

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS
PLATINA-FULERENO

Holgadinei Rodrigues Ribeiro
Orientador: Prof. Dr. Gilson Herbert Magalhães Dias

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

OUTUBRO/2001

IDADE 36
CHAMADA 1/UNICAMP
R354s
EX
IMBO 8C/ 49408
IOC 16-837/02
D X
IEÇO R\$ 11,00
ATA
CPD

CM0016B2B6-3

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

BIB ID 242731

R354s

Ribeiro, Holgadinei Rodrigues
Síntese e caracterização de complexos platina-
fulereno / Holgadinei Rodrigues Ribeiro. --
Campinas, SP: [s.n], 2001.

Orientador: Gilson Herbert M Dias.

Dissertação (mestrado) – Universidade
Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Platina(0). 2. C₆₀. 3. Fosfinas. I. Dias,
Gilson Herbert M. II. Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Química. III. Título.

*Dedico ao Senhor Deus por cada novo dia,
aos meus pais, Maria e José, que sempre
me incentivaram, à Ninha e ao Claudio, aos
primos e primas, as tias e tios, e à vovó Nadir,
com muito amor e carinho.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Gilson, pela idealização e orientação desta tese.

Aos colegas do Laboratório Organometálicos, companheiros de trabalho: Claudio, Cleber, Deuma, Marcelo, Renato e Vicente.

Ao Prof. Milton pelo incentivo e amizade.

À Prof^a. Vera Picin pelo carinho e incentivo.

À Sônia (RMN) pelas diversas análises realizadas.

A todos professores, funcionários e colegas do Instituto de Química da Unicamp que participaram direta ou indiretamente na execução deste trabalho.

Aos amigos pessoais: Adriano, Amedea, Cristina, Elaine, Elisângela, Geracilda, Iaglessilma, Lilian, Marina, Michele, Mônica, e Renata pelo carinho e amizade.

Aos Profs. Drs. que aceitaram participar da banca examinadora.

À Fapesp pela bolsa de pesquisa

Síntese e Caracterização de Complexos Platina-Fulereno

Dissertação de Mestrado

Holgadinei Rodrigues Ribeiro
Orientador: Prof. Dr. Gilson Herbert Magalhães Dias

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001

Palavras chave: Platina(0), fulereno, fosfinas

Resumo

A reatividade do fulereno-60 foi explorada objetivando a formação de complexos de platina-fulereno com uma variedade de ligantes, tais como: trifenilfosfina, tricicloexilfosfina, trimetilfosfito, tributilfosfina, trimetilfosfina, terc-butilisocianeto e carbonila. Os complexos foram obtidos a partir de reações entre o fulereno[60] e compostos de platina zerovalente à temperatura ambiente, utilizando a técnica de Schlenk em atmosfera inerte. Todos solventes utilizados foram previamente purificados e destilados nesta atmosfera. Foram obtidos os seguintes produtos: $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{C}_{60})]$, $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)(\text{C}_{60})]$, $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2(\text{C}_{60})]$, $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{n-Bu})_3\}_2(\text{C}_{60})]$, $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{PPh}_3)(\text{C}_{60})]$, $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_{60})]$, $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}(\text{C}_{60})]$, $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{CNBu}^t)(\text{C}_{60})]$, $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{CO})(\text{C}_{60})]$, $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{PMe}_3)(\text{C}_{60})]$, $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2(\text{C}_{60})]$, $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{PMe}_3)(\text{C}_{60})]$. Todos produtos foram caracterizados espectroscopicamente por IV, Raman, RMN de ^1H e ^{31}P e análise elementar.

Synthesis and Characterisation of Platinum-Fullerene Complexes

Holgadinei Rodrigues Ribeiro
Supervisor: Prof. Dr. Gilson Herbert Magalhães Dias

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001

Key words: Platinum(0), fullerene, phosphines

ABSTRACT

The reactivity of fullerene-60 was explored on the formation of platinum-fullerene complexes using a variety of ligands, such as: triphenylphosphine, tricyclohexylphosphine, trimethylphosphite, tri-n-butylphosphine, trimethylphosphine, tert-butylnocyanide and carbonyl. The products were obtained from reactions between fullerene [60] and zerovalent platinum compounds at ambient temperature and inert atmosphere, using the Schlenk technique. All solvents used were previously purified and distilled at this atmosphere. The following complexes were obtained: $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{C}_{60})]$, $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)(\text{C}_{60})]$, $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2(\text{C}_{60})]$, $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{n-Bu})_3\}_2(\text{C}_{60})]$, $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{PPh}_3)(\text{C}_{60})]$, $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_{60})]$, $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}(\text{C}_{60})]$, $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{CNBut})(\text{C}_{60})]$, $\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{CO})(\text{C}_{60})]$, $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{PMe}_3)(\text{C}_{60})]$, $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2(\text{C}_{60})]$, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{PMe}_3)(\text{C}_{60})]$. All products were spectroscopically characterized by infrared, Raman, NMR ^1H e ^{31}P and elementary analysis.

CURRÍCULO

Holgadinei Rodrigues Ribeiro
Nascimento: 30/12/1975 – Vitória-ES
e-mail: holgad@iqm.unicamp.br

Pós-Graduação

Mestrado em Química Inorgânica- Unicamp.
Início: março/1999 Término: outubro/2001

Graduação

Licenciatura em Química junto ao Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória ES.

FORMAÇÃO DURANTE A GRADUAÇÃO

- **Em Nível de Atividade Científica**

Desenvolvimento do projeto de Iniciação Científica “ Síntese e caracterização de ferro com ligantes ditiolatos”, junto ao Departamento de Química, da Universidade Federal do Espírito Santo - UFES, no período agosto/95 a julho/98, sob a orientação do prof. Dr. Milton Koiti Morigaki.

- **Em Nível de Educação**

Estágio junto à EPSG “Clotilde de Rato”, em Serra-ES, no período do primeiro semestre de 1998, num total de 120 horas, sob supervisão da Prof. Dr. Elias Meire.

Monitora da disciplina Química Geral experimental II, junto ao Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo - UFES, no período agosto/97 a dezembro/97, num total de 240 horas, sob a supervisão da professora Maria de Fátima Lélis.

EXPERIÊNCIAS DE ENSINO

- **Em Nível de Graduação**

Colaboração nas atividades didáticas referentes a disciplina de Química Geral e Experimental II, do curso de graduação em Química, junto ao Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo - UFES, no período agosto/97 a dezembro/97, num total de 240 horas, sob a supervisão da professora Maria de Fátima Lélis.

Professora substituta junto ao Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, Vitória – ES, ministrando a disciplina de Química Geral para turmas de Engenharia e Física, no período de 13/11/98 a 15/03/99.

- FREQUÊNCIA A CURSOS, SEMINÁRIOS E PALESTRAS.

- V ciclo de Palestras sobre a Metodologia da Pesquisa
Período: 27/11/95 a 01/12/95. Local: UFES
- Curso “ Química do Estado Sólido”
Período: 22/07/96 a 02/08/96
Local: Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.
- Curso “ Propriedades de Polímeros Condutores”
Período: 22/07/96 a 02/08/96
Local: Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.
- Curso “ Espectroscopia de Impedância de Materiais Cerâmicos”
Período: 25/07/97 a 03/08/97
Local: Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.
- Curso “ Instrumentação em Química Analítica”
Período: 25/07/97 a 03/08/97
Local: Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.
- Curso “ Electron Transfer Reactions”
Período: 02/02/98 a 06/02/98
Local: Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.
- Curso “ Estrutura e Reatividade de Compostos Inorgânicos”
Período: 02/02/98 a 06/02/98
Local: Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos
- Curso “ Produtos Naturais Bioativos”
Período: 09/02/98 a 13/02/98
Local: Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos
- Curso “ Quimiometria em Química Analítica”
Período: 06/09/98 a 12/09/98
Local: Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.
- Curso “ Análise Térmica e Calorimetria”
Período: 06/09/98 a 12/09/98
Local: Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

PARTICIPAÇÕES E COMUNICAÇÕES EM CONGRESSOS

- Ribeiro, H. R., e Morigaki, M. K.; Sínteses e caracterização de Complexos de Ferro com Ligantes Ácidos π , VI Jornada de Iniciação Científica , Vitória ES, no período de 17 a 19 de julho de 1996.
- Ribeiro, H. R., e Morigaki, M. K.; Sínteses e caracterização de Complexos de Ferro com Ligantes Ditiolatos, VII Jornada de Iniciação Científica , Vitória ES, no período de 09 a 13 de junho de 1997.
- Ribeiro, H. R., e Morigaki, M. K.; Sínteses e caracterização de Complexos de Ferro com Ligantes Ditiolatos, IV Jornada Nacional de Iniciação Científica , UFMG, Belo Horizonte MG, no período de 13 a 18 de julho de 1997.
- Ribeiro, H. R.; e Dias, G. H. M; Síntese e Caracterização de Compostos $C_{60}PtLL'$: XL Reunião Anual da ABQ, Recife-Pe, no período de 23 a 26 de Outubro de 2000.

ÍNDICE

PREFÁCIO.....	xii
ABREVIATURAS.....	xiii
CAPÍTULO 1.....	1
1.1 Objetivos.....	1
1.2 Introdução.....	1
1.2.1 – Fulereo	1
1.2.2 Interações do Fulereo-60 com compostos de Platina	7
CAPÍTULO 2.....	9
2.0 Parte Experimental	9
2.1 Preparações.....	11
2.1.1 Preparação de $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$	11
2.1.2 Preparação de $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$	11
2.1.3 Preparação de $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{C}_{60})]$	12
2.1.4 Preparação de $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)(\text{C}_{60})]$	13
2.1.5 Preparação de $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}(\text{C}_{60})]$	14
2.1.6 Preparação de $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{n-Bu})_3\}_2(\text{C}_{60})]$	15
2.1.7 Preparação de uma mistura de $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{PPh}_3)(\text{C}_{60})]$ e $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_{60})]$	16
2.1.8 Preparação de $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{CO})(\text{C}_{60})]$	16
2.1.9 Preparação de uma mistura de $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2(\text{C}_{60})]$ e $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}(\text{C}_{60})]$	17
2.1.10 Preparação de $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{CNBu}^t)(\text{C}_{60})]$	17
2.1.11 Preparação de uma mistura de $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{PMe}_3)(\text{C}_{60})]$ e $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2(\text{C}_{60})]$	18

2.1.12 Preparação de uma mistura de $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{PMe}_3)(\text{C}_{60})]$ e $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_{60})]$	19
CAPÍTULO 3 – Resultados e Discussão	20
3.1 Estruturas propostas para os compostos obtidos.....	20
3.2 Características do precursor.....	22
3.3 Características dos ligantes.....	23
3.4 Esquema das reações realizadas.....	24
3.5 Resultados.....	25
3.5.1 Produto 1 - $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{C}_{60})]$	29
3.5.2 Produto 2 - $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)(\text{C}_{60})]$	30
3.5.3 Produto 3 - $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}(\text{C}_{60})]$	31
3.5.4 Produto 4 - $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{n-Bu})_3\}_2(\text{C}_{60})]$	32
3.5.5 Produto 5 - $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{PPh}_3)(\text{C}_{60})]$ e $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_{60})]$	33
3.5.6 Produto 6 - $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{CO})(\text{C}_{60})]$	35
3.5.7 Produto 7 - $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2(\text{C}_{60})]$ e $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}(\text{C}_{60})]$..	36
3.5.8 Produto 8 - $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{CNBu}^t)(\text{C}_{60})]$	37
3.5.9 Produto 9 - $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{PMe}_3)(\text{C}_{60})]$ e $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2(\text{C}_{60})]$	38
3.5.10 Produto 10 - $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{PMe}_3)(\text{C}_{60})]$ e $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_{60})]$	39
CAPÍTULO 6.....	40
6.1 Conclusão	40
6.2 Etapas futuras.....	41

PREFÁCIO

O Capítulo 1 apresenta os objetivos da dissertação e uma introdução sobre o fulereno-60, abordando a sua descoberta, propriedades e aplicações. Em seguida, é apresentada a química dos complexos de Platina-Fulereno. O Capítulo 2 inclui a Parte Experimental, inclusive todas as preparações realizadas. O Capítulo 3 traz todos os dados experimentais coletados para caracterização dos produtos preparados, seguida de uma discussão. O Capítulo 4, finalmente, aborda as conclusões do trabalho e as perspectivas .

ABREVIATURAS

cod = 1,5-ciclooctadieno.

cot = 1,3,5,7-ciclooctatetraeno.

RMN= ressonância magnética nuclear.

δ = deslocamento químico; s = singleto; d = duplete, t = tripleto e m = multiplete.

J = acoplamento químico.

IV= infravermelho; intensidades (F = forte, m = média e f = fraca).

PCy₃ = tricicloexilfosfina.

PPh₃ = trifenilfosfina.

P(OMe)₃ = trimetilfosfito.

PMe₃ = trimetilfosfina.

P(n-Bu)₃ = tributilfosfina.

CNBu^t = terc-butilisocianeto.

CAPÍTULO 1

1.1 Objetivos

Explorar a afinidade coordenativa do fulereno-60 com átomos de platina.

Síntese e caracterização de complexos mistos do tipo $[\text{Pt}(\text{C}_{60})(\text{L})(\text{L}')]$, L e L' = fosfinas, fosfitos, carbonilas e isocianetos.

1.2 Introdução

1.2.1 Fulereno

A mais nova forma alotrópica do carbono C_{60} foi descoberta acidentalmente em 1985, fruto de experimentos associados às reações do carbono no espaço sideral.^{1,2} A estratégia da pesquisa usada foi a de comparar leituras espectroscópicas de material orgânico não identificado no espaço com aqueles obtidos e bem caracterizados em laboratório. A terceira forma alotrópica recebeu o nome de fulereno³ em homenagem ao arquiteto Richard Buckminster Fuller.⁴

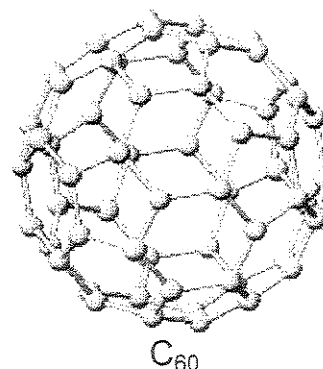
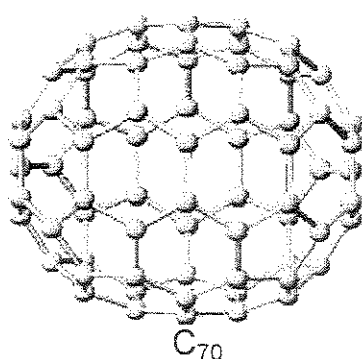
¹ -(a) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl R. F.; and Smalley R. E.; *Nature*, (1985), **318**, 162. (b) Baggott, J.; *New Scientist*, (1991) **131**, 34.

² Hare, J. P.; and Kroto, H. W.; *Acc. Chem. Res.*; (1992), **25**, 106.

³ Regueiro, M. N.; *Ciência Hoje*, (1993), **15**, 15.

⁴ Diederich, F.; and Whetten, R. L.; *Acc. Chem. Res.*, (1992), **25**, 119

A descoberta dos fulerenos(C_{60} e C_{70}) estabeleceu um novo marco para a química com a introdução de um sistema π de topologia esférica, proporcionando um salto na arquitetura das moléculas: das aromáticas policíclicas planas (2D) às tridimensionais (3D) dos fulerenos.



Todos os fulerenos têm um número fixo de 12 pentágonos, enquanto o número de hexágonos, m , varia pela equação do teorema de Euler: $m = (C_n - 20)/2$. A curvatura e as propriedades especiais do C_{60} devem-se muito à presença dos pentágonos. As 32 faces da molécula carbônica do C_{60} estão distribuídas regularmente entre 12 pentágonos isolados e 20 hexágonos numa estrutura icosaédrica truncada de alta simetria I_h com uma cavidade esférica de 7 Å de diâmetro, induzindo assim à equivalência todos os sessenta átomos de carbono.⁵ Esta molécula apresenta 30 ligações carbono-carbono (6-6) situadas nos vértices das fusões entre os anéis de 6 membros, mais curtas do que as ligações (5-6) entre os anéis de 5 e 6 membros (1,388 Å e 1,432 Å, respectivamente).⁶ Portanto, as ligações (6-6), situadas entre os pares

⁵ Kroto, H. W.; Allaf, A. W.; and Balm S. P.; *Chem. Rev.*; (1991), **19**, 1213.

⁶ Hawkins, J. M.; Meyer, A.; Lewis, T. A.; Loren, S. D.; and Holander, F.; *Science*, (1991), **252**, 312.

de carbonos que unem dois diferentes hexágonos, têm características de ligações duplas (C=C), em contraste com as outras (5-6) mais longas e localizadas na junção dos anéis com cinco e seis membros que são melhores descritas como ligações simples.⁷ Por causa da presença de uma única espécie de átomo de carbono quimicamente equivalente, o espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C do C_{60} mostra um único pico de ressonância fina em campo baixo (δ 142,68 ppm em benzeno).⁸

A preparação de fulerenos em escala sintética realiza-se em um reator autoclave resfriado externamente à água, esquematizado por um exemplar de aço inoxidável na figura 1. O procedimento de síntese é simples: o reator é inicialmente evacuado com uma bomba de alto vácuo, e o hélio admitido até a pressão de 100 Torr. Depois de sucessivas descargas elétricas de uma corrente contínua (150-200 A, e 25-35 V) são aplicadas para induzir a formação de radicais de carbono (pela vaporização lenta da superfície dos eletrodos de grafite) e manter um grau alto de ionização do vapor de carbono entre os eletrodos. Antes da abertura do reator, ele é resfriado a temperatura ambiente, e a pressão interna de hélio equalizada à atmosférica.

⁷ Liu, J.; Li, C-W.; e Lu J-X.; *Fullerene Sci. Tech.*, (1994), **2**, 35

⁸ (a) Taylor, R.; Hare, J. P.; Abdul-Sada, K. A.; e Kroto, H. W.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990), 1423. (b) Johnson, R. D.; Meijer, G.; and Bethune, D. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1990), **112**, 8983.

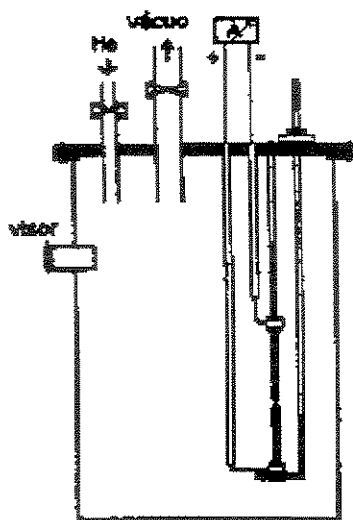


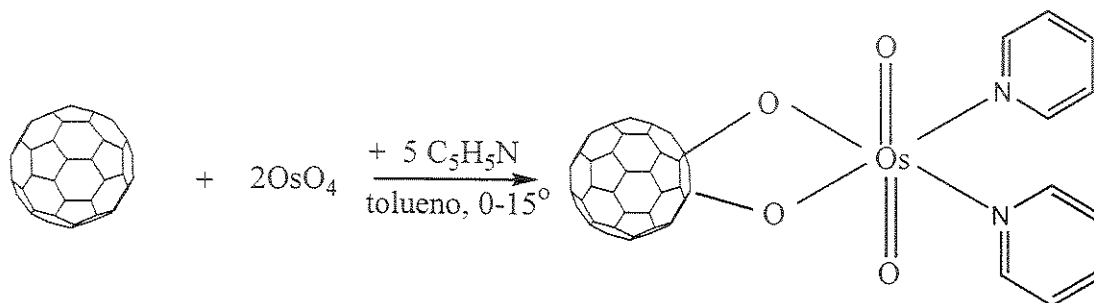
Figura 1.1 – Reator para a síntese de fulereno

Da fuligem resultante da condensação do vapor de carbono que foi escovada das paredes internas do reator e da superfície dos eletrodos, extrai em tolueno, com um Soxhlet, uma mistura de fulerenos solúveis que é constituída principalmente de C_{60} e C_{70} ($\approx 4:1$).

A cromatografia é o método mais efetivo para a separação do C_{60} , usando como fase estacionária a mistura sílica gel/Elorit (2:1) e o tolueno como eluente. A separação ocorre em virtude da forte adsorção do C_{70} no carvão ativo. Quando o interesse é também a obtenção do C_{70} utiliza-se a cromatografia pressurizada sobre a fase estacionária de sílica gel/Norit-A e 1,2-diclorobenzeno como eluente, ou recristalizações sucessivas de soluções fullerênicas saturadas em benzeno.

Com a descoberta dos fulerenos, novas áreas de pesquisas surgiram. Em consequência inúmeros cientistas passaram a pesquisar a reatividade do fulereno. A interação do C_{60} nas superfícies dos metais alcalinos na fase gasosa chamou a atenção para as propriedades de supercondutividade. O primeiro derivado do C_{60} bem caracterizado foi o

aduto com tetróxido de ósmio ($(t\text{-BuC}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{OsO}_4\text{C}_{60}$). Nesse caso o ósmio não está diretamente ligado ao C_{60} , mas através do par de átomos de oxigênio.



Os complexos endoédricos de fulereno despertou também grande interesse dos pesquisadores pelas suas propriedades e pela facilidade de acomodação de átomo no interior do fulereno. Gases como hélio e neônio⁹, metais como o lantânio, o urânio, o cério, o escândio, e outros foram engaiolados nos fulerenos. Algumas espécies são: He@C_{60} , Ne@C_{60} , La@C_{60} . (O símbolo @ é usado para designar a localização do elemento químico dentro da gaiola do fulereno). Os cientista trabalham com a possibilidade de fulerenos com os metais encapsulados sejam supercondutores¹⁰. No campo dos materiais, as pesquisas estão dirigidas à óptica não linear e aos nanomateriais. No campo da medicina, pesquisas com o fulereno estão sendo realizadas, e suas propriedades combinadas com as das biomoléculas. Esses complexos combinados apresentam potenciais terapêuticos, exibem atividades biológicas em células vivas, enzimas, viroses, e DNA. Alguns testes com derivado de C_{60} indicou ser esse um inibidor de HIV-1 e HIV-2, que são vírus causadores da AIDS.

⁹ Saunders, M.; Jimenez-Vazquez, H. A.; Cross, R. J.; Poreda, R. J. *Science*, (1993), **259**, 1428.

Pesquisadores da Universidade da Califórnia observaram que o C₆₀ preenche perfeitamente o local ativo da protease do HIV. (local ativo onde as reações ocorrem). Um derivado solúvel em água foi preparado pelo Professor Fred Wudl e colaboradores da Universidade da Califórnia. Este composto foi eficaz por obstruir a protease do HIV. Infelizmente, o potencial do complexo de fulereno é baixo quando comparado ao AZT e outras drogas inibidoras de enzima-enzima do HIV. Para ser útil o derivado de fulereno deveria ser ao menos 1000 vezes mais potente do que foi observado nos testes.^{11,12}

¹⁰ Peterson, I. *Sci. News*, (1993), **143**, 141.

¹¹ Friedman, S. H.; DeCamp, D. L.; Sijbesma, R. P.; Srdanov, G.; Wudl, F.; Kenyon, G. L. *J. Am. Chem. Soc.*, (1993), **115**, 6506.

¹² Sijbesma, R.; Srdanov, G.; Wudl, F.; Castoro, J. A.; Wilkins, C.; Friedman, S. H.; DeCamp, D. L. Kenyon, G. L. *J. Am. Chem. Soc.*, (1993), **115**, 6510.

1.2.2 Interações do Fulereno-60 com compostos de Platina

A reatividade do C_{60} é regida pelas ligações simples e duplas alternadas presente em sua estrutura. Uma deslocalização eletrônica desfavorável das ligações duplas (6-6) para os anéis de 5 membros e o baixo potencial de ionização (2,7 eV) faz do C_{60} uma molécula mais próxima de um alqueno eletronicamente deficiente com propriedades π^* -receptora e π -doadora definidas. Essa reatividade apresentada pelo fullereno-60 permite que ocorram modificações exoédricas por metais através de ligações covalentes nos carbonos (6,6) do tipo η^2 .

A habilidade do C_{60} em aceitar densidade eletrônica em seus orbitais carbono-carbono π^* antiligantes, permite a formação de complexos de C_{60} com metais de transição ricos em elétrons. Por outro lado, a Pt(0) apresenta uma configuração $5d^{10}$ nos seus orbitais de fronteira que é ideal para este tipo de interação, resultando em produtos Pt- C_{60} estáveis.

Compostos metálicos contendo ligantes coordenantes fracos são habituais precursores de 'metais pelados' no meio reacional, e assim também, vapores de metais que podem se ligar a várias moléculas de C_{60} sob condições experimentais apropriadas, constituindo polímeros $[M_m(C_{60})]_n$. O primeiro passo nesta direção foi dado pela reação do complexo $[Pd_2(dba)_3].CHCl_3$ (dba = dibenzilidenoacetona) com C_{60} , obtendo-se uma série de compostos poliméricos $[Pd_m(C_{60})]_n$, onde a magnitude de m depende da razão Pd: C_{60} usada¹³. Outro exemplo desta classe de compostos é $[PtC_{60}]_n$, que são obtidos pela reação do composto $[Pt(\eta^4-cod)_2]$ (cod = 1,5-ciclooctadieno) com C_{60} . Esses

polímeros são materiais pretos ou marron-escuros insolúveis. Estudos recentes mostraram que o grau de polimerização é também alterado pelo desproporcionamento térmico. Um importante aspecto reacional do $[\text{PtC}_{60}]_n$ é a sua fragmentação por difosfinas L-L, em condições amenas, que produz espécies solúveis verde-olivas e monoméricas $[(\text{L-L})\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_{60})]$ [L-L = $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$].^{14,15}

Adições múltiplas de metais sobre o fullereno são também susceptíveis, sendo que o número de unidades metálicas é na maioria da vezes estabelecida pela estequiometria dos reagentes. No entanto, a polifuncionalidade do C_{60} pode ser problemática, porque leva a vários produtos difíceis de serem separados¹⁶. Estão descritos na literatura diversos produtos, como por exemplo, $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_{60})]$, $[\text{C}_{60}\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\}_6]$, $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^2\text{-C}_{60})]$, $\text{Pt}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2(\eta^2\text{-C}_{60})$.¹⁷

¹³ Nagashima, H.; Nakaoka, A.; Saito, Y.; Kato, M.; Kawanishi, T.; and Itoh, K.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 377.

¹⁴ Dias, G. H. M.; *Quím. Nova*, (1995), **18**, 592.

¹⁵ Fagan, P. J.; Calabrese, J. C.; and Malone, B.; *Acc. Chem. Res.*, (1992), **25**, 134.

¹⁶ (a) Schwarz H.; *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.*; (1992), **31**, 293. (b) Hirsch H.; *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.*; (1993), **32**, 1138. (c) Hawkins, J. M.; Loren, S.; Meyer, A.; and Nunlist, R.; *J. Am. Chem. Soc.*; (1991), **113**, 7770.

¹⁷ Stephens, A. H. H.; and Green, M. L. H.; *Adv. Inorg. Chem.*; (1997), **44**, 7.

CAPÍTULO 2

2.0 Parte Experimental

O trabalho de bancada foi conduzido sob atmosfera inerte de argônio, usando a técnica de Schlenk. Os solventes foram purificados e destilados nesta atmosfera. Em etapa posterior foram utilizadas técnicas usuais de caracterização e disponíveis no IQ, tais como:

Espectroscopia na região do Infravermelho – Os espectros de absorção no infravermelho (IV) foram obtidos em um espectrômetro Bomen MB-40 FT-IR usando suspensão de amostra em Nujol entre janelas de KBr, ou em pastilhas de KBr.

Espectroscopia no Raman – Os espectros Raman das amostras em Nujol foram obtidos com resolução 4 cm^{-1} em um total de 512 varreduras, empregando um espectrômetro Bomen DA08 com radiação em 1064 nm com uma fonte de laser Nd:YAG e com detector InGaAs refrigerados com nitrogênio líquido.

Espectroscopia no UV/VIS – Os espectros de absorção foram obtidos em um espectrofotômetro Hewlett Packard – Diode Array 8542A. Os solventes utilizados foram tolueno e THF.

Ressonância Magnética Multinuclear – Os espectros de RMN dos núcleos ^1H e ^{31}P foram obtidos nos aparelhos Brüker AC300P (^1H 300.13 e ^{31}P 121.50 MHz), Varian Gemini 300(^1H 300.08, ^{31}P 121.47 MHz) e Varian Inova 500. Os solventes utilizados foram clorofórmio deuterado (CDCl_3), diclorometano deuterado (CD_2Cl_2), tolueno deuterado (C_7D_8) e tetraidrofurano deuterado ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$). As referências foram o tetrametilsilano (TMS) ($\delta = 0,0$ ppm) para o núcleo de ^1H , e ácido fosfórico (H_3PO_4 85%) para o núcleo de ^{31}P .

Análise Elementar – As análises de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas em um microanalisador da Perkin Elmer modelo 2400.

2.1 PREPARAÇÕES

2.1.1- Preparação de $[Pt(cod)Cl_2]$ ¹⁸

O $K_2[PtCl_4]$ (10,0 g; 0,024 mol) foi dissolvido em 150 mL de água e filtrado sobre uma mistura de ácido acético (250 mL) e cod (10 mL; 0,08 mol). Esta mistura foi mantida sob agitação à uma temperatura de 100°C até o desaparecimento da coloração vermelha. O volume da solução foi reduzido, o sobrenadante eliminado, e o produto lavado com sucessivas porções de água, etanol e éter etílico. O produto foi seco sob pressão reduzida por 24 h, obtendo-se 6,1 g de um sólido branco. Rendimento de 67,9%.

2.1.2 Preparação de $[Pt(cod)_2]$ ¹⁹

Num balão de três bocas, sob argônio, foram colocados $[Pt(cod)Cl_2]$ (5,5 g; 0,015 mol) previamente triturado, cod (15 mL; 0,012 mol) e éter etílico (20 mL). Por meio de um funil foi adicionada lentamente uma solução de Li_2cot em éter etílico (67 mL $\approx$ 1 equivalente). Durante a adição o balão foi mantido à uma temperatura de -45°C. Em seguida, a mistura reacional foi agitada por mais de 30 minutos à temperatura ambiente. Removeu-se o solvente sob pressão reduzida. O sólido formado foi extraído com éter de petróleo gelado (300 mL) saturado com etileno e a solução filtrada numa coluna de alumina

¹⁸ McDermott, J. X.; White, J. F; Whitesides, G. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1979), **98**, 6521.

¹⁹ Spencer, J. L.; *Inorg. Synth.*; (1979), **29**, 213.

neutra (2 cm), sob pressão de etileno. O filtrado foi recolhido num balão com cod (1,5 mL; 0,012 mol) e evaporado sob pressão reduzida, resultando-se num produto sólido policristalino castanho ($m = 3,1$ g). Rendimento foi 66,0%.

2.1.3 Preparação de $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{C}_{60})]$

Inicialmente, preparou-se em um Schlenk uma solução de C_{60} (86,6 mg; 0,12 mmol) em tolueno (30 mL). Em outro Schlenk, com tolueno (20 mL) à temperatura de 0°C , e saturado com etileno, foram adicionados em pequenas porções o $\text{Pt}(\text{cod})_2$ (49,1 mg; 0,12 mmol) e uma solução de tricicloexilfosfina (33,5 mg; 0,12 mmol) em tolueno. A mistura foi agitada por cerca de 30 min e o banho de gelo retirado. Foi adicionada lentamente nesta mistura a solução de C_{60} , observando-se o escurecimento imediato da solução (verde escura). A solução foi mantida sob agitação por cerca de 3 h. Em seguida, o sobrenadante foi removido e o precipitado lavado diversas vezes com tolueno, éter de petróleo e éter etílico. Depois de seco sob vácuo, foram obtidos 94,8 mg de um produto preto. (MM 1196,2 g/mol). Rendimento foi 66,0%. Análise elementar- C= 78,5%; H= 2,5%. (Calculado : C= 78,3%; H= 2,8%)

2.1.4 Preparação de $[Pt(C_2H_4)(PPh_3)C_{60}]$

Em um Schlenk contendo tolueno (20 mL) à temperatura de 0°C e saturado com etileno, foram adicionadas pequenas porções de $Pt(cod)_2$ (48,4 mg; 0,118 mmol). Uma solução de trifenilfosfina (30,9 mg; 0,118 mmol) em tolueno (15 mL) foi lentamente adicionada em seguida. A mistura reacional foi mantida sob agitação por 15 min e o banho de gelo retirado. Foi adicionada lentamente uma solução de C_{60} (84,8 mg; 0,118 mmol) em tolueno, observando-se o escurecimento da solução (verde escura). A solução foi agitada por 2 h, e filtrada numa coluna de Celite (2 cm). O filtrado foi concentrado e depois da adição de éter de petróleo ocorreu a precipitação de um produto verde escuro. Lavou-se o sólido várias vezes com éter etílico e éter de petróleo e secou-se sob vácuo. Foram obtidos de 21,3 mg de um produto preto. (MM 1206,08 g/mol). O rendimento foi 15%. Análise elementar C= 78,7%; H= 1,6%. (Calculado: C= 79,7%; H= 1,6%)

2.1.5 Preparação de $[Pt\{P(OMe)_3\}_2(C_{60})]$

Em um Schlenk, contendo tolueno (20 mL) à temperatura de 0°C e saturado com etileno, foram adicionadas pequenas porções de $Pt(cod)_2$ (50,4 mg; 0,12 mmol). Uma solução de trimetilfosfito (14,5 μ L; 0,12 mmol) em tolueno (15 mL) foi lentamente adicionada em seguida. Depois de agitar a mistura reacional por 15 min, o banho de gelo foi retirado. Adicionou-se à esta mistura uma solução de C_{60} (88,3 mg; 0,12 mmol) em tolueno, observando-se o escurecimento da solução para verde escura. A solução foi mantida sob agitação por 2 h, em seguida filtrada numa coluna de Celite (2 cm). Depois de concentrado o filtrado foi adicionado éter de petróleo para precipitação do produto. Lavou-se o sólido diversas vezes com éter etílico e éter de petróleo. O produto foi seco sob vácuo, obtendo-se 35,1 mg de um sólido preto (MM 1067,9 g/mol). O rendimento foi 27,4%. Análise elementar : C= 62,5%; H= 1,6%. (Calculado: C= 68,1%; H= 1,6%)

2.1.6 Preparação de $[Pt\{P(n-Bu)_3\}_2(C_{60})]$

Em um Schlenk, contendo tolueno (20 mL) à temperatura de 0°C e saturado com etileno, foram adicionadas pequenas porções de $Pt(cod)_2$ (31,2 mg; 0,076 mmol). Uma solução de tributilfosfina (37,4 μ L; 0,076 mmol) em tolueno (15 mL) foi lentamente adicionada em seguida, e a mistura reacional foi mantida sob agitação por 15 min. O banho de gelo foi retirado, e foi adicionada lentamente à esta mistura uma solução de C_{60} (54,7 mg; 0,076 mmol) em tolueno, com o escurecimento da solução (verde escuro). A solução foi mantida sob agitação por 18 h, e filtrada numa coluna de Celite (2 cm). Depois de concentrada a solução filtrada, adicionou-se éter de petróleo para precipitação do produto. Lavou-se o produto diversas vezes com éter etílico e éter de petróleo, que depois foi seco sob vácuo, obtendo-se 71,7 mg do produto. (MM 1368,4 g/mol). Rendimento foi de 71,5%. Análise elementar C= 76,4%; H= 4,1%. (Calculado: C= 76,4%; H= 4,0%)

2.1.7 Preparação de uma mistura de $[Pt(PCy_3)(PPh_3)(C_{60})]$ e $[Pt(PPh_3)_2(C_{60})]$

Num Schlenk, contendo tolueno (30 mL), foram adicionados $[Pt(PCy_3)(C_{60})]$ (29,4 mg; 0,024 mmol) e uma solução de trifenilfosfina (6,4 mg; 0,024 mmol) em tolueno. Borbulhou-se CO durante 30 s e deixou a solução agitar por cerca de 20 h. A solução resultante foi filtrada em uma coluna de Celite (2 cm de espessura), e concentrada até quase secura, e adicionou-se éter de petróleo para precipitação do produto, que foi lavado com éter de petróleo e éter etílico. O sólido foi seco sob vácuo, obtendo-se 20,5 mg de um produto preto.

2.1.8 Preparação de $[Pt(PCy_3)(CO)(C_{60})]$

Num Schlenk, contendo tolueno (30 mL), foi adicionado $[Pt(PCy_3)(C_{60})]$ (18,8 mg; 0,015 mmol). Borbulhou-se CO por cerca de 30 s e deixou-se agitar por 2 h. A solução foi filtrada numa coluna de Celite (2 cm), e concentrada. Foi adicionado éter de petróleo para precipitação do produto, que foi lavado com éter de petróleo e éter etílico, e seco sob vácuo. Foram obtidos 11,5 mg de um sólido preto. (MM 1223,2 g/mol). Rendimento foi 62,7%. Dados da análise elementar C= 76,8%; H= 2,7%. (Calculado: C= 77,5; H= 2,7%)

2.1.9 Preparação de uma mistura de $[Pt\{P(OMe)_3\}_2(C_{60})]$ e $[Pt(PCy_3)\{P(OMe)_3\}(C_{60})]$

Num Schlenk, contendo tolueno (30 mL), foram adicionados $[Pt(PCy_3)C_{60}]$ (15,7 mg; 0,013 mmol) e uma solução de trimetilfosfito (1,5 μ L; 0,013 mmol) em tolueno. Borbulhou-se CO por uns 30 s, e agitou a solução por 20 h. A solução resultante foi filtrada numa coluna de Celite (2 cm), e concentrada. A adição de éter de petróleo precipitou um sólido, que foi lavado com éter de petróleo e éter etílico. O produto foi seco sob vácuo, obtendo-se 11,0 mg de um produto preto

2.1.10 Preparação de $[Pt(PCy_3)(CNBu^t)(C_{60})]$

Em um Schlenk contendo tolueno (20 mL) à uma temperatura de 0°C e saturado com etileno, foram adicionadas pequenas porções de $Pt(cod)_2$ (28,0 mg; 0,068 mmol). Uma solução de tricicloexilfosfina (19,1 mg; 0,068 mmol) em tolueno (15 mL) foi lentamente adicionada em seguida. A mistura reacional foi mantida sob agitação por 30 min, o banho de gelo retirado e adicionada lentamente a esta mistura uma solução de C_{60} (49,0 mg; 0,068 mmol) em tolueno. A solução resultante foi mantida sob agitação por 3 h, até completo escurecimento da solução (verde escura) e a precipitação de um sólido. Nesta suspensão foi adicionado terc-butilisocianeto (6,3 μ L; 0,068 mmol), deixando a reação prosseguir por mais 3 h. A solução foi filtrada, utilizando-se uma coluna de Celite (2 cm), e concentrada. O produto foi precipitado com éter de petróleo, e lavado com éter de petróleo e éter etílico. Depois do produto seco sob vácuo, foram obtidos 50,0 mg de um sólido preto (MM

1279,3 g/mol). Rendimento foi 57,5%. Análise elementar C= 77,1; H= 3,0; N= 1,1%. (Calculado: C= 77,9; H= 3,3; N= 1,1%)

2.1.11 Preparação de uma mistura de $[Pt(PCy_3)(PMe_3)(C_{60})]$ e $[Pt(PMe_3)_2(C_{60})]$

Em um Schlenk contendo tolueno (20 mL) à temperatura de 0°C e saturado com etileno, foram adicionadas pequenas porções de $Pt(cod)_2$ (40,0 mg; 0,097 mmol). Uma solução de tricicloexilfosfina (27,3 mg; 0,097 mmol) em tolueno (15 mL) foi lentamente adicionada em seguida. A mistura reacional foi mantida sob agitação por 30 min, o banho de gelo retirado, e adicionada lentamente uma solução de C_{60} (70,1 mg; 0,097 mmol) em tolueno. A solução foi mantida sob agitação por 30 horas, até o escurecimento da solução (verde escura) e a precipitação de um sólido. Nesta suspensão foi adicionada uma solução de trimetilfosfina (10 μ L; 0,097 mmol) em tolueno, deixando a reação prosseguir por 3 h. A solução resultante foi filtrada numa coluna de Celite (2 cm) e concentrada. Foi adicionado éter de petróleo para precipitação. Depois de lavado o sólido com éter de petróleo e éter etílico, e seco sob vácuo, foram obtidos 58,1 mg de um produto preto.

2.1.12 Preparação de uma mistura de $[Pt(PPh_3)(PMe_3)(C_{60})]$ e $[Pt(PPh_3)_2(C_{60})]$

Em um Schlenk contendo tolueno (20 mL) à temperatura de 0°C e saturado com etileno, foram adicionadas pequenas porções de $Pt(cod)_2$ (27,5 mg; 0,067 mmol). Uma solução de trifenilfosfina (17,5 mg; 0,067 mmol) em tolueno (15 mL) foi lentamente adicionada. A mistura reacional foi mantida sob agitação por 30 min, o banho de gelo retirado e adicionada lentamente a esta mistura uma solução de C_{60} (48,2 mg; 0,067 mmol) em tolueno. A solução resultante foi mantida sob agitação por 3 h, até o escurecimento da solução (verde escura) e a precipitação de um sólido. Nesta suspensão foi adicionada uma solução de trimetilfosfina (7 μ L; 0,067 mmol) em tolueno, deixando a reação prosseguir por mais 3 h. A solução foi filtrada numa coluna de Celite (2 cm), e concentrada. Foi adicionado éter de petróleo para precipitação. Depois de lavado o sólido com éter de petróleo e éter etílico, e seco sob vácuo, foram obtidos 31,1 mg de um produto verde.

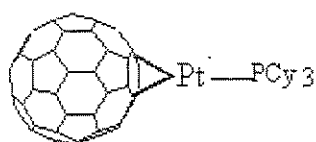
CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

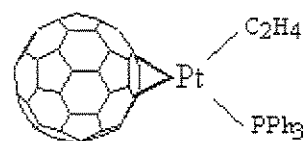
3.1 Estruturas propostas para os compostos obtidos

Através de uma série de síntese foram obtidos vários adutos organofulerenos. Em virtude dos reagentes fosforados presentes formarem ligações fortes com fragmentos platina-fulereno, as reações resultaram em produtos estáveis e garantindo assim resultados satisfatórios.

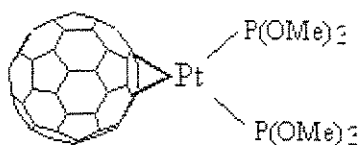
Os principais produtos preparados e caracterizados foram:



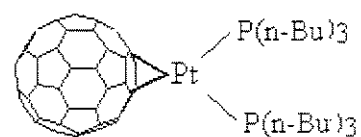
Produto 1



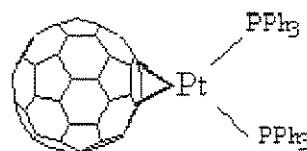
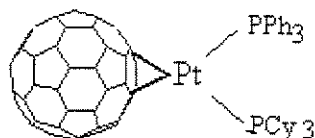
Produto 2



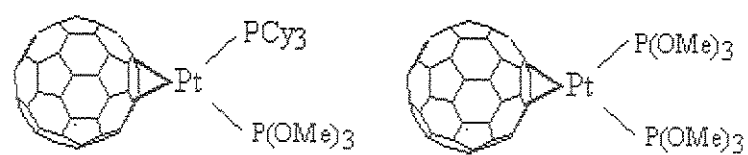
Produto 3



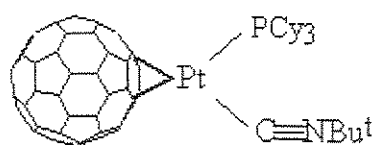
Produto 4



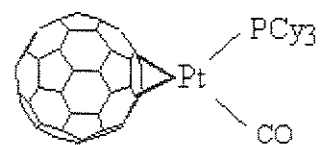
Produto 5



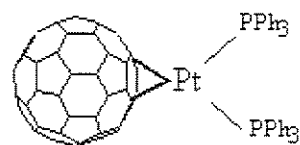
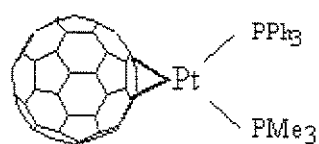
Produto 6



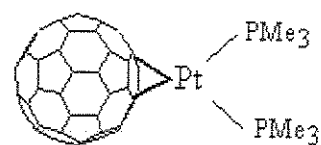
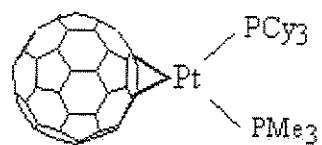
Produto 7



Produto 8



Produto 9

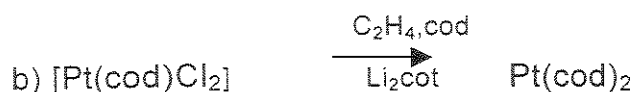


Produto 10

Figura 3.1 - Fórmulas estruturais dos compostos obtidos.

3.2 Características do precursor

O precursor de todos os produtos foi o $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$, preparado seguindo as etapas abaixo:



A etapa de obtenção do $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ a partir do $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$ exigiu alguns cuidados especiais. Uma atmosfera inerte e/ou de etileno, e uma exata estequiometria foram essenciais para obtenção do produto em um bom rendimento da reação. O composto obtido apresentou uma coloração castanha.

O precursor, $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$, saturado com etileno e na presença de fosfinas, permitiu as obtenções dos compostos $[(\text{PR}_3)\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ e $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PR}_3)_2]$.

Foram explorados os comportamentos reacionais dos compostos $[(\text{PR}_3)\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ com C_{60} para obtenção de produtos como $[(\text{PR}_3)\text{Pt}(\text{PR}'_3)\text{C}_{60}]$. Estes materiais de partida são bastante reativos, pois são fontes de fragmentos de coordenação insaturada PtL (12 elétrons) depois da perda de etileno lábil, disponibilizando-se 2 sítios de coordenação para outros ligantes. É bom lembrar que outros compostos de platina $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PR}_3)_2]$ ²⁰, são de uso mais limitado, pois têm duas moléculas inertes de PR_3 coordenadas ao centro metálico. No entanto, possuem ainda uma boa reatividade, pois são fontes de fragmentos de coordenação insaturada do tipo PtL_2 (14 elétrons), permitindo a ligação de mais um ligante.

²⁰ Stone, F. G. A.; *Acc. Chem. Res.*, (1981), **14**, 318.

3.3 Características dos ligantes

Várias fosfinas terciárias foram utilizadas como ligantes auxiliares levando em conta as propriedades estéricas dessas fosfinas. O parâmetro usado para quantificar as propriedades estéricas das fosfinas ou fosfitos foi o ângulo de cone θ . Este ângulo é medido para fosfina simétricas a partir de um cone cilíndrico centrado a uma distância do átomo de fósforo igual ao valor do comprimento da ligação M-P, levando em conta os raios de *van der Waals* dos átomos externos dos substituintes R.²¹ Por exemplo, trimetilfosfito -POMe₃ θ = 107°, trimetilfosfina -PMe₃ θ = 118, trifenilfosfina -PPh₃ θ = 145° e tricicloexilfosfina -PCy₃ θ = 179°.

²¹ Tolman, C. A.; *Chem. Rev.*, (1977), **77**, 313.

3.4 Esquema das reações realizadas

As reações realizadas são mostradas no esquema seguinte:

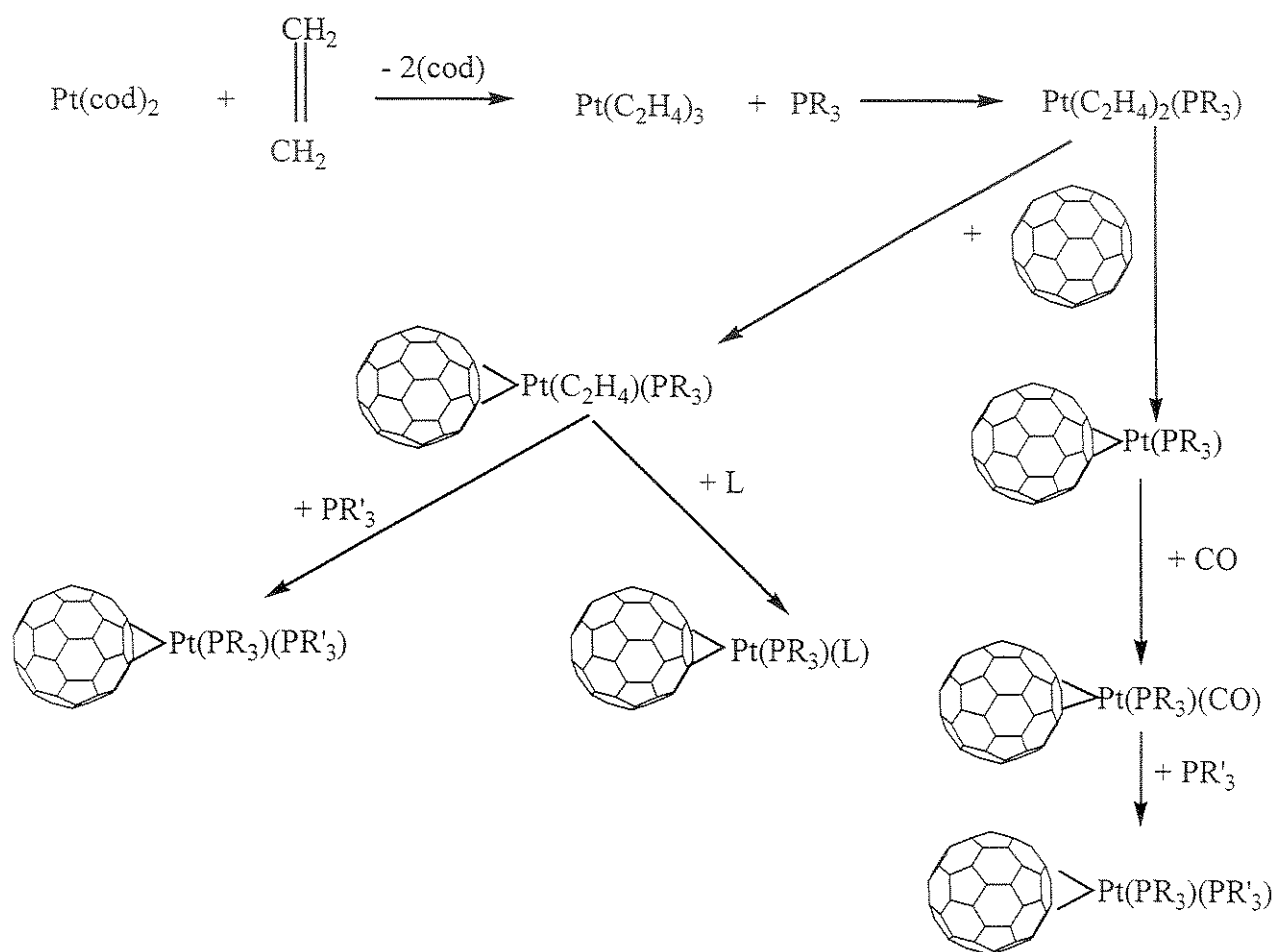


Figura 3.2 - Esquema das reações

3.5 Resultados

O primeiro indício da complexação P-Pt⁰-C₆₀ foi a coloração da solução, que passa de magenta (do C₆₀ puro) para verde. Esta definição de cor já foi estabelecida em diversas publicações.²² A coordenação do C₆₀ foi também acompanhada pelos espectros eletrônicos do meio reacional. O C₆₀ puro apresenta um espectro eletrônico com os seguintes máximos de absorções: 213, 257, 329 nm (ϵ_{max} = 135000, 175000, 51000), 404 nm (fraca), 440-670 nm (largas) (max. 500, 540, 570, 600, e 625 nm).²³ As principais bandas observadas dos produtos em tolueno estão localizadas em 287 nm, 341 nm, e 584 nm(larga).

Os produtos foram caracterizados por Espectroscopia na região de infravermelho (IV), Espectroscopia Raman, análise elementar e RMN ¹H e ³¹P.

Os dados são apresentados nas tabelas que se seguem e serão posteriormente discutidos.

²² Wijnkoop, M. V; Meidine M. F.; Avent, A. G.; Darwish, A.D.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; and Walton, R.M; *J. Chem., Soc. Dalton Trans.*; (1997), 675.

²³ Chernega, A. N.; Green, M. L. H.; Haggitt, J.; and Stephens, A. H. H.; *J. Chem., Soc. Dalton Trans.*; (1998), 755

Tabela 3.1 - Espectros dos produtos na região do infravermelho:

Composto	Bandas do IV (cm^{-1})
1	525,8(f); 575,8(f); 1185,5 (f); 1459,2(m).
2	523,9(f); 575,0(f); 1185,6(f); 1461,1(m).
3	537,1(f); 576,7(f); 1185,56(f); 1458,4(m).
4	526,2(f); 575,8(f); 1023,1(m); 1181,2(f); 1461,0(m).
5	526,8(f); 577,8(f); 1184,6(f); 1459,0(m).
6	527,1(f); 576,7(f); 1027,8(m); 1182,5(f), 1459,4(m).
7	527,3(f); 560,0(f); 1180,0(f); 1198,8(m), 1460,9(m); 2139,6(m).
8	526,6(f); 578,2(f); 1184,4(f); 1459,7(m), 2021,9(m).
9	527,2(f); 578,2(f); 1184,4(f); 1456,3(m).
10	526,5(f); 578,2(f); 1183,7(f); 1458,7(m).

Tabela 3.2 - Espectros Raman dos produtos

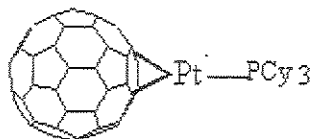
[Pt(PPh ₃) ₂ (C ₆₀)] ²⁴		C ₆₀		[Pt(PCy ₃)(C ₆₀)]		[Pt(P(But) ₃) ₂ (C ₆₀)]		[Pt(C ₂ H ₄)(PPH ₃)(C ₆₀)]		[Pt{P(OMe) ₃ (PCy ₃)(C ₆₀)}] ⁺	
ν (cm ⁻¹)	intensidade	ν (cm ⁻¹)	intensidade	ν (cm ⁻¹)	intensidade	ν (cm ⁻¹)	intensidade	ν (cm ⁻¹)	intensidade	ν (cm ⁻¹)	intensidade
265	0,65			268	0,29	264	0,43	266	0,18	268	0,40
271	0,42	272 (H _g)	0,86								
291	0,33										
348	0,05										
377	0,61			372	0,21	374	0,35	364	0,10	373	0,17
434	0,11	432 (H _g)	0,13								
448	0,23										
490	0,66	495 (A _g)	1,00	488	0,33	488	0,67	487	0,28	489	0,46
507	0,19										
529	0,09	534	0,07								
552	0,75					546	0,50			545	0,46
563	0,20	566	0,06			578	0,65	576	0,28	578	0,38
581	0,75										
671	0,07										
709	0,18	710 (H _g)	0,11			706	0,33				
722	0,41										
746	0,37					742	0,54	741	0,20	741	0,21
759	0,38					757	0,44				
774	0,12	772 (H _g)	0,20					795	0,11	769	0,19
948	0,07										
971	0,05										
1003	0,16							997	0,07		
1077	0,03							1074	0,07		
1097	0,08	1100 (H _g)	0,11								
1286	0,06	1249 (H _g)	0,09								
1423	0,14	1425 (H _g)	0,05								
1461	1,00	1468 (A _g)	0,92	1456		1418	0,18	1418	0,20	1422	0,17
1573	0,12	1574 (H _g)	0,12			1457	1,00	1456	1,00	1458	1,00
3058	0,04					2868	0,04	2872	0,18	1570	
									0,04		

²⁴ Chase, B.; and Fagan, P. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1992), **114**, 2252.

Tabela 3.3 - Dados de RMN ^{31}P e ^1H .

Produto	δ de RMN de ^1H (ppm)	δ de RMN de ^{31}P (J em Hz)
1		15,8(s)
2	2,1(s), 7,1 - 7,6 (m)	27,0(s) ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3937$)
3	3,9(d), 1,5(s), 3,7(m)	141,7(s) ($^1J_{\text{P-Pt}} = 5935$)
4	0,9(t), 1,5(m)	9,3 (s) ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3728$)
5	7,2 - 7,8 (m), 1,0 - 2,0 (m)	35,4(d) ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3733$; $^1J_{\text{P-P}} = 26$) 23,7(d) ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3817$; $^1J_{\text{P-P}} = 26$) 26,4(s) ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3937$)
6	3,9(d), 1,2 - 2,3 (m)	36,8(d) ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3418$; $^1J_{\text{P-P}} = 13$) 142,2(d) ($^1J_{\text{P-Pt}} = 6226$; $^1J_{\text{P-P}} = 13$)
7		38,1(s) ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3614$)
8		39,0(s) 50,6(s)
9	1,1 - 2,3 (m), 0,9 (d)	38,8(d) ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3767$; $^1J_{\text{P-P}} = 26$) -21,1(d) ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3749$; $^1J_{\text{P-P}} = 26$) -18,5(s) ($^1J_{\text{P-Pt}} = 4020$)
10	7,2 - 7,8 (m), 2,3(s), 1,5(m), 0,9(d)	26,7(s) ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3932$) 29,0(d) ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3935$; $^1J_{\text{P-P}} = 24$) -19,7(d) ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3772$; $^1J_{\text{P-P}} = 24$)

3.5.1 Produto 1- $[Pt(PCy_3)(C_{60})]$



Para o composto $[Pt(PCy_3)(C_{60})]$ (**1**) não foi possível a obtenção de espectros de RMN em solução, devido à sua baixa solubilidade. A análise de RMN ^{31}P foi realizada no sólido, técnica que dificilmente permite a visualização dos acoplamentos Pt-P. Observou-se um singlete em 15,8 ppm para o núcleo de fósforo.

O espectro vibracional do C_{60} (grupo pontual I_h) apresenta 14 modos fundamentais ($\Gamma = 4F_{1u} + 8H_g + 2A_g$). Sendo que 4 modos são ativos no IR ($4F_{1u}$), e 10 ativos no Raman ($8H_g + 2A_g$)²⁵. O aumento do número de vibrações observado na Tabela 3.2 é interpretado como evidência de coordenação L-Pt- C_{60} , que leva à formação de produtos de simetria mais baixa. As vibrações relacionadas com as fosfinas ligadas ao centro metálico são fracas em relação às do C_{60} , por isto difíceis de detecção. Nos espectros de IV e Raman do composto **1**, foram observadas as bandas típicas do estiramento da ligação $C_{60} - Pt$.

Em relação às análises elementares o erro de 0,3% calculado para o carbono e de 10,7% para o hidrogênio são aceitáveis. Pois é comum que produtos de fulereno retenham solventes nas cavidades intersticiais. Devido a massa elevada de carbono é também possível uma combustão incompleta da amostra. Contudo, o composto **1** foi muito útil como precursor na preparação de outros produtos solúveis

²⁵ Herbst, M. H.; Pinhal, N. M.; Demétrico, F. A. T.; Dias, G. H. M.; Vugman, N. V.; *J. Non-Crystalline Solids*, (2000), **272**, 127.

3.5.2 Produto 2 - $[Pt(C_2H_4)(PPh_3)(C_{60})]$

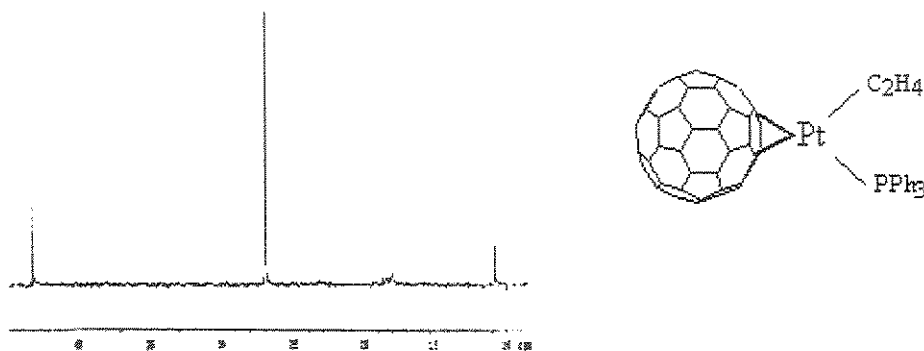


Figura 3.2 – Espectro de RMN de ^{31}P do composto $[Pt(C_2H_4)(PPh_3)(C_{60})]$.

O espectro de RMN de 1H do composto $[Pt(C_2H_4)(PPh_3)(C_{60})]$ (2) mostrou um multipeto para aos hidrogênios aromáticos dos grupos fenilas da fosfina na região em torno de 7,1 - 7,6 ppm. O sinal em 2,1 ppm foi atribuído ao CH_2 do etileno. O espectro de RMN de ^{31}P apresentou um deslocamento químico em 27,0 ppm para o fósforo da fosfina com um acoplamento P-Pt de 3937 Hz. O espectro de Raman apresentou os modos vibracionais do C_{60} deslocados devido à sua interação com a Pt. Esses dados comprovam a estrutura proposta. A análise elementar apresentou um erro de 1,3% para o carbono.

3.5.3 Produto 3 - $[Pt\{P(OMe)_3\}_2(C_{60})]$

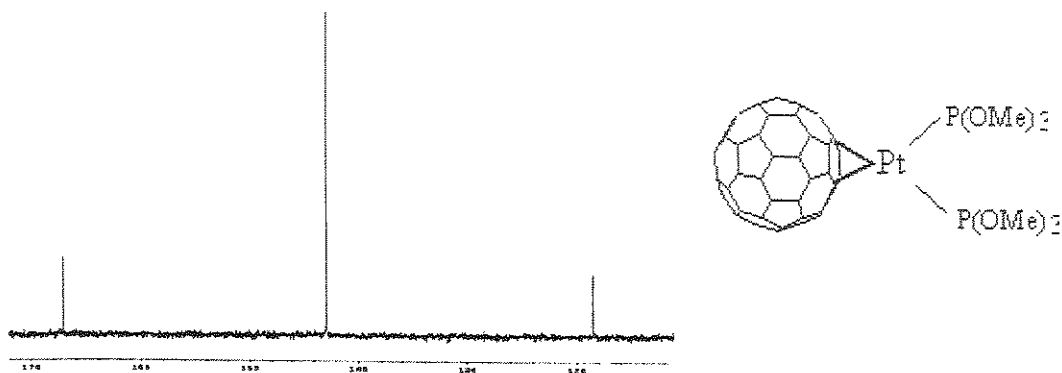


Figura 3.3 - Espectro de RMN de ^{31}P do composto $[Pt\{P(OMe)_3\}_2(C_{60})]$.

Para o composto **3**, o espectro de RMN de 1H apresentou os deslocamentos $\delta = 3,9(d)$ e $3,7(m)$ para os prótons metílicos. No espectro de RMN de ^{31}P (Figura 3.3) o deslocamento químico observado para o fósforo foi 141,7 ppm com acoplamento $^1J_{P-Pt} = 5935$ Hz. Em compostos análogos, como os $[Pt\{P(OPh)_3\}_2(C_{60})]$ e $[Pt\{P(Obu)_3\}_2(C_{60})]$, os valores de δ são observados em 132,3 e 129,1 ppm respectivamente, com acoplamento em torno de 6000 Hz.²⁶ Na figura 3, observa-se que não ocorreu a formação de outros subprodutos contendo ligantes fosforados. A análise elementar infelizmente apresentou um erro de 8,2% para o carbono, que ainda é um pouco alto, provavelmente por causa de C_{60} residual. A fórmula sugerida para o produto **3** é $[Pt\{P(OMe)_3\}_2(C_{60})]$.

²⁶ (a) Brady, F. J.; Cardin, D. J.; e Domin, M.; *J. Organomet. Chem.*, (1995), **491**, 169.
(b) Kunkely, H.; and Vogler, A.; *Inorg. Chim. Acta*, (1996), **250**, 375.

3.5.4 Produto 4 - $[Pt\{P(n-Bu)_3\}_2(C_{60})]$

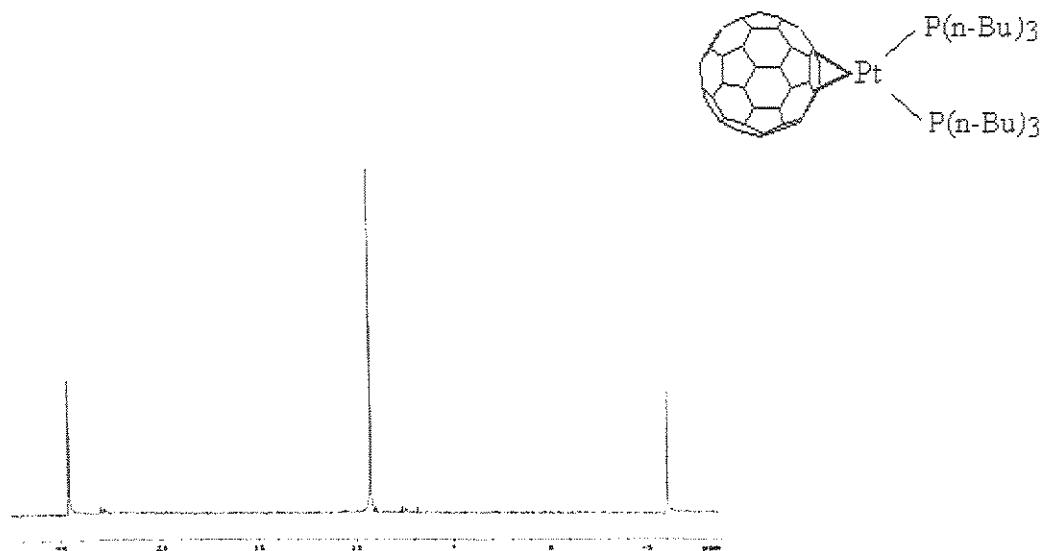


Figura 3.4- Espectro de RMN de ^{31}P do composto $[Pt\{P(n-Bu)_3\}_2(C_{60})]$.

O espectro de RMN de 1H do composto **4** apresentou um tripleto em 0,9 ppm, atribuído aos prótons metílicos, e um multipeto em 1,5 ppm referente ao CH_2 . No espectro de RMN de ^{31}P o sinal observado foi em 9,3 ppm para o ligante $P(n-Bu)_3$ com um acoplamento P-Pt de 3728 Hz. No espectro de IV verificou-se a presença da banda em 1376 cm^{-1} atribuída ao $\nu(CH_2)$ da cadeia butil. Pela análise elementar, constata-se que o composto apresenta valores dentro do esperado. Contudo, a alta percentagem de hidrogênio e a ausência do sinal relativo ao etileno no espectro de RMN de 1H sugerem-se que o composto **4** trata-se realmente do $[Pt\{P(n-Bu)_3\}_2(C_{60})]$. O erro calculado para esse produto foi de 2,4 % para o hidrogênio.

3.5.5 Produto 5 - $[Pt(PCy_3)(PPh_3)(C_{60})] + [Pt(PPh_3)_2(C_{60})]$

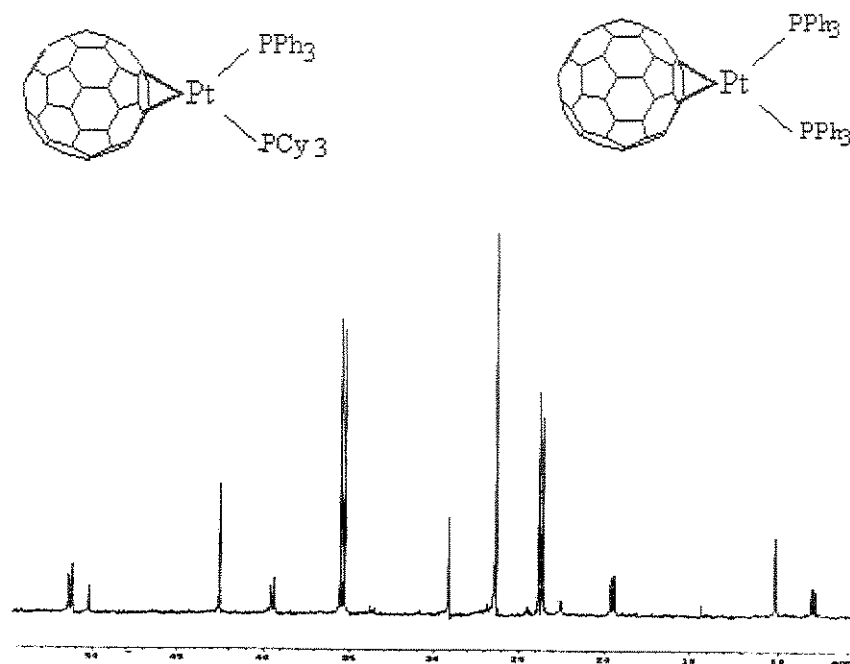


Figura 3.5 - Espectro de RMN de ^{31}P da mistura de compostos $[Pt(PCy_3)(PPh_3)(C_{60})]$ e $[Pt(PPh_3)_2(C_{60})]$.

O espectro de RMN de 1H do composto **5** apresentou um multipletto na região de 7,2 – 7,8 ppm referente aos prótons das fenilas, e um outro na região entre 1,0 – 2,0 ppm que foi atribuído aos prótons cicloexílicos. O espectro do núcleo ^{31}P apresentou um duplete em 35,4 ppm para o P' da PCy_3 , com acoplamento de $J_{P-Pt} = 3733$ Hz, e um outro em 23,7 ppm que foi atribuído ao P da PPh_3 , com acoplamento de $J_{P-Pt} = 3817$ Hz. Ambos dupletos apresentaram acoplamentos $J_{P-P} = 26$ Hz. Observou-se ainda a presença de um sinal em 26 ppm, com acoplamento igual a $J_{P-Pt} = 3937$ Hz.

Esse sinal é do subproduto, $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_{60})]$, conhecido na literatura²⁷. Outros sinais foram observados em 29 ppm para Ph_3PO e 50,2 ppm para Cy_3PO , que são impurezas usuais²⁸. Analisando todos esse dados, pode-se afirmar que o composto **5** trata-se de uma mistura dos compostos $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{PPh}_3)(\text{C}_{60})]$ e $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_{60})]$, contaminadas por óxidos de fosfinas. Observa-se que a entrada de duas trifenilfosfina é estericamente possível por apresentar um ângulo (de 145°) menor que o da cicloexilfosfina que é de 179° . Temos uma mistura com cerca de 27% de $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_{60})]$ e 63% de $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{PPh}_3)(\text{C}_{60})]$, essa percentagem foi medida através da intensidade dos picos observado nos espectros de RMN de ^{31}P .

²⁷ Fagan, P. J.; Calabrese, J. C.; and Malone, B.; *Science*, (1991), **252**, 1160.

²⁸ Davies, J. A.; Dutremez, S.; and Pinkerton, A. A.; *Inorg. Chem.*, (1991), **30**, 2380.

3.5.6 Produto 6 - $[Pt(PCy_3)\{P(OMe)_3\}(C_{60})] + [Pt\{P(OMe)_3\}_2(C_{60})]$

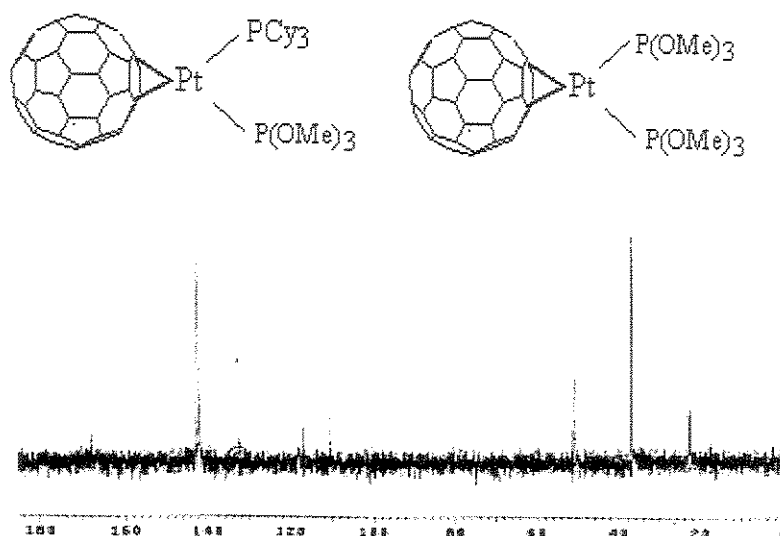


Figura 3.6 - Espectro de RMN de ^{31}P da mistura de compostos $[Pt(PCy_3)\{P(OMe)_3\}(C_{60})]$ e $[Pt\{P(OMe)_3\}_2(C_{60})]$.

O composto **6** apresentou no seu espectro de RMN de próton um duplete em 3,9 ppm que é atribuído ao H do CH₃-O-P, e um multiplete em 1,2 – 2,3 ppm relativo aos prótons cicloexílicos. O espectro de RMN de ^{31}P apresentou um duplete em 36,8 ppm referente ao P' da PCy₃, com acoplamentos $J_{P'-Pt} = 3418$ Hz e $J_{P'-P} = 13$ Hz. E um outro duplete em 142,2 ppm que foi atribuído ao P do P(OMe)₃, com acoplamentos $J_{P-Pt} = 6226$ Hz e $J_{P-P'} = 13$ Hz. Esses dados comprovam uma formulação correta para $[Pt(PCy_3)\{P(OMe)_3\}(C_{60})]$. O espectro de RMN de ^{31}P ainda apresentou um sinal em 132,7 ppm com acoplamento $J_{P-Pt} = 6226$ Hz, por causa do subproduto $[Pt\{P(OMe)_3\}_2(C_{60})]$. Portanto, esse produto trata-se de uma mistura característica do próprio sistema em estudo, com cerca

de 89% de $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}(\text{C}_{60})]$ e 11 % de $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2(\text{C}_{60})]$. A coordenação de dois fosfitos devem-se ao parâmetro estérico, pois o ângulo cone de 107° é bem menor do que da tricicloexilfosfina.

3.5.7 Produto 7 - $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{CNBu}^t)(\text{C}_{60})]$

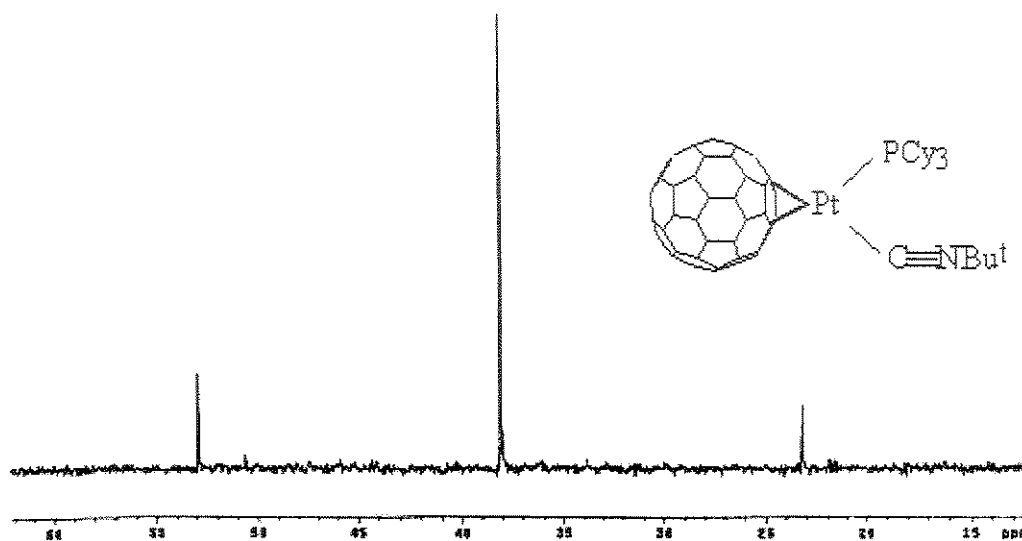


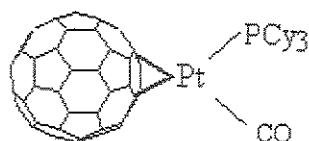
Figura 3.7 - Espectro de RMN de ^{31}P do composto $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{CNBu}^t)(\text{C}_{60})]$

No espectro de RMN de ^1H do composto 7 foi observado um multipeto na região 1,3 – 2,3 ppm atribuído aos prótons cicloexílicos. Os sinais dos hidrogênios metílicos do ligante terc-butilisocianeto aparecem na mesma região do multipeto.

No espectro de infravermelho foi observada uma banda em 2139 cm^{-1} atribuída ao $\nu(\text{CN})$, e uma banda em 1198 cm^{-1} correspondente ao $\nu(\text{CC}_3)$ do terc-butil isocianeto.

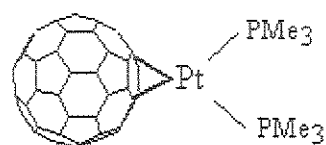
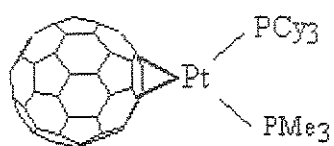
O espectro de RMN de ^{31}P (Figura 3.7) apresentou um sinal em 38,1 ppm com acoplamento $^1J_{\text{P-Pt}} = 3614$ Hz. Esses dados confirmam a fórmula proposta $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{CNBu}^t)(\text{C}_{60})]$. O resultado da análise elementar apresentou um erro de C = 1,0 % e H = 9,0 %.

3.5.8 Produto 8 - $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{CO})(\text{C}_{60})]$



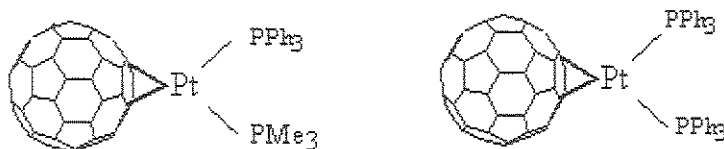
O espectro de RMN de ^{31}P apresentou um singlete em 39,0 ppm que foi atribuído a fosfina e um outro em 50,6 ppm ao óxido dessa fosfina. Não se observou acoplamento entre P-Pt. O espectro no IV apresentou uma banda típica do estiramento da carbonila terminal $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ em $2021,9\text{ cm}^{-1}$. A análise elementar mostrou um erro de 0,9 % para o carbono. A estrutura proposta é $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{CO})(\text{C}_{60})]$.

3.5.9 Produto 9 - $[Pt(PCy_3)(PMe_3)(C_{60})] + [Pt(PMe_3)_2(C_{60})]$



Para o produto **9** observou-se no espectro de RMN de próton um multipeto na região 1,1 – 2,3 ppm atribuído aos hidrogênios do cicloexil, e um dupeto em 0,9 ppm para os prótons metílicos. O espectro de RMN de ^{31}P apresentou um dupeto em -21,1 ppm atribuído ao P da PMe_3 com acoplamentos $^1J_{P-Pt} = 3749$ Hz e $^1J_{P-P} = 26$ Hz, e um outro dupeto foi observado em 38,8 ppm relativo ao P da PCy_3 , com acoplamentos $^1J_{(P-Pt)} = 3767$ Hz e $^1J_{(P-P)} = 26$ Hz. Esses dados correspondem à fórmula $[Pt(PCy_3)(PMe_3)(C_{60})]$. Foi também observado nesse espectro um sinal em -18,5 ppm com acoplamento de $^1J_{(P-Pt)} = 4020$ Hz, que foi atribuído ao subproduto $[Pt(PMe_3)_2(C_{60})]$.

3.5.10 Produto 10 - $[Pt(PPh_3)(PMe_3)(C_{60})]$ e $[Pt(PPh_3)_2(C_{60})]$



No espectro de 1H do produto **10** observou-se um multipeto na região 7,2 - 7,8 ppm atribuído aos prótons dos grupos fenilas, e um dupeto em 0,9 ppm para os hidrogênios metílicos. O espectro de RMN de ^{31}P apresentou um dupeto em 29,0 ppm atribuído ao P da PPh_3 com acoplamento P-Pt de 3935 Hz, e um outro em -19,7 relativo ao P da PMe_3 com acoplamento P-Pt de 3772 Hz. Ambos dupletos apresentaram acoplamentos P-P de 24 Hz. Estes dados sugerem que o composto **10** é o produto $[Pt(PPh_3)(PMe_3)(C_{60})]$. Observou-se ainda um singeto em 26,7 ppm com acoplamento de 3932 Hz característico do subproduto $[Pt(PPh_3)_2(C_{60})]$.

CAPÍTULO 6

6.1 CONCLUSÃO

Foram preparados vários complexos de Platina-Fulereo com diferentes ligantes. A caracterização dos produtos foi otimizada, levando em conta sua solubilidade. O produto 1, $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{C}_{60})]$, embora tenha apresentado uma baixa solubilidade, dificultando a sua caracterização, depois do borbulhamento de CO na suspensão deste reagente em tolueno, observou-se que as reações com outras fosfinas ocorrem prontamente. Assim, um novo mecanismo foi proposto. Os produtos foram bem caracterizados espectroscopicamente.

As seguintes observações foram levadas em consideração nas reações do sistema $\text{Pt}(0) + \text{PR}_3 + \text{C}_{60}$:

- Os precursores usados, $[(\text{PR}_3)\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$, geradores dos fragmentos $\text{Pt}(\text{PR}_3)$, são ideais para o sistema de reações.
- volume dos grupos R das fosfinas, discriminado pelo seu ângulo de cone, é muito importante, assim como a basicidade. Portanto, a reação pode ser dirigida para formação de um determinado produto. Conforme observado abaixo:

- $[(\text{PR}_3)\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2] + \text{C}_{60} \rightarrow [(\text{PR}_3)\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_{60})] \text{ ou } [(\text{PR}'_3)\text{Pt}(\text{C}_{60})]$
- $[(\text{PR}_3)\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_{60})] + \text{PR}''_3 \rightarrow [(\text{PR}_3)\text{Pt}(\text{PR}''_3)(\text{C}_{60})] \text{ e/ou } [\text{Pt}(\text{PR}''_3)_2(\text{C}_{60})]$
- $[(\text{PR}_3)\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_{60})] + \text{L} \rightarrow [(\text{PR}_3)\text{Pt}(\text{L})(\text{C}_{60})]$
- $[(\text{PR}'_3)\text{Pt}(\text{C}_{60})] + \text{PR}''_3 \rightarrow [(\text{PR}'_3)\text{Pt}(\text{PR}''_3)(\text{C}_{60})]$
- $[(\text{PR}'_3)\text{Pt}(\text{C}_{60})] + \text{L} \rightarrow [(\text{PR}'_3)\text{Pt}(\text{L})(\text{C}_{60})]$

R, R' = Ph, Cy, OMe, n-Bu

R'' = Me

L = CO, CNBu^t

6.2 ETAPAS FUTURAS

Proceder estudos de reatividade do Fulereno-60 com diferentes metais e de novos complexos com uso de outras fosfinas e difosfinas.

Sabendo que o comportamento do sistema é formar diferentes produtos de difícil separação, usaremos novas técnicas de identificação. Uma delas, já definida, é a espectroscopia de massa. Será utilizado um espectrômetro da Micromass do tipo Q-TOF1 com a ionização por Electrospray (ESI). Essa técnica permite detectar com precisão as massas moleculares de todos compostos presentes nas misturas.

Outra atenção, em especial, será dada para a obtenção de espectros de RMN de ^{195}Pt .