, 8 H, CH,  $\eta^5$ -C $_5$ H $_4$ P, *dppf*); **4,36** (singlete largo, 8 H, CH,  $\eta^5$ -C $_5$ H $_4$ P, *dppf*); **6,92** [aparente duplete de dupletos,  $^3J(\text{HH})$  7,1 Hz,  $^4J(\text{HH})$  1,3 Hz, 8H, CH-*orto*, C $\equiv$ CPh]; **7,11-7,18** (multiplete, 24 H, CH-*meta*, C $\equiv$ CPh e CH-*meta*, PPh $_2$ , *dppf*); **7,24** [multiplete, CH-*para*, C $\equiv$ CPh]; **7,33** [aparente triplete,  $^3J(\text{HH})$  7,3 Hz, 8 H, CH-*para*, PPh $_2$ , *dppf*]; **7,46** [aparente duplete de dupletos,  $^3J(\text{PH})$  10,6 Hz,  $^3J(\text{HH})$  7,1 Hz, 16 H, CH-*orto*, PPh $_2$ , *dppf*].

RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{CDCl}_3)$ :

{[Pt(dppf)( $\mu$ -C $\equiv$ CPh) $_2$ ] $_2$ Cu}PF $_6$  (**10**):  $\delta$  **73,40** (singlete, CH,  $\eta^5$ -C $_5$ H $_4$ P, *dppf*); **75,66** (singlete, CH,  $\eta^5$ -C $_5$ H $_4$ P, *dppf*); **81,50** (duplete de dupletos,  $|^2J(\text{PC}) + ^2J(\text{P}'\text{C})|$  130 ou 175 Hz, C $\equiv$ CPh); **110,10** (multiplete, C $\equiv$ CPh); **126,51** (singlete, CH-*para*, C $\equiv$ CPh); **127,13** (singlete, CH-*meta*, C $\equiv$ CPh); **128,21** (aparente triplete, CH-*meta*, PPh $_2$ , *dppf*); **130,94** (aparente triplete, CH-*para*, PPh $_2$ , *dppf*); **131,70** (aparente duplete,  $|^1J(\text{CP}) + ^3J(\text{CP}')|$  60 Hz, C-*ipso*, PPh $_2$ , *dppf*); **131,81** (singlete, CH-*orto*, C $\equiv$ CPh); **134,30** (aparente triplete, CH-*orto*, PPh $_2$ , *dppf*).

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{CDCl}_3)$ :

{[Pt(dppf)( $\mu$ -C $\equiv$ CPh) $_2$ ] $_2$ Cu}PF $_6$  (**10**):  $\delta$  **13,92** [singlete e duplete satélite,  $^1J(\text{PtP})$  2575 Hz, *dppf*]; **-144,51** [quinteto,  $^1J(\text{PF})$  716 Hz, PF $_6$ ].

**Reação de [Pt(C $\equiv$ CPh) $_2$ (dppf)] (5a) com AgO $_3$ SCF $_3$ . Formação de {[Pt( $\mu$ -C $\equiv$ CPh) $_2$ (dppf)] $_2$ Ag}O $_3$ SCF $_3$  (**12**).**

5 mL de uma solução contendo 0,0090 g (0,035 mmol) de AgO $_3$ SCF $_3$  em *thf* foram adicionados sobre uma suspensão de 0,060 g (0,063 mmol) de [Pt(C $\equiv$ CPh) $_2$ (dppf)] (**5a**) em *thf* (10 mL). A solução amarela resultante foi agitada por 2 horas. Concentrou-se sob pressão reduzida e a adição de 5 mL de éter etílico ocasionou a precipitação de um sólido

amarelo. O precipitado amarelo obtido foi recristalizado com *thf*/éter etílico, lavado três vezes com porções de 5 mL de éter etílico e sêco sob vácuo por 2 horas. Rendimento: 0,041 g (60 %).

IV/cm<sup>-1</sup>, Nujol:  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2076 (w);  $\nu(\text{C-F})$  1268 (vs, br);  $\nu(\text{S=O})$  1150 (s, br), 1028 (vs).<sup>13</sup>

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  3,97 (singleto, 8 H, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*); 4,35 (singleto, 8 H, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*); 6,74 [aparente duplete, <sup>3</sup>*J*(HH) 7,2 Hz, 8 H, CH-*orto*, C≡CPh]; 6,98 [pseudo triplete, <sup>3</sup>*J*(HH) 7,2 Hz, 8 H, CH-*meta*, C≡CPh]; 7,07 [aparente triplete, <sup>3</sup>*J*(HH) 7,1 Hz, CH-*para*, C≡CPh]; 7,17 [aparente triplete, <sup>3</sup>*J*(HH) 7,1 Hz, 16 H, CH-*meta*, PPh<sub>2</sub>, *dppf*]; 7,30 (multiplete, CH-*para*, PPh<sub>2</sub>, *dppf*); 7,59 [multiplete, 16 H, CH-*orto*, PPh<sub>2</sub>, *dppf*].

RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  13,78 [singleto e duplete satélite, <sup>1</sup>*J*(PtP) 2505 Hz, *dppf*].

RMN <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -78,81 (singleto)

**Reação de [Pt(C≡CPh)<sub>2</sub>(dppf)] (5a) com [Au(PPh<sub>3</sub>)(thf)]X (13); X = O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Formação de [Pt{ $\eta^3\text{-C}(\text{C}\equiv\text{CPh})=\text{C}(\text{Ph})\text{Au}(\text{PPh}_3)$ }(dppf)]X (15) e [Pt( $\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh}$ )(dppf)] (17).**

Uma mistura contendo quantidades equimolares (0,10 mmol) de [Au(PPh<sub>3</sub>)Cl] e AgO<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub> (ou TIPF<sub>6</sub>) em *thf*, foi agitada por 1 h na ausência de luz. Filtrou-se em 0,5 cm de terra diatomácea. O filtrado, contendo [Au(PPh<sub>3</sub>)(thf)]O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub> (13) foi adicionado sobre uma solução de [Pt(C≡CPh)<sub>2</sub>(dppf)] (5a) (0,100g, 0,11 mmol) em *thf*. A mistura foi agitada por 3 horas, resultando em uma solução laranja. Reduziu-se o volume sob pressão reduzida e a adição rápida de éter etílico, sob forte agitação, ocasionou a precipitação do sólido laranja de [Pt{ $\eta^3\text{-C}(\text{C}\equiv\text{CPh})=\text{C}(\text{Ph})\text{Au}(\text{PPh}_3)$ }(dppf)]O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub> (15). Este foi lavado com três porções de 5 mL de éter etílico, redissolvido em *thf* e precipitado novamente com éter etílico. Lavou-se e secou-se sob vácuo por 2 h. Rendimento: 0,060g (38%) de 15.

O sobrenadante foi filtrado em alumina neutra, recebeu 5 mL de éter de petróleo e foi guardado por uma noite na geladeira fornecendo cristais amarelos de [Pt( $\eta^2\text{-$

$\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\text{dppf})]$  (17). Os cristais foram lavados com três porções de 5 mL de éter de petróleo e secos sob pressão reduzida. Rendimento: 0,0414g (43%) de 17.

Os dados espectrais dos produtos foram idênticos aos obtidos para 15 e 17 obtidos por outras rotas sintéticas: preparações de 15 e 17 (mostradas adiante).

**Reação de  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{dppf})]$  (5a) com  $[\text{Au}(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{thf})]\text{O}_3\text{SCF}_3$  (14). Formação de  $[\text{Pt}\{\eta^3\text{-C}(\text{C}\equiv\text{CPh})=\text{C}(\text{Ph})\text{Au}(\text{PPh}_2\text{Me})\}(\text{dppf})]\text{O}_3\text{SCF}_3$  (16) e  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\text{dppf})]$  (17).**

Uma mistura contendo quantidades equimolares (0,035 mmol) de  $[\text{Au}(\text{PPh}_2\text{Me})\text{Cl}]$  e  $\text{AgO}_3\text{SCF}_3$  em *thf*, foi agitada por 1 h na ausência de luz. Filtrou-se em 0,5 cm de terra diatomácea. O filtrado, contendo  $[\text{Au}(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{thf})]\text{O}_3\text{SCF}_3$  (14) foi adicionado sobre uma solução de  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{dppf})]$  (5a) (0,050g, 0,052 mmol) em *thf*. A mistura foi agitada por 2 horas, resultando em uma solução laranja. Reduziu-se o volume sob pressão reduzida e a adição rápida de éter etílico, sob forte agitação, ocasionou a precipitação do sólido laranja de  $[\text{Pt}\{\eta^3\text{-C}(\text{C}\equiv\text{CPh})=\text{C}(\text{Ph})\text{Au}(\text{PPh}_2\text{Me})\}(\text{dppf})][\text{O}_3\text{SCF}_3]$  (16). Este foi lavado com três porções de 5 mL de éter etílico, redissolvido em *thf* e precipitado novamente com éter etílico. Lavou-se e secou-se sob vácuo por 2 h. Rendimento: 0,025g (31%) de 16.

O sobrenadante foi filtrado em alumina neutra, recebeu 5 mL de éter de petróleo e foi guardado por uma noite na geladeira fornecendo cristais amarelos de  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\text{dppf})]$  (17). Os cristais foram lavados com três porções de 5 mL de éter de petróleo e secos sob pressão reduzida. Rendimento: 0,029g (58%) de 17.

Os dados espectrais dos produtos foram idênticos aos obtidos para 16 e 17 obtidos por outras rotas sintéticas: preparações de 16 e 17 (mostradas adiante).

**Reação de  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (8) com  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{thf})]\text{O}_3\text{SCF}_3$  (13). Formação de  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (18).**

Uma mistura contendo quantidades equimolares (0,043 mmol) de  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$  e  $\text{AgO}_3\text{SCF}_3$  (ou  $\text{TlPF}_6$ ) em *thf*, foi agitada por 1 h na ausência de luz. Filtrou-se em 0,5 cm de terra diatomácea. O filtrado (5 mL) contendo  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{thf})]\text{O}_3\text{SCF}_3$  (13) foi adicionado

sobre uma solução de  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (**8**) (0,037g, 0,039 mmol) em 10 mL de *thf* à 3°C. A mistura foi agitada por 40 minutos e teve seu volume reduzido a 3 mL por evaporação sob vácuo. Uma alíquota de 0,45 mL foi retirada para análise de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , indicando a presença de  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (**18**). A agitação do meio reacional foi mantida por mais 2 horas. Filtrou-se a mistura em terra diatomácea e concentrou-se sob pressão reduzida. A adição de éter de petróleo forneceu um sólido amarelo, que foi lavado com três porções de éter de petróleo e analisado por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (solução em  $\text{CDCl}_3$ ) que mostrou um mistura contendo **18** juntamente com produtos não identificados.

Os dados de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do composto **18** encontram-se no item: Preparação de  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (**18**) (mostrado adiante).

### 8.3 – Preparações de Complexos Utilizados no Estudo da Reatividade de Complexos Bis(alquinila)Platina(II) com Metais do Grupo 11

#### Preparação de $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{dppf})]$

Dissolveu-se 0,030 g (0,073 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  em 15 mL de éter de petróleo saturado com etileno à 0°C. Adicionou-se 0,039 g (0,070 mmol) de *dppf* dissolvidos em 15 mL de éter etílico. A temperatura foi elevada para 25 °C e a mistura reacional agitada por 1 h sob atmosfera de etileno. A solução amarela foi evaporada sob pressão reduzida até o volume de 1 mL. A adição de 5 mL de éter de petróleo gelado, saturado com etileno, forneceu um sólido amarelo. Lavou-se três vezes com éter de petróleo gelado saturado com etileno e secou-se sob vácuo. Rendimento: 0,045 g (83%).

Análise elementar para  $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{FePt}$ , 777,54 g/mol: observado (calculado): C 54,92 (56,61)  $E_R$  3,0%; H 4,19 (4,15%)  $E_R$  1,0%.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2,14 [duplete e duplete de dupletos satélite,  $^2J(\text{PtH})$  60,3 Hz,  $^3J(\text{PH})$  2,8 Hz, 4 H,  $\eta^2\text{-CH}_2\text{CH}_2$ ]; 4,16 (singlete, 4 H, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*); 4,22 (singlete, 4 H, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*); 7,31 (multiplete, 12 H, CH-*meta*, -*para*,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*); 7,63 (multiplete, 8 H, CH-*orto*,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*).

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  29,15 [singlete e duplete satélite,  $^1J(\text{PtP})$  3684 Hz].

### Preparação de $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\text{dppf})]$ (17)

#### Método 1:

Dissolveu-se 0,060 g (0,15 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  em 15 mL de éter de petróleo à 0°C saturado com etileno. Adicionou-se 0,081 g (0,15 mmol) de *dppf* dissolvidos em 20 mL de éter etílico. A temperatura foi elevada a 25°C e 0,041 g (0,203 mmol) de 1,4-difenilbutadiino foi adicionado. Após 1 h de agitação, a solução marrom foi evaporada sob vácuo até a secagem. Extraíu-se com 5 mL de benzeno e filtrou-se em coluna de alumina de 1 cm. Concentrou-se o filtrado, sob pressão reduzida, à 2 mL, aproximadamente, e precipitou-se o produto amarelo claro com a adição de 15 mL de éter de petróleo. Lavou-se com três porções de 10 mL de éter de petróleo e secou-se sob vácuo. Rendimento: 0,107 g (77%).

Análise elementar para  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\text{dppf})]$  (17),  $\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{FePt}$ , 951,74 g/mol: observado (calculado): C 63,17 (63,10) E<sub>R</sub> 0,1%; H 4,03 (4,02%) E<sub>R</sub> 0,2%.

IV/ $\text{cm}^{-1}$ , Nujol:  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2166 (m),  $\nu(\eta^2\text{-C}\equiv\text{C})$  1720 (m).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3,95 [aparente duplete de dupletos, 2 H, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*]; 4,14 (aparente triplete, 2 H, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*); 4,32 (aparente duplete, 2 H, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*); 4,37 (aparente duplete de dupletos, 2 H, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*); 6,88-7,00 (multiplete, 1 H, CH-*para*, 2 H, CH-*meta*,  $\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh}$ ); 7,15-7,38 (multiplete, 19 H, Ph); 7,71 [multiplete, 4 H,  $^3J(\text{PH})$  11,3 Hz,  $^3J(\text{HH})$  7,8 Hz,  $^4J(\text{HH})$  1,9 Hz, CH-*orto*,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*]; 7,90 [multiplete, 4 H,  $^3J(\text{PH})$  11,2 Hz,  $^3J(\text{HH})$  8,0 Hz,  $^4J(\text{HH})$  1,5 Hz, CH-*orto*,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*].

RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  71,02 [duplete,  $|J(\text{CP}) + J(\text{CP}')|$  5,7 Hz, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*]; 72,08 [duplete,  $|J(\text{CP}) + J(\text{CP}')|$  6,3 Hz, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*]; 74,29 [pseudo

quinteto,  $|J(\text{CP}) + J(\text{CP}')|$  9,5 Hz, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*]; **75,03** [pseudo quarteto,  $|J(\text{CP}) + J(\text{CP}')|$  10,7 Hz, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*]; **80,07** [aparente dupletto,  $|^1J(\text{CP})|$  51,4 Hz, CP,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*]; **82,77** [dupletto de dupletos,  $|J(\text{CP}) + J(\text{CP}')|$  19,92 Hz,  $\text{-C}\equiv\text{CPh}$ -livre]; **82,81** [dupletto de dupletto,  $|^1J(\text{CP})|$  50,8 Hz,  $^3J(\text{CP})$  3,2 Hz, CP,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*]; **103,83** [pseudo dupletto de dupletos,  $|J(\text{CP}) + J(\text{CP}')|$  7,4 Hz,  $\text{-C}\equiv\text{CPh}$ -livre]; **109,19** [dupletto de dupletos e satélites,  $^1J(\text{PtC})$  289 Hz,  $^2J(\text{CP})|$  78,0 Hz,  $^2J(\text{CP}')|$  5,5 Hz,  $\eta^2\text{-C}\equiv\text{C}$ ]; **125,52** [dupletto e satélites,  $|J(\text{PtC})|$  12 Hz,  $|J(\text{CP}) + J(\text{CP}')|$  2,2 Hz, possivelmente C-*ipso*,  $\text{-C}\equiv\text{CPh}$ -livre]; **126,40** (singleto, CH-*para*,  $\text{-C}\equiv\text{CPh}$ ); **126,81** (singleto, CH-*para*,  $\text{C}\equiv\text{CPh}$ ); **127,77** (singleto, CH-*meta*,  $\text{C}\equiv\text{CPh}$ ); **127,78** [dupletto,  $|J(\text{CP}) + J(\text{CP}')|$  10,0 Hz, CH-*meta*,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*]; **127,95** (singleto, CH-*meta*,  $\text{C}\equiv\text{CPh}$ ); **128,04** [dupletto,  $|J(\text{CP}) + J(\text{CP}')|$  10,4 Hz, CH-*meta*,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*]; **129,34** [dupletto,  $|J(\text{CP}) + J(\text{CP}')|$  1,4 Hz, CH-*para*,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*]; **129,90** [dupletto,  $|J(\text{CP}) + J(\text{CP}')|$  1,0 Hz, CH-*para*,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*]; **130,62** [dupletto e dupletto de dupletos satélite,  $^4J(\text{PtC})|$  37,3 Hz,  $|J(\text{CP}) + J(\text{CP}')|$  5,5 Hz, CH-*orto*,  $\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh}$ ]; **130,79** [dupletto e dupletto de dupletos satélite,  $|J(\text{PtC})|$  8,6 Hz,  $|J(\text{CP}) + J(\text{CP}')|$  1,9 Hz, CH-*orto*,  $\text{C}\equiv\text{CPh}$ -livre]; **132,36** [aparente tripleto e satélites,  $|J(\text{CP}) + J(\text{CP}')|$  19,0 Hz,  $|J(\text{PtC})|$  6,6 Hz, possivelmente C-*ipso*,  $\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh}$ ]; **134,00** [dupletto e dupletto de dupletos satélite,  $|J(\text{PtC})|$  20,4 Hz,  $|J(\text{CP}) + J(\text{CP}')|$  13,7 Hz, CH-*orto*,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*]; **134,56** [dupletto e dupletto de dupletos satélite,  $|J(\text{PtC})|$  27,6 Hz,  $|J(\text{CP}) + J(\text{CP}')|$  14,4 Hz, CH-*orto*,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*]; **135,90** [dupletto de dupletos e satélites,  $^1J(\text{PtC})$  340 Hz,  $^2J(\text{CP})|$  79,1 Hz,  $^2J(\text{CP}')|$  6,3 Hz,  $\eta^2\text{-C}\equiv\text{C}$ ]; **136,25** [dupletto e dupletto de dupletos satélite,  $|J(\text{PtC})|$  44,2 Hz,  $^1J(\text{CP})|$  44,6 Hz,  $^3J(\text{CP})|$  2,8 Hz, C-*ipso*,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*]; **136,90** [dupletto e dupletto de dupletos satélite,  $|J(\text{PtC})|$  36,7 Hz,  $^1J(\text{CP})|$  46,3 Hz,  $^3J(\text{CP})|$  2,5 Hz, C-*ipso*,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*].

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  **22,10** [dupletto e dupletto de dupletos satélite,  $^1J(\text{PtP})$  3630 Hz,  $^2J(\text{PP})|$  10,7 Hz]; **22,90** Hz [dupletto e dupletto de dupletos satélite,  $^1J(\text{PtP})$  3371 Hz,  $^2J(\text{PP})|$  10,7 Hz].

RMN  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta_{[\text{PtCl}_6]^{2-}}$  - **4591,4** [dupetio de dupletos,  $^1J(\text{PtP})$  3631 Hz,  $^1J(\text{PtP})$  3379 Hz].

Determinação estrutural através de raios-X: Foi realizada a partir de um cristal amarelo, obtido pelo resfriamento de uma solução de **17** em uma mistura de éter etílico-éter de petróleo 1:1.<sup>14</sup>

#### Método 2:

Uma solução contendo 0,160 g (0,21 mmol) de  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{dppf})]$  foi tratada com 0,050 g (0,25 mmol) de difenilbutadiino em 15 mL de *thf* à 25°C. Após 1 h de agitação a solução amarela foi filtrada em coluna de alumina e concentrada a 2 mL. A adição de éter etílico e éter de petróleo (1:1) forneceu um sólido amarelo, que foi lavado com éter de petróleo e seco sob vácuo. Rendimento: 1,180 g (92%) do complexo **17**.

#### Preparação de $[\text{Pt}\{\eta^3\text{-C}(\text{C}\equiv\text{CPh})=\text{C}(\text{Ph})\text{Au}(\text{PPh}_3)\}(\text{dppf})]\text{O}_3\text{SCF}_3$ (**15**)

Uma solução contendo 0,075 g (0,078 mmol) de  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\text{dppf})]$  (**17**) em *thf* à 5°C recebeu 10 mL do filtrado contendo  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{thf})]\text{O}_3\text{SCF}_3$  (**13**), obtido a partir da reação entre 0,043 g (0,087 mmol) de  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$  e 0,027 g (0,10 mmol) de  $\text{AgO}_3\text{SCF}_3$  em *thf*. A solução resultante de cor laranja foi agitada por 20 minutos retornando gradualmente para a temperatura ambiente. Concentrou-se sob pressão reduzida e a rápida adição de 10 mL de éter etílico ocasionou a precipitação do sólido laranja. A mistura foi agitada por 5 min e depois decantada. Com uma seringa de 10 mL retirou-se o sobrenadante e lavou-se o precipitado com três porções de 10 mL de éter etílico. Secou-se sob argônio e, em seguida, sob vácuo. Rendimento: 0,106 g (87%). Solúvel em *thf*, diclorometano, metanol, etanol, acetona. Pouco solúvel em éter etílico, éter de petróleo, água.

IV/cm<sup>-1</sup>, Nujol:  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  não observada;  $\nu(\text{C-F})$  1270 (vs, br);  $\nu(\text{S=O})$  1154 (s, br), 1028 (s).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  **3,79** (singleto, 2 H, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*); **4,28** (singleto, 2 H, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*); **4,50** (singleto com ombro, 4 H, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*); **6,77-6,88** (multiplete, 9 H, CH, Ph); **6,90-6,97** [triplete de dupletos, <sup>3</sup>*J*(HH) 7,8 Hz, <sup>4</sup>*J*(HH) 1,9 Hz, 4 H, CH, Ph]; **7,14-7,33** (multiplete, 12 H, CH, Ph); **7,40** [triplete, <sup>3</sup>*J*(HH) 7,8 Hz, 3 H, CH,

Ph]; **7,47-7,57** (multipletto, 9 H, CH, Ph); **7,59** (multipletto, 4 H, CH-*orto*, Ph, *dppf*); **7,81** [multipletto,  $^3J(\text{PH})$  11,3 Hz,  $^3J(\text{HH})$  7,8 Hz,  $^4J(\text{HH})$  1,4 Hz, 4 H, CH-*orto*, Ph, *dppf*].

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  **20,48** [dupletto de dupletos e satélites,  $^1J(\text{PtP}^{\text{A}})$  3036 Hz,  $|J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{B}})|$  16,5 Hz,  $|J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{C}})|$  8,9 Hz,  $\text{P}^{\text{A}}$ , *dppf*]; **23,58** [aparente triplete e satélites,  $^1J(\text{PtP}^{\text{B}})$  4364 Hz,  $|J(\text{P}^{\text{B}}\text{P}^{\text{C}})|$  18,9 Hz,  $|J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{B}})|$  16,5 Hz,  $\text{P}^{\text{B}}$ , *dppf*]; **35,15** [dupletto de dupletos e satélites,  $|J(\text{PtP})|$  209 Hz,  $|J(\text{P}^{\text{B}}\text{P}^{\text{C}})|$  18,9 Hz,  $|J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{C}})|$  8,9 Hz,  $\text{P}^{\text{C}}$ ,  $-\text{PPh}_3$ ].

### Preparação de $[\text{Pt}\{\eta^3\text{-C}(\text{C}\equiv\text{CPh})=\text{C}(\text{Ph})\text{Au}(\text{PPh}_2\text{Me})\}(\text{dppf})][\text{O}_3\text{SCF}_3]$ (**16**)

Uma solução contendo 0,048 g (0,050 mmol) de  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\text{dppf})]$  (**17**), em *thf* à 25°C, recebeu 12 mL (0,058 mmol) de uma solução 0,0048 mmol/mL de  $[\text{Au}(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{thf})]\text{O}_3\text{SCF}_3$  (**14**) (A solução de **14** foi obtida a partir da reação entre  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_2\text{Me})]$  e  $\text{AgO}_3\text{SCF}_3$  em *thf*, seguida de filtração em terra diatomácea). A mistura reacional, de cor laranja, foi agitada por 15 minutos. Concentrou-se sob pressão reduzida e a adição rápida de 10 mL de éter etílico ocasionou a precipitação do sólido laranja. A mistura foi agitada por 5 minutos e depois decantada. Retirou-se o sobrenadante e lavou-se o precipitado com três porções de 10 mL de éter etílico. Secou-se sob argônio e, em seguida, sob vácuo. Rendimento: 0,063 g (80%).

IV/ $\text{cm}^{-1}$ , Nujol:  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  não observada;  $\nu(\text{C-F})$  1265 (vs, br);  $\nu(\text{S=O})$  1155 (s, br), 1028 (s).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  **1,67** [aparente dupletto (sinal sobreposto ao da impureza do solvente),  $^2J(\text{PH})$  9,6 Hz,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{AuPPh}_2\text{Me}$ ]; **3,83** (aparente quarteto, 2 H, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*); **4,28** (singleto, 2 H, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*); **4,48** e **4,49** (dois singletos, 4 H, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*); **6,86** [dupletto de dupletos,  $^3J(\text{HH})$  8,4 Hz,  $^4J(\text{HH})$  1,5 Hz, 2H, CH-*orto*, CPh]; **6,95** [dupletto de dupletos,  $^3J(\text{HH})$  7 Hz,  $^4J(\text{HH})$  2 Hz, 2H, CH-*orto*, CPh]; **7,05-7,55** (multipletto, CH, Ph); **7,67** [multipletto,  $^3J(\text{PH})$  11,6 Hz,  $^3J(\text{HH})$  7,5 Hz, 4 H, CH-*orto*, Ph, *dppf*]; **7,78** [multipletto,  $^3J(\text{PH})$  12,4 Hz,  $^3J(\text{HH})$  8,1 Hz,  $^4J(\text{HH})$  1,6 Hz, 4 H, CH-*orto*, Ph, *dppf*].

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  **19,46** [duplete de dupletos e satélites,  $^1J(\text{PtP}^{\text{C}})$  204 Hz,  $|J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{C}})|$  9,3 Hz,  $|J(\text{P}^{\text{B}}\text{P}^{\text{C}})|$  17,8 Hz,  $\text{P}^{\text{C}}$ ,  $\text{Au}(\text{PPh}_2\text{Me})$ ]; **19,84** [duplete de dupletos e satélites,  $^1J(\text{PtP}^{\text{A}})$  3095 Hz,  $|J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{C}})|$  9,3 Hz,  $|J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{B}})|$  15,8 Hz,  $\text{P}^{\text{A}}$ , *dppf*]; **22,61** [aparente triplete e satélites,  $^1J(\text{PtP}^{\text{B}})$  4350 Hz,  $|J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{B}})|$  15,8 Hz,  $|J(\text{P}^{\text{B}}\text{P}^{\text{C}})|$  17,8 Hz,  $\text{P}^{\text{B}}$ , *dppf*].

#### Preparação de $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (18)

Uma solução de 0,059 g (0,14 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  (20) em 5 mL de *thf* a 0°C recebeu 0,030 g (0,15 mmol) de difenilbutadiino e 0,080 g (0,015 mmol) de  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-P})]$  (1). A mistura foi agitada por 1 h retornando lentamente à temperatura ambiente. A solução vermelha escura foi evaporada sob pressão reduzida até a secagem. O resíduo foi extraído com 10 mL de benzeno e filtrado em coluna de alumina de 1 cm, lavando-se com uma mistura de benzeno e *thf* 1/1. O filtrado vermelho escuro foi evaporado até a secagem sob pressão reduzida e o resíduo dissolvido com 10 mL de uma mistura de éter etílico e *thf* (5:1). Concentrou-se sob pressão reduzida até cerca de 2 mL e adicionou-se éter de petróleo. A mistura foi resfriada em banho de gelo durante a precipitação do sólido castanho. Retirou-se o sobrenadante, lavou-se com três porções de 5 mL de éter de petróleo frio e secou-se ao argônio e sob vácuo. Rendimento: 0,081 g (60%).

IV/ $\text{cm}^{-1}$ , Nujol:  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2160 (w);  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  2040 (m), 1994 (s), 1922 (vs, br).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  **3,80** (singlete largo, 2 H,  $\text{CH}_2$ , *dppm*); **6,70-7,70** (multiplete, CH, Ph).

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  **23,28** [duplete e duplete de dupletos satélite,  $^1J(\text{PtP})$  1803 Hz,  $|J(\text{PP})|$  135 Hz;  $\text{PPt}$ ]; **74,52** [duplete e duplete de dupletos satélite,  $|J(\text{PP})|$  135 Hz;  $|J(\text{PtP})|$  103 Hz,  $\text{PFe}$ ].

#### Preparação de $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2]$

Foram adicionados 0,0743 g (0,091 mmol) de  $[\text{PtCl}_2(\text{dppf})]$  (3) a uma solução de 0,0574 g (0,22 mmol) de  $\text{AgO}_3\text{SCF}_3$  em 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Agitou-se a mistura por 1 h no

escuro e filtrou-se em terra diatomácea. O filtrado foi concentrado sob pressão reduzida até cerca de 2 mL. Adicionou-se éter etílico até precipitação completa. Lavou-se com três porções de 5 mL de éter etílico e secou-se. Rendimento: 0,075 g (79%) de sólido amarelo,  $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2]$ .

Análise elementar para  $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2]$ ,  $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{O}_6\text{S}_2\text{F}_6\text{FePt}$ , 1047,6 g/mol: obtido (calculado): C 42,85 (41,27)  $E_R = 3,8\%$ ; H 2,64 (2,69%)  $E_R = 1,9\%$ .

IV/ $\text{cm}^{-1}$ , Nujol (bandas do ligante  $\text{O}_3\text{SCF}_3^-$  coordenado)<sup>15</sup>: 1303 (vs); 1219 (vs, br); 1095 (s); 635 (s).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4,50 (singleto, 4H, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*); 4,57 (singleto, 4H, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*); 7,51 (aparente tripleto,  $^3J(\text{HH})$  7,1 Hz, 8 H, CH-*meta*,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*); 7,61 (aparente tripleto,  $J(\text{HH})$  7,1 Hz, 4H, CH-*para*,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*); 7,76 (multiplete,  $^3J(\text{PH})$  12,1 Hz,  $^3J(\text{HH})$  7,1 Hz, 8H, CH-*orto*,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*).

RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  9,36 [singleto e duplete satélite,  $^1J(\text{PtP})$  4214 Hz].

### Preparação de $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{OH}_2)_2](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ (19)

Uma solução, contendo 0,0233 g (0,022 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2]$  em 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , recebeu 1 mL (56 mmol) de água deaerada. A mistura foi agitada por 3 h. Separou-se a fase orgânica, descartando-se a fase aquosa. A solução amarela foi concentrada sob pressão reduzida e precipitada com adição inicial de 5 mL de éter etílico seguida da adição de 5 mL de éter de petróleo. Lavou-se o sólido amarelo com três porções de 5 mL de uma mistura de éter etílico com éter de petróleo 1/1. Secou-se sob argônio e sob vácuo. Rendimento: 0,015 g (63%).

IV/ $\text{cm}^{-1}$ , Nujol:  $\nu(\text{C-F})$  1270 (vs, br);  $\nu(\text{S=O})$  1143 (s), 1027 (s).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4,28 (singleto, 4H, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*); 4,48 (singleto, CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ ); 7,25 (aparente tripleto,  $^3J(\text{HH})$  7,2 Hz, CH-*meta*,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*); 7,43 (aparente tripleto,  $J(\text{HH})$  7,5 Hz, CH-*para*,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*); 7,50 (multiplete,  $^3J(\text{PH})$  12,1 Hz,  $^3J(\text{HH})$  7,5 Hz, CH-*orto*,  $\text{PPh}_2$ , *dppf*).

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  9,70 [singleto e duplete satélite,  $^1J(\text{PtP})$  3824 Hz]. Em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $\delta$  9,67 [ $^1J(\text{PtP})$  3826 Hz].

**8.4 - Acompanhamento por RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de reações envolvendo  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{dppf})]$  (5a),  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{thf})]\text{O}_3\text{SCF}_3$  (13),  $[\text{Pt}\{\eta^3\text{-C}(\text{C}\equiv\text{CPh})=\text{C}(\text{Ph})\text{Au}(\text{PPh}_3)\}(\text{dppf})]\text{O}_3\text{SCF}_3$  (15) e  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CPh})(\text{dppf})]$  (17).**

**Reações entre 5a e 13 nas respectivas proporções molares 1:1 e 2:1.**

Preparou-se uma solução de  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{thf})]\text{O}_3\text{SCF}_3$  (13) em *thf* a partir de  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$  e  $\text{AgO}_3\text{SCF}_3$ . Parte desta solução, recém filtrada em terra diatomácea, foi adicionada a uma solução  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{dppf})]$  (5a) em 3 mL de *thf*. Rapidamente concentrou-se a mistura sob pressão reduzida e transferiu-se, sob fluxo de argônio, uma alíquota de 0,45 mL para um tubo de RMN com capilar de  $\text{D}_2\text{O}$ .

Após três dias do preparo da amostra, observou-se no espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , apenas um sinal em 45,5 ppm. Um sólido foi isolado do meio reacional após a filtração, evaporação sob pressão reduzida e precipitação com éter de petróleo.

Análise elementar para  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]\text{O}_3\text{SCF}_3$ ,  $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{O}_3\text{SF}_3\text{Au}$ , 870,69 g/mol: observado (calculado): C 51,12 (51,04)  $E_R$  0,16%; H 3,19 (3,47%)  $E_R$  8,1%.

**Reação entre quantidades equimolares de 5a e 15**

Uma solução contendo 0,0055 g (0,0058 mmol) de 5a em 5 mL de *thf* recebeu 0,0100 g (0,0062 mmol) 15. Rapidamente concentrou-se a mistura reacional e transferiu-se,

sob atmosfera de argônio, uma alíquota de 0,45 mL para um tubo de RMN contendo um capilar de D<sub>2</sub>O.

**Reação entre quantidades equimolares de [Pt( $\eta^2$ -PhC $\equiv$ CC $\equiv$ CPh)(dppf)] (17) e [Au(PPh<sub>3</sub>)(thf)]O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub> (13)**

Preparou-se uma solução de 13 em *thf* a partir de 0,0200 (0,038 mmol) de [AuCl(PPh<sub>3</sub>)] e 0,0100 g de (0,039 mmol) AgO<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>. Após filtração em terra diatomácea, foi adicionada a uma solução contendo 0,0365 g (0,38 mmol) de 17 em 3 mL de *thf*. Rapidamente concentrou-se a mistura sob pressão reduzida e transferiu-se, sob atmosfera de argônio, uma alíquota de 0,45 mL para um tubo de RMN contendo um capilar de D<sub>2</sub>O.

**Decomposição de [Au(PPh<sub>3</sub>)(thf)]O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub> (13) em clorofórmio.**

*Método 1:*

0,0385 g (0,025 mmol) de 13 foram dissolvidos 5 mL CHCl<sub>3</sub> à temperatura ambiente. A solução foi deixada em repouso por 7 dias sob atmosfera inerte. A mistura resultante foi eluída em uma coluna de alumina com clorofórmio inicialmente resultando em uma fração. Uma segunda fração amarela foi recolhida eluindo-se com acetona e metanol em sequência. As duas frações foram concentradas, receberam éter de petróleo e éter etílico respectivamente, e foram guardadas à -20°C por quatro dias. Os sólidos obtidos foram lavados, secos sob argônio e depois sob vácuo.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):

Sólido da primeira fração:  $\delta$  7,43-7,58 {multiplete, Ph, [AuCl(PPh<sub>3</sub>)]}.

Sólido da segunda fração (sinais principais):  $\delta$  4,19 e 4,37 {CH,  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>P, *dppf*, [Pt(*dppf*)Cl<sub>2</sub>] (3)}, 4,28 e 4,48 {CH,  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>P, *dppf*, [Pt(*dppf*)(OH<sub>2</sub>)](O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (19)}, 7,0-8,0 (Ph, *dppf*).

RMN <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>):

Sólido da primeira fração:  $\delta$  33,82 {singleto, [AuCl(PPh<sub>3</sub>)]}.

Sólido da segunda fração (sinais principais):  $\delta$  13,71 {singleto e duplete satélite,  $^1J(\text{PtP})$  3766 Hz,  $[\text{Pt}(\text{dppf})\text{Cl}_2]$  (3)}; 9,71 {singleto e duplete satélite,  $^1J(\text{PtP})$  3830 Hz,  $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{OH}_2)](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$  (19)}.

#### Método 2:

Uma amostra, contendo 13 dissolvido em  $\text{CDCl}_3$  dentro de um tubo de RMN, foi deixada em repouso por 7 dias. Foram medidos os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (sinais principais):  $\delta$  4,27 e 4,49 {CH,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}$ , *dppf*,  $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{OH}_2)](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$  (19), 7,0-8,0 (Ph, *dppf*)}.

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  9,71 {singleto e duplete satélite,  $^1J(\text{PtP})$  3831 Hz,  $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{OH}_2)](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$  (19)}; 33,82 {singleto,  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ }, e 45,65 ppm.

### 8.5 - Reações de $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-P})]$ (1) com Complexos Mononucleados de Platina(0)

**Reação de  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-P})]$  (1) com  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  (20) na proporção molar de 2Fe:1Pt. Formação dos complexos  $[\text{Pt}(\mu\text{-dppm})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  (21) e  $[\text{Pt}_2(\text{CO})(\mu\text{-dppm})_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (22).**

Uma solução contendo 0,085 g (0,15 mmol) de 1, em 10 mL de *thf* à  $-40^\circ\text{C}$ , recebeu, aos poucos, 0,030 g (0,073 mmol) de 20. A mistura reacional retornou lentamente à temperatura ambiente, foi agitada por 1 dia e totalmente evaporada sob pressão reduzida. Extraíu-se com benzeno e filtrou-se em coluna de alumina de 2 cm. O filtrado foi evaporado sob pressão reduzida e o sólido resultante dissolvido com em 1 mL de *thf*. A adição de 10 mL de éter de petróleo forneceu um sólido marrom escuro que foi lavado com três porções de 5 mL de éter de petróleo. Secou-se sob argônio e sob vácuo. Rendimento:

0,031 g de uma mistura dos produtos  $[\text{Pt}(\mu\text{-dppm})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  (**21**) e  $[\text{Pt}_2(\text{CO})(\mu\text{-dppm})_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (**22**), conforme os dados de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Os deslocamentos químicos e os acoplamentos estão nos próximos itens.

**Reação de  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (**1**) com  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  (**20**) na proporção molar de 3Fe:1Pt. Formação dos complexos  $[\text{Pt}(\mu\text{-dppm})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  (**21**) e  $[\text{Pt}_2(\text{CO})(\mu\text{-dppm})_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (**22**).**

Adicionou-se 0,060 g (0,15 mmol) de **20** sobre uma solução de 0,240 g (0,435 mmol) **1** em 10 mL de *thf* à  $-50^\circ\text{C}$ . A mistura reacional retornou lentamente à temperatura ambiente. Depois de 1 dia sob agitação, a solução foi evaporada e o resíduo sólido extraído com 15 mL de benzeno. Filtrou-se em coluna de alumina de 2 cm e concentrou-se o filtrado sob pressão reduzida até um volume aproximado de 2 mL. A adição de éter de petróleo resultou em sólido marrom escuro, que foi recristalizado por duas vezes com benzeno e éter de petróleo, fornecendo 0,026 g (14%) de  $[\text{Pt}(\mu\text{-dppm})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  (**21**), sólido marrom-roxo. A solução resultante dos sobrenadantes das recristalizações foi concentrada e a adição de 5 mL de éter de petróleo ocasionou a formação de um sólido laranja (0,040 g) constituído basicamente de uma mistura de  $[\text{Pt}(\mu\text{-dppm})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  (**21**),  $[\text{Pt}_2(\text{CO})(\mu\text{-dppm})_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (**22**) e  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (**1**).

Análise elementar para  $[\text{Pt}(\mu\text{-dppm})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  (**21**),  $\text{C}_{56}\text{H}_{44}\text{O}_6\text{P}_4\text{Fe}_2\text{Pt}$ , 1243,6 g/mol: obtido (calculado): C 53,85 (54,08) E<sub>R</sub> 0,43%; H 3,33 (3,57%) E<sub>R</sub> 6,7%.

IV/ $\text{cm}^{-1}$ , Nujol:  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  1982 (s), 1927 (s), 1906 (s), 1847 (sh), 1836 (s).

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{thf-}D_2\text{O})$ :  $\delta$  **21,88** [multiplete e satélites,  $^1J(\text{Pt}^X\text{P}^B)$  3270 Hz,  $J(\text{P}^A\text{P}^B)$  -60 Hz,  $J(\text{P}^B\text{P}^{B'})$  17 Hz,  $^3J(\text{P}^A\text{P}^{B'})$  13 Hz;  $\text{P}^{B, B'}$ ]; **56,80** [multiplete e satélites,  $|J(\text{Pt}^X\text{P}^A)|$  18 Hz,  $J(\text{P}^A\text{P}^B)$  -60 Hz,  $J(\text{P}^B\text{P}^{B'})$  17 Hz,  $J(\text{P}^A\text{P}^{A'})$  não detectado;  $\text{P}^{A, A'}$ ].

**Reação de  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (1) com  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  (20) e *dppm* na proporção molar de 1Fe:2Pt:1dppm. Formação do complexo  $[\text{Pt}_2(\text{CO})(\mu\text{-dppm})_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (22).**

Adicionaram-se 0,060 g (0,15 mmol) de **20** e 0,0281 g (0,073 mmol) de *dppm* sobre uma solução de 0,040 g (0,73 mmol) de **1** em 15 mL de *thf* à -50°C. A temperatura da solução retornou lentamente à temperatura ambiente. Após 8 h de reação, evaporou-se o solvente e extraiu-se o resíduo sólido com 15 mL de benzeno. Filtrou-se em coluna de alumina de 2 cm. O filtrado foi concentrado sob pressão reduzida até um volume aproximado de 1 mL. Foram adicionados 10 mL de éter de petróleo e resfriou-se por uma noite à -20°C. Lavou-se o precipitado marrom com três porções de 5 mL de éter de petróleo gelado, secou-se sob argônio e sob vácuo. Rendimento: 0,040 g (41%) de  $[\text{Pt}_2(\text{CO})(\mu\text{-dppm})_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (**22**).

Análise elementar para  $[\text{Pt}_2(\text{CO})(\mu\text{-dppm})_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (**22**),  $\text{C}_{54}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{P}_4\text{FePt}_2$ , 1243,6 g/mol: obtido (calculado): C 48,0 (48,88) E<sub>R</sub> 1,8%; H 3,21 (3,34%) E<sub>R</sub> 4,0%.

IV/cm<sup>-1</sup>, Nujol:  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  1994 (s), 1910 (m), 1822 (m).

RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}(*thf*):  $\delta$  **4,37** [aparente duplete e satélites,  $^1J(\text{Pt}^X\text{P}^C)$  2920 Hz,  $|J(\text{Pt}^Y\text{P}^C)|$  126 Hz,  $J(\text{P}^A\text{P}^C)$  1 Hz,  $|J(\text{P}^B\text{P}^C)|$  1 Hz,  $|J(\text{P}^C\text{P}^D)|$  53 Hz,  $\text{Pt}^X\text{-}\underline{\text{P}}^C\text{-C-P}^D\text{-Fe}$ ]; **6,62** [aparente duplete de dubletos e satélites,  $^1J(\text{Pt}^X\text{P}^B)$  3175 Hz,  $|J(\text{Pt}^Y\text{P}^B)|$  78 Hz,  $|J(\text{P}^A\text{P}^B)|$  43 Hz,  $|J(\text{P}^B\text{P}^C)|$  1 Hz,  $|J(\text{P}^B\text{P}^D)|$  30 Hz,  $\text{Pt}^X\text{-}\underline{\text{P}}^B\text{-C-P}^A$ ]; **7,85** [aparente duplete de dubletos e satélites,  $^1J(\text{Pt}^Y\text{P}^A)$  3482 Hz,  $|J(\text{Pt}^X\text{P}^A)|$  54 Hz,  $|J(\text{P}^A\text{P}^B)|$  43 Hz,  $|J(\text{P}^A\text{P}^C)|$  1 Hz,  $|J(\text{P}^A\text{P}^D)|$  24 Hz,  $\underline{\text{P}}^A\text{-Pt}^Y\text{-CO}$ ]; **51,80** [multiplete,  $|J(\text{Pt}^X\text{P}^D)|$  24 Hz,  $|J(\text{Pt}^Y\text{P}^D)|$  83 Hz,  $|J(\text{P}^B\text{P}^D)|$  30 Hz,  $|J(\text{P}^A\text{P}^D)|$  24 Hz,  $|J(\text{P}^C\text{P}^D)|$  53 Hz,  $\underline{\text{P}}^D\text{-Fe}$ ].

**Reação de  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (1) com  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  (20) e  $\text{PPh}_3$  na proporção molar de 1Fe:2Pt:2PPh<sub>3</sub>. Formação do complexo  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-dppm})\text{Fe}_2(\text{CO})_7]$  (23).**

Adicionou-se 0,017 g (0,030 mmol) de **1** sobre uma solução de 0,025 g (0,061 mmol) de **20** em 10 mL de *thf* à -80°C. Elevou-se a temperatura à -20°C em 2 h de agitação e adicionou-se 0,016 g (0,061 mmol) de trifenilfosfina. A solução retornou lentamente à temperatura ambiente. Após 1 noite de reação, evaporou-se o solvente e

extraiu-se o resíduo sólido com 10 mL de benzeno. A mistura foi transferida para uma coluna de alumina de 2 cm e eluiu-se com benzeno e depois com uma mistura de éter etílico e *thf*. A fração eluída com benzeno foi evaporada e o resíduo sólido extraído com uma mistura de benzeno e *thf* 1:1. Filtrou-se em coluna de alumina de 1 cm, concentrou-se o filtrado e adicionou-se éter de petróleo. O precipitado roxo formado,  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-dppm})\text{Fe}_2(\text{CO})_7]$  (**23**), foi lavado com éter de petróleo e seco sob argônio e sob vácuo. A fração eluída com éter etílico e *thf* foi concentrada e precipitada com éter de petróleo, o que resultou em um sólido marrom contendo  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-dppm})\text{Fe}_2(\text{CO})_7]$  (**23**) e  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-P})]$  (**1**).

IV/ $\text{cm}^{-1}$ ,  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-dppm})\text{Fe}_2(\text{CO})_7]$  (**23**) em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  2014 (vs), 1961 (s), 1933 (s), 1860 (w,br). Literatura<sup>16</sup>: 2021, 1971, 1944, 1925 e 1865  $\text{cm}^{-1}$ .

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{thf-D}_2\text{O})$ :  $\delta$  13,82 [duplete de dupletos e satélites,  $^1J(\text{Pt}^{\text{X}}\text{P}^{\text{B}})$  3566 Hz,  $|J(\text{P}^{\text{B}}\text{P}^{\text{C}})|$  3,0 Hz,  $|J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{B}})|$  46 Hz,  $\text{P}^{\text{B}}\text{Pt}$ , *dppm*]; 38,33 [duplete de dupletos e satélites,  $^1J(\text{Pt}^{\text{X}}\text{P}^{\text{C}})$  3205 Hz,  $|J(\text{P}^{\text{B}}\text{P}^{\text{C}})|$  3,0 Hz,  $|J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{C}})|$  17 Hz,  $\text{P}^{\text{C}}\text{Pt}$ ,  $\text{PPh}_3$ ]; 51,96 [duplete de dupletos e satélites,  $|J(\text{Pt}^{\text{X}}\text{P}^{\text{A}})|$  7 Hz,  $|J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{B}})|$  46 Hz,  $^3J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{C}})$  17 Hz,  $\text{P}^{\text{A}}\text{-Fe}$ , *dppm*].

**Reação de  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-P})]$  (**1**) com  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  (**20**),  $\text{PPh}_3$  e *dppm* na proporção molar de 1Fe:2Pt:1 $\text{PPh}_3$ :1*dppm*. Formação do complexo  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)(\mu\text{-dppm})_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (**24**).**

Uma solução de 0,108 g (0,262 mmol) de **20** em 5 mL de *thf* resfriada à  $-70^\circ\text{C}$  recebeu 0,038 g (0,14 mmol) de trifenilfosfina. Reduziu-se a temperatura para  $-90^\circ\text{C}$  e adicionaram-se 0,079 g (0,14 mmol) de **1** e 0,056 g (0,14 mmol) de *dppm*. Agitou-se a mistura reacional por uma noite, deixando-a atingir a temperatura ambiente lentamente. A solução vermelha foi evaporada sob pressão reduzida e extraída com benzeno. Filtrou-se em coluna de alumina de 2 cm, e lavou-se com 5 mL de *thf*. O filtrado foi concentrado sob pressão reduzida. A adição de éter de petróleo e o resfriamento resultaram em um sólido laranja, que foi lavado com três porções de éter de petróleo gelado. Secou-se sob argônio e sob vácuo. Rendimento: 0,039 g (20%) de  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)(\mu\text{-dppm})_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (**24**).

IV/cm<sup>-1</sup>, Nujol:  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  1904 (s), 1845 (m), 1812 (s).

Os dados de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo **24** estão no procedimento: Reação de  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (**1**) com  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  (**25**) e *dppm* na proporção molar 1Fe:2Pt:1dppm (adiante).

**Reação de  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (**1**) com  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  (**20**) e difenilbutadiino na proporção molar 1Fe:1Pt:1diino.**

Ver preparação de  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (**18**).

**Reação de  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (**1**) com  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  (**25**) na proporção molar 1Fe:2Pt. Formação do complexo  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-CO})\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (**26**).**

Dissolveu-se 0,060 g (0,15 mmol) de **20** em 15 mL de éter de petróleo saturado com etileno à 0°C. Adicionou-se lentamente uma solução de 0,040 g (0,15 mmol) de trifenilfosfina em 5 mL de *thf*. Agitou-se por 5 minutos. A mistura contendo **25** foi evaporada sob pressão reduzida até a metade de seu volume inicial e depois resfriada à -70°C. Adicionou-se 0,041 g (0,073 mmol) de **1** dissolvido em 5 mL de *thf* e manteve-se o meio reacional sob agitação por uma noite, deixando-o atingir a temperatura ambiente lentamente. A mistura vermelha escura foi evaporada sob pressão reduzida e o sólido resultante dissolvido com 1,5 mL de *thf*. Retirou-se uma alíquota de 0,50 mL para análise por RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , que apontou a presença majoritária do complexo  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-CO})\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (**26**). A mistura restante recebeu 3 mL de *thf* e foi mantida sob agitação por 5 h. A alíquota, utilizada na análise por RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , retornou ao meio reacional. Evaporou-se sob vácuo até a secagem, extraiu-se com 10 mL de benzeno e filtrou-se em coluna de alumina de 2 cm. O filtrado foi concentrado e, sobre ele, adicionou-se éter de petróleo que ocasionou a precipitação de um sólido marrom alaranjado. Resfriou-se à -20°C e o sobrenadante foi removido. Lavou-se com três porções de 5 mL de éter de petróleo

gelado, secou-se sob argônio e sob vácuo. Rendimento: 0,040 g (54%) de  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-CO})\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (**26**).

IV/ $\text{cm}^{-1}$ , Nujol:  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  1987(s), 1928 (s), 1910 (vs), 1748 (s).

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{thf}-\text{D}_2\text{O})$ :  $\delta$  **34,86** [duplete de dupletos e satélites,  $^1J(\text{PtP}^{\text{B}})$  2520 Hz,  $|J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{B}})|$  183 Hz,  $|J(\text{P}^{\text{B}}\text{P}^{\text{C}})|$  42 Hz,  $\text{P}^{\text{B}}\text{Pt}$ , *dppm*]; **43,68** [duplete e satélites,  $^1J(\text{PtP}^{\text{C}})$  4572 Hz,  $|J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{C}})|$  0 Hz,  $|J(\text{P}^{\text{B}}\text{P}^{\text{C}})|$  41 Hz,  $\text{P}^{\text{C}}\text{Pt}$ ,  $\text{PPh}_3$ ]; **75,72** [duplete e satélites,  $|J(\text{PtP}^{\text{A}})|$  69 Hz,  $|J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{B}})|$  183 Hz,  $|J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{C}})|$  0 Hz,  $\text{P}^{\text{A}}\text{Fe}$ , *dppm*].

**Reação de  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm}-P)]$  (**1**) com  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  (**25**) na proporção molar 2Fe:1Pt. Formação do complexo  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-CO})\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (**26**).**

Dissolveu-se 0,030 g (0,073 mmol) de **20** em 10 mL de éter de petróleo saturado com etileno à 0°C. Adicionou-se lentamente uma solução contendo 0,0192 g (0,073 mmol) de trifenilfosfina em 5 mL de *thf*. Agitou-se por 5 minutos. Concentrou-se a mistura, sob pressão reduzida, à 2 mL e resfriou-se à -100°C. Adicionou-se 0,0806 g (0,146 mmol) de **1** dissolvido em 5 mL de *thf*. A mistura laranja foi agitada por uma noite, deixando-a atingir a temperatura ambiente lentamente. A mistura vermelha escura foi evaporada sob pressão reduzida e o sólido resultante extraído com 10 mL de benzeno. Filtrou-se em coluna de alumina de 2 cm e concentrou-se o filtrado à 5 mL. Foram adicionados 10 mL de éter de petróleo, lentamente e sob agitação. Resfriou-se à -20°C e separou-se o sólido laranja do sobrenadante. Lavou-se com três porções de 5 mL de éter de petróleo gelado, secou-se sob argônio e sob vácuo. Rendimento: 0,054 g (73%) de  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-CO})\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (**26**).

Os dados espectrais do produto obtido foram correspondentes aos obtidos para o produto da reação entre  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm}-P)]$  (**1**) com  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  (**25**) na proporção molar 1Fe:2Pt (procedimento anterior).

**Reação de  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (1) com  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  (25) e *dppm* na proporção molar 1Fe:2Pt:1dppm. Formação do complexo  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)(\mu\text{-dppm})_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (24).**

Dissolveu-se 0,060 g (0,146 mmol) de **20** em 20 mL de éter de petróleo saturado com etileno à 0°C. Adicionou-se lentamente 0,0383 g (0,146 mmol) de trifenilfosfina. Agitou-se por 15 minutos. Evaporou-se a suspensão branca (contendo o complexo **25**), sob pressão reduzida, até 1 mL e resfriou-se à -100°C. Adicionou-se uma mistura contendo 0,0403 g (0,073 mmol) de **1** e 0,0281 g (0,073 mmol) de *dppm* em *thf*. O meio reacional foi mantido sob agitação por uma noite, voltando lentamente à temperatura ambiente. Evaporou-se sob pressão reduzida e o sólido resultante recebeu 10 mL de benzeno. Filtrou-se em coluna de alumina de 2 cm. Concentrou-se o filtrado e adicionaram-se 10 mL de éter de petróleo, lentamente e sob agitação. O sólido vermelho foi separado do sobrenadante e lavado com três porções de 5 mL de éter de petróleo. Secou-se sob argônio e sob vácuo. Rendimento: 0,045 g (40%) de  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)(\mu\text{-dppm})_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (**24**).

Análise elementar para  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)(\mu\text{-dppm})_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (**24**),  $\text{C}_{69}\text{H}_{59}\text{O}_3\text{P}_3\text{FePt}_2$ , 1536,1 g/mol: obtido (calculado): C 53,88 (53,92) E<sub>R</sub> 0,07%; H 2,77 (3,87%) E<sub>R</sub> 28,4%.

IV/cm<sup>-1</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: ν(C≡O) 1902 (vs), 1843 (m), 1801 (s).

RMN <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H}(CDCl<sub>3</sub>): δ **1,65** [duplete de dupletos de dupletos e satélites, <sup>1</sup>J(Pt<sup>X</sup>P<sup>C</sup>) 2952 Hz, |J(Pt<sup>Y</sup>P<sup>C</sup>)| 194 Hz, |J(P<sup>B</sup>P<sup>C</sup>)| 11 Hz, |J(P<sup>A</sup>P<sup>C</sup>)| 1 Hz, |J(P<sup>C</sup>P<sup>D</sup>)| 63 Hz, |J(P<sup>C</sup>P<sup>E</sup>)| 205 Hz, Pt<sup>X</sup>-P<sup>C</sup>-C-P<sup>D</sup>-Fe, *dppm*]; **6,80** [triplete de dupletos de dupletos e satélites, <sup>1</sup>J(Pt<sup>X</sup>P<sup>B</sup>) 3675 Hz, |J(Pt<sup>Y</sup>P<sup>B</sup>)| 67 Hz, |J(P<sup>A</sup>P<sup>B</sup>)| 40 Hz, |J(P<sup>B</sup>P<sup>C</sup>)| 11 Hz, |J(P<sup>B</sup>P<sup>D</sup>)| 37 Hz, |J(P<sup>B</sup>P<sup>E</sup>)| 2 Hz, Pt<sup>X</sup>-P<sup>B</sup>-C-P<sup>A</sup>-Pt<sup>Y</sup>, *dppm*]; **11,25** [duplete de dupletos e satélites, <sup>1</sup>J(Pt<sup>Y</sup>P<sup>A</sup>) 3588 Hz, |J(Pt<sup>X</sup>P<sup>A</sup>)| 55 Hz, |J(P<sup>A</sup>P<sup>B</sup>)| 40 Hz, |J(P<sup>A</sup>P<sup>C</sup>)| 1 Hz, |J(P<sup>A</sup>P<sup>D</sup>)| 25 Hz, |J(P<sup>A</sup>P<sup>E</sup>)| 0 Hz, P<sup>A</sup>-Pt<sup>Y</sup>, *dppm*]; **34,90** [duplete de dupletos e satélites, <sup>1</sup>J(Pt<sup>Y</sup>P<sup>E</sup>) 3036 Hz, |J(Pt<sup>X</sup>P<sup>E</sup>)| 334 Hz, |J(P<sup>A</sup>P<sup>E</sup>)| 0 Hz, |J(P<sup>B</sup>P<sup>E</sup>)| 2 Hz, |J(P<sup>C</sup>P<sup>E</sup>)| 205 Hz, |J(P<sup>D</sup>P<sup>E</sup>)| 12 Hz, P<sup>E</sup>-Pt<sup>Y</sup>, PPh<sub>3</sub>]; **52,25** [multiplete, |J(Pt<sup>X</sup>P<sup>D</sup>)| e |J(Pt<sup>Y</sup>P<sup>D</sup>)| não foram encontrados, |J(P<sup>A</sup>P<sup>D</sup>)| 25 Hz, |J(P<sup>B</sup>P<sup>D</sup>)| 37 Hz, |J(P<sup>C</sup>P<sup>D</sup>)| 63 Hz, |J(P<sup>D</sup>P<sup>E</sup>)| 12 Hz, P<sup>D</sup>-Fe, *dppm*].

## 8.6 - Preparações dos Clusters de Platina (27, 28 e 29) e suas Reações com $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$ (1)

### Preparação do “triângulo” $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNBu}^t)_3(\text{CNBu}^t)_3]$ (27)<sup>17</sup>

Sobre uma solução contendo 0,30 mL (2,6 mmol) de *tert*-butilisocianeto (97%,  $d = 0,735$  g/mL) em 10 mL de éter de petróleo à 0°C, foi adicionado 0,340 g (0,83 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  (20). A mistura foi agitada por 1 h à 0°C, e ao voltar à temperatura ambiente, o sobrenadante foi separado. Lavou-se o sólido laranja com 5 mL de éter de petróleo por três vezes, secou-se sob argônio e sob vácuo. Rendimento: 0,277 g (92%) de 27.

IV/cm<sup>-1</sup> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2134 (vs);  $\nu(\mu\text{-C}\equiv\text{N})$  1735 (s), 1707 (s).

### Preparação do “triângulo” $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PCy}_3)_3]$ (28).

Uma solução contendo 0,080 g (0,15 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PCy}_3)]$ , em 15 mL de éter etílico à 0°C, foi borbulhada com monóxido de carbono por 10 minutos. A suspensão marrom resultante foi evaporada sob pressão reduzida e o resíduo sólido extraído com 5 mL de benzeno. Filtrou-se em coluna de alumina de 0,5 cm e o filtrado foi concentrado sob pressão reduzida até 1 mL, aproximadamente. A adição de 5 mL de metanol precipitou o produto vermelho. Lavou-se com três porções de 5 mL de metanol, secou-se sob argônio e sob vácuo. Rendimento: 0,048 g (64 %).

IV/cm<sup>-1</sup>, Nujol:  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  1833 (w), 1763 (vs), 1734 (w). Literatura<sup>18</sup>: 1840 (w), 1770(vs), 1737 (w).

### Preparação de $[\text{Pt}_4(\mu\text{-CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$ (29).<sup>19</sup>

0,0440 g (0,107 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  (20) foi adicionado lentamente sobre 15 mL de éter de petróleo saturado com etileno à 0°C. Após dissolução completa, adicionou-se 0,0281

g (0,107 mmol) de trifenilfosfina e borbulhou-se monóxido de carbono por 5 minutos. Separou-se o sobrenadante do sólido cinza e lavou-se três vezes com 5 mL de éter de petróleo. Secou-se sob argônio e sob vácuo. Rendimento: 0,0334 g (63%).

Análise elementar para  $[\text{Pt}_4(\mu\text{-CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$  (**29**),  $\text{C}_{77}\text{H}_{60}\text{O}_5\text{P}_4\text{Pt}_4$ , 1969,6 g/mol: obtido (calculado): C 46,33 (46,96)  $E_R$  1,3%; H 2,59 (3,07%)  $E_R$  16%.

IV/ $\text{cm}^{-1}$ , Nujol:  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  1806 (s), 1794 (s). Literatura<sup>20</sup>: 1810 (sh), 1797(s).

**Reação de  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (**1**) com  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNBu}^t)_3(\text{CNBu}^t)_3]$  (**27**). Formação do complexo  $[\text{Pt}_2(\text{CNBu}^t)_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (**30**).**

Adicionou-se 0,140 g (0,129 mmol) de **27** à uma solução de 0,213 g (0,386 mmol) de **1** em 20 mL de *thf* à 0°C. A solução verde escura resultante (praticamente negra) foi agitada por 30 minutos à 5°C e 1 h à temperatura ambiente. Durante a agitação o meio reacional tornou-se avermelhado. Filtrou-se a mistura em coluna de alumina de 2 cm e concentrou-se o filtrado sob pressão reduzida. A adição de éter de petróleo forneceu um sólido laranja que foi lavado com três porções de 5 mL de éter de petróleo. Secou-se sob argônio e sob vácuo. Rendimento: 0,129 g (60%) de  $[\text{Pt}_2(\text{CNBu}^t)_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (**30**).

Análise elementar para  $[\text{Pt}_2(\text{CNBu}^t)_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (**30**),  $\text{C}_{39}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{FePt}_2$ , 1108,7 g/mol: obtido (calculado): C 42,56 (42,25)  $E_R$  0,73%; H 3,57 (3,64)  $E_R$  1,9%; N 2,34 (2,53%)  $E_R$  7,5%.

IV/ $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2136 (s);  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  1976 (s), 1906 (s), 1851 (m).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  **1,30** (singleto, 18 H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CNBu}^t$ ); **5,22** [tripeto e dubleto de tripletos satélite,  $^3J(\text{PtH})$  68 Hz,  $^2J(\text{PH})$  11 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ , *dppm*]; **7,0-7,6** (multipeto, CH, Ph, *dppm*).

RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  **32,0** [singleto,  $\text{CNC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ]; **55,3** [tripeto e dupeto de tripletos satélites,  $|^2J(\text{PtC})|$  136 Hz,  $|^1J(\text{PC})|$  30 Hz,  $\underline{\text{CH}}_2$ , *dppm*]; **57,4** [singleto,  $\text{CNC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ]; **128,4** [aparente dupeto,  $|J(\text{PC}) + J(\text{P}^t\text{C})|$  10 Hz,  $\underline{\text{CH-meta}}$ , Ph, *dppm*]; **130,1** (singleto,  $\underline{\text{CH-para}}$ , Ph, *dppm*); **133,1** [aparente tripeto,  $|J(\text{PC}) + J(\text{P}^t\text{C})|$  15 Hz,  $\underline{\text{CH-orto}}$ ,

Ph, *dppm*]; **135,7** [aparente quinteto,  $|J(PC) + J(P'C)|$  50 Hz,  $\underline{CH}$ -*ipso*, Ph, *dppm*]; **144,1** [singleto largo e duplete largo satélite,  $^1J(PtC)$  1380 Hz,  $\underline{CNC(CH_3)_3}$ ]; **220,3** [aparente tripleto,  $^2J(PtC)$  20 Hz;  $\underline{CO}$ ].

RMN  $^{31}P\{^1H\}(CD_2Cl_2)$ :  $\delta$  **-3,50** {singleto e conjunto de satélites,  $^1J(Pt^XP^A) = 3671$  Hz,  $N' = ^1J(Pt^XP^A) + J(Pt^XP^A) = 3596$  Hz,  $J(Pt^XP^A) = -75$  Hz = [ $^2J(PtP) + ^3J(PtP)$ ],  $|J(P^AP^A)|$  30 Hz,  $|^1J(Pt^XPt^X)|$  850 Hz,  $P^{A,A'}$ , *dppm*}.

RMN  $^{195}Pt\{^1H\}(CD_2Cl_2)$ :  $\delta$  **457** [duplete e aparente duplete de dupletos satélite,  $^1J(PtP)$ ,  $^2J(PtP) + ^3J(PtP)$ , e  $^1J(PtPt)$ : ver RMN  $^{31}P\{^1H\}$ ]

Determinação estrutural através de raios-X: Foi realizada a partir de um cristal laranja, obtido pela difusão lenta de metanol numa solução de **30** em tolueno.<sup>21</sup>

**Reação de  $[Fe(CO)_4(dppm-P)]$  (1) com  $[Pt_3(\mu-CN Bu')_3(CN Bu')_3]$  (27) em éter etílico/éter de petróleo.**

O complexo **27** (0,073g, 0,068 mmol) foi adicionado lentamente sobre uma suspensão de **1** (0,057 g, 0,103 mmol) em éter etílico/éter de petróleo (1:1, 10 mL) à -5°C. A mistura reacional foi agitada por 15 minutos com formação de um sólido negro. O sobrenadante foi separado e o resíduo lavado várias vezes com éter de petróleo. Secou-se sob vácuo, obtendo-se 0,031 g de um produto verde escuro.

Análise elementar para  $C_{39}H_{40}O_4N_2P_2FePt_2$ , 1108,7 g/mol: obtido (calculado): C 42,00 (42,25)  $E_R$  0,59 %; H 3,65 (3,64)  $E_R$  0,27 %; N 2,53 (2,53%)  $E_R$  0%.

IV/cm<sup>-1</sup>,  $CH_2Cl_2$  (produto instável em solução):  $\nu(C\equiv N)$  2142 (s);  $\nu(C=O)$  2042 (s), 1980 (m, sh), 1970 (s), 1945 (s), 1936 (s), 1840 (m), 1812 (m, br).

RMN  $^{31}P\{^1H\}$  (*thf*- $D_2O$ ):  $\delta$  **-10,5** [duplete e satélites,  $^1J(Pt^XP^A) = 3092$  Hz,  $|J(Pt^YP^A)| = 107$  Hz = [ $^2J(Pt^YP^A) + ^3J(Pt^YP^A)$ ],  $|J(P^AP^B)|$  48 Hz,  $P^APt^X$ , *dppm*]; **46,0** [duplete e satélites,  $J(Pt^XP^B)$  e  $J(Pt^YP^B)$  não obtidos,  $|J(P^AP^B)|$  48 Hz,  $P^BFe$ , *dppm*], e ressonâncias do complexo **30**.

**Tentativa de reação de  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (1) com  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PCy}_3)_3]$  (28).**

Misturaram-se 0,075 g (0,050 mmol,  $\text{Pt}_3$ ) de **28** e 0,066 g (0,12 mmol) de **1** em 10 mL de *thf* à -5°C. A mistura reacional foi agitada por uma noite na temperatura ambiente. Evaporou-se sob pressão reduzida até cerca de 1 mL e adicionou-se éter de petróleo. O sólido alaranjado resultante foi lavado três vezes com éter de petróleo e seco sob vácuo. A análise do resíduo sólido por IV mostrou apenas as bandas características dos reagentes.

**Reação de  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (1) com  $[\text{Pt}_4(\mu\text{-CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$  (29) na proporção molar de 1Fe:2Pt. Formação dos complexos  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (31) e  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (32).**

Misturaram-se 0,060 g (0,030 mmol,  $\text{Pt}_4$ ) de **29** e 0,0310 g (0,056 mmol) de **1** em 10 mL de *thf* à 0°C. A mistura retornou lentamente à temperatura ambiente e foi mantida sob agitação por uma noite. Evaporou-se sob pressão reduzida e o sólido resultante foi extraído com 10 mL de *thf*. Filtrou-se em coluna de alumina de 2 cm. O filtrado foi concentrado sob pressão reduzida à 3 mL. A adição de éter de petróleo sob agitação forneceu um sólido marrom, que foi separado do sobrenadante e lavado com três porções de éter de petróleo gelado. Secou-se sob vácuo fornecendo 0,045 g de um sólido contendo principalmente um produto identificado como  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (32). O sobrenadante, juntamente com as águas de lavagem, foram evaporados até a secagem. O resíduo sólido foi dissolvido em 1 mL de benzeno. A adição de 5 mL de metanol e o resfriamento por três dias à -20°C ocasionaram a formação de um sólido laranja. O produto foi lavado com metanol e seco sob vácuo. Rendimento 0,0090 g (10%) de  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (31).

Análise elementar para  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (31),  $\text{C}_{65}\text{H}_{52}\text{O}_4\text{P}_4\text{FePt}_2$ , 1467,05 g/mol: obtido (calculado): C 56,75 (53,22)  $E_R$  6,6%; H 3,14 (3,57%)  $E_R$  12%.

IV/ $\text{cm}^{-1}$ , Nujol,  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (31):  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  1973 (vs), 1906 (s), 1870 (w), 1825 (m).

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (*thf*-D<sub>2</sub>O), [Pt<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-dppm)Fe(CO)<sub>4</sub>] (31): δ **5,34** [triplete e conjunto de satélites,  $^1J(\text{Pt}^{\text{X}}\text{P}^{\text{A}})$  3798 Hz,  $J(\text{Pt}^{\text{X}}\text{P}^{\text{A}})$  -70 Hz,  $J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{A}'})$  -32 Hz,  $^2J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{B}})$  -13 Hz,  $^3J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{B}'})$  7 Hz,  $\text{P}^{\text{A}}, \text{A}', \text{dppm}$ ]; **26,55** [triplete e conjunto de satélites,  $^1J(\text{Pt}^{\text{X}}\text{P}^{\text{B}})$  2945 Hz,  $J(\text{Pt}^{\text{X}}\text{P}^{\text{B}})$  265 Hz,  $^3J(\text{P}^{\text{B}}\text{P}^{\text{B}'})$  211 Hz,  $^2J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{B}})$  -13 Hz,  $^3J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{B}'})$  7 Hz,  $\text{P}^{\text{B}}, \text{B}', \text{PPh}_3$ ].

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (*thf*-D<sub>2</sub>O), [Pt<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(CO)(μ-dppm)Fe(CO)<sub>4</sub>] (32): δ **-0,41** [duplete de dupletos e satélites,  $^1J(\text{Pt}^{\text{X}}\text{P}^{\text{A}})$  3684 Hz,  $|J(\text{Pt}^{\text{Y}}\text{P}^{\text{A}})|$  75 Hz,  $|J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{B}})|$  31 Hz,  $|^2J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{C}})|$  5,8 Hz,  $\text{P}^{\text{A}}\text{Pt}$ , *dppm*]; **1,18** [duplete de dupletos e satélites,  $^1J(\text{Pt}^{\text{Y}}\text{P}^{\text{B}})$  3266 Hz,  $|J(\text{Pt}^{\text{X}}\text{P}^{\text{B}})|$  75 Hz,  $|J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{B}})|$  31 Hz,  $|J(\text{P}^{\text{B}}\text{P}^{\text{C}})|$  6,2 Hz,  $\text{P}^{\text{B}}\text{Pt}$ , *dppm*]; **29,96** [aparente triplete e satélites,  $^1J(\text{Pt}^{\text{X}}\text{P}^{\text{C}})$  2865 Hz,  $|^2J(\text{Pt}^{\text{Y}}\text{P}^{\text{C}})|$  236 Hz,  $|^2J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{C}})|$  5,8 Hz,  $|J(\text{P}^{\text{B}}\text{P}^{\text{C}})|$  6,2 Hz,  $\text{P}^{\text{C}}\text{Pt}$ , PPh<sub>3</sub>].

**Reação de [Fe(CO)<sub>4</sub>(dppm-*P*)] (1) com [Pt<sub>4</sub>(μ-CO)<sub>5</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (29) na proporção molar aproximada de 2Fe:1Pt. Formação dos complexos [Pt(PPh<sub>3</sub>)(μ-dppm)(μ-CO)Fe(CO)<sub>3</sub>] (26) e [Pt<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-dppm)Fe(CO)<sub>4</sub>] (31).**

Adicionou-se 0,0300 g (0,054 mmol) de **1** sobre uma solução de 0,015 g (0,0076 mmol) de **29** em 10 mL de *thf*. Agitou-se por 5 minutos e concentrou-se a solução vermelha escura à 3 mL. Retirou-se uma alíquota de 0,5 mL para análise através de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . À solução restante foram adicionados 5 mL de *thf* mantendo-se sob agitação. A alíquota retirada foi devolvida ao meio reacional depois de duas horas. Com 20 h de reação, aproximadamente, concentrou-se novamente a mistura reacional à 1 mL e retirou-se uma alíquota de 0,5 mL para nova análise por RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Esta alíquota também retornou à mistura reacional. A mistura foi mantida sob agitação por mais 12 h, foi evaporada sob pressão reduzida e extraída com 10 mL de benzeno. Filtrou-se em coluna de alumina de 1 cm e concentrou-se sob pressão reduzida à 1 mL. A adição de 10 mL metanol e o resfriamento à -20°C por 2 h forneceram um sólido laranja que foi lavado com três porções de 5 mL de metanol gelado. Secou-se sob argônio e sob vácuo. Rendimento: 0,021 g de uma mistura de [Pt<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-dppm)Fe(CO)<sub>4</sub>] (31) e [Pt(PPh<sub>3</sub>)(μ-dppm)(μ-CO)Fe(CO)<sub>3</sub>] (26).

## 8.7 - Referências

- 
- <sup>1</sup> Espectros medidos por Dr. Brian Mann.
- <sup>2</sup> Jacobsen, G. B.; Shaw, B. L.; Thornton-Pett, J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1509.
- <sup>3</sup> McDermott, J.Y.; White, G. F.; Whitesides, G. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6521.
- <sup>4</sup> Green, M.; Howard, J. A. K.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 271.
- <sup>5</sup> Green, M.; Howard, J.A.K.; Murray, M.; Spencer, J.L.; Stone, F.G.A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**, 1509.
- <sup>6</sup> Moor, A.; Pregosin, P.S.; Venanzi, L.M.; *Inorg. Chim. Acta*, **1981**, *48*, 153.
- <sup>7</sup> a) Moor, A.; Pregosin, P.S.; Venanzi, L.M.; *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, *85*, 103. b) Chatt, J.; Chini, P.; *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1538.
- <sup>8</sup> McAuliffe, C. A.; Parish, R. V.; Randall, P. D.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1730.
- <sup>9</sup> Campbell, I. D.; Eglinton, G.; *Org. Synth.* **1973**, *5*, 517.
- <sup>10</sup> Williamson, D. R.; Baird, M. C.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1972**, *34*, 3393.
- <sup>11</sup> Estrutura elucidada por Hörner, M. e Bortoluzzi, A. J.
- <sup>12</sup> Sebal, A.; Wrackmeyer, B.; *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 45.
- <sup>13</sup> Motz, P. L.; Ho, D. M.; Orchin, M.; *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 259.
- <sup>14</sup> Ursini, C.V.; Dias, G.H.M.; Hörner, M.; Bortoluzzi, A. J.; Morigaki, M. K.; *Polyhedron* **2000**, *19*, 2261.
- <sup>15</sup> Stang, P. J.; Kowalski, M. H.; Schiavelli, M. D.; Longford, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3347.
- <sup>16</sup> Braunstein, P.; Richert, J.L.; Dusauso, Y.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3801.
- <sup>17</sup> Green, M.; Howard, J. A. K.; Murray, M.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1509.
- <sup>18</sup> Moor, A.; Pregosin, P. S.; Venanzi, L. M.; *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *48*, 153
- <sup>19</sup> Moor, A.; Pregosin, P. S.; Venanzi, L. M.; *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *85*, 103
- <sup>20</sup> Chatt, J.; Chini, P.; *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1538.
- <sup>21</sup> Ursini, C.V.; Dias, G.H.M.; Gambardella, M.T.P.; Santos, R.H.A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1997**, *8*, 451.

## CAPÍTULO 9

### Conclusões

#### 9.1 – Obtenção de Complexos *cis*-bis(Alquinila)Platina(II)

As preparações dos complexos *cis*-bis(alquinila)platina(II) com diferentes ligantes auxiliares foram realizadas a partir de alquinilações de precursores *cis*-bis(cloro)platina(II), catalisadas por iodeto de cobre(I), e de substituições do ligante bidentado 1,5-ciclooctadieno (*cod*) em compostos  $[\text{Pt}(\text{cod})(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{SiEt}_3$ ). Desta maneira, foram sintetizados oito complexos. Dois deles não são inéditos (**4a** e **5c**, identificados a seguir), mas foram obtidos por diferentes métodos. As preparações, de modo geral, apresentaram-se eficientes em relação ao rendimento (acima de 70%). Em alguns casos, em que o rendimento ficou abaixo das expectativas, uma otimização nos processos de separação dos produtos provavelmente traria resultados melhores. As reações de alquinilação, com fenilacetileno ou trietilsililacetileno, foram realizadas a partir dos complexos  $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$  (**2**) e  $[\text{Pt}(\text{dppf})\text{Cl}_2]$  (**3**), fornecendo os compostos  $[\text{Pt}(\text{cod})(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$  (**4a**),  $[\text{Pt}(\text{cod})(\text{C}\equiv\text{CSiEt}_3)_2]$  (**4b**),  $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$  (**5a**) e  $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{C}\equiv\text{CSiEt}_3)_2]$  (**5b**). As substituições do ligante *cod* de **4a** por 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno (*dppf*), tri-*n*-butilfosfina, *terc*-butilisocianeto, 1,10-fenatrolina (*phen*) e  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (**1**) produziram, respectivamente:  $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$  (**5a**), *cis*- $[\text{Pt}(\text{PBu}^n)_3(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$  (**5c**), *cis*- $[\text{Pt}(\text{CNBu}^t)_2(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$  (**6**),  $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$  (**7**) e  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (**8**). A troca do ligante *cod* de **4b** por *dppf* forneceu o complexo **5b**. Os espectros de IV dos *cis*-bis(alquinila)platina(II) preparados, caracterizaram-se por apresentar bandas fracas ou médias na região 2140-2040  $\text{cm}^{-1}$ , típicas de grupos  $\sigma$ -alquinilas. No caso do complexo **6**, duas bandas fortes adicionais de grupos  $\text{-C}\equiv\text{N-Bu}^t$  apareceram em 2222 e 2198  $\text{cm}^{-1}$ . O espectro de IV do heterobimetálico **8** mostrou também absorções extras vindas de carbonilas terminais (2060-1970  $\text{cm}^{-1}$ ) e em semi-ponte (1872  $\text{cm}^{-1}$ ). As caracterizações por RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) foram concordantes com as propostas estruturais dos produtos

obtidos. Apenas o complexo **7** não apresentou solubilidade suficiente para a obtenção dos espectros. Os resultados das análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos complexos *cis*-bis(alquinila)platina(II), confirmaram as composições sugeridas (exceto para **5c**, que não foi realizada). O complexo **4a** teve sua estrutura molecular determinada por difração de raios-X.

De acordo com os resultados, complexos do tipo  $[\text{Pt}(\text{cod})(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$  são obtidos com bons rendimentos, a partir do  $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$ , em reações com acetilenos catalisadas por iodeto de cobre(I). A presença do lábil ligante *cod* viabiliza a utilização de compostos  $[\text{Pt}(\text{cod})(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$  como precursores versáteis de *cis*-bis(alquinila)platina(II) com diversos ligantes.

## 9.2 - Reatividade de Complexos *cis*-bis(Alquinila)Platina(II) com Metais do Grupo 11

Concluimos que alguns complexos *cis*-bis(alquinila)platina(II), contendo os ligantes auxiliares *cod* (**4a**), *dppf* (**5a**) ou *phen* (**7**), atuam como ligantes bidentados frente a metais como cobre(I), prata(I) ou ouro(I), coordenando-se através das ligações triplas ricas em elétrons. De acordo com os dados de RMN, análises elementares e informações da literatura, os produtos obtidos foram caracterizados como complexos iônicos trinucleados, contendo duas unidades  $[\text{PtL}_2(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$  dispostas ortogonalmente e unidas pelo íon metálico do grupo 11. Nesses complexos, os ligantes alquinilas ligam-se na forma  $\pi$  ao íon cobre, prata ou ouro, em um sítio aproximadamente tetraédrico. Os compostos foram caracterizados como  $\{[\text{PtL}_2(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]_2\text{Cu}\}\text{PF}_6$ ,  $\text{L}_2 = \text{cod}$  (**9**), *dppf* (**10**), *phen* (**11**);  $\{[\text{Pt}(\text{dppf})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]_2\text{Ag}\}\text{O}_3\text{SCF}_3$  (**12**). Os complexos envolvendo ouro(I) e trifenilfosfinaouro(I), propostos como  $\{[\text{Pt}(\text{dppf})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]_2\text{Au}\}^+$  (**15p**) e  $\{[\text{Pt}(\text{dppf})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]\text{Au}(\text{PPh}_3)\}^+$  (**15t**), foram detectados em solução como intermediários de reação e não foram isolados. Complexos similares, contendo fosfinas ou difosfinas como ligantes auxiliares, foram descritos na literatura. Alguns deles foram preparados em paralelo a este trabalho. Porém, ainda não foram observados complexos desta natureza contendo ligantes como o *cod* e

*phen*, como os obtidos neste trabalho:  $\{[\text{Pt}(\text{cod})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]_2\text{Cu}\}\text{PF}_6\cdot\text{thf}$  (**9**) e  $\{[\text{Pt}(\text{phen})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]_2\text{Cu}\}\text{PF}_6$  (**11**).

As reações entre  $[\text{Pt}(\text{dppf})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]$  (**5a**) e  $[\text{Au}(\text{PR}_3)(\text{thf})][\text{O}_3\text{SCF}_3]$ ,  $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$  (**13**),  $\text{PPh}_2\text{Me}$  (**14**), formam inicialmente complexos similares àqueles obtidos com  $\text{Cu}(\text{I})$  e  $\text{Ag}(\text{I})$ , mas os rearranjos intramoleculares levam aos produtos de acoplamento cruzado entre os grupos alquinilas:  $[\text{Pt}\{\eta^3\text{-C}(\text{C}\equiv\text{CPh})=\text{C}(\text{Ph})\text{AuPPh}_3\}(\text{dppf})][\text{O}_3\text{SCF}_3]$  (**15**),  $[\text{Pt}\{\eta^3\text{-C}(\text{C}\equiv\text{CPh})=\text{C}(\text{Ph})\text{AuPPh}_2\text{Me}\}(\text{dppf})][\text{O}_3\text{SCF}_3]$  (**16**) e  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\text{dppf})]$  (**17**). Este último teve sua estrutura molecular elucidada por cristalografia de raios-X.

Notou-se que a reação inversa também ocorre, ou seja, produto de acoplamento  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\text{dppf})]$  (**17**) sofre a adição de  $[\text{Au}(\text{PR}_3)]^+$  com formação de cátions  $[\text{Pt}\{\eta^3\text{-C}(\text{C}\equiv\text{CPh})=\text{C}(\text{Ph})\text{AuPR}_3\}(\text{dppf})]^+$  (**15** e **16**).

O complexo heterobimetálico, contendo ligação entre ferro e platina  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (**8**), também apresenta reação de acoplamento cruzado na presença de  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{thf})]^+$ , fornecendo o respectivo  $\eta^2$ -diino:  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (**18**).

De acordo com os resultados obtidos, acredita-se que fragmentos  $[\text{Au}(\text{PR}_3)]^+$  coordenam-se e atacam eletrofilicamente grupos  $\eta^2$ -alquinos e  $\sigma$ -alquinilas, de forma similar ao ataque de prótons observados para sistemas análogos. O monitoramento por RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , das reações envolvendo **5a**, **13**, **15** e **17**, permitiram propor um ciclo de reações em que os complexos **15**, **15t** e **15p** (que contêm ouro coordenado) seriam intermediários na conversão de **5a** para **17**.

### 9.3 - Complexos Heteronucleados com Ligação Ferro-Platina.

As reações entre o complexo  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (**1**) e compostos mononucleados e polinucleados de platina(0), resultam basicamente em complexos heterobimetálicos e clusters trinucleados mistos, contendo o ligante *dppm* em ponte. É importante salientar que a obtenção de clusters triangulares de ferro e platina, a partir de **1**, não havia sido explorada. As reações do complexo **1** com  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  (**20**), normalmente mostram-se pouco

seletivas, fornecendo compostos em proporções variáveis, dependendo da estequiometria utilizada. Os produtos principais, obtidos nessas reações, são os triângulos  $[\text{Pt}(\mu\text{-dppm})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  (**21**) e  $[\text{Pt}_2(\text{CO})(\mu\text{-dppm})_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (**22**). Apesar do uso do reagente de ferro em excesso, na tentativa de otimizar a produção de **21** ( $\text{Fe}_2\text{Pt}$ ), observou-se a formação do triângulo **22** ( $\text{Pt}_2\text{Fe}$ ). Já a reação entre **1** e **20**, utilizando uma proporção molar 1Fe:2Pt, complementada com a adição de *dppm* ao meio reacional, permitiu uma síntese mais eficiente e seletiva de **22**. Porém, uma reação análoga, utilizando trifenilfosfina no lugar da *dppm*, forneceu um sólido contendo predominantemente  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-dppm})\text{Fe}_2(\text{CO})_7]$  (**23**) e não detectou-se o esperado  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ . Outra reação realizada com os reagentes **1** e **20**, com adição de *dppm* e  $\text{PPh}_3$ , na proporção molar 1:2:1:1, respectivamente, permitiu o isolamento de  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)(\mu\text{-dppm})_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (**24**).

As reações de **1** com os complexos de platina(0),  $[\text{Pt}(\text{cod})(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})]$  e  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  (**25**), gerados *in situ*, resultaram nos complexos heterobimetálicos  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-dppm})(\text{CO})_4]$  (**18**) e  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-CO})\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (**26**). A presença dos ligantes  $\text{PPh}_3$  e  $\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh}$  na esfera de coordenação da platina, aparentemente bloqueia a entrada do terceiro metal. Contudo, não pode ser descartada a possibilidade de formação de pequenas quantidades de compostos de maior nuclearidade, não identificados, ou mesmo produtos que sofram rearranjos de ligantes (fluxionalidade) fornecendo sinais largos nos espectros de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Por outro lado, a reação entre **1** e **25**, na presença de *dppm*, gera também o triângulo  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)(\mu\text{-dppm})_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (**24**). A provável substituição do ligante  $\text{PPh}_3$  do átomo de platina pelo ligante bidentado *dppm*, introduzido na reação, deve intermediar a entrada de outro fragmento metálico, não ficando a reação restrita à formação do bimetálico **26**.

O complexo **1** mostrou-se capaz de fragmentar os clusters de platina  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNBu}^t)_3(\text{CNBu}^t)_3]$  (**27**) e  $[\text{Pt}_4(\mu\text{-CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$  (**29**), mas foi inerte ao triângulo  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PCy}_3)_3]$  (**28**) nas condições reacionais utilizadas. Provavelmente, a presença das volumosas tricicloexilfosfinas dificultam a interação da fosfina livre de  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-}P)]$  (**1**) com orbitais moleculares vazios de baixa energia com caráter antiligante entre os metais, o que favoreceria a fragmentação do cluster (Capítulo 3, página 75).

A reação entre **1** e **27** é seletiva, fornecendo basicamente o triângulo heterometálico  $[\text{Pt}_2(\text{CNBu}^t)_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (**30**), contendo o ligante *dppm* em ponte entre os átomos de platina. Um produto, proposto como intermediário, foi isolado e identificado como isômero de **30**, com o ligante *dppm* em ponte entre os átomos de platina e ferro. Em solução, este complexo transfere uma das fosfinas, da *dppm* coordenada ao ferro, para a platina, gerando **30**. A estrutura molecular do produto, determinada por difração de raios-X, confirma a presença de um esqueleto metálico triangular  $\text{Pt}_2\text{Fe}$ , com a *dppm* em ponte entre os átomos de platina. Mostra também dois grupos  $\text{CNBu}^t$  terminais, um em cada átomo de platina, e o fragmento de  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ , com geometria aproximadamente tetraédrica, com dois ligantes carbonila em semi-ponte aos átomos de platina.

A reação entre **1** e o cluster borboleta **29** produziu os heterometálicos caracterizados como  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-CO})\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (**26**),  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (**31**) e  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (**32**). O monitoramento do meio reacional indicou o complexo **32** como precursor do complexo **31**, devido a provável substituição do ligante CO por  $\text{PPh}_3$ .

Os resultados obtidos mostraram que o complexo  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppm-P})]$  (**1**), juntamente com complexos mono e polinucleados de platina, tem um grande potencial na preparação de bimetálicos e clusters de ferro-platina. O ligante *dppm* coordena-se em ponte, o que ajuda a manter a coesão entre os átomos metálicos. Em alguns casos, as reações podem ser direcionadas para a formação predominante de determinados clusters, através do controle das quantidades dos precursores metálicos e dos ligantes adicionais.

## ANEXOS

**Tabela A1** – Informações técnicas e dados do cristal e do refinamento da estrutura de  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{cod})]$  (**4a**)

|                                             |                                                                                                                                         |
|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Fórmula empírica                            | $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Pt}_{0,5}$                                                                                             |
| Massa molecular                             | 252,75                                                                                                                                  |
| Temperatura                                 | 293(2) K                                                                                                                                |
| Comprimento de onda                         | 0,70930 Å                                                                                                                               |
| Sistema cristalino/Grupo espacial           | Ortorrômico/ $\text{Pbcn}$                                                                                                              |
| Dimensões da cela unitária:                 | $a = 19,280(2)$ Å $\alpha = 90,00(1)^\circ$<br>$b = 8,008(1)$ Å $\beta = 90,00(1)^\circ$<br>$c = 11,743(2)$ Å $\gamma = 90,00(1)^\circ$ |
| Volume                                      | 1813,0 Å <sup>3</sup>                                                                                                                   |
| Z                                           | 8                                                                                                                                       |
| Densidade (calculada)                       | 1,852 Mg/m <sup>3</sup> ou g/cm <sup>3</sup>                                                                                            |
| Coeficiente de Absorção                     | 7,742 mm <sup>-1</sup>                                                                                                                  |
| F(000)                                      | 976                                                                                                                                     |
| Tamanho do cristal/ Cor                     | 0,5 x 0,3 x 0,1 mm / Incolor                                                                                                            |
| Número de reflexões                         | 25                                                                                                                                      |
| Variação de $\theta$                        | 8,04 a 13,93°                                                                                                                           |
| Variação de $\theta$ para a coleta de dados | 3,25 a 25,00°                                                                                                                           |
| Limites hkl                                 | -24 h 24, 0 k 10, -14 l 1                                                                                                               |
| Reflexões coletadas                         | 3466                                                                                                                                    |
| Reflexões independentes                     | 1602 [ $R(\text{int}) = 0,0167$ ]                                                                                                       |
| Reflexões observadas                        | 1069                                                                                                                                    |
| Critério para observação                    | $>2\sigma(I)$                                                                                                                           |
| Correção de absorção                        | DIFABS                                                                                                                                  |
| Transmissão máxima e mínima                 | 1,000 e 0,352                                                                                                                           |
| Método de refinamento                       | matriz completa mínimos quadrados em $F^2$                                                                                              |
| Índices R final [ $I > 2\sigma(I)$ ]        | $R1 = 0,0200$ , $wR2 = 0,0497$                                                                                                          |
| Coeficiente de extinção                     | 0,0018(2)                                                                                                                               |

**Tabela A2** - Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros vibracionais isotrópicos equivalentes  $U(eq)$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) para **4a**.

---

|        | x        | y         | z        | $U(eq)$ |
|--------|----------|-----------|----------|---------|
| Pt (1) | 0        | 1252 (1)  | 2500     | 15 (1)  |
| C (1)  | 573 (2)  | 3026 (5)  | 1807 (4) | 16 (1)  |
| C (2)  | 916 (2)  | 4077 (5)  | 1366 (4) | 18 (1)  |
| C (11) | 1369 (2) | 5309 (4)  | 843 (4)  | 18 (1)  |
| C (12) | 1233 (2) | 5943 (5)  | -229 (4) | 21 (1)  |
| C (13) | 1684 (2) | 7080 (5)  | -735 (4) | 28 (1)  |
| C (14) | 2269 (3) | 7574 (6)  | -168 (4) | 32 (1)  |
| C (15) | 2419 (2) | 6949 (6)  | 902 (4)  | 30 (1)  |
| C (16) | 1967 (2) | 5844 (5)  | 1408 (4) | 23 (1)  |
| C (31) | -407 (2) | -807 (5)  | 3636 (4) | 19 (1)  |
| C (32) | -848 (3) | -626 (6)  | 2738 (4) | 23 (1)  |
| C (33) | -856 (3) | -1659 (6) | 1658 (4) | 26 (1)  |
| C (34) | -133 (2) | -2171 (6) | 1235 (4) | 24 (1)  |

---

Tabela A3 – Comprimentos de ligação e ângulos de 4a

---

|                            |           |
|----------------------------|-----------|
| Pt (1)-C (1) #1            | 1.974 (4) |
| Pt (1)-C (1)               | 1.974 (4) |
| Pt (1)-C (32)              | 2.239 (5) |
| Pt (1)-C (32) #1           | 2.239 (5) |
| Pt (1)-C (31)              | 2.261 (4) |
| Pt (1)-C (31) #1           | 2.261 (4) |
| C (1)-C (2)                | 1.189 (6) |
| C (2)-C (11)               | 1.453 (6) |
| C (11)-C (12)              | 1.383 (6) |
| C (11)-C (16)              | 1.400 (6) |
| C (12)-C (13)              | 1.393 (6) |
| C (13)-C (14)              | 1.369 (7) |
| C (14)-C (15)              | 1.384 (6) |
| C (15)-C (16)              | 1.375 (6) |
| C (31)-C (32)              | 1.365 (6) |
| C (31)-C (34) #1           | 1.516 (6) |
| C (32)-C (33)              | 1.514 (6) |
| C (33)-C (34)              | 1.535 (6) |
| C (34)-C (31) #1           | 1.516 (6) |
|                            |           |
| C (1) #1-Pt (1)-C (1)      | 87.9 (2)  |
| C (1) #1-Pt (1)-C (32)     | 91.4 (2)  |
| C (1)-Pt (1)-C (32)        | 160.5 (2) |
| C (1) #1-Pt (1)-C (32) #1  | 160.5 (2) |
| C (1)-Pt (1)-C (32) #1     | 91.4 (2)  |
| C (32)-Pt (1)-C (32) #1    | 95.6 (3)  |
| C (1) #1-Pt (1)-C (31)     | 95.1 (2)  |
| C (1)-Pt (1)-C (31)        | 164.0 (2) |
| C (32)-Pt (1)-C (31)       | 35.3 (2)  |
| C (32) #1-Pt (1)-C (31)    | 80.6 (2)  |
| C (1) #1-Pt (1)-C (31) #1  | 164.0 (2) |
| C (1)-Pt (1)-C (31) #1     | 95.1 (2)  |
| C (32)-Pt (1)-C (31) #1    | 80.6 (2)  |
| C (32) #1-Pt (1)-C (31) #1 | 35.3 (2)  |
| C (31)-Pt (1)-C (31) #1    | 86.3 (2)  |
| C (2)-C (1)-Pt (1)         | 178.5 (4) |
| C (1)-C (2)-C (11)         | 176.9 (4) |
| C (12)-C (11)-C (16)       | 118.5 (4) |
| C (12)-C (11)-C (2)        | 121.3 (4) |
| C (16)-C (11)-C (2)        | 120.2 (4) |
| C (11)-C (12)-C (13)       | 120.6 (4) |
| C (14)-C (13)-C (12)       | 119.7 (4) |
| C (13)-C (14)-C (15)       | 120.7 (4) |
| C (16)-C (15)-C (14)       | 119.5 (4) |
| C (15)-C (16)-C (11)       | 120.9 (4) |
| C (32)-C (31)-C (34) #1    | 125.6 (4) |
| C (32)-C (31)-Pt (1)       | 71.5 (2)  |
| C (34) #1-C (31)-Pt (1)    | 110.3 (3) |
| C (31)-C (32)-C (33)       | 126.7 (4) |
| C (31)-C (32)-Pt (1)       | 73.2 (3)  |
| C (33)-C (32)-Pt (1)       | 105.7 (3) |
| C (32)-C (33)-C (34)       | 114.0 (4) |
| C (31) #1-C (34)-C (33)    | 113.5 (4) |

---

**Tabela A4** - Dados cristalográficos de refinamento da estrutura de [Pt( $\eta^2$ -PhC $\equiv$ CC $\equiv$ CPh)(dppf)] (17).

|                                                      |                                                                                              |
|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Fórmula empírica                                     | C <sub>50</sub> H <sub>38</sub> Fe P <sub>2</sub> Pt                                         |
| Massa molecular                                      | 951,68                                                                                       |
| Temperatura                                          | 293(2) K                                                                                     |
| Comprimento de onda                                  | 0,70930 Å                                                                                    |
| Sistema cristalino/ grupo espacial                   | Monoclinico/ <i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n                                                      |
| Dimensões da cela unitária                           | a = 14,806 Å $\alpha$ = 90°<br>b = 17,693 Å $\beta$ = 104,59°<br>c = 15,820 Å $\gamma$ = 90° |
| Volume                                               | 4010,5 Å <sup>3</sup>                                                                        |
| Z                                                    | 4                                                                                            |
| Densidade (calculada)                                | 1,576 Mg/m <sup>3</sup>                                                                      |
| Coeficiente de Absorção                              | 3,960 mm <sup>-1</sup>                                                                       |
| F(000)                                               | 1888                                                                                         |
| Tamanho do Cristal / Cor                             | 0,45 x 0,30 x 0,15 mm / Vermelho                                                             |
| Número de reflexões                                  | 25                                                                                           |
| Variação de $\theta$                                 | 8,78 a 13,42°                                                                                |
| Variação de $\theta$ para a coleta de dados          | 3,04 a 25,00°                                                                                |
| Limites hkl                                          | -1 h 18, 0 k 22, -20 l 19                                                                    |
| Reflexões coletadas                                  | 7983                                                                                         |
| Reflexões independentes                              | 7102 [R(int) = 0,0289]                                                                       |
| Reflexões observadas                                 | 5212                                                                                         |
| Critério de observação                               | >2 $\sigma$ (I)                                                                              |
| Correção de absorção                                 | Psi-scan                                                                                     |
| Transmissão máxima e mínima                          | 99,76 e 57,39                                                                                |
| Método de refinamento                                | matriz completa mínimos quadrados em F <sup>2</sup>                                          |
| Índices R final [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )] | R <sub>1</sub> = 0,0414, wR <sub>2</sub> = 0,0739                                            |
| Coeficiente de extinção                              | 0,00019(7)                                                                                   |

Tabela A5 - Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros vibracionais isotrópicos equivalentes  $U(\text{eq})$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) para 17.

|        | x        | y         | z        | $U(\text{eq})$ |
|--------|----------|-----------|----------|----------------|
| Pt(1)  | 2077(1)  | 2230(1)   | 4768(1)  | 36(1)          |
| Fe(1)  | 4879(1)  | 2136(1)   | 6245(1)  | 47(1)          |
| P(1)   | 2988(1)  | 3223(1)   | 5363(1)  | 37(1)          |
| P(2)   | 3168(1)  | 1354(1)   | 4682(1)  | 39(1)          |
| C(1)   | 679(5)   | 2444(4)   | 4564(4)  | 46(2)          |
| C(2)   | 785(5)   | 1771(4)   | 4285(4)  | 45(2)          |
| C(3)   | 357(5)   | 1107(4)   | 3914(5)  | 48(2)          |
| C(4)   | 32(5)    | 537(4)    | 3591(5)  | 52(2)          |
| C(11)  | -65(5)   | 2932(4)   | 4652(5)  | 49(2)          |
| C(12)  | 65(6)    | 3634(4)   | 5041(5)  | 61(2)          |
| C(13)  | -679(7)  | 4061(5)   | 5126(6)  | 81(3)          |
| C(14)  | -1561(8) | 3800(6)   | 4826(8)  | 98(3)          |
| C(15)  | -1698(7) | 3114(7)   | 4458(9)  | 124(5)         |
| C(16)  | -974(6)  | 2683(6)   | 4349(7)  | 99(3)          |
| C(21)  | -322(5)  | -167(4)   | 3170(5)  | 55(2)          |
| C(22)  | -317(6)  | -303(4)   | 2314(5)  | 72(3)          |
| C(23)  | -618(7)  | -979(5)   | 1920(6)  | 95(3)          |
| C(24)  | -912(8)  | -1529(5)  | 2387(8)  | 106(4)         |
| C(25)  | -909(8)  | -1420(5)  | 3234(7)  | 107(4)         |
| C(26)  | -617(7)  | -742(5)   | 3621(6)  | 84(3)          |
| C(31)  | 2940(5)  | 4030(3)   | 4614(4)  | 36(2)          |
| C(32)  | 2121(5)  | 4165(4)   | 3991(4)  | 51(2)          |
| C(33)  | 2024(6)  | 4813(4)   | 3496(5)  | 68(2)          |
| C(34)  | 2742(7)  | 5316(4)   | 3609(5)  | 66(2)          |
| C(35)  | 3557(6)  | 5179(4)   | 4200(6)  | 63(2)          |
| C(36)  | 3661(5)  | 4544(4)   | 4722(5)  | 59(2)          |
| C(41)  | 2628(5)  | 3659(3)   | 6277(4)  | 41(2)          |
| C(42)  | 2538(6)  | 4427(4)   | 6347(5)  | 66(2)          |
| C(43)  | 2238(7)  | 4735(5)   | 7032(7)  | 88(3)          |
| C(44)  | 2049(7)  | 4282(6)   | 7647(6)  | 84(3)          |
| C(45)  | 2158(7)  | 3516(6)   | 7610(6)  | 95(3)          |
| C(46)  | 2427(6)  | 3211(5)   | 6899(5)  | 71(2)          |
| C(51)  | 4237(5)  | 3134(3)   | 5816(4)  | 38(2)          |
| C(52)  | 4903(5)  | 2938(3)   | 5337(5)  | 51(2)          |
| C(53)  | 5787(5)  | 2886(4)   | 5941(6)  | 61(2)          |
| C(54)  | 5671(6)  | 3044(4)   | 6783(6)  | 63(2)          |
| C(55)  | 4726(5)  | 3191(3)   | 6719(5)  | 53(2)          |
| C(61)  | 3707(5)  | 1491(3)   | 3782(4)  | 43(2)          |
| C(62)  | 3495(6)  | 2123(4)   | 3276(5)  | 57(2)          |
| C(63)  | 3876(8)  | 2238(5)   | 2578(6)  | 88(3)          |
| C(64)  | 4491(8)  | 1724(6)   | 2391(6)  | 91(3)          |
| C(65)  | 4681(6)  | 1093(5)   | 2879(6)  | 75(3)          |
| C(66)  | 4324(5)  | 970(4)    | 3585(5)  | 56(2)          |
| C(81)  | 4095(5)  | 1250(3)   | 5652(4)  | 45(2)          |
| C(82)  | 5079(5)  | 1095(3)   | 5776(5)  | 51(2)          |
| C(83)  | 5510(6)  | 1131(4)   | 6691(5)  | 65(2)          |
| C(84)  | 4824(7)  | 1301(4)   | 7127(5)  | 69(3)          |
| C(85)  | 3955(6)  | 1374(3)   | 6507(4)  | 53(2)          |
| C(71)  | 2721(5)  | 388(3)    | 4502(4)  | 46(2)          |
| C(72)  | 2387(6)  | 86(4)     | 3717(5)  | 75(3)          |
| C(73)  | 2009(6)  | -638(5)   | 3591(6)  | 72(3)          |
| C(74)  | 1828(23) | -994(16)  | 4292(24) | 83(9)          |
| C(75)  | 1933(16) | -649(9)   | 5049(11) | 93(7)          |
| C(76)  | 2342(12) | 59(7)     | 5169(9)  | 53(4)          |
| C(74A) | 2255(29) | -1142(22) | 4173(31) | 82(11)         |
| C(75A) | 2839(19) | -935(11)  | 4973(15) | 91(7)          |
| C(76A) | 3107(13) | -187(9)   | 5144(12) | 64(5)          |

Tabela A6 - Comprimentos de ligação e ângulos para 17.

|                   |           |                   |           |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| Pt(1)-C(2)        | 2.040(7)  |                   |           |
| Pt(1)-C(1)        | 2.049(7)  |                   |           |
| Pt(1)-P(2)        | 2.268(2)  | C(31)-C(36)       | 1.379(9)  |
| Pt(1)-P(1)        | 2.271(2)  | C(32)-C(33)       | 1.375(9)  |
| Fe(1)-C(52)       | 2.025(7)  | C(33)-C(34)       | 1.364(11) |
| Fe(1)-C(53)       | 2.030(7)  | C(34)-C(35)       | 1.349(10) |
| Fe(1)-C(81)       | 2.034(6)  | C(35)-C(36)       | 1.381(9)  |
| Fe(1)-C(82)       | 2.036(6)  | C(41)-C(46)       | 1.354(9)  |
| Fe(1)-C(51)       | 2.039(6)  | C(41)-C(42)       | 1.371(9)  |
| Fe(1)-C(85)       | 2.037(7)  | C(42)-C(43)       | 1.384(11) |
| Fe(1)-C(54)       | 2.044(7)  | C(43)-C(44)       | 1.344(12) |
| Fe(1)-C(55)       | 2.045(7)  | C(44)-C(45)       | 1.366(12) |
| Fe(1)-C(84)       | 2.049(8)  | C(45)-C(46)       | 1.394(11) |
| Fe(1)-C(83)       | 2.050(7)  | C(51)-C(52)       | 1.429(9)  |
| P(1)-C(51)        | 1.814(7)  | C(51)-C(55)       | 1.433(9)  |
| P(1)-C(41)        | 1.833(7)  | C(52)-C(53)       | 1.416(10) |
| P(1)-C(31)        | 1.846(6)  | C(53)-C(54)       | 1.414(11) |
| P(2)-C(81)        | 1.792(7)  | C(54)-C(55)       | 1.401(10) |
| P(2)-C(61)        | 1.814(7)  | C(61)-C(62)       | 1.366(9)  |
| P(2)-C(71)        | 1.828(6)  | C(61)-C(66)       | 1.388(9)  |
| C(1)-C(2)         | 1.293(9)  | C(62)-C(63)       | 1.375(11) |
| C(1)-C(11)        | 1.433(9)  | C(63)-C(64)       | 1.371(12) |
| C(2)-C(3)         | 1.394(9)  | C(64)-C(65)       | 1.346(12) |
| C(3)-C(4)         | 1.177(9)  | C(65)-C(66)       | 1.370(10) |
| C(4)-C(21)        | 1.448(9)  | C(81)-C(85)       | 1.437(9)  |
| C(11)-C(12)       | 1.378(9)  | C(81)-C(82)       | 1.447(9)  |
| C(11)-C(16)       | 1.382(11) | C(82)-C(83)       | 1.428(10) |
| C(12)-C(13)       | 1.369(11) | C(83)-C(84)       | 1.397(11) |
| C(13)-C(14)       | 1.353(13) | C(84)-C(85)       | 1.415(10) |
| C(14)-C(15)       | 1.340(13) | C(71)-C(72)       | 1.327(9)  |
| C(15)-C(16)       | 1.361(12) | C(71)-C(76)       | 1.44(2)   |
| C(21)-C(26)       | 1.375(10) | C(71)-C(76A)      | 1.45(2)   |
| C(21)-C(22)       | 1.377(10) | C(72)-C(73)       | 1.392(10) |
| C(22)-C(23)       | 1.370(10) | C(73)-C(74A)      | 1.27(5)   |
| C(23)-C(24)       | 1.358(13) | C(73)-C(74)       | 1.36(4)   |
| C(24)-C(25)       | 1.353(13) | C(74)-C(75)       | 1.32(3)   |
| C(25)-C(26)       | 1.366(11) | C(75)-C(76)       | 1.38(2)   |
| C(31)-C(32)       | 1.377(8)  | C(74A)-C(75A)     | 1.39(5)   |
|                   |           | C(75A)-C(76A)     | 1.39(2)   |
|                   |           |                   |           |
| C(2)-Pt(1)-C(1)   | 36.9(2)   | C(82)-Fe(1)-C(85) | 69.0(3)   |
| C(2)-Pt(1)-P(2)   | 108.7(2)  | C(51)-Fe(1)-C(85) | 111.1(3)  |
| C(1)-Pt(1)-P(2)   | 145.5(2)  | C(52)-Fe(1)-C(54) | 68.6(3)   |
| C(2)-Pt(1)-P(1)   | 150.0(2)  | C(53)-Fe(1)-C(54) | 40.6(3)   |
| C(1)-Pt(1)-P(1)   | 113.2(2)  | C(81)-Fe(1)-C(54) | 177.3(3)  |
| P(2)-Pt(1)-P(1)   | 101.32(6) | C(82)-Fe(1)-C(54) | 137.9(3)  |
| C(52)-Fe(1)-C(53) | 40.9(3)   | C(51)-Fe(1)-C(54) | 68.2(3)   |
| C(52)-Fe(1)-C(81) | 108.8(3)  | C(85)-Fe(1)-C(54) | 141.2(3)  |
| C(53)-Fe(1)-C(81) | 136.8(3)  | C(52)-Fe(1)-C(55) | 69.2(3)   |
| C(52)-Fe(1)-C(82) | 110.2(3)  | C(53)-Fe(1)-C(55) | 68.4(3)   |
| C(53)-Fe(1)-C(82) | 109.8(3)  | C(81)-Fe(1)-C(55) | 140.3(3)  |
| C(81)-Fe(1)-C(82) | 41.6(3)   | C(82)-Fe(1)-C(55) | 178.0(3)  |
| C(52)-Fe(1)-C(51) | 41.2(3)   | C(51)-Fe(1)-C(55) | 41.1(2)   |
| C(53)-Fe(1)-C(51) | 68.7(3)   | C(85)-Fe(1)-C(55) | 112.8(3)  |
| C(81)-Fe(1)-C(51) | 110.5(2)  | C(54)-Fe(1)-C(55) | 40.1(3)   |
| C(82)-Fe(1)-C(51) | 139.6(3)  | C(52)-Fe(1)-C(84) | 177.9(3)  |
| C(52)-Fe(1)-C(85) | 137.8(3)  | C(53)-Fe(1)-C(84) | 140.8(3)  |
| C(53)-Fe(1)-C(85) | 178.1(3)  | C(81)-Fe(1)-C(84) | 69.0(3)   |
| C(81)-Fe(1)-C(85) | 41.3(3)   | C(82)-Fe(1)-C(84) | 68.2(3)   |
|                   |           | C(51)-Fe(1)-C(84) | 139.1(3)  |
|                   |           | C(85)-Fe(1)-C(84) | 40.5(3)   |
|                   |           | C(54)-Fe(1)-C(84) | 113.6(3)  |
|                   |           | C(55)-Fe(1)-C(84) | 112.4(3)  |

|                      |           |                   |           |
|----------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C(52)-Fe(1)-C(83)    | 139.8(3)  | C(14)-C(15)-C(16) | 121.7(10) |
| C(53)-Fe(1)-C(83)    | 112.1(3)  | C(15)-C(16)-C(11) | 120.5(9)  |
| C(81)-Fe(1)-C(83)    | 69.4(3)   | C(26)-C(21)-C(22) | 117.5(7)  |
| C(82)-Fe(1)-C(83)    | 40.9(3)   | C(26)-C(21)-C(4)  | 121.5(7)  |
| C(51)-Fe(1)-C(83)    | 179.0(3)  | C(22)-C(21)-C(4)  | 120.8(7)  |
| C(85)-Fe(1)-C(83)    | 68.1(3)   | C(23)-C(22)-C(21) | 121.2(8)  |
| C(54)-Fe(1)-C(83)    | 112.0(3)  | C(24)-C(23)-C(22) | 119.4(10) |
| C(55)-Fe(1)-C(83)    | 138.5(3)  | C(25)-C(24)-C(23) | 121.0(9)  |
| C(84)-Fe(1)-C(83)    | 39.8(3)   | C(24)-C(25)-C(26) | 119.4(9)  |
| C(51)-P(1)-C(41)     | 101.3(3)  | C(25)-C(26)-C(21) | 121.5(9)  |
| C(51)-P(1)-C(31)     | 101.1(3)  | C(32)-C(31)-C(36) | 119.3(6)  |
| C(41)-P(1)-C(31)     | 102.1(3)  | C(32)-C(31)-P(1)  | 118.6(5)  |
| C(51)-P(1)-Pt(1)     | 122.4(2)  | C(36)-C(31)-P(1)  | 121.7(5)  |
| C(41)-P(1)-Pt(1)     | 113.1(2)  | C(33)-C(32)-C(31) | 119.9(7)  |
| C(31)-P(1)-Pt(1)     | 114.2(2)  | C(34)-C(33)-C(32) | 120.2(7)  |
| C(81)-P(2)-C(61)     | 107.0(3)  | C(35)-C(34)-C(33) | 120.3(7)  |
| C(81)-P(2)-C(71)     | 102.0(3)  | C(34)-C(35)-C(36) | 120.4(7)  |
| C(61)-P(2)-C(71)     | 102.5(3)  | C(35)-C(36)-C(31) | 119.7(7)  |
| C(81)-P(2)-Pt(1)     | 115.0(2)  | C(46)-C(41)-C(42) | 118.6(7)  |
| C(61)-P(2)-Pt(1)     | 114.6(2)  | C(46)-C(41)-P(1)  | 119.2(5)  |
| C(71)-P(2)-Pt(1)     | 114.4(3)  | C(42)-C(41)-P(1)  | 122.2(6)  |
| C(2)-C(1)-C(11)      | 138.6(7)  | C(41)-C(42)-C(43) | 120.7(8)  |
| C(2)-C(1)-Pt(1)      | 71.2(4)   | C(44)-C(43)-C(42) | 119.9(8)  |
| C(11)-C(1)-Pt(1)     | 150.1(5)  | C(43)-C(44)-C(45) | 120.9(9)  |
| C(1)-C(2)-C(3)       | 147.1(7)  | C(44)-C(45)-C(46) | 118.7(9)  |
| C(1)-C(2)-Pt(1)      | 71.9(4)   | C(41)-C(46)-C(45) | 121.2(8)  |
| C(3)-C(2)-Pt(1)      | 141.0(5)  | C(52)-C(51)-C(55) | 107.6(6)  |
| C(4)-C(3)-C(2)       | 177.0(9)  | C(52)-C(51)-P(1)  | 125.7(5)  |
| C(3)-C(4)-C(21)      | 176.7(9)  | C(55)-C(51)-P(1)  | 126.6(6)  |
| C(12)-C(11)-C(16)    | 117.1(7)  | C(52)-C(51)-Fe(1) | 68.9(4)   |
| C(12)-C(11)-C(1)     | 124.2(7)  | C(55)-C(51)-Fe(1) | 69.7(4)   |
| C(16)-C(11)-C(1)     | 118.6(7)  | P(1)-C(51)-Fe(1)  | 123.4(3)  |
| C(13)-C(12)-C(11)    | 121.1(8)  | C(53)-C(52)-C(51) | 107.6(7)  |
| C(14)-C(13)-C(12)    | 120.5(9)  | C(53)-C(52)-Fe(1) | 69.8(4)   |
| C(15)-C(14)-C(13)    | 119.1(9)  | C(51)-C(52)-Fe(1) | 69.9(4)   |
|                      |           | C(54)-C(53)-C(52) | 108.2(7)  |
|                      |           | C(54)-C(53)-Fe(1) | 70.2(4)   |
|                      |           | C(52)-C(53)-Fe(1) | 69.4(4)   |
|                      |           | C(55)-C(54)-C(53) | 108.9(7)  |
|                      |           | C(55)-C(54)-Fe(1) | 70.0(4)   |
|                      |           | C(53)-C(54)-Fe(1) | 69.2(4)   |
|                      |           | C(54)-C(55)-C(51) | 107.7(7)  |
|                      |           | C(54)-C(55)-Fe(1) | 69.9(4)   |
|                      |           | C(51)-C(55)-Fe(1) | 69.2(4)   |
|                      |           | C(62)-C(61)-C(66) | 118.7(7)  |
|                      |           | C(62)-C(61)-P(2)  | 119.3(5)  |
|                      |           | C(66)-C(61)-P(2)  | 122.1(5)  |
|                      |           | C(61)-C(62)-C(63) | 120.8(8)  |
|                      |           | C(64)-C(63)-C(62) | 120.3(8)  |
|                      |           | C(65)-C(64)-C(63) | 118.7(9)  |
|                      |           | C(64)-C(65)-C(66) | 122.2(9)  |
|                      |           | C(65)-C(66)-C(61) | 119.2(7)  |
|                      |           | C(85)-C(81)-C(82) | 106.3(6)  |
|                      |           | C(85)-C(81)-P(2)  | 122.0(6)  |
|                      |           | C(82)-C(81)-P(2)  | 131.6(6)  |
|                      |           | C(85)-C(81)-Fe(1) | 69.5(4)   |
|                      |           | C(82)-C(81)-Fe(1) | 69.2(4)   |
|                      |           | P(2)-C(81)-Fe(1)  | 122.8(3)  |
| C(83)-C(82)-C(81)    | 107.9(7)  |                   |           |
| C(83)-C(82)-Fe(1)    | 70.1(4)   |                   |           |
| C(81)-C(82)-Fe(1)    | 69.1(4)   |                   |           |
| C(84)-C(83)-C(82)    | 108.4(8)  |                   |           |
| C(84)-C(83)-Fe(1)    | 70.0(4)   |                   |           |
| C(82)-C(83)-Fe(1)    | 69.0(4)   |                   |           |
| C(83)-C(84)-C(85)    | 109.0(7)  |                   |           |
| C(83)-C(84)-Fe(1)    | 70.1(5)   |                   |           |
| C(85)-C(84)-Fe(1)    | 69.3(4)   |                   |           |
| C(84)-C(85)-C(81)    | 108.5(7)  |                   |           |
| C(84)-C(85)-Fe(1)    | 70.2(5)   |                   |           |
| C(81)-C(85)-Fe(1)    | 69.2(4)   |                   |           |
| C(72)-C(71)-C(76)    | 113.6(8)  |                   |           |
| C(72)-C(71)-C(76A)   | 111.1(9)  |                   |           |
| C(72)-C(71)-P(2)     | 123.9(6)  |                   |           |
| C(76)-C(71)-P(2)     | 117.2(7)  |                   |           |
| C(76A)-C(71)-P(2)    | 118.9(8)  |                   |           |
| C(71)-C(72)-C(73)    | 123.2(8)  |                   |           |
| C(74A)-C(73)-C(72)   | 121(2)    |                   |           |
| C(72)-C(73)-C(74)    | 117.6(14) |                   |           |
| C(75)-C(74)-C(73)    | 122(2)    |                   |           |
| C(74)-C(75)-C(76)    | 119(2)    |                   |           |
| C(75)-C(76)-C(71)    | 120.3(13) |                   |           |
| C(73)-C(74A)-C(75A)  | 118(3)    |                   |           |
| C(76A)-C(75A)-C(74A) | 121(3)    |                   |           |
| C(75A)-C(76A)-C(71)  | 119(2)    |                   |           |

**Tabela A7** - Dados cristalográficos de refinamento da estrutura de  $[\text{Pt}_2(\text{CNBu}^t)_2(\mu\text{-dppm})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (**30**).

|                                                                             |                                                               |
|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Fórmula                                                                     | $\text{C}_{39}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{FeP}_2\text{Pt}_2$ |
| Massa molecular                                                             | 1016,70                                                       |
| Tamanho do cristal (mm)                                                     | 0,50 X 0,25 X 0,20                                            |
| Sistema                                                                     | monoclínico                                                   |
| Grupo espacial (Z)                                                          | $P2_1/n$ , 4                                                  |
| $a = 11,031(1) \text{ \AA}$                                                 |                                                               |
| $b = 20,593(3) \text{ \AA}$                                                 |                                                               |
| $c = 18,129(2) \text{ \AA}$                                                 |                                                               |
| $\beta 91,32^\circ$                                                         |                                                               |
| Volume                                                                      | $4117(1) \text{ \AA}^3$                                       |
| Densidade calculada                                                         | $1,789 \text{ mg/m}^3$                                        |
| $\mu(\text{Cu-K}\alpha)$                                                    | $16,46 \text{ mm}^{-1}$                                       |
| $2\theta_{\text{max}}$                                                      | $59,88^\circ$                                                 |
| Limites hkl                                                                 | $-12 h 12, 0 k 23, 0 l 14$                                    |
| Variação de intensidade                                                     | 5,6%                                                          |
| Reflexões coletadas                                                         | 6745                                                          |
| Reflexões únicas                                                            | 5355                                                          |
| Reflexões observadas, $I \geq 3\sigma(I)$                                   | 4171                                                          |
| Número de parâmetros refinados                                              | 255277 (2 blocos)                                             |
| $R_{\text{int}}$                                                            | 0,0380                                                        |
| $R, R_w$                                                                    | 0,0508, 0,0558                                                |
| $w = 1,00/[(F_o)^2 + 0,00082 F_o^2]$                                        |                                                               |
| Correção da absorção, $T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$                      | 0,48; 0,96                                                    |
| $\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}, \text{e}\text{\AA}^{-3}$ | 1,60; -1,54                                                   |
| Coefficiente de extinção                                                    | 0,0006                                                        |

Tabela A8 - Coordenadas atômicas e valores de  $B_{eq}$  ( $\text{\AA}^2$ ) para 30.

| atom  | $x/a$      | $y/b$      | $z/c$      | $B_{eqa}$ | atom   | $x/a$     | $y/b$      | $z/c$      | $B_{eqa}$ |
|-------|------------|------------|------------|-----------|--------|-----------|------------|------------|-----------|
| Pt(1) | 0.0536(0)  | 0.1636(0)  | 0.2705(0)  | 2.61(2)   | C(10)  | -0.040(3) | 0.195(2)   | 0.556(10)  | 18.(1)    |
| Pt(2) | 0.0870(0)  | 0.1666(0)  | 0.1304(0)  | 2.64(2)   | C(1A)  | 0.325(1)  | 0.0675(5)  | 0.1740(5)  | 3.3(3)    |
| Fe    | 0.0019(2)  | 0.2662(1)  | 0.1966(1)  | 3.10(6)   | C(2A)  | 0.385(1)  | 0.1255(5)  | 0.1860(6)  | 3.3(4)    |
| P(1)  | 0.0745(2)  | 0.0562(1)  | 0.2823(1)  | 2.39(8)   | C(3A)  | 0.501(1)  | 0.1274(7)  | 0.2140(7)  | 4.7(5)    |
| P(2)  | 0.1723(3)  | 0.0682(1)  | 0.1343(1)  | 2.73(8)   | C(4A)  | 0.562(1)  | 0.0704(8)  | 0.2344(8)  | 5.5(6)    |
| O(A1) | -0.054(1)  | 0.3375(4)  | 0.0614(6)  | 6.0(4)    | C(5A)  | 0.501(1)  | 0.0121(7)  | 0.2225(7)  | 4.9(5)    |
| O(A2) | -0.068(1)  | 0.3540(5)  | 0.3152(7)  | 9.0(6)    | C(6A)  | 0.386(1)  | 0.0108(5)  | 0.1918(6)  | 3.8(4)    |
| O(A3) | -0.2106(8) | 0.1809(5)  | 0.1918(6)  | 6.1(4)    | C(7A)  | 0.193(1)  | 0.0221(50) | 0.0492(6)  | 3.2(4)    |
| O(A4) | 0.2659(9)  | 0.2799(5)  | 0.2150(6)  | 6.8(4)    | C(8A)  | 0.136(1)  | -0.0351(6) | 0.0327(6)  | 4.4(4)    |
| N(1)  | 0.033(1)   | 0.2099(5)  | 0.4326(6)  | 4.7(4)    | C(9A)  | 0.157(1)  | -0.0673(6) | -0.0330(7) | 5.0(5)    |
| N(2)  | 0.089(1)   | 0.2068(6)  | -0.0343(6) | 5.0(4)    | C(10A) | 0.232(1)  | -0.0425(7) | -0.0821(8) | 6.2(6)    |
| C     | 0.0889(9)  | 0.0144(40) | 0.1928(5)  | 2.8(3)    | C(11A) | 0.285(2)  | 0.0170(8)  | -0.0696(9) | 9.1(8)    |
| C(A1) | -0.031(1)  | 0.3106(5)  | 0.1159(7)  | 3.6(4)    | C(12A) | 0.267(2)  | 0.0478(7)  | -0.0024(8) | 7.7(7)    |
| C(A2) | -0.036(1)  | 0.3202(5)  | 0.2652(8)  | 5.1(5)    | C(1B)  | 0.2012(9) | 0.0243(4)  | 0.3362(5)  | 2.5(3)    |
| C(A3) | -0.120(1)  | 0.2105(6)  | 0.1958(7)  | 4.4(5)    | C(2B)  | 0.215(1)  | -0.0419(5) | 0.3480(6)  | 3.3(4)    |
| C(A4) | 0.162(1)   | 0.2719(5)  | 0.2055(7)  | 4.4(5)    | C(3B)  | 0.313(1)  | -0.0664(7) | 0.3874(7)  | 5.0(5)    |
| C(1)  | 0.0381(9)  | 0.1885(6)  | 0.3737(6)  | 3.3(4)    | C(4B)  | 0.398(1)  | -0.0217(6) | 0.4147(7)  | 4.5(5)    |
| C(2)  | 0.0913(9)  | 0.1875(6)  | 0.0272(6)  | 3.8(4)    | C(5B)  | 0.3986(1) | 0.0435(5)  | 0.4059(7)  | 4.1(4)    |
| C(3)  | 0.035(2)   | 0.2369(9)  | 0.5061(8)  | 6.6(7)    | C(6B)  | 0.286(1)  | 0.0662(5)  | 0.3657(6)  | 3.4(4)    |
| C(4)  | 0.071(2)   | 0.2339(9)  | -0.1087(8) | 7.2(7)    | C(7B)  | -0.054(1) | 0.0157(5)  | 0.3262(6)  | 3.0(4)    |
| C(5)  | -0.055(2)  | 0.257(1)   | -0.119(1)  | 10.(1)    | C(8B)  | -0.076(1) | 0.0316(8)  | 0.3978(8)  | 7.0(6)    |
| C(6)  | 0.156(2)   | 0.290(1)   | -0.116(1)  | 15.(1)    | C(9B)  | -0.167(2) | 0.0025(8)  | 0.4368(9)  | 7.9(7)    |
| C(7)  | 0.112(3)   | 0.184(1)   | -0.163(1)  | 17.(1)    | C(10B) | -0.238(1) | -0.0420(8) | 0.402(1)   | 6.8(7)    |
| C(8)  | -0.020(4)  | 0.298(1)   | 0.506(1)   | 26.(1)    | C(11B) | -0.221(1) | -0.0588(7) | 0.3324(9)  | 5.6(6)    |
| C(9)  | 0.151(2)   | 0.235(2)   | 0.534(10)  | 22.(1)    | C(12B) | -0.125(1) | -0.0295(6) | 0.2934(7)  | 4.4(5)    |

$$^a B_{eq} = 8/3 \pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j.$$

## O MÉTODO SEMI-EMPÍRICO MNDO-PM3

O método semi-empírico MNDO-PM3<sup>1</sup> (Modified Neglect of Diatomic Overlap-Parametric Method 3), consiste na terceira versão do MNDO.

O método MNDO<sup>2</sup> parte de algumas aproximações feitas pelo NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap), no qual apenas as integrais de sobreposição entre orbitais atômicos centrados sobre átomos diferentes são anuladas. Além disso, apenas os elétrons de valência são tratados explicitamente, assumindo-se que estes movem-se num campo formado pelos elétrons das camadas internas e pelo núcleo; esta aproximação é chamada aproximação do caroço ("core approximation").

A segunda versão do MNDO é o método semi-empírico AM1 (Austin Model 1). A diferença entre as equações do MNDO e AM1 está apenas no termo de repulsão entre os caroços ("core") dos átomos em questão. O MNDO-PM3 usa o mesmo formalismo do AM1, tendo sido apenas reparametrizado. Sendo assim, o entendimento do método MNDO-PM3 (ou simplesmente PM3), utilizado neste trabalho, depende basicamente do conhecimento do MNDO.

<sup>1</sup> Stewart, J. J. P., *J. Comp. Chem.* **1989**, *10*, 221.

<sup>2</sup> Dewar, M. J. S.; Thiel, W., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899.