

Dissertação de Mestrado

**Síntese e Caracterização de Complexos de
Platina Contendo o Ligante Azodicarboxilato
de Dietila (DAC)**

Candidato: Luís Antônio Sanchez de Almeida Prado

Orientador: Professor Doutor Gilson Herbert Magalhães Dias

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

Prado, Luis Antônio Sanchez de Almeida

P882s Síntese e caracterização de complexos de platina contendo o ligante azodicarboxilato de dietila (DAC). / Luís Antônio Sanchez de Almeida Prado. -- Campinas, [SP : s.n.], 1996.

Orientador: Gilson Herbert Magalhães Dias.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Complexos. 2. Platina. 3. Reatividade. 4. Azodicarboxilato de dietila. I. Dias, Gilson Herbert Magalhães. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

| |
|------------|
| IQ |
| UNICAMP |
| P882s |
| 28540 |
| 667/96 |
| R\$ 13,00 |
| 11/09/96 |
| 10009642-7 |



*Aos meus pais Neuza e Gastão
A Deus e todos os espíritos que lutam com Ele, e por Ele*

Agradecimentos:

Ao Prof.Dr.Gilson Herbert Magalhães Dias pelo apoio e incentivo dados no decorrer deste trabalho.

Ao Prof. Eduardo J.S.Vichi e à professora Dr^a Annelise Engel Gerbase (UFRGS) que me introduziram à química de compostos organometálicos.

À Prof^a Dr^a Maria Domingues Vargas, pelas sugestões e discussões preciosas para a confecção deste trabalho. Ao Prof. Dr. Edison Stein, pela ajuda na obtenção e discussão dos voltamogramas obtidos neste trabalho. À Prof^a Dr^a Anita J. Marsaioli, pela sugestões na interpretação dos espectros de RMN-¹³C-{¹H}.

Aos colegas do laboratório de organometálicos: Patrícia, Alberto, Maurício, Melchior, Paula, Cléber, Sílvio, Fátima, Mari, Cida, Marcelo, Cláudio, Graça e, especialmente, à Regina, à Alba e ao Marco. Aos colegas do laboratório de biotermodinâmica: Eloi, Sílvia, Rodolpho, Amélia e, especialmente, ao Alexandre, Lígia e Carmelita e ao Prof.Dr. Pedro Volpe.

Aos queridos amigos Rubens e Márcio, pela amizade, "paciência" e companheirismo durante todos esses anos. À querida amiga Rosa, por tudo...

Aos meus colegas da universidade (companheiros de luta) Zé Arnaldo, Liane, Luther, Rodrigo, Simone, Cristiane, Cristina, Glória, Cristiana, Lucila, Débora, às Andréas, e um agradecimento especial, e carinhoso, para a Iara.

Aos meus colegas do pensionato, à D.Rita de Cássia Aranda e família, à Juju, Bonnie, Kaoma, Luana, Bia, e ao Ivan.

Aos funcionários do Instituto de Química da UNICAMP, pela ajuda sempre constante no decorrer deste trabalho.

À técnica e amiga Maria Deuma Gomes da Silva, pela amizade e exemplo de que a perseverança pode vencer todas as barreiras.

Ao Dr.Ricardo Gomes da Rosa, à Noemi e Lolly pelas sugestões e correções, importantes para a confecção da dissertação presente.

Ao CNPq e ao FAEP, pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram com a execução deste trabalho.

ÍNDICE

| | |
|-------------------------------------|-----|
| Lista de abreviaturas | i |
| índice de figuras | iii |
| índice de esquemas | v |
| índice de tabelas | vi |
| Índice de espectros e voltamogramas | vii |

CAPÍTULO UM. INTRODUÇÃO

| | |
|--|----|
| 1.1 Prólogo | 1 |
| 1.2 Complexos de Diazeno (HN=NH) e metil-diazeno (H ₃ C-N=NH) | 3 |
| 1.3 Química de Coordenação dos Dialquil- e Diarildiazenos | 5 |
| • 1.3.1 A coordenação lateral | 5 |
| • 1.3.2 A ortometalação do azobenzeno | 9 |
| • 1.3.3 A coordenação dos dialquil- e diarildiazenos a compostos polinucleares de ferro. | 10 |
| 1.4 Diazenos α -dicarbonilados como ligantes. | 13 |
| • 1.4.1 Prólogo | 13 |
| • 1.4.2 Complexos de α -dicarbonildiazenos coordenados lateralmente | 14 |
| • 1.4.3 A formação de complexos metalacíclicos dos α -dicarbonildiazenos | 15 |
| • 1.4.4. Adição de ésteres do ácido azodicarboxílico a ligações metal-metal | 19 |
| • 1.4.5 O comportamento eletroquímico de complexos bimetálicos de α -dicarbonildiazenos | 23 |

| | |
|---------------------------------|-----------|
| CAPÍTULO DOIS. OBJETIVOS | 31 |
|---------------------------------|-----------|

CAPÍTULO TRÊS. ESTUDO ELETROQUÍMICO E ESPECTROSCÓPICO DO COMPLEXO [Pt(COD)(DAC)] EM SOLUÇÃO : ASPECTOS ESTRUTURAIS E DE LIGAÇÃO.

| | |
|--|----|
| 3.1 Síntese do complexo [Pt(COD)(DAC)] | 32 |
| 3.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho | 33 |
| 3.3 Estudo estrutural em solução do [Pt(COD)(DAC)] por RMN- ¹ H. | 37 |
| • 3.3.1 Estudo dos isômeros do [Pt(COD)(DAC)] em solução | 37 |
| • 3.3.2 Estudo das constantes de acoplamento próton-platina do [Pt(COD)(DAC)] | 44 |
| • 3.3.3. Estudo da habilidade receptora π do DAC coordenado com base nos dados de RMN- ¹ H do complexo [Pt(COD)(DAC)] | 45 |
| 3.4 O comportamento eletroquímico do [Pt(COD)(DAC)] | 48 |
| 3.5 A estrutura do [Pt(COD)(DAC)] | 50 |
| 3.6 Conclusões | 51 |

CAPÍTULO QUATRO. REAÇÕES DO [Pt(COD)(DAC)] FRENTE A ÁCIDOS DE BRÖNSTED.

| | |
|---|-----------|
| PARTE 1. REAÇÕES DO [Pt(COD)(DAC)] COM O H⁺. | 51 |
| 4.1 Introdução | 51 |
| 4.1.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho | |
| 4.1.3. Estudo do complexo [Pt ₂ (COD) ₂ (μ -DAC)](SO ₃ CF ₃) ₂ por RMN | 58 |
| • 4.1.3.1 RMN- ¹ H | 58 |
| • 4.1.3.2 Simulação do espectro de RMN- ¹ H do complexo [Pt ₂ (COD) ₂ (μ -DAC)](SO ₃ CF ₃) ₂ em solução | 63 |
| • 4.1.3.3 RMN- ¹⁹ F- ¹ H | 66 |
| 4.1.4. Mecanismo proposto para a formação do complexo [Pt ₂ (COD) ₂ (μ -DAC)](SO ₃ CF ₃) ₂ | 67 |

PARTE 2: REAÇÕES DO [Pt(COD)(DAC)] COM ÁLCOOIS.

| | |
|---|-----|
| 4.2.1 Introdução | 70 |
| 4.2.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho. | 74 |
| 4.2.3 Ressonância Magnética Nuclear. | 77 |
| • 4.2.3.1 RMN- ¹ H | 77 |
| • 4.2.3.2 Estudo dos isômeros 3a, 3b e 3c por RMN- ¹³ C-{ ¹ H} e HETCOR . | 81 |
| • 4.2.3.3 Estudo do isômero 3a por RMN- ¹⁹⁵ Pt-{ ¹ H} | 89 |
| • 4.2.3.4 Estudo das constantes de acoplamento carbono-platina do isômero 3a | 91 |
| 4.2.4 Mecanismo proposto para a formação do isômero 3a | 92 |
| 4.2.5 Estudo da reatividade do composto 3 | 101 |
| 4.2.6 Estudos eletroquímicos envolvendo o composto 3 | 101 |
| 4.2.7 Algumas reações do [Pt(COD)(DAC)] com álcoois | 102 |

PARTE 3: REAÇÕES DO [Pt(COD)(DAC)] COM ALQUINOS

| | |
|--|-----|
| 4.3.1 Preâmbulo | 104 |
| 4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear | 105 |
| 4.3.3 Mecanismo proposto para a formação do [Pt(COD)(CCPh) ₂] a partir do [Pt(COD)(DAC)] | 108 |

PARTE 4: CONCLUSÕES

| | |
|---|-----|
| 4.4.1 Comparação entre as reatividades dos alquinos, álcoois e ácido trifílico frente ao [Pt(COD)(DAC)] | 111 |
| 4.4.2 Conclusões | 111 |

CAPÍTULO CINCO. REAÇÃO DO [Pt(COD)(DAC)] COM DPPM (DPPM = 1,1'-BIS(DIFENILFOSFINO)METANO

| | |
|--|-----|
| 5.1 Introdução | 113 |
| • 5.1.1 Prólogo | 113 |
| • 5.1.2 Aspectos que afetam a reatividade de fragmentos [(R ₃ P) ₂ Pt] (R = grupo alquila ou arila) | 114 |
| • 5.1.3 Aspectos do RMN- ³¹ P-{ ¹ H} de compostos de coordenação. | 118 |
| 5.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho | 119 |
| 5.3 Ressonância Magnética Nuclear | 121 |
| 5.4 Conclusões | 125 |
| CONCLUSÕES GERAIS | 126 |
| PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS | 126 |

CAPÍTULO SEIS. PARTE EXPERIMENTAL.

| | |
|-------------------------|-----|
| 6.1 Materiais e métodos | 127 |
| 6.2 Capítulo 3 | 128 |
| 6.3 Capítulo 4 | 129 |
| 6.4 Capítulo 5 | 132 |

ANEXOS

| | |
|--|-----|
| Anexo 1: A Influência <i>trans</i> e a sua relevância no espectro de RMN de compostos de platina. | 133 |
| Anexo 2: O efeito <i>trans</i>. | 136 |
| Anexo 3: A Voltametria Cíclica como ferramenta para o Estudo de Sistemas Organometálicos | 137 |

LISTA DE ABREVIATURAS

LIGANTES E SUBSTITUINTES ORGÂNICOS:

ADB: $N_2(COC_6H_5)_2$ azobenzóila

ADT: $N_2(COp-C_7H_8)_2$ azo(*p*-toluila)

Azb: $N_2(C_6H_5)_2$ azobenzeno

bhc: 4,5-diazafenantreno

bipy : biperidina

Bu^t: *t*-C₄H₉, grupo *terc*-butila

COD : $\eta^4-C_8H_{12}$, *cis*-, *cis*-1,5-ciclooctadieno

COD-OMe: $\eta^3-C_8H_{12}OCH_3$, 4-metoxi-1-cicloctenil

COD-OR : $\eta^3-C_8H_{12}OCH_3$, 4-alcoxi-1-cicloctenil

Cp : $\eta^5-C_5H_5$, ciclopentadienil

Cp^t: $\eta^5-C_5H_4CH_3$, metil-ciclopentadienil

DAC : $N_2(CO_2C_2H_5)_2$, azodicarboxilato de dietila

DAC-Bu^t: $N_2H_2(CO_2t-C_4H_9)_2$, azodicarboxilato de di(*terc*-butila)

DACH : $N_2H(CO_2C_2H_5)_2$, bis(etoxicarbonil)hidrazido (existe apenas como ligante)

DACH₂ : $N_2H_2(CO_2C_2H_5)_2$, bis(etoxicarbonil)hidrazina

DAC^t: $N_2(CO_2CH_3)_2$, azodicarboxilato de dimetila

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

dpfh : 1,6-bis(difenilfosfino)hexano

dppm : 1,1'-bis(difenilfosfino)metano

dpppt : 1,5-bis(difenilfosfino)pentano

Et: C₂H₅, grupo etila

L : ligante

M : metal de transição

Me: CH₃, grupo metila

Nu⁻ : nucleófilo

Ph: C₆H₅, grupo fenila

Pr^t: *i*-C₃H₇, grupo *iso*-propila

Ptol₃: tri(*p*-toluil)fosfina

R : grupo alquila ou arila

SO₃CF₃ : trifluorometanossulfonato (ou triflato)

TERMOS DE ESPECTROSCOPIA EM GERAL

Infravermelho

- ν : número de onda (medido em cm^{-1})
- mF : banda muito forte
- F : banda forte
- f : banda fraca
- mf : banda muito fraca

Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

- δ : deslocamento químico (medido em ppm)
- ppm : partes por milhão
- H : núcleo de ^1H
- C : núcleo de ^{13}C
- P : núcleo de ^{31}P
- F : núcleo de ^{19}F
- Pt : núcleo de ^{195}Pt
- $^nJ_{\text{HPt}}$: constante de acoplamento escalar a n ligações envolvendo os núcleos de ^1H e ^{195}Pt .
- $^nJ_{\text{CPt}}$: constante de acoplamento escalar a n ligações envolvendo os núcleos de ^{13}C e ^{195}Pt .
- $^nJ_{\text{PPt}}$: constante de acoplamento escalar a n ligações envolvendo os núcleos de ^{31}P e ^{195}Pt .
- m : multiplete
- s : singleto
- t : tripleto
- q : quarteto
- ν_0 : frequência de operação (medida em Hz).

UV/VIS/IVP : espectroscopia de absorção no ultravioleta, visível e infravermelho próximo

RSE : ressonância paramagnética eletrônica (o mesmo que EPR ou ESR)

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1.1 Modos de coordenação comuns aos diazenos. | 2 |
| Figura 1.2 Corante azo coordenado a um metal. | 3 |
| Figura 1.3 Estrutura de alguns complexos mono- e dinucleados do diazeno e do metil-diazeno. | 5 |
| Figura 1.4 Estruturas eletrônicas limites para a coordenação lateral de diazenos. | 6 |
| Figura 1.5 Orbitais do metal e do ligante com simetria apropriada para a interação metal-grupo azo. | 7 |
| Figura 1.6 Estrutura dos complexos do tipo $[\text{Cp}_2\text{M}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{N}_2)]$ (M = Ti, V, Mo). | 8 |
| Figura 1.7 Estrutura do $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N=N-C}_6\text{H}_4)]$. | 9 |
| Figura 1.8 Estruturas dos complexos $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Ph}_2\text{N}_2)]$ e $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-bhc})]$. | 11 |
| Figura 1.9 Estruturas do $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-PhN}(\text{CO})(\text{NPh})\}]$ e $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PhNH})_2]$. | 12 |
| Figura 1.10 Estruturas dos produtos $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Ph}_2\text{N}_2)]$ e $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NPh})_2]$. | 13 |
| Figura 1.11 Estrutura dos complexos $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-DAC})]$ e $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-DAC})]$. | 14 |
| Figura 1.12 Estrutura dos complexos $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{DAC})]$ e $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{ADB})]$. | 16 |
| Figura 1.13 Estrutura de complexos de diazenos α -dicarbonilados, onde existe a coordenação de um grupo carbonila à platina. | 17 |
| Figura 1.14 Estrutura dos isômeros fluxionais do $[\text{Ni}(\text{PTol}_3)_2(\text{ADT})]$. | 18 |
| Figura 1.15 Estrutura dos produtos $[\text{Cp}'_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-DAC})]$, $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\mu\text{-DAC}')]$, $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-DAC}')]$ e $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}(\mu\text{-DAC}')]$. | 21 |
| Figura 1.16 Modelo de ligação metal-monóxido de carbono terminal. | 22 |
| Figura 1.17 Estruturas de ressonância para os α -dicarbonildiazenos coordenados em ponte entre dois metais M. | 23 |
| Figura 1.18 Estrutura esquemática do complexo $[(\text{dppe})_2\text{Cu}_2(\mu\text{-DAC-Bu}^t)][\text{BPh}_4]$ | 26 |
| Figura 1.19 Estrutura de um íon de Creutz-Taube. | 27 |
| Figura 1.20 Modelo de super-troca para a comunicação entre dois átomos metálicos em um complexo. | 29 |
| Figura 1.21 Estruturas de complexos bimetálicos de rutênio contendo o ligante azodipiperidinamida. | 30 |
| Figura 3.1 Estrutura do ligante DAC livre. | 33 |
| Figura 3.2 Estrutura dos isômeros do $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{DAC})]$. | 36 |

| | |
|---|-----|
| Figura 3.3 Estrutura proposta para o [Pt(COD)(DAC)] com base nos dados de infravermelho. | 37 |
| Figura 3.4 Estrutura dos isômeros do [Pt(COD)(DAC)] ilustrada em perspectiva (a), e no plano da ligação N-N (b). | 42 |
| Figura 3.5 Estrutura do complexo [Pt ₂ (COD-OMe) ₂ (μ-OMe) ₂] | 49 |
| Figura 4.1.1 Estrutura do complexo [Pt ₂ (COD) ₂ (μ-DAC)](SO ₃ CF ₃) ₂ . | 59 |
| Figura 4.1.2 Estruturas dos complexos [Pt(COD) ₂ (DAC)] e [Pt ₂ (COD) ₂ (μ-DAC)](SO ₃ CF ₃) ₂ ilustrando os tipos de prótons olefinicos do COD. | 61 |
| Figura 4.2.1 Estrutura proposta para o composto 3. | 74 |
| Figura 4.2.2 Estrutura do complexo [Pt(C ₈ H ₁₃)(hfacac)] (hfacac = hexafluoroacetilacetato). | 85 |
| Figura 4.2.3 Estrutura proposta para o isômero 3a. | 87 |
| Figura 4.2.4 Estruturas possíveis para os isômeros 3b e 3c | 87 |
| Figura 4.2.5 Ataque do MeOH ao [Pt(COD)(DAC)]. | 94 |
| Figura 4.2.6 Estruturas propostas para as espécies formadas durante a etapa 1. | 95 |
| Figura 4.2.7 Adição de MeOH ao [Pt(COD-OMe) ₂ (DACH)]. | 97 |
| Figura 4.2.8 Mecanismo proposto para a formação do ânion [Pt(COD-OMe)(DAC)] ⁻ | 97 |
| Figura 4.2.9 Estruturas possíveis para o ânion [Pt(COD-OMe)(DAC)] ⁻ | 97 |
| Figura 4.2.10 Etapas finais na formação dos isômeros 3a, 3b e 3c. | 98 |
| Figura 4.2.11 Diagrama de preenchimento no espaço para o [Pt(COD-OR)] ⁺ empregando-se os raios de Van der Waals para os elementos presentes. (Onde R= -Me, -Pr ⁱ , -Bu ^t). | 100 |
| Figura 4.3.1 Estrutura do complexo <i>cis</i> -[Pt(COD)(CCPh) ₂]. | 105 |
| Figura 5.1 Orbitais moleculares envolvidos na composição do HOMO do fragmento [Pt(PH ₃) ₂] (geometria linear). | 115 |
| Figura 5.2 HOMO e LUMO do fragmento [Pt(PH ₃) ₂] assumindo a simetria C _{2v} . | 116 |
| Figura 5.3 Estruturas propostas para o [Pt(dppm)DAC]. | 117 |

ÍNDICE DE ESQUEMAS

| | |
|--|-----|
| Esquema 1 Reações principais abordadas nesta dissertação | 31 |
| Esquema 3.1 Mecanismo para a interconversão dos isômeros do complexo $[\text{CpRe}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-N}_2\text{Ph}_2)]$ em solução. | 43 |
| Esquema 4.1.1 Reação de adição de H^+ ao ferroceno. | 53 |
| Esquema 4.1.2 Reações do $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$, do $[\text{CpIr}(\text{COD})]$ e do $[\text{CpRh}(\text{COD})]$ frente a ácidos. | 54 |
| Esquema 4.1.3 Mecanismo proposto para a formação do $[\text{Pt}_2(\text{COD})_2(\mu\text{-DAC})](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$. | 68 |
| Esquema 4.2.1 Algumas reações de complexos do tipo $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-olefina})]^+$. | 71 |
| Esquema 4.2.2 Ciclo catalítico proposto para o processo Wacker. | 72 |
| Esquema 4.2.3 Reações do complexo $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{dppe})](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ com fosfinas . | 73 |
| Esquema 4.2.4 Reações do complexo $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ com álcoois em diversas condições. | 73 |
| Esquema 4.3.1 Reações do complexo $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{N}_2)(\text{THF})]$ frente a alquinos. | 104 |
| Esquema 4.3.2 Mecanismo proposto para a conversão do $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{DAC})]$ a $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{CCPh})_2]$. | 109 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1.1 Frequência de estiramento C=O dos complexos [Os ₃ (CO) ₁₁ (μ-DAC')], [Os ₃ (CO) ₁₀ (μ-DAC') e [Os ₃ (CO) ₁₂ (μ-DAC'). | 22 |
| Tabela 1.2 Dados do voltamograma de complexos de Cu(I) com DAC-Bu ¹ . | 26 |
| Tabela 3.1 Dados de infravermelho para o complexo [Pt(COD)(DAC)]. | 34 |
| Tabela 3.2 Dados de RMN- ¹ H para o complexo [Pt(COD)(DAC)]. (ν ₀ = 300 MHz) | 38 |
| Tabela 3.3 Dados de RMN- ¹ H para o complexo [Pt(COD)(DAC)]. (ν ₀ = 80 MHz) | 39 |
| Tabela 3.4 Atribuição dos prótons para os dois isômeros do complexo [Pt(COD)(DAC)]. | 41 |
| Tabela 3.5 Valores de ³ J _{HPT} para complexos do tipo <i>trans</i> -[PtX(η ² -C ₂ H ₄)Cl ₂] (X= amina ou piridina). | 45 |
| Tabela 3.6 Dados de RMN ¹ H, na região dos grupos =CH para complexos do tipo [Pt(COD)(A)] (A= alquino π-ácido ou DAC) | 46 |
| Tabela 3.7 Efeito da coordenação lateral de alquinos e diazenos na desproteção de prótons olefínicos de alguns complexos. | 47 |
| Tabela 4.1.1 Dados espectroscópicos de infravermelho para o complexo [Pt ₂ (COD) ₂ (μ-DAC)](SO ₃ CF ₃) ₂ . | 55 |
| Tabela 4.1.2 Valores de ν(SO) para complexos contendo o íon triflato livre ou o ligante trifluorometanossulfonil | 56 |
| Tabela 4.1.3 Dados de RMN- ¹ H do complexo [Pt ₂ (COD) ₂ (μ-DAC)](SO ₃ CF ₃) ₂ . | 58 |
| Tabela 4.1.4 Dados de RMN- ¹ H dos complexos <i>trans</i> -[Pt(η ² -C ₂ H ₄)(py)](Cl) ₂ , <i>trans</i> -[Pt(η ² -C ₂ H ₄)(acac)](Cl)] (acac = acetilacetato), <i>trans</i> -[Pt(COD)(bda)] (bda = benzilidenoacetona) e [Pt ₂ (COD) ₂ (μ-DAC)](SO ₃ CF ₃) ₂ . | 62 |
| Tabela 4.2.1 Dados de infravermelho de complexos de metais de transição contendo ligantes carbonilados, na região de 1700-1500 cm ⁻¹ . | 75 |
| Tabela 4.2.2 Dados de infravermelho para o composto 3. | 75 |
| Tabela 4.2.3 Dados de RMN- ¹ H para o composto 3. (ν ₀ = 300 MHz) | 78 |
| Tabela 4.2.4 Dados de RMN- ¹ H para o composto 3. (ν ₀ = 80 MHz) | 78 |
| Tabela 4.2.5 Dados de RMN- ¹ H para complexos de platina contendo o ligante 4-metóxi-1-ciclocteno. | 81 |
| Tabela 4.2.6 Dados de RMN- ¹³ C-{ ¹ H} dos isômeros 3a, 3b e 3c. | 82 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 4.2.7 Correlações carbono-próton obtidas pelo espectro HETCOR para os isômeros 3a , 3b e 3c . | 84 |
| Tabela 4.2.8 Dados de RMN- ¹³ C- ¹ H para o composto [Pt(η^3 -C ₈ H ₁₃)(hfacac)] (hfacac= hexafluoroacetilacetato). | 85 |
| Tabela 4.2.9 Dados de RMN- ¹³ C- ¹ H para o complexo [Pt(COD){CH(CN)NCO ₂ Et}]. | 91 |
| Tabela 4.3.1 Dados de RMN- ¹ H do composto [Pt(COD)(CCPh) ₂]. | 105 |
| Tabela 4.3.2 Dados de RMN- ¹ H da bis(etoxicarbonil)hidrazina. | 107 |
| Tabela 5.1 Dados do espectro de infravermelho para o complexo [Pt(dppm)(DAC)]. | 119 |
| Tabela 5.2 Dados do espectro de RMN- ¹ H para o complexo [Pt(dppm)(DAC)]. | 121 |
| Tabela 5.3 Dados do espectro de RMN- ³¹ P- ¹ H para o complexo [Pt(dppm)(DAC)] . | 123 |

ÍNDICE DE ESPECTROS E VOLTAMOGRAMAS.

| | |
|---|----|
| Espectro 3.1 Espectro de absorção no infravermelho do complexo [Pt(COD)(DAC)] (Nujol) . | 34 |
| Espectro 3.2 Espectro de RMN- ¹ H do complexo [Pt(COD)(DAC)]. (ν_0 = 300 MHz) (CDCl ₃ , TMS) . | 39 |
| Espectro 3.3 Espectro de RMN- ¹ H do complexo [Pt(COD)(DAC)]. (ν_0 = 80 MHz) (CDCl ₃ , TMS). | 40 |
| Voltamograma 3.1 Voltamograma cíclico do complexo [Pt(COD)(DAC)] (1,2-dicloroetano) . | 52 |
| Espectro 4.1.1 Espectro de absorção no infravermelho do complexo [Pt ₂ (COD) ₂ (μ -DAC)](SO ₃ CF ₃) ₂ (Nujol) . | 57 |
| Espectro 4.1.2 Espectro de RMN- ¹ H do complexo [Pt ₂ (COD) ₂ (μ -DAC)](SO ₃ CF ₃) ₂ (ν_0 = 300 MHz) (CDCl ₃ , TMS) . | 60 |
| Espectro 4.1.3 Espectro simulado de RMN- ¹ H do complexo [Pt ₂ (COD) ₂ (μ -DAC)](SO ₃ CF ₃) ₂ (ν_0 = 300 MHz) (CDCl ₃ , TMS) . | 65 |
| Espectro 4.1.4 Espectro de RMN- ¹⁹ F- ¹ H do complexo [Pt ₂ (COD) ₂ (μ -DAC)](SO ₃ CF ₃) ₂ (CDCl ₃ , CFCI ₃) . | 66 |
| Espectro 4.2.1 Espectro de absorção no infravermelho do complexo 3 (Nujol) . | 76 |
| Espectro 4.2.2 Espectro de RMN- ¹ H do complexo 3 (ν_0 = 300 MHz) (CD ₂ Cl ₂ , TMS) . | 79 |

| | |
|---|-----|
| Espectro 4.2.3 Espectro de RMN- ¹ H do complexo 3 ($\nu_0 = 80$ MHz) (CDCl ₃ , TMS) . | 80 |
| Espectro 4.2.4 Espectro de RMN- ¹³ C- ¹ H do complexo 3 (CD ₂ Cl ₂ , TMS) . | 83 |
| Espectro 4.2.5 Espectro HETCOR do complexo 3 (CD ₂ Cl ₂ , TMS) . | 88 |
| Espectro 4.2.6 Espectro HETCOR do complexo 3 na região de CH ₂ (CD ₂ Cl ₂ , TMS) . | 89 |
| Espectro 4.2.7 Espectro de RMN- ¹⁹⁵ Pt- ¹ H do complexo 3 (CD ₂ Cl ₂ , Na ₂ PtCl ₆) . | 90 |
| Voltamograma 4.2.1 Voltamograma cíclico do complexo 3 (1,2-dicloroetano) . | 103 |
| Espectro 4.3.1 Espectro de RMN- ¹ H do complexo [Pt(COD)(CPh) ₂] ($\nu_0 = 300$ MHz) (CDCl ₃ , TMS) . | 106 |
| Espectro 4.3.2 Espectro de RMN- ¹ H da bis(etoxicarbonil)hidrazina ($\nu_0 = 300$ MHz) (CDCl ₃ , TMS) . | 107 |
| Espectro 5.1 Espectro de absorção no infravermelho do complexo [Pt(dppm)(DAC)] (Nujol) . | 120 |
| Espectro 5.2 Espectro de RMN- ¹ H do complexo [Pt(dppm)(DAC)] ($\nu_0 = 300$ MHz) (CDCl ₃ , TMS) . | 122 |
| Espectro 5.2 Espectro de RMN- ³¹ P- ¹ H do complexo [Pt(dppm)(DAC)] (CDCl ₃ , TMS) . | 124 |

Abstract

This dissertation describes the synthesis, reactivity, spectroscopical study and characterization of platinum complexes containing the diethylazodicarboxylate ligand (DAC).

Chapter one reviews the coordination chemistry of diazenes like N_2H_2 , azobenzene ($N_2(C_6H_5)_2$), and α -dicarbonylated diazenes. The various coordination modes are discussed, together with of their electronic and spectroscopical effects. This chapter also presents some electrochemical data of dinuclear copper and ruthenium complexes containing DAC-like ligands.

In the following chapter the goals of this work are presented.

Chapter three treats the solution structure and spectroscopical properties of $[Pt(COD)(DAC)]$. This new compound is easily obtained from $[Pt(COD)_2]$ (COD = 1,5-cyclooctadiene) and DAC in diethyl ether in good yield (93%). The IR data suggest that the diazene is coordinated to the metal in an unusual "side-on" fashion. The NMR spectrum also shows that $[Pt(COD)(DAC)]$ exists as four isomers in a near equimolar distribution. The spectroscopical and electrochemical data shows that the metalacycle is the best realistical way to describe this complex.

Chapter four discusses some reactions between $[Pt(COD)(DAC)]$ and Brönsted acids. The protonation of $[Pt(COD)(DAC)]$ using $HOSO_2CF_3$ as source of "free H^+ " was studied. The structure of the complex obtained was determined by IR and multinuclear NMR. This compound contains two $[Pt(COD)]$ fragments united by the bridging DAC ligand, being formulated as $[Pt_2(COD)_2(\mu-DAC)](SO_3CF_3)_2$. The bis(etoxy carbonyl)hydrazine was obtained as a by-product. The second section is focused on the methanolysis of $[Pt(COD)(DAC)]$. The coordinated COD ligand can undergo a nucleophilic attack by the alcohol yielding a dinuclear complex formulated as $[Pt_2(COD-OCH_3)_2(\mu-DAC)]$ (COD-OCH₃ = 1-metoxy-4-cyclooctadienyl ligand) according to IR and NMR data. This complex exists as three isomers, while the majoritary isomer has two unequivalent platinum atoms. Bis(etoxy carbonyl)hydrazine is obtained as a by-product. Third section studies the reactivity of $[Pt(COD)(DAC)]$ towards terminal alkynes. The complex *cis*- $[Pt(COD)(CCPh)_2]$ is easily formed by dissolving the $[Pt(COD)(DAC)]$ in phenylacetylene. In this system bis(etoxy carbonyl)hydrazine was also obtained. In the last section a conclusion of this chapter is presented.

Chapter five describes the synthesis and spectroscopical studies of $[Pt(dppm)(DAC)]$ (dppm = 1,1'-bis(diphenylphosphino)methane). This compound is obtained by reacting $[Pt(COD)(DAC)]$ with dppm in THF (THF = tetrahydrofuran). The IR and $^{31}P\{-^1H\}$ data indicate that this complex contains the DAC coordinated in a "side-on" way and the dppm is coordinated as a three membered chelate. A general conclusion is presented after this chapter.

Chapter six shows the experimental details of the two precedent chapters. This chapter is followed by three appendixes which contains some information about the *trans* influence, the *trans* effect, and the electrochemistry of organometallic compounds.

Resumo:

Esta dissertação baseia-se no estudo, caracterização e reatividade de complexos de platina contendo o ligante azodicarboxilato de dietila (DAC) .

O capítulo 1 é uma sinopse da química de coordenação dos diazenos como o N_2H_2 , o azobenzeno e os diazenos N,N'-dicarbonilados. Os vários modos de interação destes ligantes com fragmentos metálicos diversos foram abordados, bem como os efeitos eletrônicos e espectroscópicos particulares a cada interação. Neste capítulo, ainda são reportados alguns dados de eletroquímica de complexos dinucleares de cobre e rutênio contendo ésteres do ácido azodicarboxílico.

O capítulo 2 explicita os objetivos deste projeto de mestrado.

O capítulo 3 versa sobre a estrutura e propriedades espectroscópicas do complexo [Pt(COD)(DAC)] em solução. Os dados de RMN (Ressonância Magnética Nuclear) , Infravermelho, e Eletroquímica deste complexos indicam que o ligante DAC está coordenado lateralmente à platina; esses dados são evidências bastante fortes para se assumir que, neste complexo, existe uma contribuição maior da estrutura metalacíclica para descrever a ligação platina-grupo azo. Este capítulo ainda revisa a voltametria cíclica e a influência *trans* e suas implicações na química dos complexos de coordenação.

O capítulo 4 trata do estudo da reatividade do complexo [Pt(COD)(DAC)] dividindo-se em quatro partes. Na primeira parte foi estudado a reação do complexo [Pt(COD)(DAC)] com ácidos. A reação de [Pt(COD)(DAC)] com ácido trifílico forneceu o complexo [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](OSO₂CF₃)₂. Este complexo foi caracterizado por Infravermelho e RMN , revelando que o DAC coordenado em ponte tem uma influência *trans* menor comparado ao coordenado lateralmente. Na segunda parte estudou-se a adição de metanol (e outros álcoois) ao complexo [Pt(COD)(DAC)]. Observou-se que ocorreu o ataque do grupo metoxila a uma

insaturação do COD coordenado para dar o complexo $[\text{Pt}_2(\eta^3\text{-COD-OMe})_2(\mu\text{-DAC})]$ (onde COD-OMe = 1-metóxi, 5-cicloocteno). Estudos por RMN multinuclear indicam que nesse produto existem dois átomos de platina quimicamente inequivalentes. O grupo metoxila do composto $[\text{Pt}_2(\eta^3\text{-COD-OMe})_2(\mu\text{-DAC})]$ não é removido por Ph_3C^+ , nem por HBF_4OEt_2 . Na terceira parte deste trabalho estudou-se a reação do $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{DAC})]$ com PhCCH , com Et_3SiCCH , e com $\text{HCC-CH}_2\text{NMe}_2$. Somente no caso do fenilacetileno foi possível isolar um produto puro. Este produto foi caracterizado como $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{CCPh})_2]$. O mecanismo para a formação do produto também foi discutido.

O capítulo 5 trata da síntese e caracterização do complexo $[\text{Pt}(\text{dppm})(\text{DAC})]$. Os dados de Infravermelho e RMN- $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ indicaram que neste produto o DAC está coordenado lateralmente, enquanto que a dppm está coordenada de modo quelante.

O Capítulo 6 constitui-se da Parte Experimental dos capítulos precedentes. Este capítulo é seguida de três apêndices sobre influência *trans*, efeito *trans* e eletroquímica de compostos organometálicos.

Capítulo 1. Introdução

1.1 Prólogo

A ativação do N_2 coordenado aos metais de transição tem sido alvo de atenção tanto para químicos inorgânicos como para bioinorgânicos. Parte desta atenção deve-se à parca compreensão do mecanismo exato de ação das metaloenzimas na metabolização do N_2 atmosférico.⁽¹⁾

Encorajou-se, especialmente, o estudo de complexos de dinitrogênio (η^2-N_2 ou $\sigma-N_2$) como modelos para a conversão de nitrogênio à amônia por metaloenzimas. Atualmente, sabe-se que as nitrogenases apresentam um centro ativo constituído por átomos de ferro ligados a átomos de enxofre numa estrutura derivada do cubano. O cofator dessas enzimas também contém molibdênio, substituindo um dos átomos de ferro. A nitrogenase é acoplada a uma outra enzima, a redutase. Esta enzima só contém átomos de ferro e enxofre no sítio ativo, sendo responsável pela transferência de elétrons para a nitrogenase, o que permite a redução do N_2 ao íon amônio⁽²⁾. Além dos complexos de dinitrogênio, os complexos de diazenos (e outros poliazenos catenados) servem como modelos para a ativação de N_2 , pois imagina-se que o N_2H_2 seja inicialmente formado como produto de redução do N_2 .⁽³⁾

Os diazenos são compostos que apresentam ligação dupla nitrogênio-nitrogênio e agem como ligantes bastante versáteis na preparação de muitos complexos. Genericamente formulados por $R-N=N-R$, os diazenos apresentam a característica de se coordenar a vários fragmentos metálicos. A natureza dos substituintes R nos diazenos tem um papel importante, uma vez que esta pode afetar consideravelmente a mistura entre os orbitais do metal complexado e do ligante. A figura 1.1 mostra exemplos de algumas das formas de coordenação, encontradas na literatura, para os diazenos.

¹ Fochi, G.; Floriani, C.; Bart, J.C.J.; Giunchi, G. *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, 1987, 1515

² Shriver, D.F.; Atkins, P.W., Langford, C.H.: *"Inorganic Chemistry"*, Oxford University Press, 2nd Ed., 1994, Oxford, 812-13.

³ Dickson; R.S. *J.Am.Chem.Soc.* 1972, 94, 2988

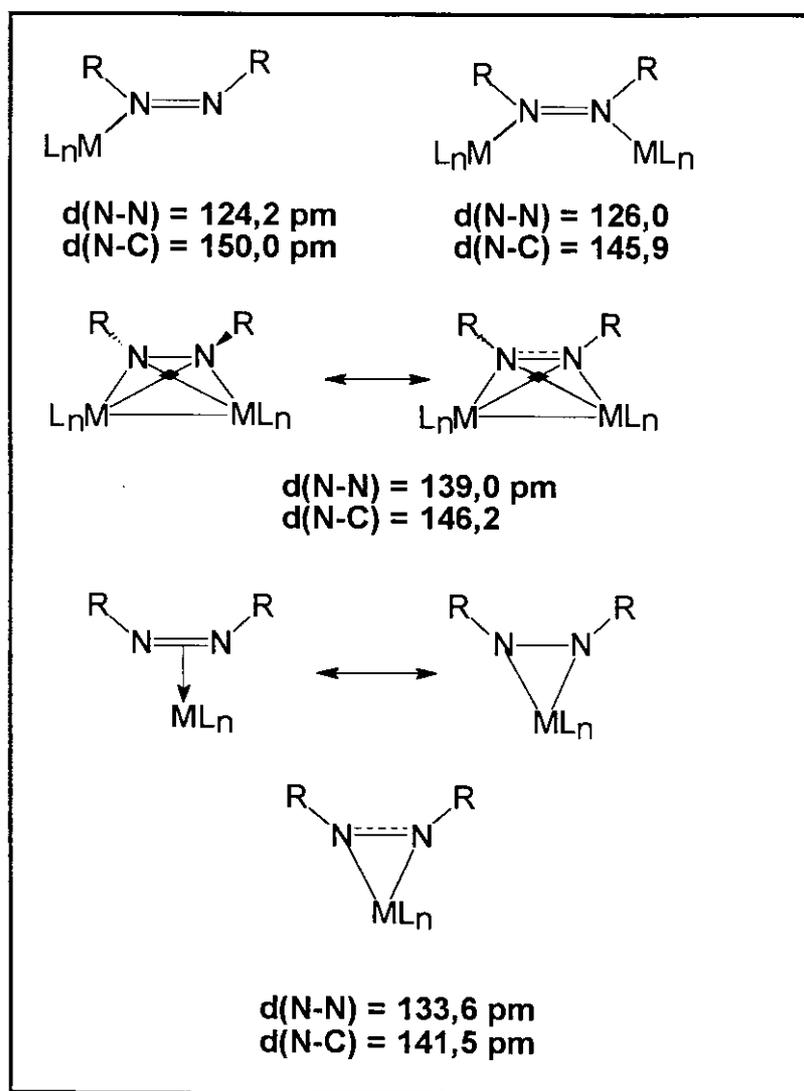


Figura 1.1 Formas comuns de coordenação dos metais de transição aos diazenos ⁽¹⁾

Complexos metálicos contendo os diazenos coordenados também são utilizados na indústria de pigmentos. Em alguns pigmentos de cromo, que possuem o grupamento azo como um dos cromóforos, o metal participa como estabilizante do pigmento livre. A estrutura do corante é ilustrada na figura 1.2.

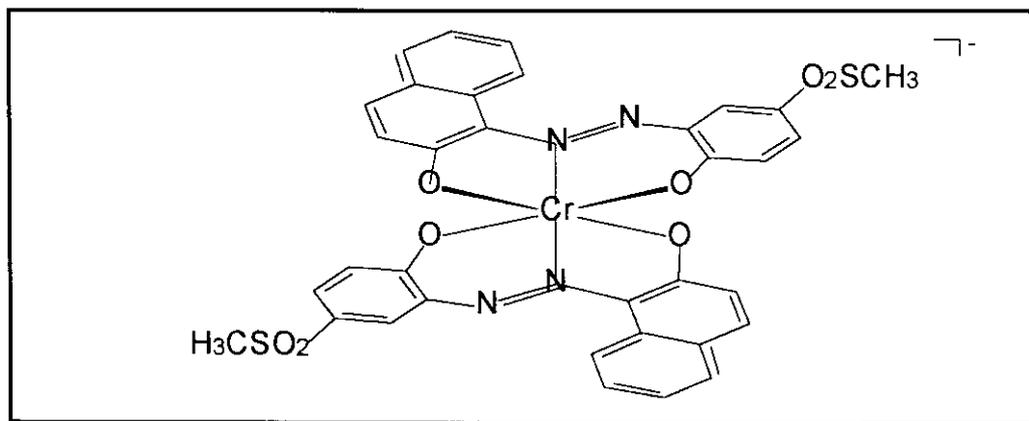
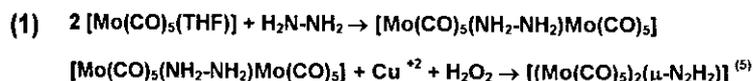


Figura 1.2. Corante azo coordenado ao cromo. ⁽⁴⁾

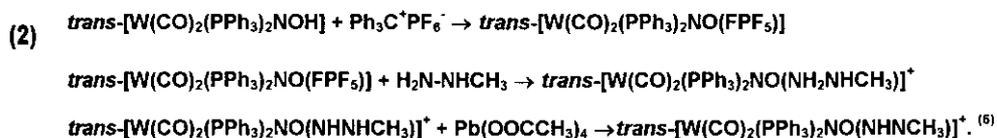
1.2 Complexos de diazeno (HN=NH) e de metil-diazeno (H₃C-N=NH).

A porta de entrada na química dos ligantes diazeno e seus derivados monossustituídos é, sem dúvida, a hidrazina. Complexos mono- e binucleares têm sido obtidos por intermédio de complexos contendo essa molécula nitrogenada. Estes complexos podem ser oxidados, em condições brandas, para formar os compostos desejados. A potencialidade da hidrazina e de seus derivados torna-se clara observando-se os exemplos (1) e (2):

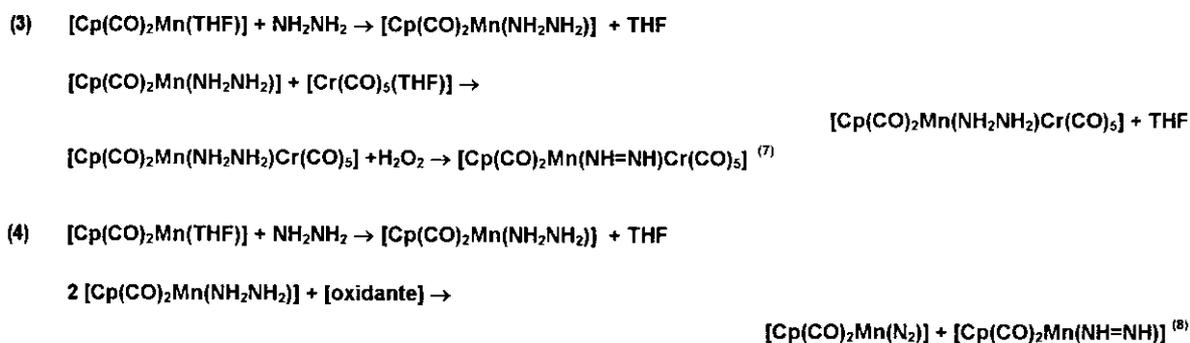


⁴ “Kirk-Othner Encyclopedia of Chemical Technology”, John-Wiley & Sons, 3rd Ed, 1990, New York, 3, 405.

⁵ (a) Sellmann, D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1974, 13, 639. (b) Sellmann, D. *J. Organomet. Chem.* 1972, 44, C46-C48. (c) Sellmann, D.; Brandl, A.; Endell, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1973, 12, 1019.; (d) Sellmann, D.; Brandl, A.; Endell, R. *J. Organomet. Chem.* 1973, 49, C22-C24.; (f) Sellmann, D.; Brandl, A.; Endell, R. *J. Organomet. Chem.* 1975, 97, 229.; (g) Sellmann, D.; Brandl, A.; Endell, R. *J. Organomet. Chem.* 1976, 111, 303.



O uso da hidrazina é promissor para a síntese de derivados heterobimetálicos. Complexos metálicos contendo THF como ligante permitem a síntese seqüencial de derivados heteronucleares. Os exemplos (3) e (4) mostram como isto pode ser feito.



As estruturas dos complexos de diazenos ilustrados nas reações (1) a (4) são mostradas na figura 1.3.

⁶ Smith, M.R.; Keys, R.L.; Hillhouse, G.L. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 8312.

⁷ (a) Sellmann, D.; Jodden, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1977, 16, 464. (b) Sellmann, D.; Gerlach, R.; Jodden, K. *J. Organomet. Chem.* 1979, 178, 477.

⁸ Wurminghausen, T.; Sellmann, D. *J. Organomet. Chem.* 1980, 199, 77.

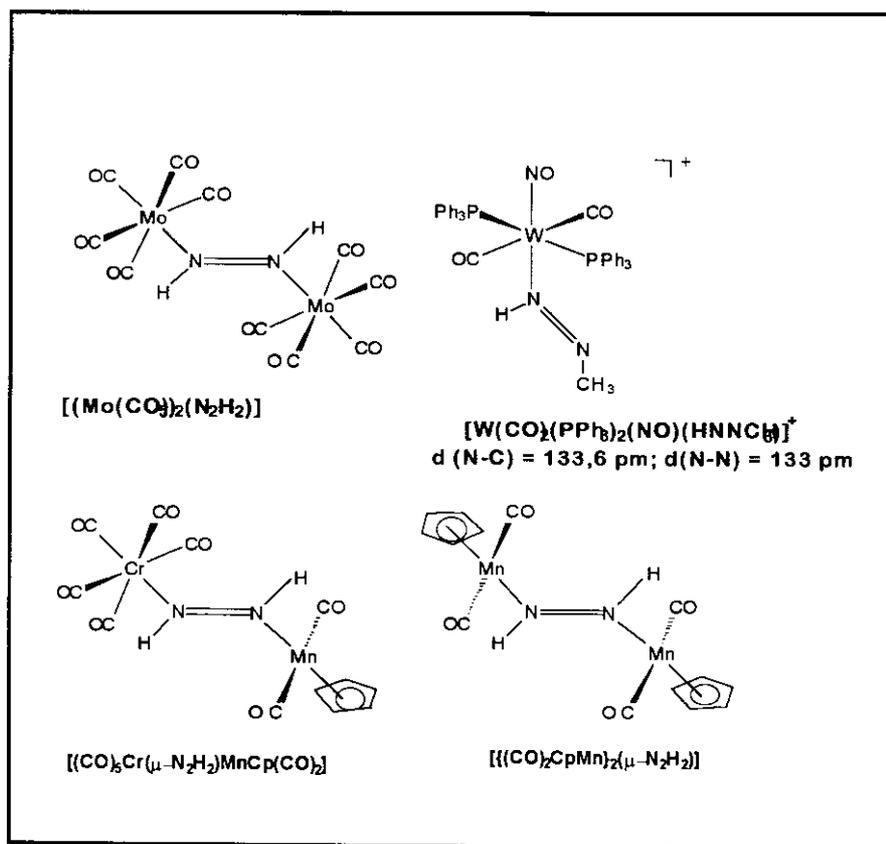


Figura 1.3. Estrutura de alguns complexos mono- e dinucleados do diazeno e metil-diazeno com metais de transição.

1.3 Química de coordenação dos dialquil- e diarildiazenos.

1.3.1. A coordenação lateral

Os diazenos dissustituídos, como o azobenzeno, podem se coordenar a metais através dos elétrons π da função azo, de modo semelhante à coordenação de alquenos. Esta forma de interação é favorecida em fragmentos metálicos ricos em elétrons (π básicos). O modelo mais aceito para explicar a interação metal-azo, é análogo ao previamente proposto, para sistemas contendo olefinas, por Dewar-Chatt-Duncanson.⁽¹⁾ Esse modelo envolve interações sinérgicas onde ocorre doação de densidade eletrônica do grupo azo para orbitais não preenchidos do metal. Concomitantemente, o metal doa elétrons ao ligante pela interação dos orbitais d preenchidos do metal com o orbital π^* do grupo azo. O modelo é melhor ilustrado pela figura 1.4.

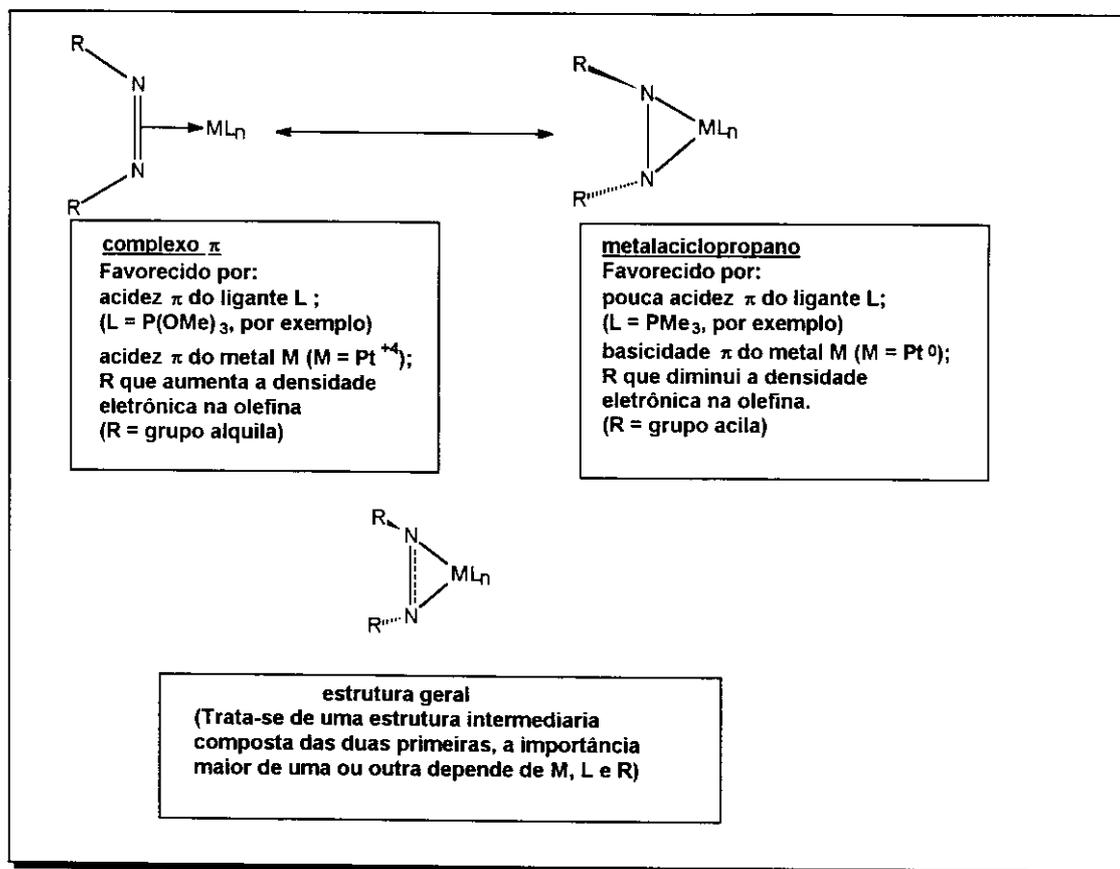


Figura 1.4. Estruturas eletrônicas limites para a coordenação lateral dos diazenos.

Foram realizados estudos para uma compreensão melhor da interação metal-diazeno. Para os complexos do tipo $[\text{Cp}_2\text{M}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{N}_2)]$ (M = Ti, V⁽¹⁾, Mo⁽⁹⁾), propõe-se que os orbitais do metal que interagem com o diazeno são o d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$, p_x e p_y , de acordo com a figura 1.5.

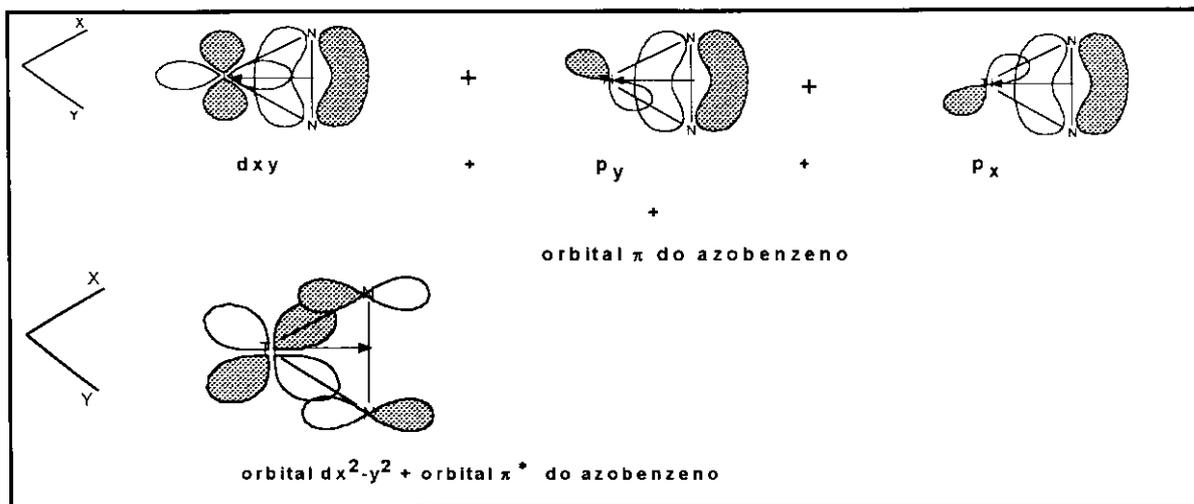


Figura 1.5. Orbitais do metal e do ligante com simetria apropriada para a interpenetração metal-grupo azo. ⁽¹⁾

Estudos cristalográficos mostram que ocorre um alongamento da ligação nitrogênio-nitrogênio depois da complexação ao metal de transição ⁽¹⁾.

A ligação metal-diazeno do complexo $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{N}_2)]$ foi estudada por cálculos *ab initio* utilizando o método AM-1, concluiu-se que a barreira rotacional para a ligação N-N do azobenzeno é bem menor após a coordenação ao metal. Existe uma pequena porcentagem de participação dos pares de elétrons não compartilhados do nitrogênio na ligação metal-diazeno ⁽¹⁾.

A ressonância magnética nuclear mostrou-se uma ferramenta valiosa na elucidação dos efeitos da coordenação do grupo azo ao metal. Para o complexo $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{N}_2)]$, o mais estável da série estudada, nota-se a desproteção dos prótons ligados ao ligante ciclopentadienil, em relação ao seu precursor $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$ (vide reação 7). Tal fato foi atribuído a uma interação eficiente dos orbitais d do metal com o orbital π do grupo azo, que levaria a uma remoção dos elétrons do metal, causando uma maior desproteção dos prótons ciclopentadienílicos. ⁽⁹⁾

As estruturas desses compostos, bem como as reações para obtê-los são mostradas na figura 1.6 e pelas reações 5, 6 e 7.

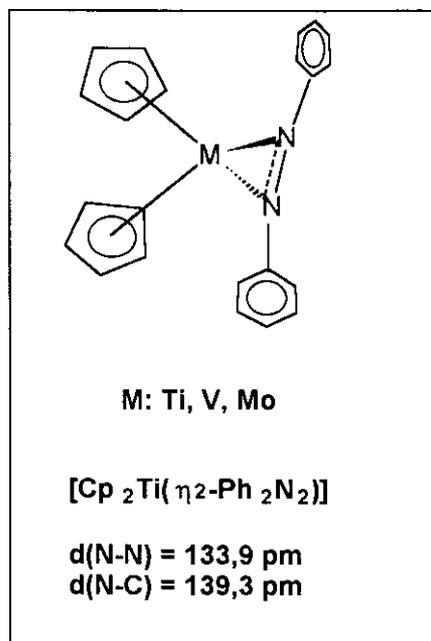
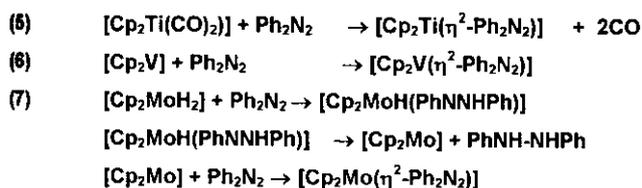


Figura 1.6. Estrutura dos complexos do tipo $[Cp_2M(\eta^2-Ph_2N_2)]$ (M: Ti, V, Mo)



Entre os três complexos, o $[Cp_2Mo(\eta^2-Ph_2N_2)]$ é o único com dezoito elétrons, sendo notavelmente o mais estável frente à hidrólise e à oxidação pelo O_2 e ao ataque de π ácidos como o $H_3CO_2C-C\equiv C-CO_2CH_3$. Os complexos análogos de titânio e vanádio são mais reativos e aproximam-se do comportamento das metaloenzimas, visto que conseguem converter um diazeno a uma hidrazina. Este passo é pertinente à química do N_2 nos organismos capazes de metabolizá-lo.

1.3.2. A ortometalação do azobenzeno .

Um dos sistemas químicos envolvendo ortometalação estudado mais exaustivamente deriva do azobenzeno ⁽⁹⁾. Os primeiros exemplos de reações de ortometalação continham níquel ⁽¹⁰⁾, paládio e platina ⁽¹¹⁾, e foram descritos na década de 60.

O exemplo que merece destaque é a ortometalação em complexos de manganês e paládio, com a eliminação de alcano e HCl, respectivamente. Enquanto o complexo de manganês [PhCH₂Mn(CO)₅] reage com o azobenzeno produzindo complexos mono- e dinucleados, dependendo da estequiometria empregada, o complexo ortometalado de paládio reage com o [Co(CO)₄], gerando apenas produtos mononucleares, contendo ligações Co-C(Ph) ⁽¹¹⁾.

- (8) 1 [PhCH₂Mn(CO)₅] + H₅C₆-N=N-C₆H₅ → [(CO)₄Mn(μ-C₆H₄-N=N-Ph)] + C₆H₅-CH₃ + CO
 2 [PhCH₂Mn(CO)₅] + H₅C₆-N=N-C₆H₅ → [(CO)₈Mn₂(μ-C₆H₄-N=N-C₆H₄)] + 2 C₆H₅-CH₃ + 2 CO
 (9) 2Li₂[PdCl₄] + PhN=NPh → [(ClPd)₂(μ-C₆H₄-N=N-C₆H₄)] + 2HCl
 (10) [(ClPd)₂(μ-C₆H₄-N=N-C₆H₄)] + 2Na[Co(CO)₄] → 2Pd⁰ + 2NaCl + 2CO + 2 [(CO)₃Co(μ-C₆H₄-N=N-Ph)]

A estrutura do complexo [(CO)₈Mn₂(μ-C₆H₄-N=N-C₆H₄)] é ilustrada na figura 1.7.

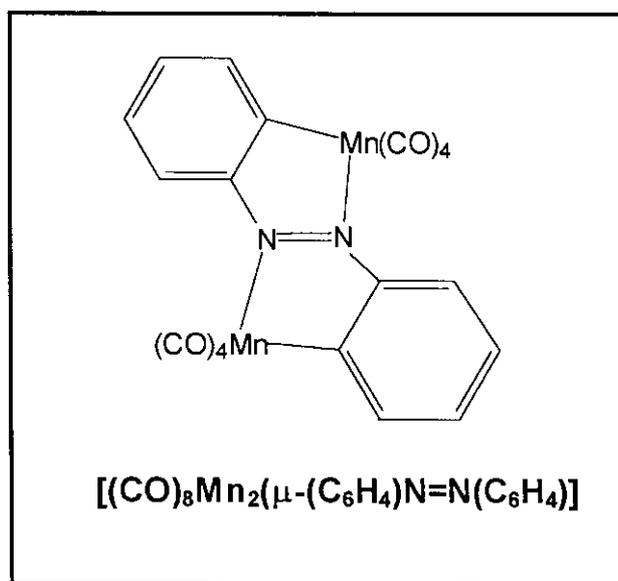


Figura 1.7. Estrutura do [(CO)₈Mn₂(μ-C₆H₄-N=N-C₆H₄)] ⁽¹²⁾

⁹ Kleiman, J.P.; Dubeck, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 1544.

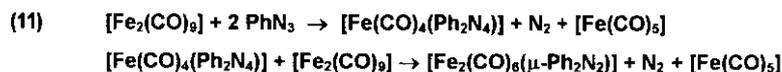
¹⁰ Cope, A.C.; Siekman, R.W. *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 85, 3272.

¹¹ Bruce, M.L.; Liddele, M.J. *Inorg. Synth.* 1989, 26, , 173.

1.3.3 A coordenação dos diaril- e dialquildiazenos a complexos polinucleares de ferro.

Complexos dinucleados e clusters trinucleados de ferro contendo o azobenzeno (e ligantes análogos) vêm sendo bastante investigados.

Depois da adição direta de azobenzeno ao $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ ocorrem rearranjos laterais de ortometalação, culminando na quebra da ligação nitrogênio-nitrogênio ⁽¹⁴⁾. O complexo $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Ph}_2\text{N}_2)]$ é obtido pela reação entre $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ e PhN_3 em hexano (vide reação 11). O intermediário formado sofre decomposição na presença de luz ultravioleta, dando, na presença de um segundo equivalente de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, o produto desejado. As reações envolvidas são mostradas abaixo ⁽¹³⁾.



O composto obtido é bastante reativo em relação ao complexo análogo contendo o ligante 4,5 diazafenantreno (bhc). Estes dois complexos possuem comprimentos de ligação N-N significativamente distintos, conforme ilustra a figura 1.8.

¹² Patai, S.: " *The Chemistry of Hidrazo, Azo and Azoxy Groups*", John Willey & Sons, 1974, Londres, Parte 1, 263-264.

¹³ Hamsert, B.; Vahrenkamp, H. *J. Organomet. Chem.* 1993, 459, 265.

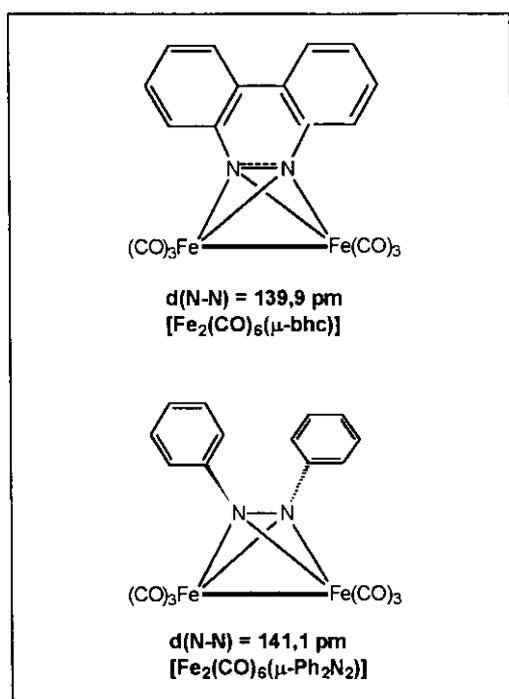
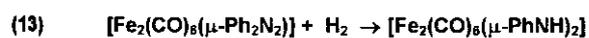


Figura 1.8. Complexos $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Ph}_2\text{N}_2)]$ ⁽¹³⁾ e $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-bhc})]$. ⁽¹⁴⁾

O $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Ph}_2\text{N}_2)]$ sofre reações de adição de CO e H_2 ⁽¹⁴⁾ (50 atm, 80 °C) fornecendo, no primeiro caso, um metalacido de cinco membros (1,2-diferra-3,5-diazabicyclo[2.2.1]heptano) e; no segundo dois grupos fenilimidaz em ponte entre os dois átomos de ferro (vide reações 12 e 13, e figura 1.9). As reações são ilustradas abaixo.



¹⁴ Doedens, R.J. *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 429.

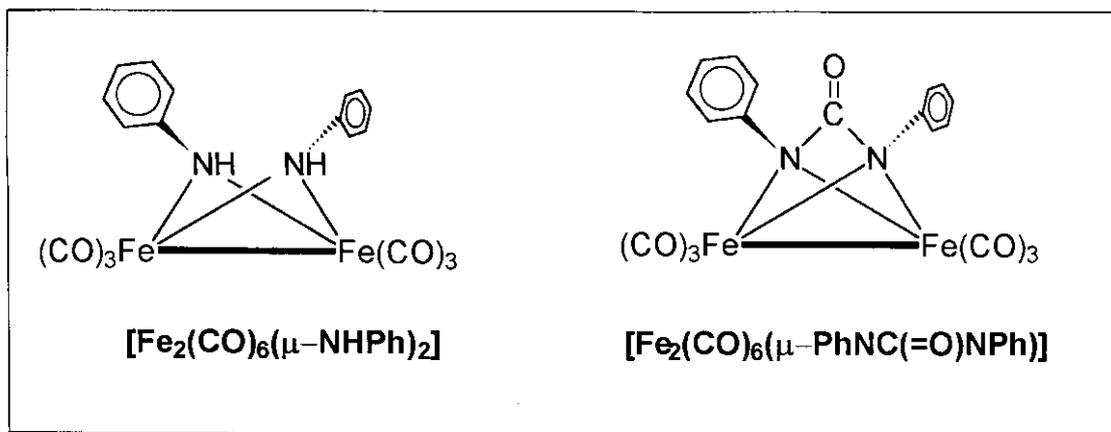
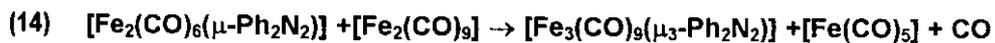


Figura 1.9. Estruturas do $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PhN}(\text{CO})\text{NPh})]$ e $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PhNH})_2]$.

Outra reação digna de atenção é a adição de unidades $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ao $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Ph}_2\text{N}_2)]$, promovida pelo refluxo de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ em n-hexano⁽¹⁵⁾. O produto obtido é o $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Ph}_2\text{N}_2)]$. Este cluster é um exemplo incomum de coordenação do azobenzeno. Todos os pares de elétrons do nitrogênio da função azo são empregados na coordenação com os centros metálicos. Não fugindo do comportamento de complexos desta natureza, a cisão do grupo azo ocorre facilmente, fornecendo um cluster contendo duas unidades imidos (NPh) coordenadas aos três átomos de ferro.



¹⁵ Hamset, B.; Vahrenkamp, H. *J. Organomet. Chem.* 1993, 460, C19-C21

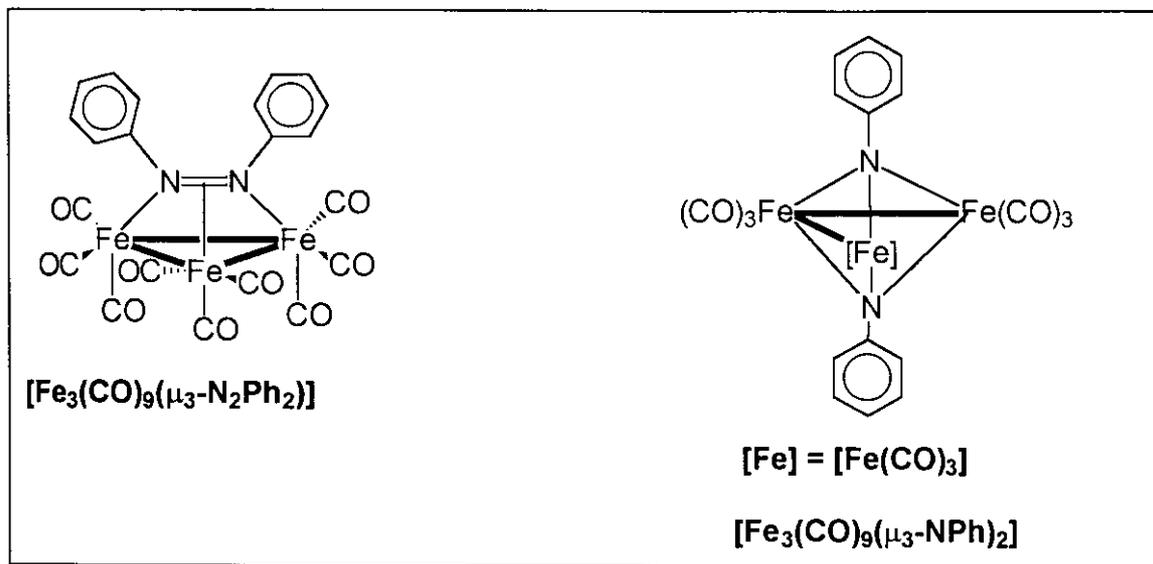


Figura 1.10. Estrutura dos produtos $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Ph}_2\text{N}_2)]$ e $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NPh})_2]$.

1.4 Diazenos α -dicarbonilados como ligantes.

1.4.1. Prólogo

A presença de grupos carbonilados ligados à função azo provoca mudanças importantes na reatividade dessas moléculas coordenadas, devido a:

- A estabilização de um sítio radicalar no ligante, pela deslocalização de elétrons no sistema π altamente conjugado ⁽¹⁶⁾.
- A afinidade eletrônica similar entre os grupos carbonila e azo, permitindo assim a participação de ambos na interação metal-diazeno ⁽¹⁷⁾.
- A alta basicidade de Bronsted desses ligantes, associada à remoção de átomos de hidrogênio ligados a um metal.

¹⁶ Chen, K.S.; Wan, J.K.S. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 6051

¹⁷ Modelli, A.; Jones, D.; Rossini, S.; Distefano, G. *Tetrahedron* 1984, 40, 3257

Entre os diazenos carbonilados, o azobenzoíla (N,N'-di(fenilcarbonil)diazeno), o azo(*p*-toluíla) [N,N'-di(*p*-toluílcarbonil)diazeno] e os derivados do ácido azodicarboxílico (especialmente os ésteres) têm merecido destaque.

1.4.2. Complexos de α -(dicarbonil)diazenos coordenados lateralmente.

Complexos mononucleares de diazenos carbonilados, coordenados lateralmente, ainda não mereceram grande atenção. A rota principal de preparação destes complexos é a adição oxidativa do ligante aos metais ricos em elétrons, sendo o azodicarboxilato de dietila (DAC) o ligante mais estudado (vide reações 16, 17, 18a e 18b). Neste tipo de interação, o grupo azo age como um forte receptor π .

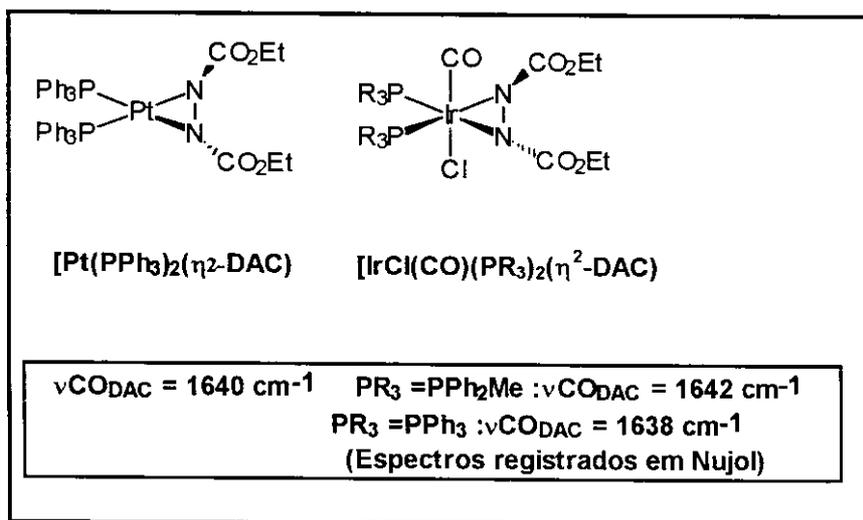
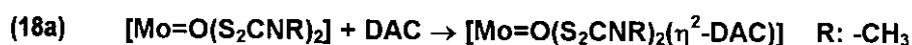
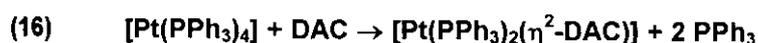


Figura 1.11. Estrutura dos complexos [Pt(PPh₃)₂(η^2 -DAC)] e [Ir(CO)Cl(PPh₃)₂(η^2 -DAC)] .

¹⁸ Green, M.; Osborn, R.B.L.; Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 3083.

¹⁹ Schneider, P.W.; Bravard, D.C.; McDonald, J.W.; Newton, W.E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1972, 94, 8640.

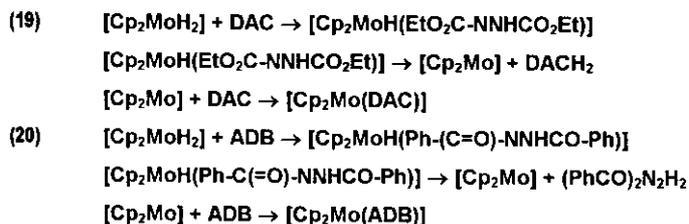
O estado de oxidação do átomo de irídio neste complexo, segundo Stone e colaboradores⁽¹⁸⁾, é (+3). O autor usa como argumento o valor da frequência de estiramento CO. No complexo precursor (complexo de Vaska, $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-DAC})]$), o valor é de 1961 cm^{-1} ⁽²⁰⁾, ao passo que para o $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-DAC})]$ este valor é de 2071 cm^{-1} , normalmente associado a complexos de Ir(III).

Os complexos $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-DAC})]$ e $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-DAC})]$ não sofrem ataque de ácidos e são resistentes à alcoólise, o que confirma a ocorrência da adição oxidativa, uma vez que os complexos de Pt(II) e Ir(III) são mais inertes que aqueles onde estes metais se encontram em menor estado de oxidação⁽²⁰⁾. A maior estabilidade do complexo de irídio pode ser atribuída ao fato deste composto possuir dezoito elétrons de valência.

O complexo de DAC com molibdênio, além de possuir um átomo metálico heptacoordenado, é facilmente hidrolisado com a formação de bis(etoxicarbnil)hidrazina e de $[\text{Mo}(=\text{O})_2(\text{S}_2\text{CNR})_2]$, aproximando-se do comportamento de molibdoenzimas na ativação do N_2 atmosférico.⁽¹⁹⁾

1.4.3 A formação de complexos metalacíclicos dos α - (dicarbonil)diazenos.

Os ligantes DAC e azobenoíla (ADB) formam complexos mononucleares em que a interação grupo carbonila-metal é significativa. Geralmente, os materiais de partida para a síntese são complexos em que o metal está em alto estado de oxidação (vide reações 19 e 20)⁽⁹⁾.



²⁰ Vrieze, K. *Inorg. Synth.* 1969, 11, 101.

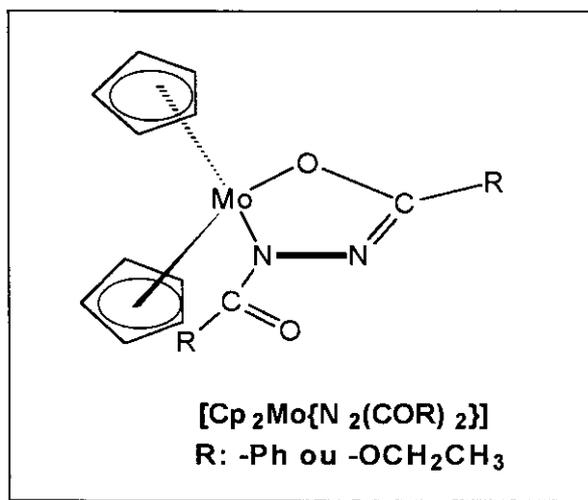
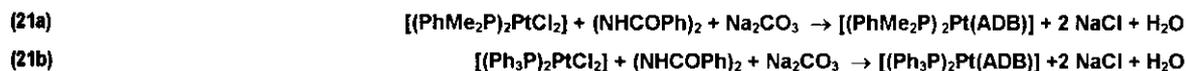


Figura 1.12. Estrutura dos complexos $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{DAC})]$ e $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{ADB})]$.

Os complexos de ADB e ADT [N,N'-di(o-toluilcarbonil)diazeno] com platina são obtidos pela ação das bis(arilcarbonil)hidrazinas sobre complexos do tipo $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$ ($\text{PR}_3 = \text{PPh}_2\text{Me}$ ou PPhMe_2) em etanol, e na presença de uma base de Brönsted (Na_2CO_3 , por exemplo). O complexo se forma, e o HCl gerado é "trapeado" pela base⁽²¹⁾.



²¹ Dilworth, J.R.; Kasenally, A.S.; Hussein, F.H. *J.Organomet.Chem.* 1973, 60, 203.

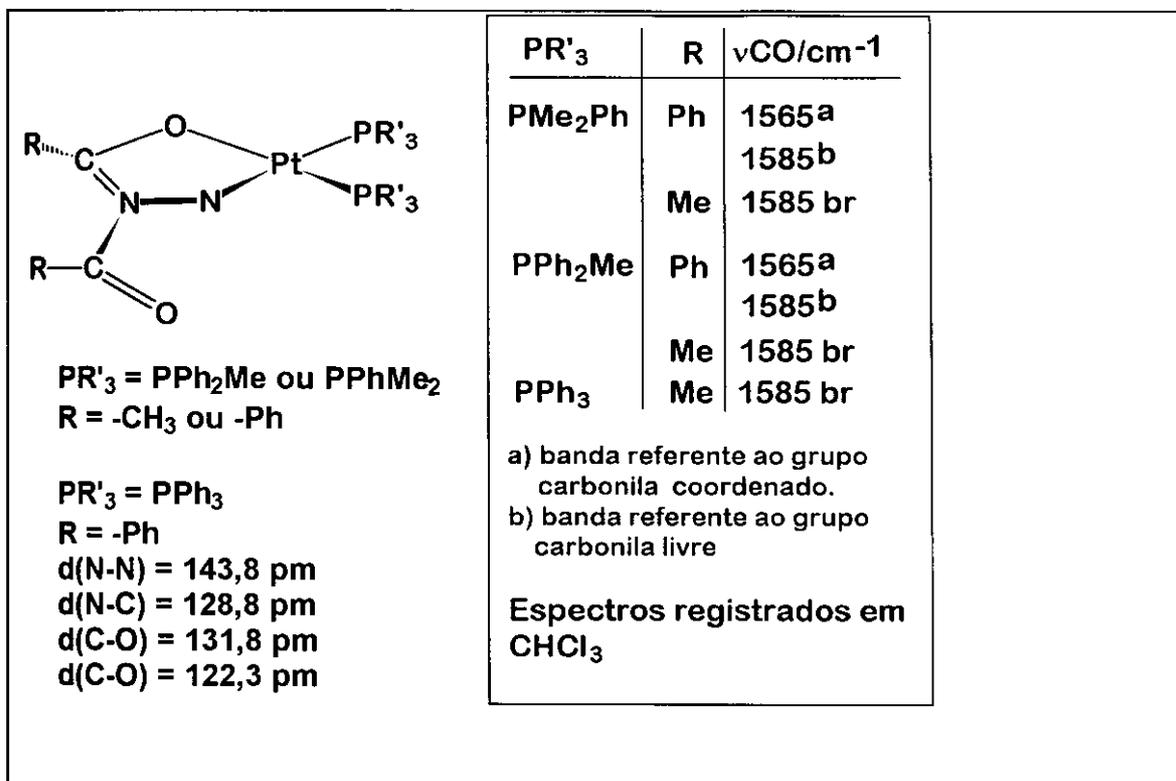


Figura 1.13. Estruturas de diazenos α -dicarbonilados onde existe a coordenação de um grupo carbonila à platina.

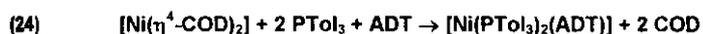
Exemplos de adição de DAC aos complexos de platina (II) são poucos. Um deles é uma rota para a síntese do $[(Ph_3P)_2Pt(DAC)]$ partindo do complexo $[(Ph_3P)_2Pt(PhNO)]$ (vide reação 23)

⁽²²⁾ .Deve-se salientar que este complexo é termodinamicamente favorecido em relação ao isômero obtido por Stone e colaboradores ⁽¹⁷⁾. A participação do grupo carbonila na esfera de coordenação da platina, possibilita a formação de um metalacido de cinco membros, bem menos tensionado que o ciclo de três membros, existente no isômero obtido por Stone ⁽¹⁸⁾, para o complexo $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{DAC})]$. Possivelmente, o produto obtido por Stone seja cineticamente favorecido, o que explica a sua formação partindo-se de um precursor mais rico em elétrons: o $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$.

Um outro composto, obtido na reação 24, que merece ser lembrado, contém o ligante ADT coordenado a um fragmento $[\text{Ni}(\text{PTol}_3)_2]$. Este metalacido apresenta fluxionalidade, com a conversão entre as estruturas tetraédricas e plano-quadrada. Esta é majoritária a temperaturas baixas e em solventes pouco polares, como o CS_2 ; a outra é preferida a temperaturas altas e em solventes mais polares. A uma temperatura maior, os grupos toluíla tornam-se equivalentes.

²² Cenini, S.; Porta, F.; Pizzotti, M.; Crotti, C. *J.Chem.Soc.(A)* 1985, 163.

O primeiro tipo de comportamento é comumente observado em sistemas envolvendo complexos de níquel com fosfinas, sendo o segundo raro para complexos de diazenos⁽²³⁾.



Onde $\text{PTol}_3 = \text{tri}(o\text{-toluil})\text{fosfina}$.

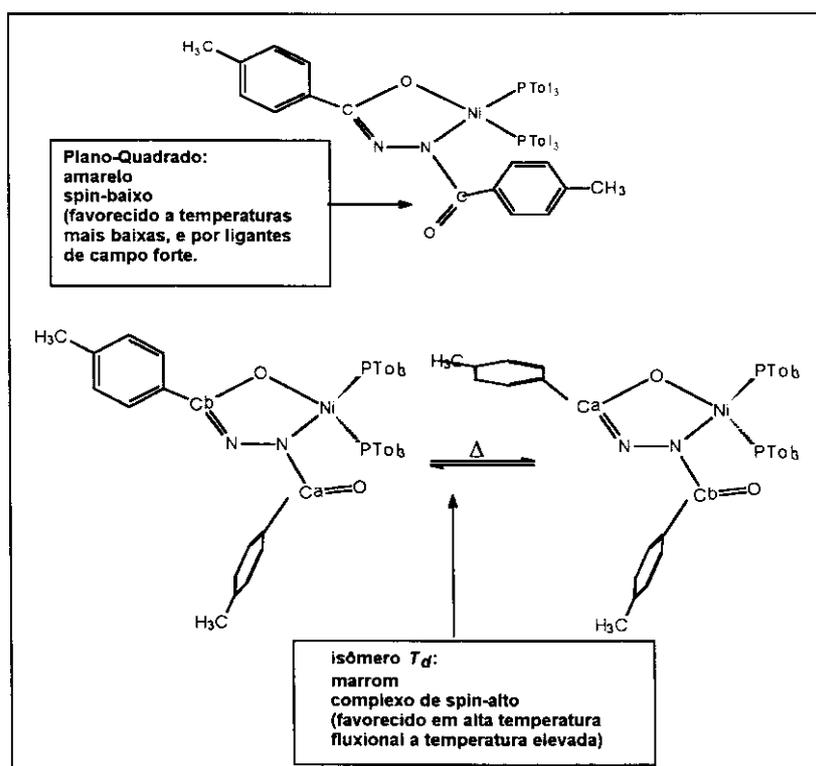


Figura 1.14. Estruturas dos isômeros fluxionais do $[\text{Ni}(\text{PTol}_3)_2(\text{ADT})]$.

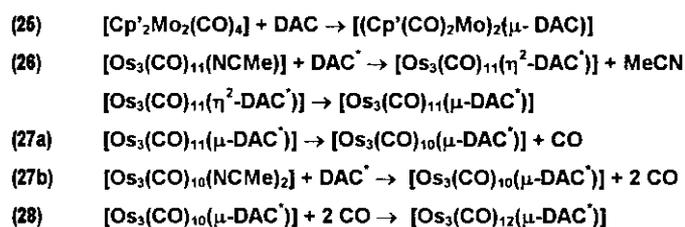
1.4.4. Adição de ésteres do ácido azodicarboxílico a ligações metal-metal

A interação do azobenzeno com complexos dinucleados e clusters trinucleados ocorre sem a ruptura das ligações metal-metal, contudo é seguida da clivagem da função azo. Para os azodicarboxilatos de dietila (DAC) e dimetila (DAC) a clivagem da ligação metal-metal é preferencial. Este efeito é uma consequência de uma maior mistura dos orbitais dos grupos azo e

²³ Ittel, S.D.; Ibers, J.A. *Inorg.Chem.* 1975, 14, 1183.

carbonila desses ligantes com os do metal, o que torna a ligação com esses diazenos muito favorecida.

O complexo $[\text{Cp}'_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4]$ ($\text{Mo}=\text{Mo}$) sofre adição de um equivalente de DAC⁽²⁴⁾ (reação 25). Os clusters de ósmio, conhecidos pelas ligações metal-metal bastante fortes, reagem com o DAC⁺ com a quebra de uma ligação ósmio-ósmio⁽²⁵⁾ (reações 26-27b).



²⁴ Curtis, M.D.; D'Errico, J.J.; Butler, W.W. *Organometallics* 1987, 6, 2151.

²⁵ Einstein, F.W.B.; Nussbaum, S.; Sutton, D.; Willis, A.C. *Organometallics*, 1984, 3, 568

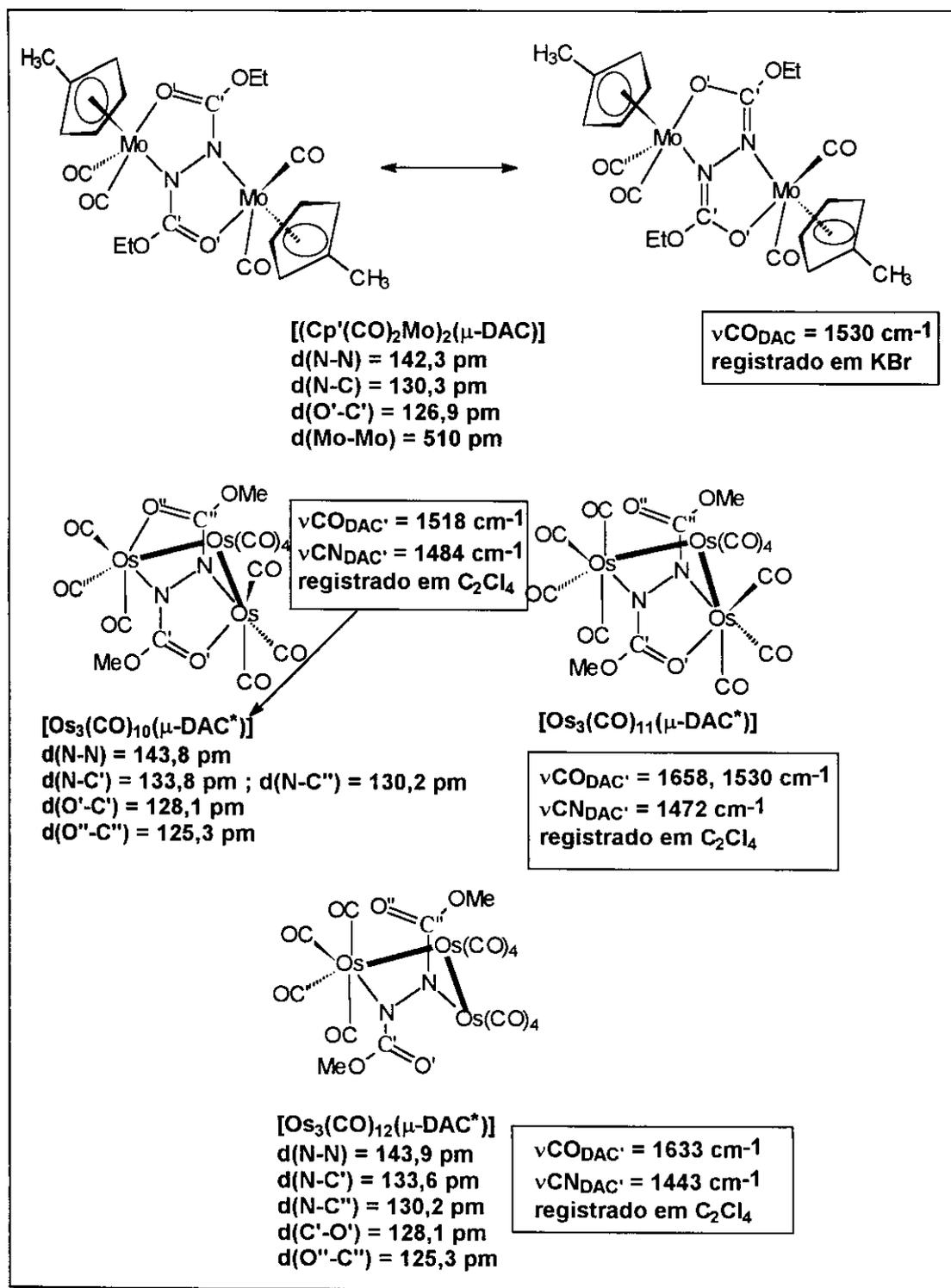


Figura 1.15. Estruturas dos produtos [Cp'₂(CO)₄Mo₂(μ-DAC)], [Os₃(CO)₁₁(μ-DAC*)], [Os₃(CO)₁₀(μ-DAC*)] e [Os₃(CO)₁₂(μ-DAC*)].

Nos complexos da figura 1.15, o diazeno é tratado, formalmente, como um diânion. Neste formalismo, o ligante passa a atuar como π doador, aumentando a densidade eletrônica no metal. Estes efeitos se refletem na frequência de estiramento $C\equiv O$ do produto em relação ao precursor. O complexo de ósmio, $[Os_3(CO)_{10}(\mu-DAC^{\dot{-}})]$, exibe bandas de estiramento CO em frequências inferiores às observadas para carbonilas metálicas com menor interação do $DAC^{\dot{-}}$, tais como $[Os_3(CO)_{11}(\mu-DAC^{\dot{-}})]$ e $[Os_3(CO)_{12}(\mu-DAC^{\dot{-}})]$. A coordenação do grupo azo aos complexos trinucleares de ósmio promove o aumento da retrodoação do metal para as carbonilas, com diminuição na frequência de estiramento CO em relação ao CO livre. A tabela 1.1 ilustra estes dados, ao passo que a figura 1.16 revisa o modelo de ligação metal-monóxido de carbono.

Tabela 1.1 Frequência de estiramento $C\equiv O$ dos complexos $[Os_3(CO)_{11}(\mu-DAC^{\dot{-}})]$, $[Os_3(CO)_{10}(\mu-DAC^{\dot{-}})]$ e $[Os_3(CO)_{12}(\mu-DAC^{\dot{-}})]$.

| Complexo | ν_{CO}/cm^{-1} |
|--------------------------------------|---|
| $[Os_3(CO)_{11}(\mu-DAC^{\dot{-}})]$ | 2134 mf, 2095 F, 2060 br, 2040 br, 2020 m, 2007 br. |
| $[Os_3(CO)_{10}(\mu-DAC^{\dot{-}})]$ | 2078 F, 2050 F, 2014 f, 2005 mF, 1996 f, 1982 f. |
| $[Os_3(CO)_{12}(\mu-DAC^{\dot{-}})]$ | 2123 F, 2075 F, 2062 F, 2026 m, 1995 mf |
| CO livre | 2134 mF |

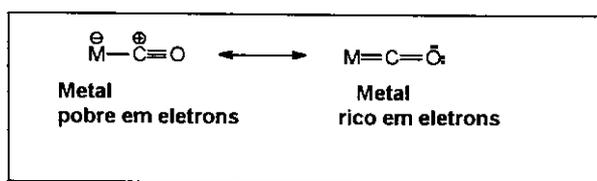


Figura 1.16. Modelo de ligação metal-monóxido de carbono terminal.

No complexo de molibdênio, o valor do comprimento de ligação C-N (130,3 ppm) está um pouco longo para uma dupla ligação encontrada em compostos organometálicos, tipicamente 129-131 ppm ⁽²⁶⁾. Assim, os autores propuseram uma estrutura estabilizada por ressonância para os complexos contendo o DAC em ponte. Para os complexos de ósmio, este tipo de formalismo não foi adotado, mesmo levando-se em conta que as ligações do diazeno coordenado em ponte têm comprimentos comparáveis aos observados no composto de molibdênio.

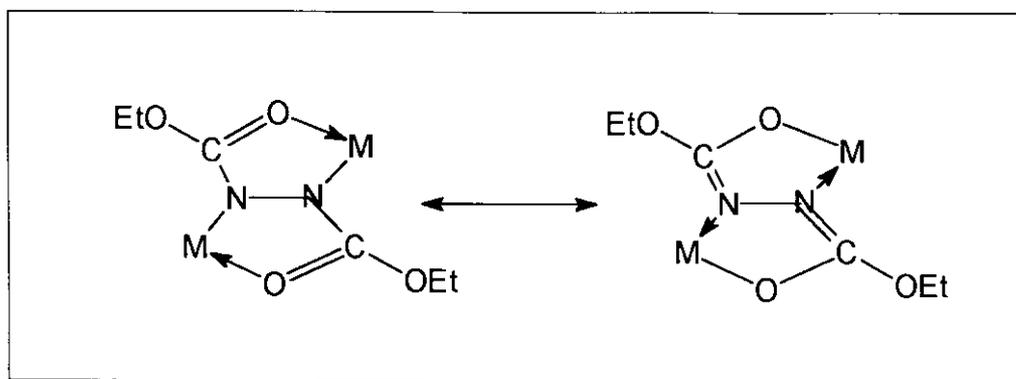


Figura 1.17. Estruturas de ressonância para os α -dicarbonildiazenos coordenados em ponte.

1.4.5 O comportamento eletroquímico de complexos bimetálicos de α -dicarbonildiazenos.

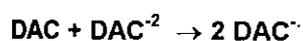
1.4.5.1 Preâmbulo.

Os α -dicarbonildiazenos e, destacadamente, os ésteres do ácido azodicarboxílico, sofrem processos de redução de um elétron, gerando espécies aniônicas radicalares. Estas apresentam um bom espectro de RSE (Ressonância de Spin Eletrônico) com baixos valores de anisotropia e boa resolução da estrutura hiperfina .

Os processos de redução são sempre reversíveis, originando voltamogramas limpos. Antes de prosseguir com a exposição dos dados da literatura, é válida a apresentação de conceitos normalmente associados ao comportamento eletroquímico desse ligante livre e complexado.

a) Constante de proporcionalidade K_p .

Dada a reação abaixo:



Associa-se a esta reação uma constante de equilíbrio (K_p), que é uma medida segura da estabilidade do ânion-radical frente ao desproporcionamento.

$$K_p = [\text{DAC}^{\cdot-}]^2 \cdot [\text{DAC}]^{-1} \cdot [\text{DAC}^{-2}]^{-1} \text{ (Equação 1).}$$

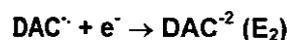
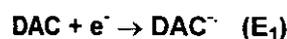
Onde:

[DAC] é a concentração molar do DAC (medida em moles/L)

[DAC \cdot] é a concentração molar do DAC \cdot (medida em moles/L)

[DAC $^{-2}$] é a concentração molar do DAC $^{-2}$ (medida em moles/L)

Uma maneira rápida para a medida desta constante baseia-se no estudo eletroquímico do DAC, que é reduzido em dois passos reversíveis de um elétron. Estes potenciais podem ser medidos pelo registro do voltamograma cíclico do ligante em solventes clorados.



Pela diferença de E_1 e E_2 temos a equação associada ao desproporcionamento do ânion-radical.

$$\log K_p = (E_1 - E_2)/0,059 \text{ (para E medido em volts a 298,15 K) .}$$

Torna-se simples a medida de K_p pelo voltamograma do ligante livre e complexado por voltametria cíclica.

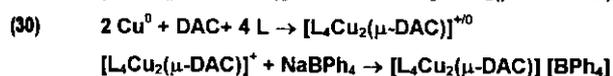
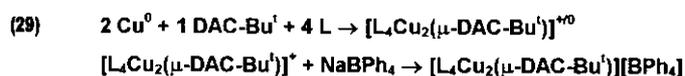
b) Estrutura do ânion-radical:

O ânion-radical do DAC e de outros diazenos análogos é fortemente estabilizado por ressonância, como os catecolatos e semi-quinonas.⁽²⁶⁾ Assume-se que os diazenos coordenados nesta forma comportem-se como doadores π , através de orbitais π antiligantes preenchidos. Este modelo explica muito bem alguns efeitos no comportamento eletroquímico de complexos bimetalicos destes ligantes.

²⁶ Kasack, V.; Kaim, W.; Binder, H.; Jordanov, J.; Roth, E. *Inorg. Chem.* 1995, 34, 1924.

1.4.5.2. O sistema $[(L_2Cu)_2(\mu-\eta^2;\eta^2-DAC-Bu^t)]^{n+}$ (n: 0-2)⁽²⁷⁾.

Sistemas enzimáticos contendo cobre, como cofator, têm sido estudados. A transferência de elétrons e a interação cobre-amina, neste sistema, são motivo de interesse por parte dos químicos e bioquímicos⁽²⁷⁾. Resgatando o uso inicial de complexos de diazenos com metais de transição na modelagem de nitrogenases, Kaim sintetizou uma série de complexos de cobre (I) contendo os ligantes azodicarboxilato de dietila e di-*tert*-butila⁽²⁸⁾ coordenados em ponte entre estes dois fragmentos metálicos. A obtenção dos produtos é razoavelmente simples e feita sem o uso de atmosfera inerte, e são ilustradas pelas reações 29 e 30.



[L = 2 PPh₂Me, 2 PPh₃ L = ½ Ph₂P-(CH₂)₆-PPh₂ (dp₂ph), ½ Ph₂P-(CH₂)₅-PPh₂ (dp₁ph)].

Neste sistema, o O₂, o cobre, e o DAC participam de reações de óxido-redução, produzindo o complexo catiônico, ou o neutro, sendo que o complexo catiônico é estabilizado cineticamente pelo ligante dp₂ph e o DAC-Bu^t.

Os complexos $[L_4Cu_2(\mu-DAC-Bu^t)]^+$ e $[L_4Cu_2(\mu-DAC)]^+$ foram estudados por RSE. O espectro obtido mostrou boa resolução e baixa anisotropia. Isto indica que nestes complexos, o estado de oxidação do cobre é (+1), pois o sítio radicalar (elétron desemparelhado) encontra-se deslocalizado no DAC-Bu^t. Usando o formalismo da teoria de valência poder-se-ia dizer que as formas de ressonância onde o elétron desemparelhado ocupa a cadeia do diazeno contribuem mais para a estabilização do híbrido de ressonância do que as formas mesoméricas contendo Cu⁺².

O comportamento eletroquímico dos complexos catiônicos contendo DAC-Bu^t foi estudado por voltametria cíclica, sendo observada uma estabilidade notável daquelas substâncias frente ao desproporcionamento. Os dados de constantes de desproporcionamento são ilustrados na tabela 1.2.

²⁷ Kaim, W.; Moscherosch, M.: *J.Chem.Soc.Faraday Trans.* 1991, 74, 3185.

²⁸ Moscherosch, M.; Field, J.S.; Kaim, W.; Kohlmann, S.; Krejcik, M. *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* 1993, 211.

Tabela 1.2. Dados do voltamograma de complexos de Cu(I) com DAC-Bu^t.

| composto | E ₁ /mV | E ₂ /mV | ΔE/mV | K _p |
|--|--------------------|--------------------|-------|------------------|
| DAC-Bu ^t | -113 | -184 | 67 | 10 ¹¹ |
| [(dpph) ₂ Cu ₂ (μ-DAC-Bu ^t)] ⁺ | + 29 | - 87 | 116 | 10 ²⁰ |
| [(dpppt) ₂ Cu ₂ (μ-DAC-Bu ^t)] ⁺ | >+ 50 | - 85 | > 130 | 10 ²² |
| [(Ph ₃ P) ₄ Cu ₂ (μ-DAC-Bu ^t)] ⁺ | + 25 | - 74 | 94 | 10 ¹⁶ |

O complexo [(dpph)₂Cu₂(μ-DAC-Bu^t)]⁺[BPh₄]⁻ foi caracterizado por difração de raios-X. O ligante dpph não está ligado ao cobre do modo quelante, mas sim em ponte entre estes centros metálicos. Esta estrutura é comum aos criptatos, constituídos de um metal estabilizado por ligantes quelantes, e protegidos por uma camada hidrofóbica. A contribuição dessa estrutura na estabilização cinética do cátion referendado foi proposta por Kaim e colaboradores ⁽²⁷⁾. Diminuindo-se o comprimento da cadeia da difosfina ocorre um decréscimo significativo na estabilidade desses cátions. A estrutura esquemática do complexo em questão é ilustrada na figura 1.18.

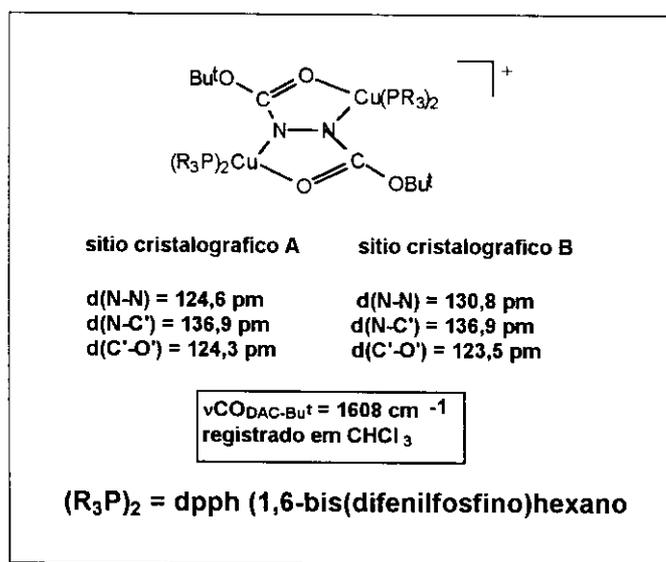


Figura 1.18. Estrutura esquemática do complexo [(dpph)₂Cu₂(μ-DAC-Bu^t)]⁺[BPh₄]⁻.

Enquanto o complexo $[(dpph)_2Cu_2(\mu-DAC-Bu^t)][BPh_4]$ é facilmente acessível, o estudo de complexos dicatiônicos do tipo $[(L_2Cu)_2(\mu-DAC-Bu^t)]^{+2}$ só pode ser feito espectroeletoquimicamente, devido à sua grande instabilidade. O composto mostrou bandas de transferência de carga do metal-ligante em comprimentos de onda significativamente maiores de que aquelas observados para o cátion-radicalar. Isto se deve, segundo os autores, à despopulação completa dos orbitais antiligantes do diazeno, facilitando assim a transferência de elétrons d do metal para estes orbitais.

1.4.5.3. O sistema $Ru(bipy)_2^{n+}/Os(bipy)_2^{n+}$ (n = 2-3)

Complexos bimetalicos de valência mista de rutênio foram muito estudados desde a síntese do íon de Creutz-Taube ⁽²⁹⁻³⁰⁾. Este composto mostrou uma deslocalização eletrônica entre os átomos metálicos, referendada por dados de espectroscopia UV/VIS/IVP ou por RSE. O referido íon recebeu detalhada atenção, com a construção de modelos teóricos para a previsão das transições eletrônicas ⁽²⁹⁾ e do espectro de absorção no ultravioleta. Estes mesmos modelos sugerem a participação de orbitais π^* do sistema aromático da pirazina como mediador da transferência de elétrons entre os metais ⁽³⁰⁾. A estrutura do íon de Creutz-Taube é ilustrada na figura 1.19.

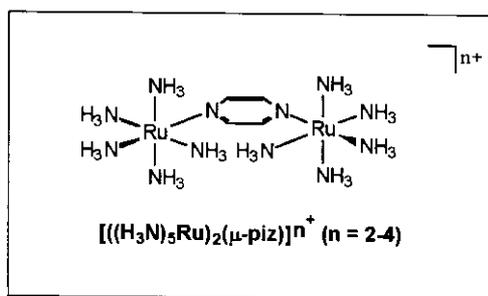


Figura 1.19. Estrutura de um íon de Creutz-Taube.

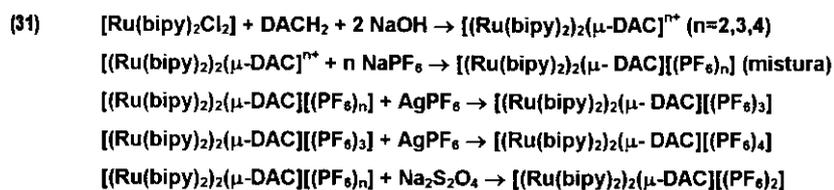
Desde então muitos outros ligantes foram introduzidos como ponte entre os dois átomos de rutênio. Os α -dicarbonildiazenos, catecolatos e quinonas foram preferidos para este fim, devido à similaridade química entre estas moléculas. Diferindo da pirazina e das polipiridinas, esses

²⁹ Ondrechen; M.J.; Ko, J.; Zhang, L-T *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 1672.

³⁰ Ondrechen; M.J.; Ko, J.; Zhang, L-T *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 1666.

ligantes agem como π doadores, e apresentam comportamento eletroquímico diverso.

A preparação dos complexos é feita segundo a "técnica da hidrazina". Nesta técnica, o complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ é refluxado em uma mistura etanol/água na presença da hidrazina α -dicarbonilada e NaOH. O produto é obtido como uma mistura de complexos bimetálicos dicatiônicos, tricatiônicos e em alguns casos tetracatiônicos. A separação dos produtos é feita quimicamente e a purificação; pela adição de ditionito de sódio, para a obtenção da espécie dicatiônica, ou pela adição de $[\text{AgPF}_6]$ em 1,2-dicloroetano, para a obtenção do complexo tricatiônico. O uso do $[\text{AgPF}_6]$, em excesso fornece o complexo tetracatiônico, conforme mostra a reação 31.



a) O modelo de super-troca e o estudo eletroquímico dos complexos

$[(\text{bipy})_2\text{M}(\mu\text{-L})\text{M}(\text{bipy})_2]^{n+}$ (L: diacetildiazeno, n: 2-3; L: 1,4-dipiridil-tetrazina, n: 4-5).⁽³¹⁾

Os complexos tricatiônicos obtidos na reação 31 foram estudados por voltametria cíclica. Observou-se que os complexos de valência mista de ósmio eram bem mais estáveis quando continham o ligante 1,4-dipiridil-tetrazina, enquanto que para o sistema contendo rutênio o comportamento era inverso.

Kaim e Kajack⁽³¹⁾ basearam-se no mecanismo de super-troca para explicar este fato. Sabendo-se que, nestes complexos, os diazenos são doadores π , os autores propuseram que a comunicação entre os metais nestes complexos se dava pelo orbital π^* preenchido de mais baixa energia do ligante diazo. Ou seja, o íon (+3) removeria um elétron deste orbital, reduzindo-se. O íon (+2) adjacente doaria um elétron para este mesmo orbital resultando na "troca" entre os estados de oxidação dos metais envolvidos na transferência de carga. O íon Os^{+2} sendo um π doador desfavoreceria o primeiro passo, e por conseguinte, o processo de super-troca.

³¹ Kaim, W.; Kasack, V. *Inorg. Chem.* 1990, 29, 4696.

Como o ligante 1,4-dipiridil-tetrazina não possui orbitais π^* preenchidos, o processo de super-troca se dá através da doação de elétrons do metal para o ligante, que é bastante favorável para o íon Os^{+2} . O modelo de super-troca é esquematizado na figura 1.20.

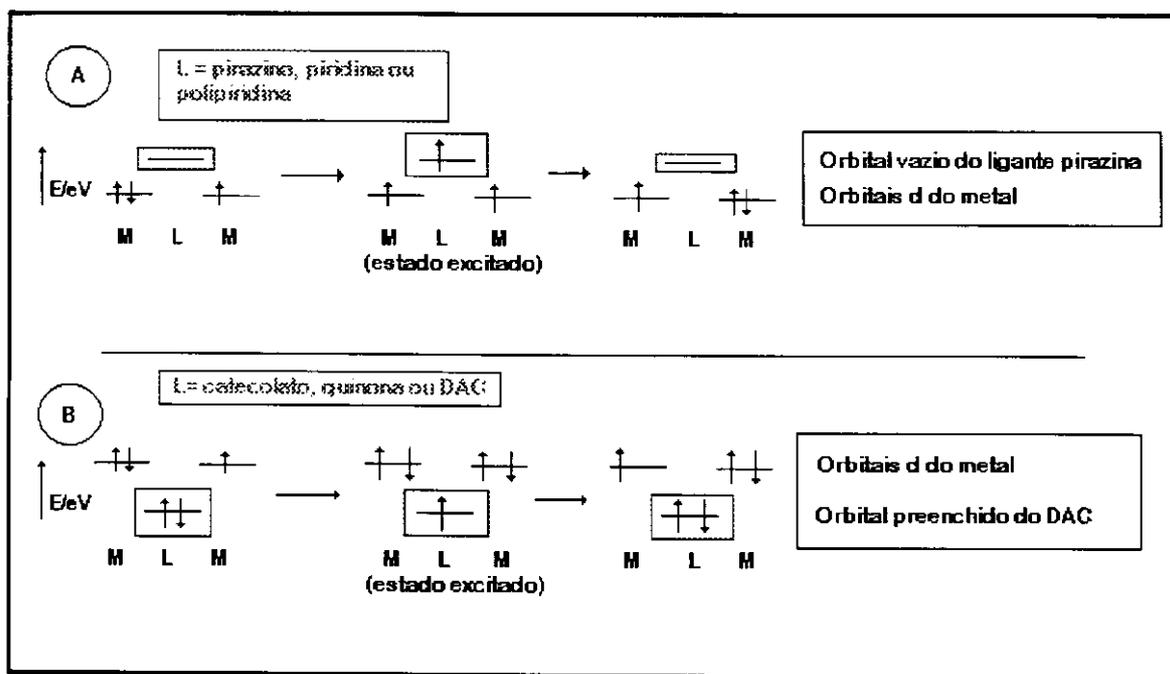


Figura 1.20. Modelo de super-troca para a comunicação entre os átomos metálicos em um complexo dinuclear.

b) Estudo de complexos de α -dicarbonildiazenos contendo o fragmento $[Ru(bipy)_2]$. Localização do sítio radicalar em complexos bimetálicos ⁽²⁷⁾.

Enquanto os estudos de Kaim sobre complexos de cobre com ésteres do ácido azodicarboxílico revelaram que, para complexos $[(L_2Cu)_2(\mu-DAC-Bu^t)]^+$, o elétron desemparelhado se encontrava principalmente no diazeno, os mesmos estudos voltados para sistemas contendo rutênio são bem menos conclusivos. O forte acoplamento spin-órbita, observado para o rutênio, causa alargamento dos sinais e dificulta a obtenção de bons espectros de RSE, o que torna difícil a compreensão precisa da natureza destes complexos.

Vários ligantes foram utilizados como ponte neste estudo. Entre eles podem ser citados o diacetildiazeno, o azobenzoíla, o azodicarboxilato de dimetila, e o azodipiperidinamida.

A estrutura destes complexos é exemplificada na figura 1.21, empregando-se o ligante azodipiperidinamida.

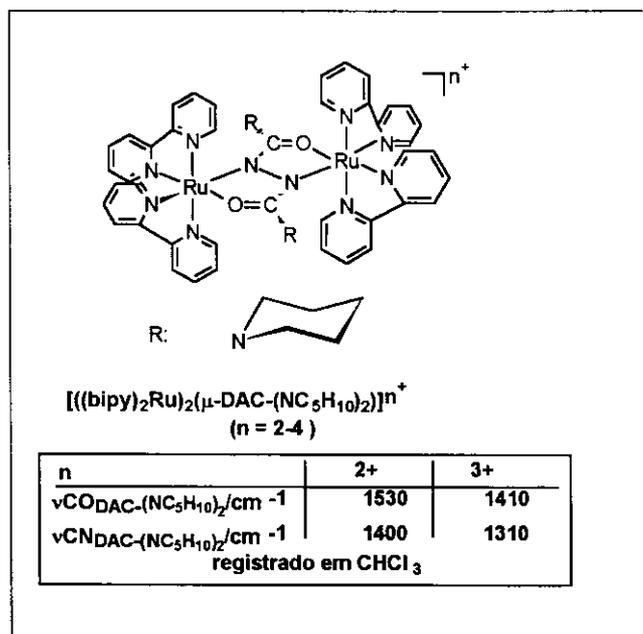


Figura 21. Estrutura de complexos bimetalicos de rutênio contendo o ligante azodipiperidinamida.

Pelos dados de RSE dos complexos tricatiônicos observou-se uma perturbação na anisotropia, promovida pelos substituintes ligados aos grupos carbonila. Para substituintes doadores de elétrons, tais como a etoxila e a piperidinila, o espectro mostrava menor anisotropia. Estes dados foram interpretados como indicativos para a localização do sítio radicalar no diazeno, ou seja, o complexo conteria predominantemente íons Ru^{+2} e o diazeno como ânion-radical. Os substituintes doadores de elétrons promovem um incremento na energia do orbital π^* , tornando menos favorável a sua ocupação por um par de elétrons.

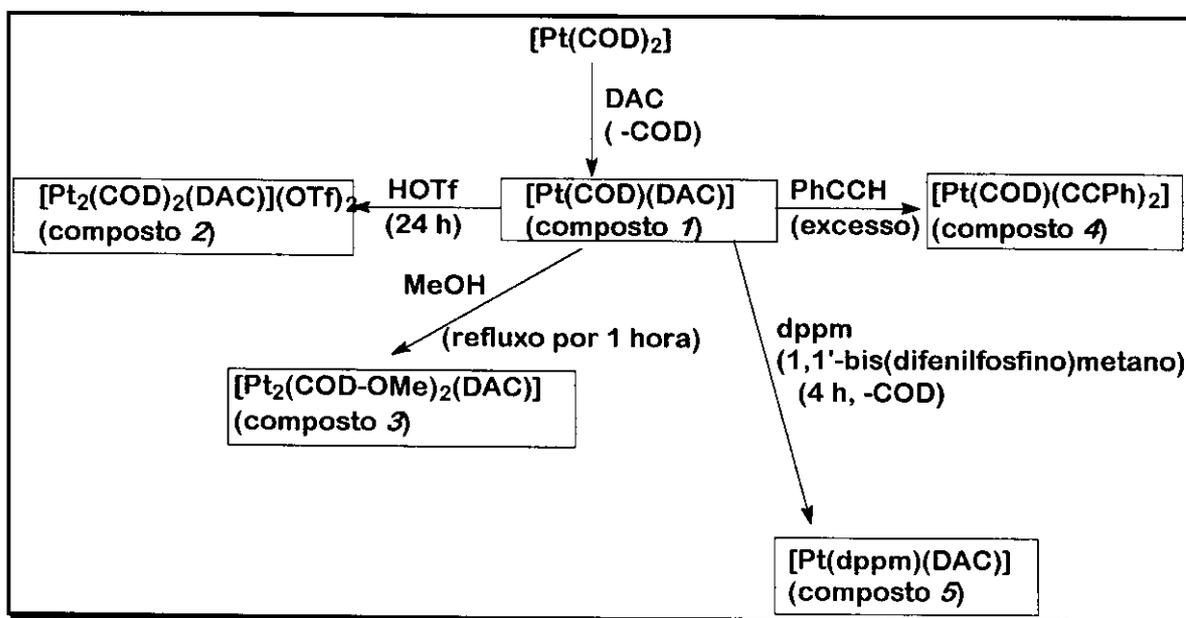
Os dados de eletroquímica para estes compostos mostram uma constante de proporcionalidade da ordem de 10^8 , indicando intensa comunicação entre os metais durante o processo de oxidação.

A banda de transferência de carga metal-metal (MMCT) é observada no infravermelho próximo, variando de 5790 a 6990 nm para os diferentes compostos. O efeito solvatocrômico baixo nesta banda, além de confirmar a sua atribuição, implica em um sistema altamente deslocalizado. A deslocalização é suficiente para considerar os dois íons metálicos como sendo $\text{Ru}^{+2.5}$ (sistema de terceira classe).

Capítulo 2: Objetivos

A dissertação presente visa a síntese, caracterização e o estudo da reatividade de complexos de platina contendo o ligante azodicarboxilato de dietila (DAC). Os objetivos deste projeto são:

- explorar a reatividade dos ligantes COD e DAC coordenados à platina, no complexo $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{DAC})]$ frente a ácidos de Brønsted e fosfinas, conforme ilustra o esquema abaixo.



Esquema 1. Reações principais abordadas nesta dissertação

- Os efeitos eletrônicos do DAC, como um reservatório de elétrons, também foram abordados neste trabalho.

Capítulo Três

Estudo Espectroscópico e Eletroquímico do complexo [Pt(COD)(DAC)]: Aspectos Estruturais e de Ligação

3.1 Síntese do complexo [Pt(COD)(DAC)]

O complexo [Pt(COD)₂] é uma excelente fonte de platina (0) "sem ligantes". Vários complexos de platina (0) e platina (I) mono- e polinucleares foram obtidos graças à grande labilidade do COD.

A fácil substituição do COD por inúmeros ligantes, tais como isocianetos, fosfinas ⁽¹⁾ e alquinos ^{(2), (3), (4)}, é descrita pela literatura. Este é um dos motivos da escolha deste complexo como precursor do [Pt(COD)(DAC)].

Foi observado anteriormente que os diazenos podem deslocar o COD do complexo análogo, [Ni(COD)₂], para fornecer produtos monossubstituídos mononucleares. Este comportamento foi observado para o azobenzeno, porém o produto foi caracterizado apenas por análise elementar. ⁽⁵⁾

O ligante DAC (azodicarboxilato de dietila) é um líquido laranja, estável a temperatura ambiente. O isômero *trans* é o mais estável, como na grande maioria dos diazenos alifáticos. A estrutura desse ligante é ilustrada na figura 3.1

¹ Spencer, J.L. *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 213

² Tese de doutorado em andamento de Cleber Vinicius Ursini

³ 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.

⁴ 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**, 2182.

⁵ Muettertis, E.L.; Pretzer, W.R.; Thomas, M.G.; Beier, B.F.; Thorn, D.L.; Day, V.W.; Anderson, A.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2090.

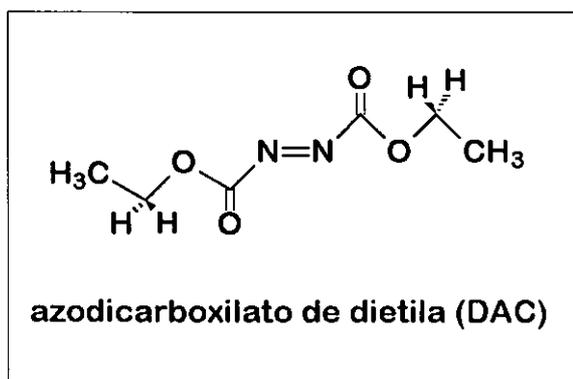


Figura 3.1 Estrutura do ligante DAC livre

O [Pt(COD)₂] reage com DAC, em éter etílico, para fornecer o composto [Pt(COD)(DAC)] em rendimento excelente (93 %). Este produto apresenta cor amarelo-claro, sendo insolúvel em éter etílico e em hidrocarbonetos alifáticos; contudo, a solubilidade aumenta muito em hidrocarbonetos clorados e aromáticos. A caracterização do complexo foi feita por RMN, por infravermelho e por análise elementar. O comportamento eletroquímico foi estudado através da voltametria cíclica.

3.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho.

A observação da banda de estiramento N=N do grupo azo, para compostos simétricos, é difícil no espectro de infravermelho. Isto se deve à baixa polaridade desta ligação, que torna a transição proibida, dificultando o estudo dos azodicarboxilatos por esta técnica⁽⁶⁾.

A presença de grupos carbonilas adjacentes facilita o estudo dos modos de coordenação deste ligante, uma vez que esses grupos são facilmente observados no espectro de infravermelho. A interação metal-carbonila causa um deslocamento do valor da frequência de estiramento CO para valores mais baixos, facilitando a identificação de compostos contendo ligantes dessa natureza.

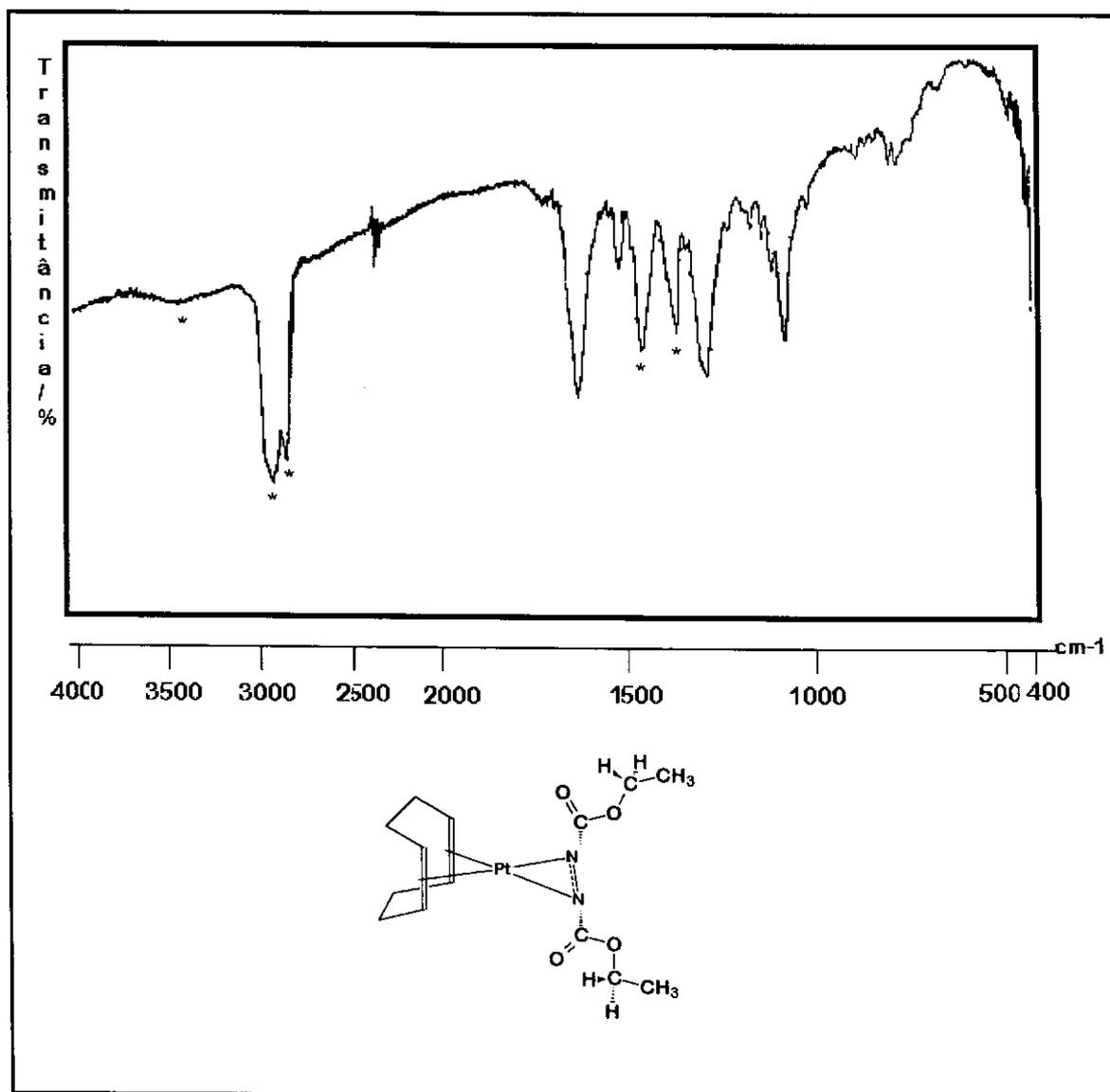
Para o complexo [Pt(COD)(DAC)] observa-se uma única banda em 1637 cm⁻¹, indicando que as carbonilas do ligante não estão interagindo com o átomo de platina. A tabela 3.1 reúne os dados de infravermelho deste complexo.⁽⁷⁾

⁶ Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C. "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos", Ed. Guanabara 1987, Rio de Janeiro

Tabela 3.1. Dados de infravermelho para o complexo [Pt(COD)(DAC)].

| frequência/cm ⁻¹ | atribuição |
|-----------------------------|------------|
| 1637 (mF) | v(C=O) |
| 1248 (F) | v(C-N) |
| 1161 (F) | v(C-O-C) |

O espectro de infravermelho do [Pt(COD)(DAC)] é ilustrado no espectro 3.1.



Espectro 3.1 Espectro de Absorção no Infravermelho e Estrutura do Complexo [Pt(COD)(DAC)]. (* Nujol)

Um exemplo digno de menção é a identificação dos isômeros do complexo [Pt(PPh₃)₂(DAC)]. Num dos isômeros, obtido por Stone e colaboradores⁽⁷⁾, onde existe somente a interação metal-grupo azo, o estiramento das carbonilas é observado em 1640 cm⁻¹. No outro isômero, obtido por Cerotti e colaboradores⁽⁸⁾, um dos grupos carbonila participa efetivamente da esfera de coordenação da platina, portanto são observadas duas bandas: em 1670 cm⁻¹ associada à carbonila livre; e em 1625 cm⁻¹ associada à carbonila coordenada ao metal. Convém ressaltar que a interação entre um grupo carbonila e o átomo de platina confere uma estabilização extra a este isômero, por causa da estrutura metalacíclica de cinco membros. Esta estabilização é fruto da ausência de tensão angular, bem como do caráter difuso (não localizado) dos elétrons no ciclo. Esta componente eletrônica da estabilização do complexo metalacíclico do DAC foi proposta inicialmente por Otsuka⁽⁹⁾ com base em dados de RMN-¹H do complexo [Cp₂Mo(DAC)]. A estrutura metalacíclica de 3 membros, proposta por Stone e colaboradores⁽⁷⁾ para o outro isômero do [Pt(PPh₃)₂(DAC)], apresenta grande tensão, típica de ciclos de três membros.

⁷ Green, M.; Osborn, R.B.L.; Stone, F.G.A, *J.Chem.Soc.(A)* **1968**, 3083.

⁸ Cenini, S.; Porta, F; Pizzotti, M; Cerotti, C: *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* **1985**, 163.

⁹ Nalamura, A.; Aotake, M.; Otsuka, S. *J.Am.Chem.Soc.* **1974**, 96, 3456.

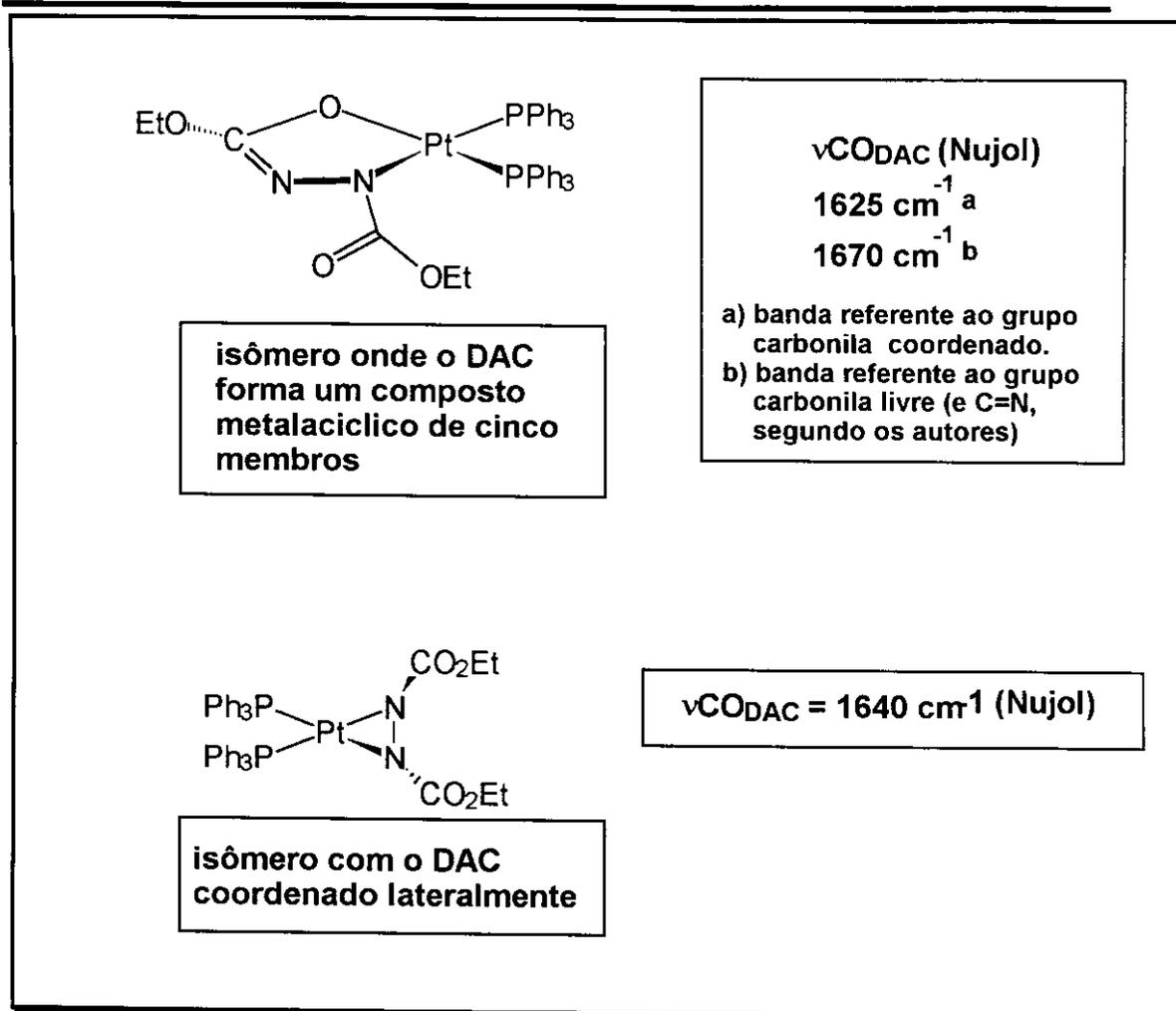


Figura 3.2 Estrutura dos dois isômeros do [Pt(PPh₃)₂(DAC)].

As bandas do ligante COD (1,5-*cis,cis*-ciclooctadieno) não podem ser observadas, ao menos em Nujol, devido a superposição das bandas referentes às ligações C-H e C-C presentes nas duas espécies. A pastilha de KBr não foi adotada como um meio alternativo em virtude da possibilidade de reações laterais, decorrentes da presença de água neste sal, além da possibilidade de uma análise bem mais segura por RMN.

Nota-se que, com base nos dados de infravermelho, o complexo [Pt(COD)(DAC)] pode ser descrito pelo modelo Dewar-Chat-Ducanson para a ligação metal-olefina. A estrutura proposta para o [Pt(COD)(DAC)], com base nos dados de infravermelho, é mostrada na figura 3.3

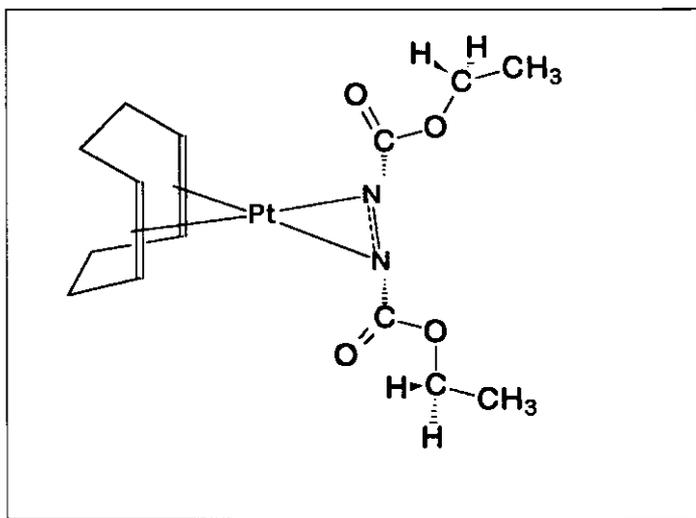


Figura 3.3 Estrutura proposta para o [Pt(COD)(DAC)] com base nos dados do espectro de infravermelho.

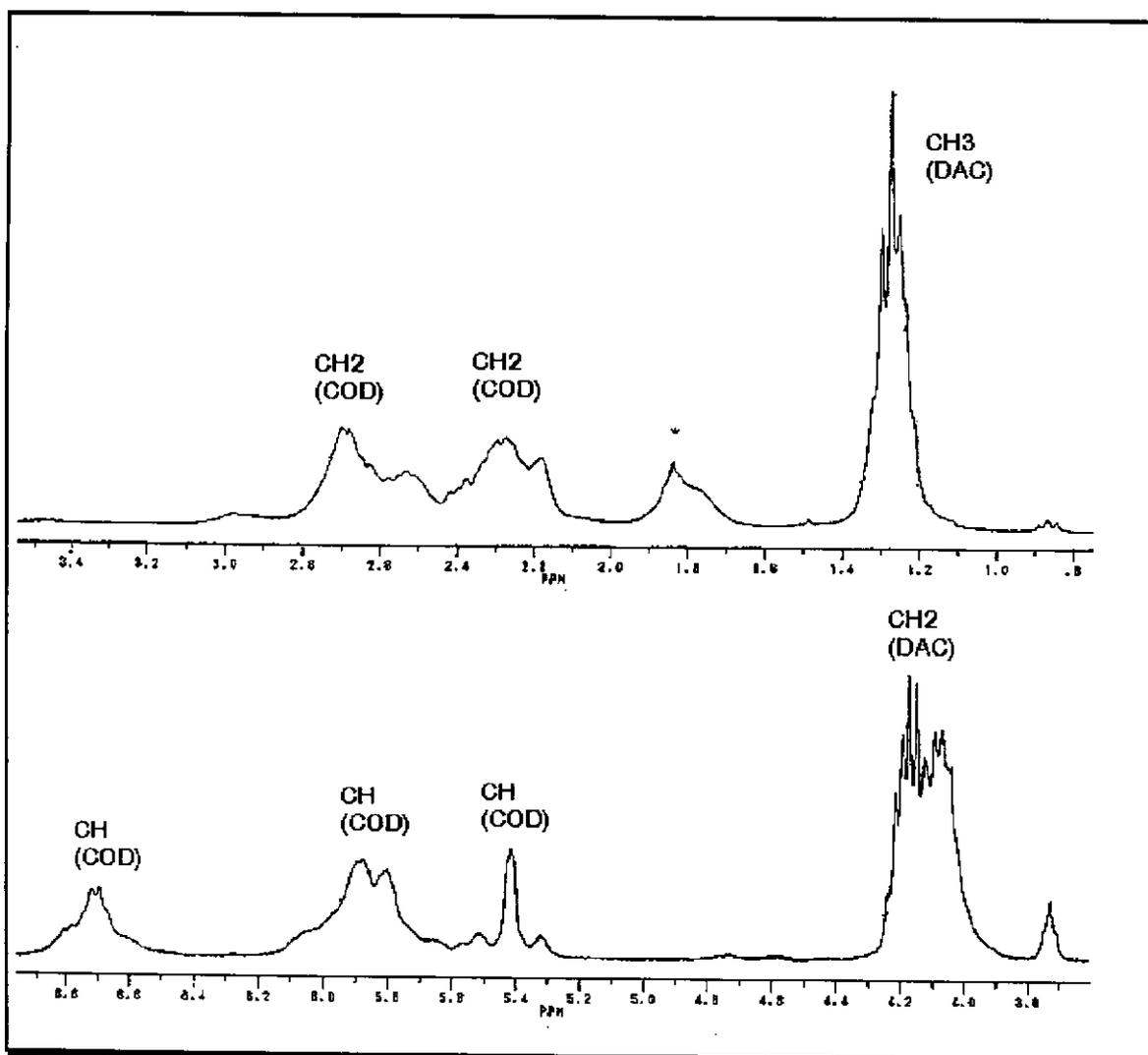
3.3 Estudo estrutural, em solução, do complexo [Pt(COD)(DAC)] por RMN

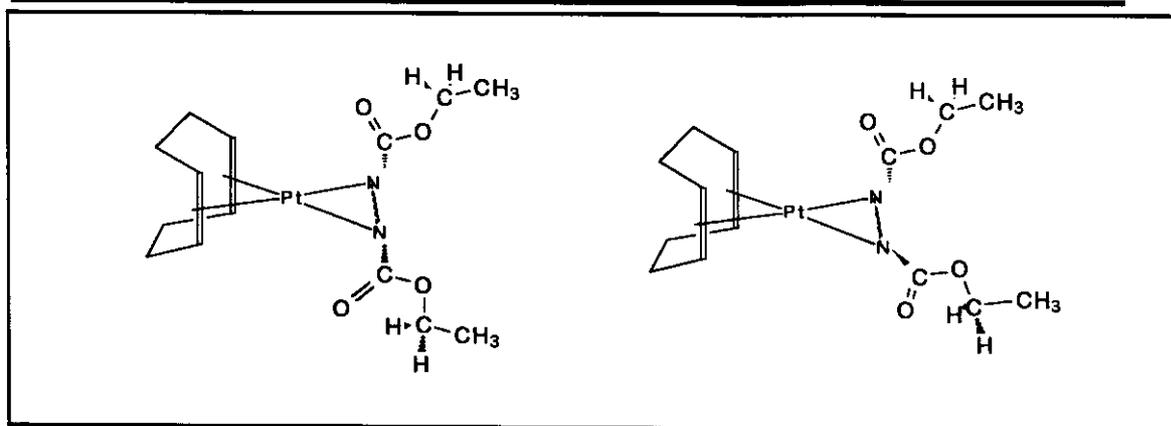
3.3.1 Estudo dos isômeros do [Pt(COD)(DAC)] em solução

O complexo [Pt(COD)(DAC)] foi caracterizado, em solução, por RMN-¹H ($\nu_0 = 80$ MHz e $\nu_0 = 300$ MHz) em CDCl₃. A existência de acoplamento próton-platina (o isótopo ¹⁹⁵Pt possui abundância natural de 33,8 % e $I = 1/2$) e o fato de sua magnitude ser inversamente proporcional à influência *trans*, tornam esta técnica uma ferramenta bastante versátil para o estudo de complexos de platina. A tabela 3.2 mostra os dados de RMN-¹H do complexo [Pt(COD)(DAC)] a 300 MHz, ao passo que o espectro está ilustrado no espectro 3.2

Tabela 3.2. Dados de RMN-¹H para o complexo [Pt(COD)(DAC)]. (ν₀ = 300 MHz)

| δ/ppm | atribuição. (J/Hz) |
|---------|---|
| 1,27 | t, 6H, CH ₃ (³ J _{HH} = 7) |
| 2,0-3,0 | m, 8H, CH ₂ , COD |
| 4,10 | q, 4H, CH ₂ , DAC (³ J _{HH} = 7) |
| 4,17 | q, 4H, CH ₂ , DAC (³ J _{HH} = 7) |
| 5,50 | pico difuso, 1H, CH, COD (² J _{HPl} = 60) |
| 5,80 | pico difuso, 1H, CH, COD (aproximadamente ² J _{HPl} = 60) |
| 5,90 | pico difuso, 1H, CH, COD (aproximadamente ² J _{HPl} = 60) |
| 6,70 | pico difuso, 1H, CH, COD (aproximadamente ² J _{HPl} = 60) |



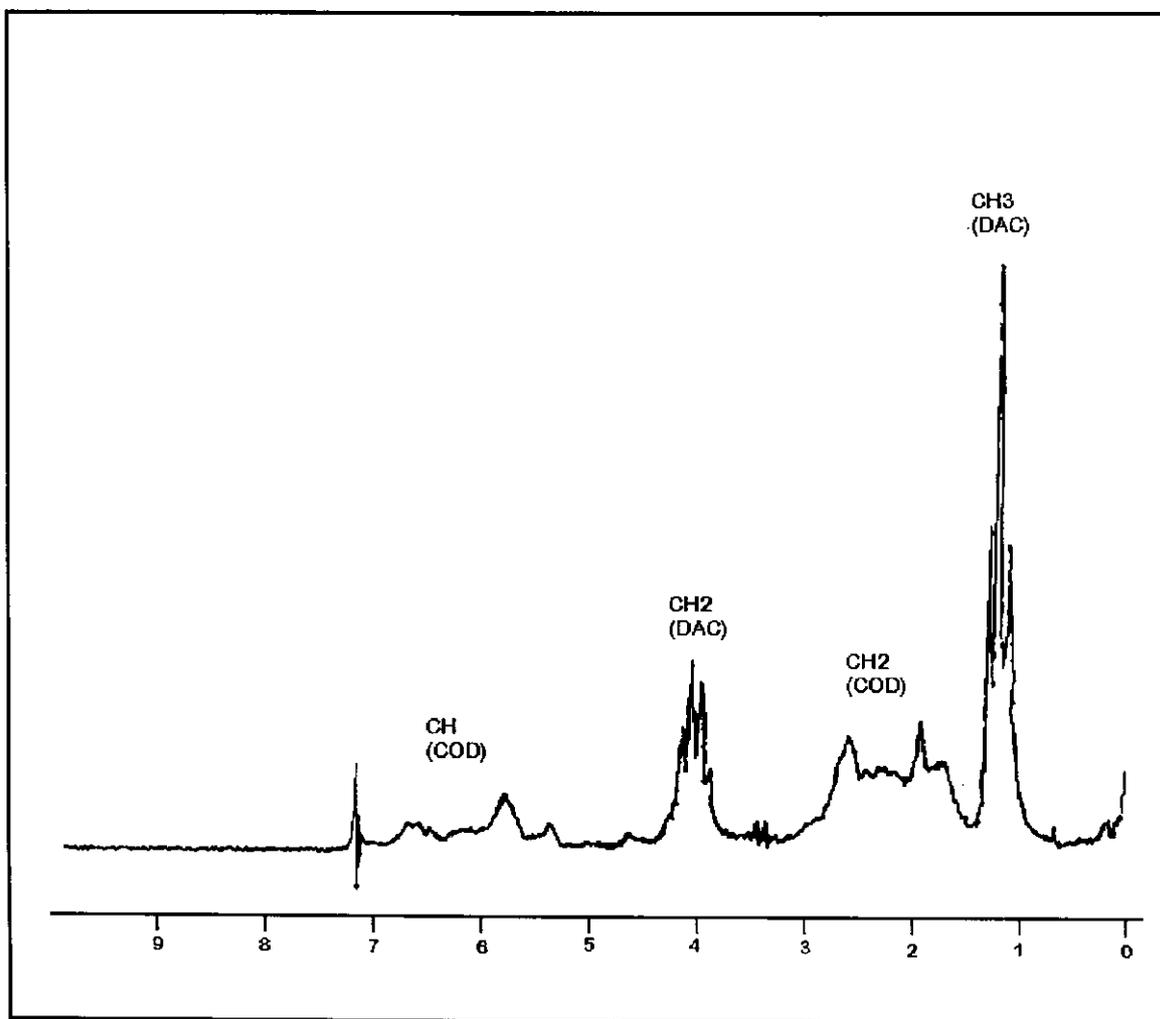


Espectro 3.2 Espectro de RMN-¹H do complexo [Pt(COD)(DAC)]. ($\nu_0 = 300$ MHz) (CDCl₃, TMS) (* H₂O do clorofórmio deuterado).

Os dados de RMN-¹H para o [Pt(COD)(DAC)] a 80 Mhz estão reunidos na tabela 3.3, ao passo que o espectro deste; está ilustrado no espectro 3.3.

Tabela 3.3. Dados de RMN-¹H para o complexo [Pt(COD)(DAC)]. ($\nu_0 = 80$ MHz)

| δ ppm | atribuição (J/Hz) |
|--------------|--|
| 1,17 | t, 6H, CH ₃ (³ J _{HH} = 7) |
| 2,0-3,0 | m, 8H, CH ₂ , COD |
| 4,10 | q, 4H, CH ₂ , (³ J _{HH} = 7) |
| 5,40 | pico difuso, 1H, CH, COD |
| 5,80 | pico difuso, 1H, CH, COD |
| 6,70 | pico difuso, 1H, CH, COD |



Espectro 3.3 Espectro de RMN-¹H do complexo [Pt(COD)(DAC)]. ($\nu_0 = 80$ MHz) (CDCl_3 , TMS).

Um fato importante visto na tabela 3.3 é o grande número de sinais referentes aos grupos CH do COD para o complexo [Pt(COD)(DAC)], que foi atribuído à presença de dois isômeros conformacionais. Com a retrodoação de densidade eletrônica da platina para o orbital π^* de mais baixa energia do DAC, ocorre um descréscimo na ordem de ligação nitrogênio-nitrogênio. Como consequência, os substituintes do grupo azo não ficam no mesmo plano da ligação nitrogênio-nitrogênio, mas numa posição eclipsada ou não, conforme ilustra a figura 3.2. A fim de averiguar com mais detalhes essa existência, foi obtido um espectro em um aparelho mais potente. Além dos picos observados no espectro em 80 MHz, foram observados dois novos picos em 4,05 ppm e 5,80 ppm. Esses picos são resultados de uma melhor definição dos

sinais alcançada graças à transformada de Fourier, que permite um maior número de acumulações no espectro, e à maior potência do aparelho. Pode-se, então, calcular as proporções relativas dos dois isômeros e fazer a atribuição dos picos para cada isômero em separado. Empregando-se o espectrômetro de 80 MHz, a proporção relativa dos isômeros é de 3:5. Segundo esse mesmo espectro, os prótons em 2,30 ppm; 5,40 ppm e 5,90 ppm pertencem a um mesmo isômero, enquanto que os prótons em 2,70 ppm; 5,90 ppm e 6,70 ppm pertencem ao isômero em maior proporção. Analisando o espectro do mesmo composto, obtido no aparelho de 300 MHz, observa-se que a proporção entre os isômeros é por volta de 1:1, sendo que a atribuição dos prótons é ilustrada na tabela 3.4.

Tabela 3.4. Atribuição dos prótons para os dois isômeros do complexo [Pt(COD)(DAC)].
($\nu_0 = 300$ MHz)

| <i>próton</i> | δ/ppm <i>(isômero mais abundante)</i> | δ/ppm <i>(isômero menos abundante)</i> |
|-----------------------|---|--|
| CH ₃ | 1,30 | 1,30 |
| CH ₂ (COD) | 2,72 | 2,30 |
| CH ₂ (DAC) | 4,17 | 4,10 |
| CH (COD) | 5,90 e 6,70 | 5,50 e 5,80 |

Pode-se empregar uma nomenclatura mais adequada para a descrição desse complexo. A exemplo dos compostos orgânicos com centros quirais pode-se adotar a nomenclatura R,S. A platina é o átomo, ligado ao nitrogênio quiral, mais pesado do complexo, seguida do grupo carbonila do DAC. Deste modo, quando ambos os grupos carbonila do DAC ocupam uma mesma posição, obtêm-se os diastereoisômeros (R,R) (para a posição *pseudo-equatorial*) e (S,S), (para a posição *pseudo-axial*), indistinguíveis por RMN. Quando os substituintes do grupo azo ocupam posições diferentes obtêm-se a mistura dos isômeros (R,S) e (S,R) também indistinguíveis por RMN. A figura 3.4 mostra as estruturas propostas para os isômeros (R,S) e (R,R) do [Pt(COD)(DAC)].

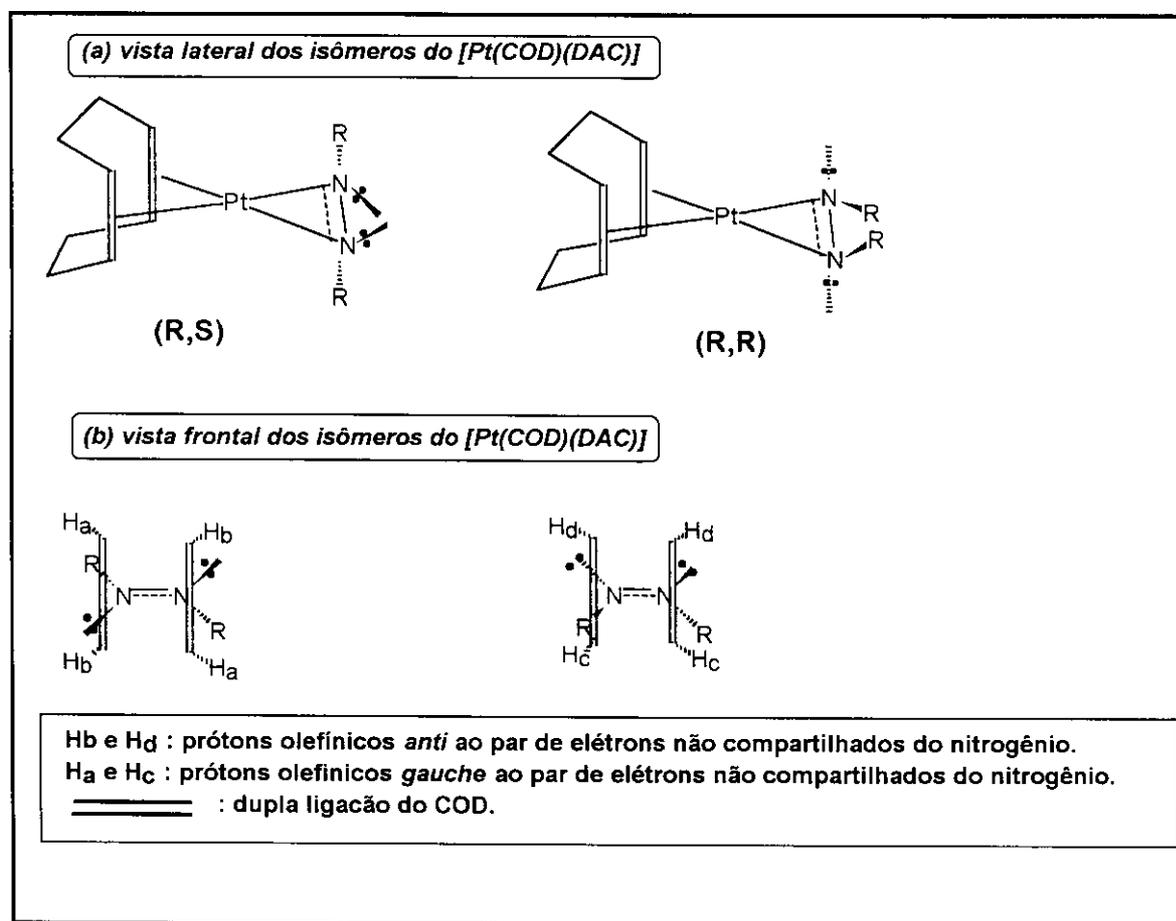
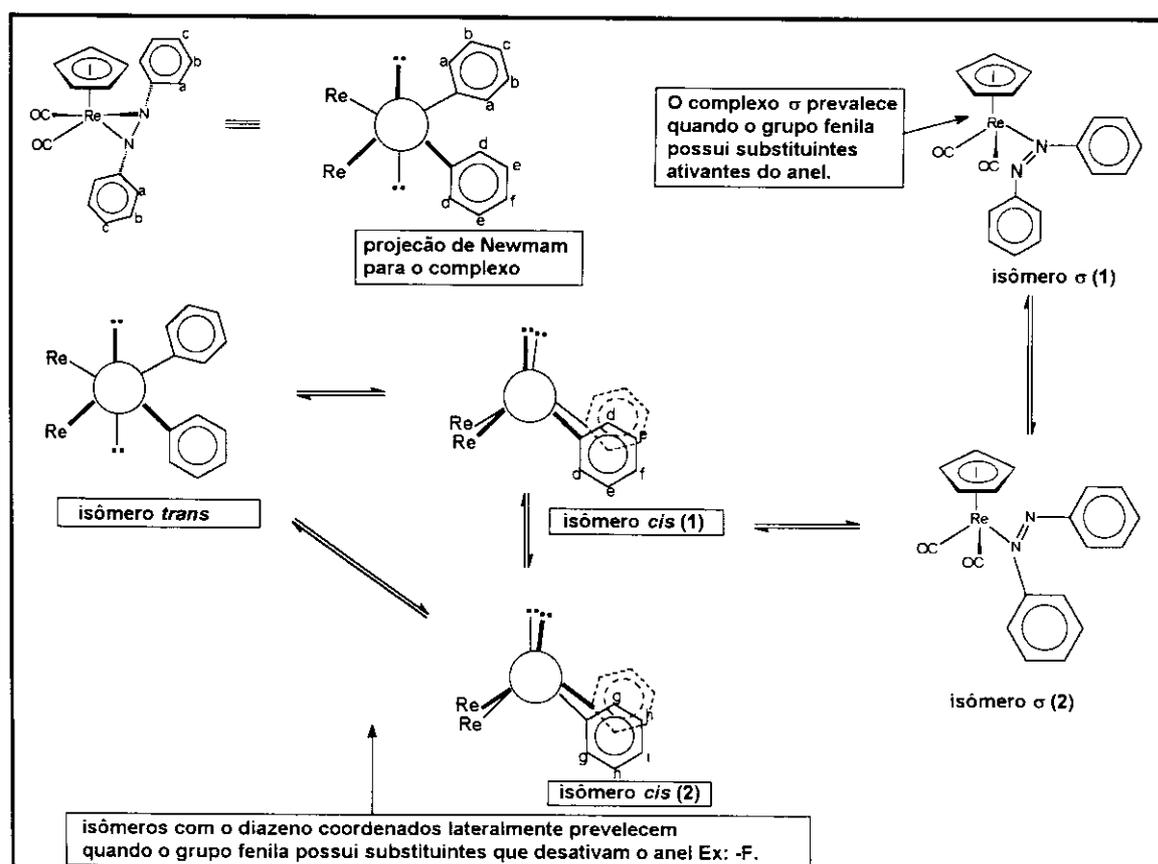


Figura 3.4. Estrutura dos isômeros do [Pt(COD)(DAC)] ilustrada em perspectiva (a) e no plano da ligação nitrogênio-nitrogênio (b).

A posição relativa dos grupos ésteres do DAC causa um abaixamento na simetria do COD coordenado à platina. Como consequência, os prótons olefínicos em posição *anti* a esses grupos estão em ambiente químico diferente dos outros prótons metínicos. Este mesmo efeito é produzido pelos pares de elétrons não compartilhados do átomo de nitrogênio, ou seja um próton que está *anti* ao grupo carbonila e um próton que está *syn* a este grupo terão deslocamentos químicos diferentes.

A existência de isômeros em complexos de diazenos coordenados lateralmente já foi proposta por Sutton ⁽¹⁰⁾ e colaboradores em seus estudos sobre a fluxionalidade do complexo [CpRe(CO)₂(η²-N₂Ph₂)], obtido pela reação entre [CpRe(CO)₂(THF)] e o *trans*-Ph₂N₂. Este composto apresenta-se na forma de vários isômeros em equilíbrio em solução. Num dos isômeros, [CpRe(CO)₂(η¹-N₂Ph₂)], apenas um átomo de nitrogênio liga-se ao metal pelo par de

elétrons não compartilhado. No entanto, este tipo de coordenação exige que a conformação do diazeno coordenado seja preferencialmente *cis*, enquanto que o ligante livre apresenta-se preferencialmente na forma *trans*⁽¹⁰⁾. Logo, seria necessária a existência de um intermediário onde o *cis*-azobenzeno estivesse coordenado lateralmente ao átomo de rênio, o qual permitiria a rotação dos substituintes do grupo azo para a formação do isômero contendo o *cis*-azobenzeno coordenado terminalmente. Estudos de RMN-¹³C{¹H} a baixa temperatura mostraram a existência de 12 sinais referentes aos carbonos benzênicos terciários do complexo [CpRe(CO)₂(η²-N₂Ph₂)], devido aos dois isômeros *cis* (contribuindo com 3 sinais cada um) e do isômero *trans* (contribuindo com 6 sinais, uma vez que os dois grupos fenila não são equivalentes neste caso), confirmando a hipótese proposta pelos autores. O esquema 3.1 mostra os isômeros do complexo [CpRe(CO)₂(η²-N₂Ph₂)] e o mecanismo para a sua interconversão em solução.



Esquema 3.1 Mecanismo para a interconversão dos isômeros do composto [CpRe(CO)₂(η²-N₂Ph₂)] em solução.⁽⁹⁾

¹⁰ Einstein, F.W.B.; Sutton, D.; Tyers, K.G. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 111.

Com base no mecanismo acima, poder-se-ia pensar na possibilidade do composto [Pt(COD)(η^1 -DAC)] estar em equilíbrio com o [Pt(COD)(η^2 -DAC)]. Contudo esta é descartada, em virtude da natureza ácida π do ligante DAC. Se esta molécula estivesse coordenada à platina por um dos pares de elétrons não compartilhados do nitrogênio, o que é comum em complexos de platina (II) contendo fenildiazenos ⁽¹¹⁾, ocorreria uma blindagem dos prótons do COD, em relação ao complexo de partida [Pt(COD)₂]. Este argumento está fundamentado no estudo de Sutton e colaboradores ⁽¹⁰⁾ sobre os complexos de rênio com azobenzeno, ilustrados no esquema 3.1. No complexo [CpRe(CO)₂(η^1 -N₂Ph₂)] os valores de estiramento CO são observados em frequências mais baixas do que para o complexo [CpRe(CO)₂(η^2 -N₂Ph₂)], o que está de acordo com a presença duma maior densidade eletrônica no metal do primeiro complexo.

Vale a pena mencionar que os isômeros do [Pt(COD)(DAC)] podem ser observados à temperatura ambiente, ou seja, a inversão dos átomos de nitrogênio, do ligante DAC coordenado à platina, não ocorre tão rapidamente quanto para o azobenzeno, no composto de rênio em questão. Este dado é um indicativo para considerarmos a estrutura limite de metalacido importante para uma descrição estrutural do complexo [Pt(COD)(DAC)]. Uma possível explicação para a inversão lenta dos átomos de nitrogênio para o complexo [Pt(COD)(DAC)] seria a conjugação destes com os grupos carbonila do diazeno, conforme foi observado para N,N'-dimetilformamida.

Pela figura 3.2 podemos constatar que os pares de elétrons não compartilhados dos átomos de nitrogênio não tomam parte da interação com a platina, pois estes se localizam em orbitais perpendiculares aos orbitais π do ligante.

3.3.2 Estudo das constantes de acoplamento próton-platina no [Pt(COD)(DAC)]. ⁽¹²⁾

Conforme explicado no início desse capítulo, a constante de acoplamento J_{XPt} , onde X é um núcleo ativo no RMN, é inversamente proporcional à influência *trans* ⁽¹²⁾. Uma pequena monografia sobre influência *trans* encontra-se no anexo 2 no final desta dissertação.

O estudo das constantes de acoplamento próton-platina também é interessante para a investigação da interação platina-grupo azo. Em complexos de platina que apresentam olefinas

¹¹ Parshall, G. *Inorg.Synth.* **1970**, 12, 29.

¹² Appleton, T.G.; Clark, H.C.; Manzer, L.E.: *Coord.Chem.Rev.* **1973**, 10, 335. (e referências citadas)

trans a ligantes nitrogenados como anilina, aminas alifáticas e piridinas, os valores de $^2J_{\text{HPt}}$ estão na faixa de 60-70 Hz ⁽¹³⁻¹⁴⁾ (vide tabela 3.5). O complexo [Pt(COD)(DAC)] apresentou sinais referentes aos prótons do grupo CH do COD com picos satélites resultantes do acoplamento com os núcleos de ^{195}Pt . A magnitude do $^2J_{\text{HPt}}$ (60 Hz) está coerente com a estrutura proposta. A tabela 3.5 mostra valores de $^2J_{\text{HPt}}$, selecionados da literatura, para alguns complexos do tipo *trans* [Pt(η^2 -C₂H₄)Cl₂(X)] (X = amina ou piridina).

Tabela 3.5 Valores de $^2J_{\text{HPt}}$ para complexos *trans* [PtX(η^2 -C₂H₄)Cl₂] (X = amina ou piridina) e [Pt(COD)(DAC)].

| Ligante X ^{(13), (14)} | $^2J_{\text{HPt}}/\text{Hz}$ |
|---|------------------------------|
| C ₆ H ₅ NH ₂ | 62,3 |
| C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂ | 66,5 |
| C ₆ H ₁₁ NH ₂ | 60,6 |
| C ₆ H ₁₁ NH(CH ₃) | 60,4 |
| C ₆ H ₁₁ N(CH ₃) ₂ | 61,6 |
| C ₅ H ₄ N | 60,5 |
| 4-C ₅ H ₄ N-OMe | 61,0 |
| 4-C ₅ H ₄ N-Me | 60,3 |
| 4-C ₅ H ₄ N-COOMe | 62,3 |
| [Pt(COD)(DAC)] | 60,0 |

Como os valores de $^2J_{\text{HPt}}$ para o complexo [Pt(COD)(DAC)] são próximos de 60 Hz, podemos dizer que, nos dois isômeros, os grupos CH do COD estão *trans* a um mesmo substituinte.

3.3.3 Estudos da habilidade π receptora do DAC com base nos valores de δ_{H} do complexo [Pt(COD)(DAC)].

O modelo de ligação lateral aplicado aos diazenos implica numa desocupação dos orbitais d do metal, em virtude da retrodoação π do metal para este ligante. Os diazenos geralmente comportam-se como fortes aceptores π quando coordenados lateralmente. Este

¹³ Kaplan, P.D.; Schmidt, P.; Brause, A.; Orchin, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 85.

¹⁴ Weil, T.A.; Schmidt, P.J.; Orchin, M.: *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 2138.

Aplicando-se esta hipótese ao complexo [Pt(COD)(DAC)] vemos que os prótons olefínicos do COD sofreram grande desproteção por estarem *trans* ao grupo azo.

O efeito da substituição do COD pelo DAC é melhor ilustrado se levarmos em conta que o composto [Pt(COD)₂] exibe dois sinais no espectro de RMN-¹H (C₆D₆), em 4,20 ppm (4H, CH, ²J_{HPT} = 56 Hz) e 2,19 (8H, CH₂). Portanto, o grupo azo do DAC removeu consideravelmente a densidade eletrônica no átomo de platina, resultando na diminuição da retrodoação para o COD e na desproteção dos prótons olefínicos.

Para ilustrar o efeito π receptor dos diazenos, em compostos de platina, foram escolhidos alguns complexos contendo alquinos coordenados lateralmente ao fragmento [Pt(COD)]. Os dados de RMN-¹H para estes complexos estão agrupados na tabela 3.6.

Tabela 3.6 Dados de RMN-¹H, na região dos grupos =CH, para complexos do tipo [Pt(COD)(A)] (A = alquino π-ácido ou DAC) ^{(15), (3), (4), (16)}

| complexo | δ _{CH} /ppm |
|---|--------------------------|
| [Pt(COD) ₂] | 4,20 |
| [Pt(COD)(C ₂ p-Tol ₂)] | 4,76 |
| [Pt(COD)(C ₂ Ph ₂)] | 4,80 |
| [Pt(COD){C ₂ (C ₆ F ₅) ₂ }] | 5,50 |
| [Pt(COD)(C ₂ (C ₆ F ₄ OMe) ₂)] | 5,61 |
| [Pt(COD)(C ₄ F ₆)] | 5,70 |
| [Pt(COD)(DAC)] | 5,50; 5,80; 5,90; e 6,70 |

Como pode ser visto na tabela 3.6, o DAC é um ácido π de magnitude considerável, visto que ele está entre os retiradores de elétrons mais eficientes nos complexos mostrados anteriormente.

Exemplos de complexos contendo o azobenzeno coordenado lateralmente mostram que a desproteção do metal e de seus ligantes é pronunciada em comparação a complexos análogos de dienos e CO ou mesmo alquinos. Alguns exemplos estão agrupados na tabela 3.7.

¹⁵ Spencer, J.L. *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 213.

¹⁶ Smart, L.E.; Browing, J.; Green, M.; Laguna, M.; Spencer, J.L.; Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2170.

Tabela 3.7. Efeito da coordenação lateral de alquinos e diazenos na desproteção dos prótons olefinicos de alguns complexos. ^{(3), (9), (17), (18), (19), (20), (21), (22)}

| complexo (complexo precursor) | δ_{complexo}/ppm (atribuição) | $F_m = \delta_A - \delta_B / \delta_A$ (desproteção) |
|---|---|--|
| (B) [Cp ₂ Zr(THF)(η^2 -Ph ₂ N ₂)] | 5,73 e 5,76 (Cp) | 0,17244 |
| (A) [Cp ₂ Zr(CO) ₂] | 4,90 (Cp) | ----- |
| (B) [CpRe(CO) ₂ (η^2 -Ph ₂ N ₂)] | 5,68 (Cp) | 0,08604 |
| (B) [CpRe(CO) ₂ (σ -Ph ₂ N ₂)] | 4,92 (Cp) | -0,05927 |
| (B) [CpRe(CO) ₂ (η^2 -Ph ₂ C ₂)] | 5,55 (Cp) | 0,061185 |
| (A) [CpRe(CO) ₂ (THF)] | 5,23 (Cp) | ----- |
| (B) [Cp ₂ Mo(η^2 -Ph ₂ N ₂)] | 4,80 (Cp) | 0,17013 |
| (B) [Cp ₂ Mo(η^2 -Ph ₂ C ₂)] | 4,45 (Cp) | 0,08536 |
| (A) [Cp ₂ Mo(η^2 -C ₂ H ₄)] | 4,10 (Cp) | ----- |
| (B) [Pt(COD)(DAC)] | 5,5; 5,7 5,9; 6,7 (COD) | 0,41664 |
| (B) [Pt(COD)(η^2 -Ph ₂ C ₂)] | 4,80 (COD) | 0,14285 |
| (A) [Pt(COD) ₂] | 4,2 (COD) | ----- |

Onde :

(A) é um complexo contendo o metal em um estado de oxidação formal baixo;

(B) é um complexo contendo o metal ligado ao azobenzeno ou ao difenilacetileno;

F_m é um fator de desproteção média relativa do ligante COD ou Cp após a coordenação do azobenzeno ou difenilacetileno ao metal.

Conforme ilustram os dados da tabela 3.7, a coordenação do difenilacetileno a um metal provoca um decréscimo de densidade eletrônica no mesmo. Para os complexos de molibdênio e rênio este efeito foi menor do que o obtido para a platina. Quando o azobenzeno se liga a estes metais o aumento na desproteção dos ligantes do metal cresce paralelamente ao observado para o difenilacetileno coordenado. Portanto, espera-se que a platina seja o metal mais sensível

¹⁷ Walsh, P.J.; Hollander, F.J.; Bergman, R.G. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 428, 13.

¹⁸ Fachinetti, G.; Giovanni, F.; Floriani, C. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1976**, 230.

¹⁹ Einstein, F.W.B.; Tyers, K.G.; Sutton, D. *Organometallics* **1985**, 4, 489.

²⁰ Sellmann, D.; Kleinschmidt, E. *Z. Naturforsch., B.* **1977**, 32, 795.

²¹ Thomas, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 485.

²² Nakamura, A.; Otsuka, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 1886.

ao efeito da coordenação do grupo azo, em função da desproteção observada nos complexos citados na tabela 3.7. Em outras palavras, a retrodoação π no complexo [Pt(COD)(η^2 -DAC)] seria mais importante do que nas espécies relacionadas na tabela 3.7, resultando em um alongamento mais pronunciado na ligação nitrogênio-nitrogênio do ligante DAC coordenado, em relação aos complexos análogos de difenilacetileno. Visto que o DAC remove uma maior densidade eletrônica da platina, do que o difenilacetileno, espera-se que no complexo [Pt(COD)(DAC)] a ligação nitrogênio-nitrogênio seja bastante longa. Esse argumento se baseia no grande efeito indutivo dos grupos éster dos azodicarboxilatos em geral.

Os dados da literatura para complexos de diazenos fornecem exemplos bastante contrastantes sobre a interação entre o metal e esses ligantes. Se um fragmento metálico sofre coordenação lateral de um diazeno, este mesmo fragmento não se ligará a um alquino necessariamente com a mesma facilidade. No fragmento [CpRe(CO)₂] a interação do metal com o azobenzeno é mais pronunciada do que a interação com o difenilacetileno ⁽⁹⁾, ao passo que para o complexo [RhCl(PPh₃)₃] cálculos *ab initio* prevêm um comportamento contrário ⁽²³⁾. Portanto, a comparação entre complexos de diazenos e alquinos deve ser feita com cuidado. Evidentemente, a grande desproteção do COD, no complexo [Pt(COD)(DAC)], já constitui uma boa evidência para uma retrodoação π da platina para o grupo azo, bastante efetiva nesse complexo.

3.4 Comportamento eletroquímico do [Pt(COD)(DAC)].

A eletroquímica revelou-se uma ferramenta importante na compreensão da interação metal-DAC.

Os sistemas contendo íons Cu(I) e Ru(II), ilustrados na introdução deste trabalho, mostram uma forte interação metal-metal, resultante da boa mistura entre os orbitais do metal e do grupo azodicarboxilato. No entanto, pouca atenção tem sido dada ao comportamento eletroquímico de espécies mononucleares contendo α -dicarbonildiazenos.

O voltamograma do [Pt(COD)(DAC)] em 1,2-dicloroetano exibiu um processo de oxidação irreversível em 0,93 V. Este processo foi assumido como sendo de oxidação de dois elétrons.

Infelizmente, os estudos eletroquímicos de complexos de platina são poucos, abordando somente processos de redução de Pt(II) para Pt(0) em potenciais negativos em relação ao

²³ Reißer, P.; Wakatsuki, Y.; Kisch, H. *Monat. Chem.* **1995**, 126, 1.

eletrodo Ag/AgCl ⁽²⁴⁾. As tentativas de redução do complexo em 1,2-dicloroetano foram infrutíferas em potenciais acima de -2,0 V.

Devido ao valor alto do potencial assumiu-se que ocorreu oxidação de Pt(II) para Pt(IV). Esta atribuição foi feita baseando-se nos potenciais de oxidação do complexo $[Pt_2(\eta^3-C_8H_{12}-OCH_3)_2(\mu-OCH_3)_2]$ (0,98 V e 1,25 V), em 1,2-dicloroetano, obtidos em nosso laboratório. Neste complexo o estado de oxidação formal da platina é +2, podendo-se observar a proximidade entre os valores de oxidação deste complexo com o obtido para o [Pt(COD)(DAC)]. A estrutura desse complexo é ilustrada na figura 3.5.

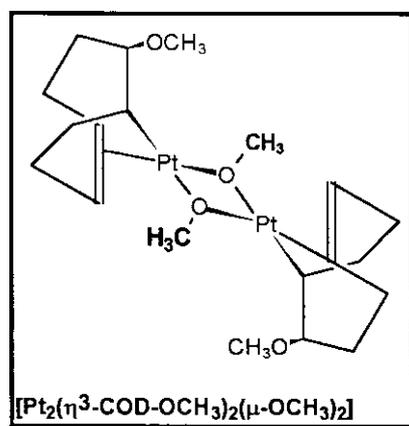


Figura 3.5. Estrutura do complexo $[Pt_2(\eta^3-C_8H_{12}-OCH_3)_2(\mu-OCH_3)_2]$. ⁽²⁵⁾

O complexo [Pt(COD)(DAC)] é bem descrito pelo modelo de Dewar-Chatt-Duncanson. O produto se encaixa bem na estrutura limite de metalaciclopropano, como um reflexo da acidez π pronunciada do DAC. Este dado explica o valor elevado do potencial de oxidação para o complexo. A dificuldade em reduzir o complexo reside no fato de o DAC agir como um reservatório de elétrons, dificultando a redução.

Outro fato a ser discutido é a irreversibilidade do processo de oxidação do [Pt(COD)(DAC)]. A remoção dos pares de elétrons implicaria numa remoção da densidade eletrônica da platina. Isto resultaria no desfavorecimento da interação entre o orbital d do grupo [Pt(COD)] e o orbital π^* do diazeno, tornando o ligante extremamente lábil, resultando na decomposição do produto.

²⁴ Braterman, P.S.; Song, J-I; Wimmer, F.M.; Wimmer, S.; Kaim, W.; Klein, A.; Peacock, R.D. *Inorg.Chem.* **1992**, 31, 5084.

²⁵ Goel, A.B.; Goel, S.; Vanderveer, D.G. *Inorg.Chim.Acta* **1981**, 54, L169.

eletrodo Ag/AgCl ⁽²⁴⁾. As tentativas de redução do complexo em 1,2-dicloroetano foram infrutíferas em potenciais acima de -2,0 V.

Devido ao valor alto do potencial assumiu-se que ocorreu oxidação de Pt(II) para Pt(IV). Esta atribuição foi feita baseando-se nos potenciais de oxidação do complexo $[Pt_2(\eta^3-C_8H_{12}-OCH_3)_2(\mu-OCH_3)_2]$ (0,98 V e 1,25 V), em 1,2-dicloroetano, obtidos em nosso laboratório. Neste complexo o estado de oxidação formal da platina é +2, podendo-se observar a proximidade entre os valores de oxidação deste complexo com o obtido para o [Pt(COD)(DAC)]. A estrutura desse complexo é ilustrada na figura 3.5.

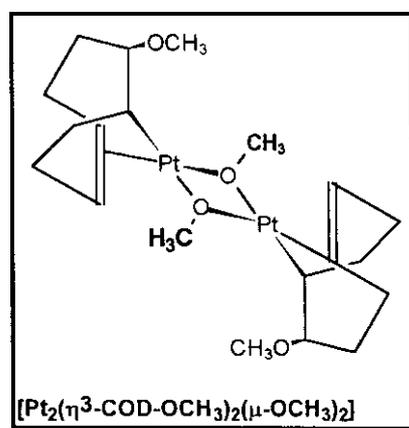


Figura 3.5. Estrutura do complexo $[Pt_2(\eta^3-C_8H_{12}-OCH_3)_2(\mu-OCH_3)_2]$. ⁽²⁵⁾

O complexo [Pt(COD)(DAC)] é bem descrito pelo modelo de Dewar-Chatt-Duncanson. O produto se encaixa bem na estrutura limite de metalaciclopropano, como um reflexo da acidez π pronunciada do DAC. Este dado explica o valor elevado do potencial de oxidação para o complexo. A dificuldade em reduzir o complexo reside no fato de o DAC agir como um reservatório de elétrons, dificultando a redução.

Outro fato a ser discutido é a irreversibilidade do processo de oxidação do [Pt(COD)(DAC)]. A remoção dos pares de elétrons implicaria numa remoção da densidade eletrônica da platina. Isto resultaria no desfavorecimento da interação entre o orbital d do grupo [Pt(COD)] e o orbital π^* do diazeno, tornando o ligante extremamente lábil, resultando na decomposição do produto.

²⁴ Braterman, P.S.; Song, J-I; Wimmer, F.M.; Wimmer, S.; Kaim, W.; Klein, A.; Peacock, R.D. *Inorg.Chem.* **1992**, 31, 5084.

²⁵ Goel, A.B.; Goel, S.; Vanderveer, D.G. *Inorg.Chim.Acta* **1981**, 54, L169.

Outra explicação mais simples para a instabilidade do $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{DAC})]^{+2}$ baseia-se na contagem do número de elétrons de valência da platina. Antes da oxidação este número seria dezesseis, um número de elétrons comum para os complexos de platina (0) e (II). Porém, após a oxidação, restariam quatorze elétrons, o que faz desta espécie um eletrófilo muito forte, tornando fáceis os processos de decomposição e/ou reação com o solvente.

Tentativas de se preparar o complexo $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{DAC})]^{+2}$ pela oxidação do $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{DAC})]$ com AgPF_6 foram infrutíferas até o presente momento.

3.5 A estrutura do complexo [Pt(COD)(DAC)].

Os dados de RMN- ^1H e de eletroquímica indicam que o átomo de platina está bastante desprotegido pela remoção dos elétrons do orbitais d para o orbital π^* do ligante diazeno. O elevado valor para o potencial de oxidação da platina neste complexo é um indício forte para assumirmos que o complexo $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{DAC})]$ é o produto da adição oxidativa do DAC ao $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$.

No entanto, esta afirmação é bastante ousada se considerarmos duas questões:

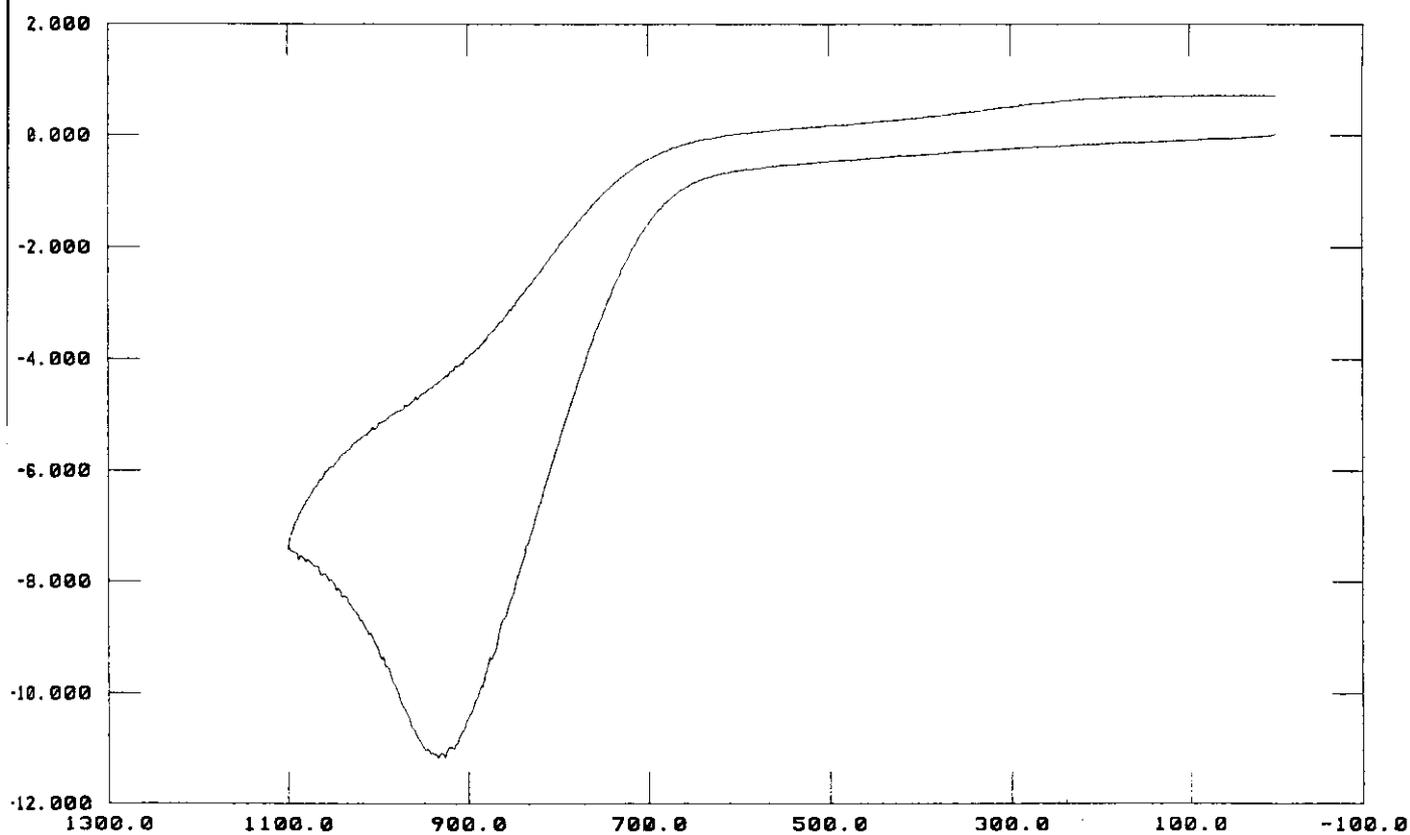
- O fato dos prótons do COD coordenado estarem desblindados, em relação ao complexo $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$ pode ser bem explicado pela remoção de densidade eletrônica da platina pelo grupo azo, sem se admitir a mudança no estado de oxidação da platina. Sutton e colaboradores ⁽¹⁰⁾ sugere que a estrutura de metaladiazapropano é mais realística para a descrição de seu complexo de rênio com azobenzeno (vide esquema 3.1); no entanto, não negligencia a participação, com porcentagem mais reduzida, da estrutura de complexo π .

As mudanças na geometria do ligante são comuns em complexos de platina com olefinas e alquinos, porém como não temos noção da magnitude desta mudança fica difícil tomar uma decisão somente baseando-se na sua existência.

- O valor elevado do potencial de oxidação do $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{DAC})]$ pode ser o resultado da remoção de densidade eletrônica do átomo de platina.

Portanto podemos, segundo o modelo de Dewar-Chat-Duncanson, considerar mais importante, para a descrição do $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{DAC})]$, a contribuição da estrutura metalacíclica. No entanto, não podemos negligenciar uma pequena contribuição do caráter de dupla ligação na função azo. É conveniente lembrar que, em seus cálculos teóricos, Floriani ⁽²⁶⁾ admite uma

²⁶ Fochi, G; Floriani, C.; Bart, J.C.J.; Giunchi, G.: *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, (1983), 1515.



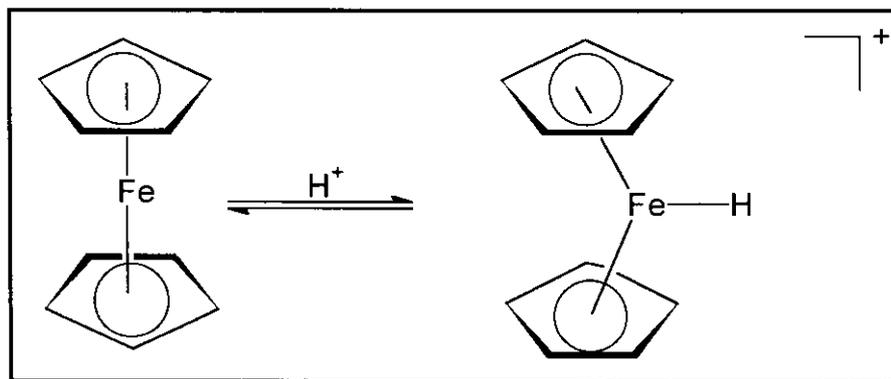
Voltamograma 3.1 Voltamograma cíclico do complexo [Pt(COD)(DAC)]. (1,2-dicloroetano)

Capítulo 4: Reações do [Pt(COD)(DAC)] frente a ácidos de Brønsted.

Parte 1 : Reação do [Pt(COD)(DAC)] com H⁺.

4.1.1 Introdução

A protonação de compostos organometálicos revelou-se importante em processos catalíticos como a hidrogenação e isomerização de olefinas. A adição de H⁺ a complexos contendo ligantes insaturados constitui um campo promissor na química dos compostos organometálicos. Um exemplo é a adição de H⁺ ao ferroceno.



Esquema 4.1.1. Reação de adição de H⁺ ao ferroceno.⁽¹⁾

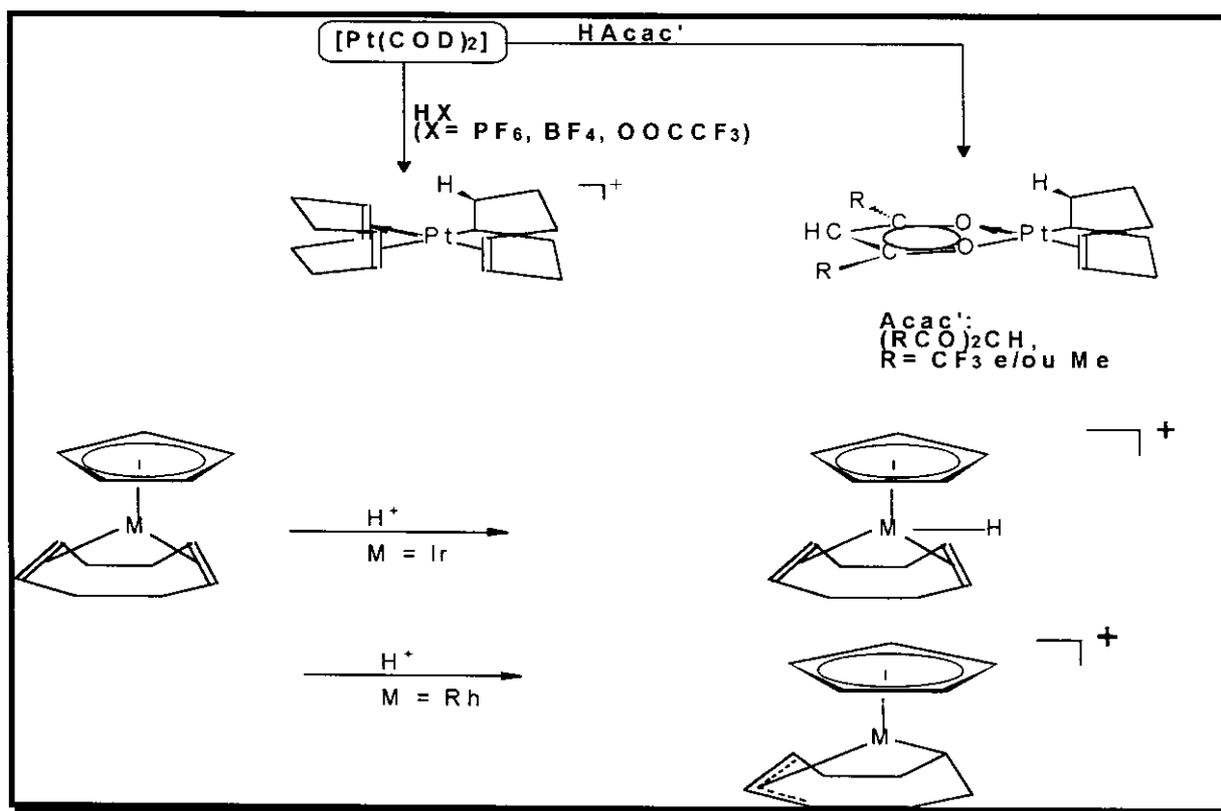
A protonação de complexos de COD ocorre de modo diferente do obtido para dienos conjugados. Este tipo de sistema foi estudado por Stone⁽²⁾, empregando-se o complexo [Pt(COD)₂].⁽¹¹⁾ A adição de HBF₄ ou HPF₆ produz complexos catiônicos sem a formação de grupos alila, ao passo que a acetilacetona e seus derivados fluorados reagem com o [Pt(COD)₂] gerando produtos neutros, contendo o acetilacetonato coordenado à platina. Já o complexo [CpIr(COD)]⁽³⁾ sofre protonação no metal, quando tratado com ácido trifílico; neste caso, também não se observa a isomerização para o complexo contendo o ligante alila. Afastando-se do

¹ Bitterwolf, T.E.; Ling, C.A. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *40*, 197.

² Green, M.; Grove, D.M.; Spencer, J.L.; Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2228.

³ Sowa, J.R., Jr.; Angelici, R.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2537.

comportamento dos demais, o complexo [CpRhCOD]⁽⁴⁾ reage com o H⁺ gerando o produto de ataque à insaturação do COD, seguido da isomerização do íon carbônio coordenado. Obtém-se, desta forma, o complexo catiônico contendo o ligante η³-alila. O esquema 4.1.2 ilustra a reatividade do [Pt(COD)₂], do [CpIr(COD)] e do [CpRh(COD)] frente a vários ácidos.



Esquema 4.1.2. Reações do [Pt(COD)₂], do [CpIr(COD)] e do [CpRh(COD)] frente a ácidos.

4.1.2. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho.

O intuito inicial de se fazer a reação do HOSO₂CF₃ com o [Pt(COD)(DAC)] foi a obtenção do complexo [Pt(COD)(OSO₂CF₃)₂] às custas da protonação do grupo azo, seguida da eliminação de bis(etoxicarbonil)hidrazina. Este composto seria bastante útil como precursor de complexos de Pt(II) devido à alta labilidade do íon triflato coordenado.

⁴ Evans, J.; Johnson, B.F.G.; Lewis, J. *Chem. Commun.* **1971**, 1252.

Obteve-se um sólido branco, higroscópico, que exibia uma banda forte em 1525 cm⁻¹, típica do ligante DAC coordenado entre dois metais, além das bandas referentes ao contra-íon triflato. Ou seja, a banda em 1640 cm⁻¹, correspondente à $\nu_{C=O(livre)}$ do ligante DAC estava ausente no espectro. Não se pôde diferenciar as bandas referentes aos grupos imina e éster do DAC, pois estas estavam muito próximas das do triflato. Isto indica que mesmo com excesso de ácido, não ocorre a formação do composto [Pt(COD)(OSO₂CF₃)₂], o produto esperado, inicialmente, para esta reação.

Os dados do espectro de absorção no infravermelho são mostrados na tabela 4.1.1

Tabela 4.1.1. Dados espectroscópicos de infravermelho para o complexo [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₃CF₃)₂.

| frequência/cm ⁻¹ | atribuição |
|-----------------------------|-----------------------|
| 1525 (mF) | $\nu(C=O)$ (DAC) |
| 1253 (mF) | $\nu(S=O)$ (triflato) |
| 1130 (mF) | $\nu(S=O)$ (triflato) |
| 1060 (mF) | $\nu(S=O)$ (triflato) |

A espectroscopia no infravermelho é uma ferramenta útil para diferenciar complexos contendo o ligante trifluorometanossulfonil, de complexos contendo o íon triflato livre (iônico). Lawrence e colaboradores ⁽⁴⁾ observaram que a mudança característica que ocorre é um deslocamento da frequência de estiramento $\nu(SO)$ de 1274 cm⁻¹, no complexo *trans*-[Pt(NH₃)₂Cl(OSO₂CF₃)], para 1264 cm⁻¹, no complexo *trans*-[Pt(NH₃)₂Cl(DMSO)](SO₃CF₃) . ⁽⁵⁾

A título de comparação, a tabela 4.1.2 ilustra alguns valores de $\nu(SO)$ em complexos contendo o íon triflato livre e coordenado.

⁵ Diver, C.; Lawrence, G.A. *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* **1988**, 931.

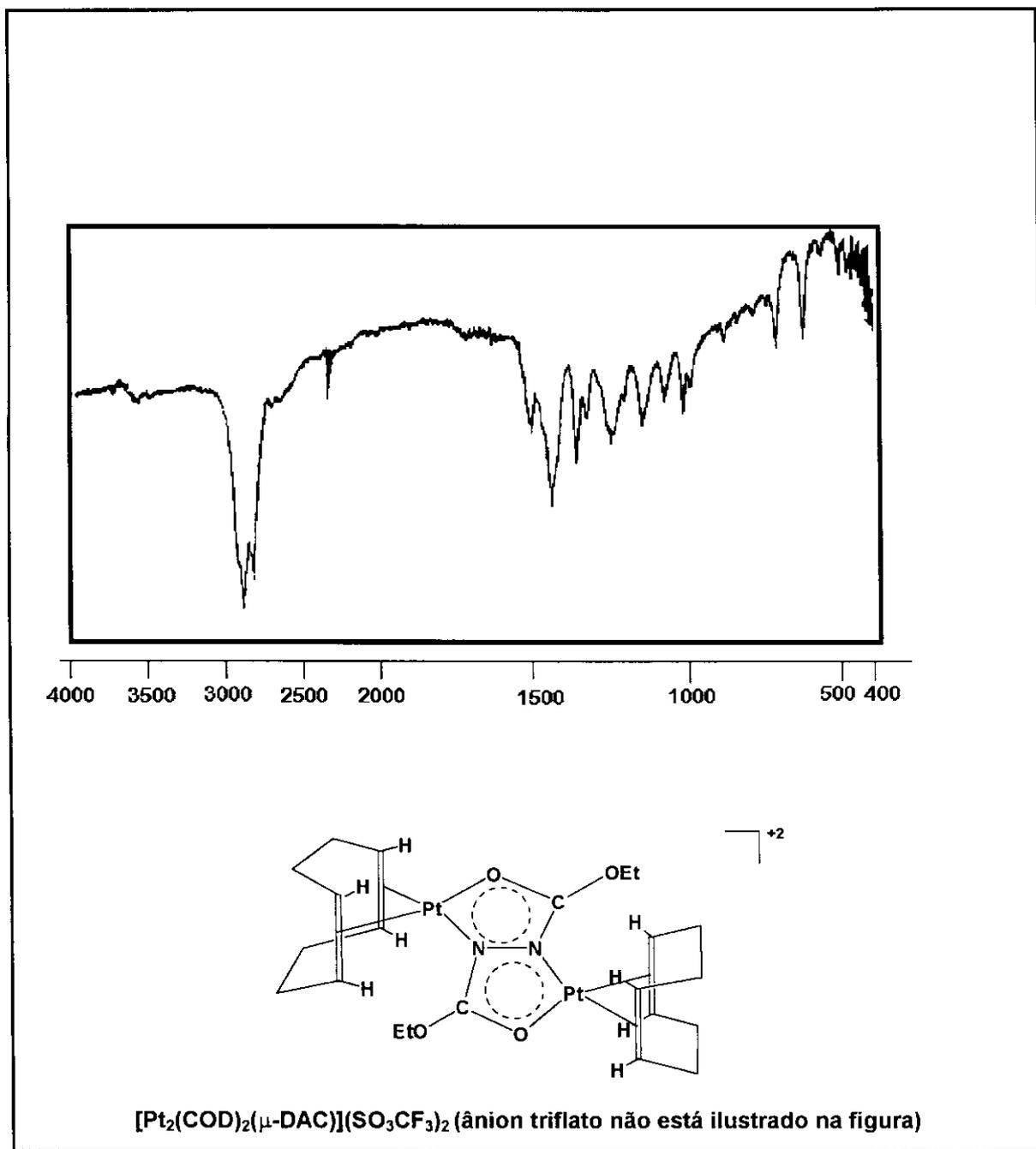
Tabela 4.1.2 Valores de $\nu(\text{SO})$ para complexos contendo o íon triflato livre ou coordenado.

| <i>complexo</i> | $\nu(\text{SO})/\text{cm}^{-1}$ | <i>meio</i> |
|---|-------------------------------------|------------------|
| [Pt(dppf)(OSO ₂ CF ₃) ₂] ⁽⁶⁾ | 1302, 1223, 1100, 633 | Nujol |
| [Pt(dppf)(OH ₂) ₂](SO ₃ CF ₃) ₂ | 1270, 1161, 1027 | Nujol |
| [Pt(dppp)(OSO ₂ CF ₃) ₂] ⁽⁷⁾ (dppb = 1,3- bis(difenilfosfinobutano | 3043, 2962, 1290, 1170, 1102, 1031 | CCl ₄ |
| [Pt ₄ (dppp) ₄ (bipy) ₄](SO ₃ CF ₃) ₈ ⁽⁶⁾ (bipy = 4,4'-bipiridil) | 3053, 2966, 1262, 1156, 1102, 1028. | CCl ₄ |
| [Pt ₂ (COD) ₂ (μ-DAC)](SO ₃ CF ₃) ₂ | 1253, 1130, 1060 | Nujol |

O espectro de absorção no infravermelho do complexo [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₃CF₃)₂ está ilustrado no espectro 4.1.1.

⁶ Dias, G.H.M; Ursini, C.V.U. resultados ainda não publicados.

⁷ Stang, P.J.; Cao, D.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4981.



Espectro 4.1.1 Espectro de Absorção no Infravermelho do composto [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₃CF₃)₂. (Nujol)

4.1.3 Estudo do complexo [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₃CF₃)₂ por RMN

4.1.3.1 RMN-¹H.

a) Estudo dos valores de deslocamento químico e algumas informações estruturais sobre o complexo [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₃CF₃)₂.

O composto [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₃CF₃)₂ apresentou um espectro razoavelmente simples, quando comparado ao do seu precursor ([Pt(COD)(DAC)]). Somente dois sinais referentes aos grupos CH₂ do COD foram observados, sendo o mesmo comportamento observado para os grupo CH. O ligante DAC pode ser visto pelos sinais referentes aos grupos etila. Deve-se notar que os sinais são bem mais finos e melhor resolvidos do que os obtidos para o composto de partida, onde são observados vários isômeros. Os dados de RMN-¹H deste complexo são listados na tabela 4.1.3.

Tabela 4.1.3. Dados do espectro de RMN-¹H do complexo [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₃CF₃)₂.

| <i>δ/ppm</i> | <i>atribuição (J/Hz)</i> |
|--------------|---|
| 1,27 | t, 6H, Me (DAC) (³ J _{HH} = 7) |
| 2,37 | pico difuso, 8H, CH ₂ (COD) |
| 2,70 | pico difuso, 8H, CH ₂ (COD) |
| 4,35 | q, 4H, OCH ₂ (DAC) (³ J _{HH} = 7) |
| 5,85 | pico difuso, 4H, CH, (COD) (possivelmente ² J _{HPt} = 66,7) |
| 6,05 | pico difuso, 4H, CH, (COD) (possivelmente ² J _{HPt} = 75,0) |

A estrutura deste complexo é ilustrada na figura 4.1.1.

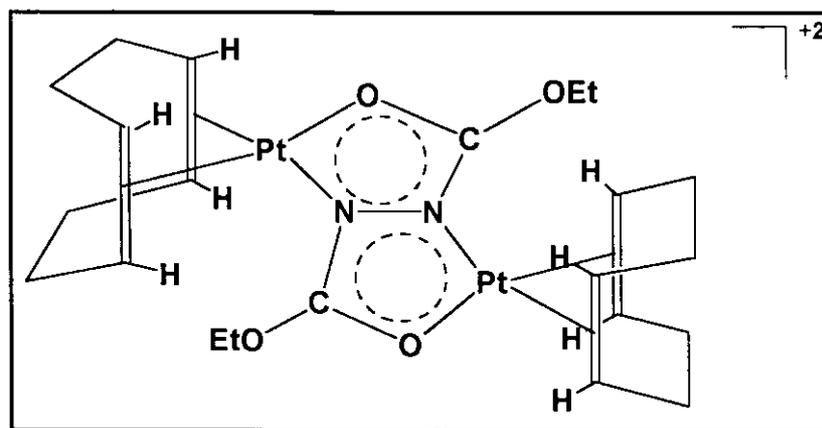
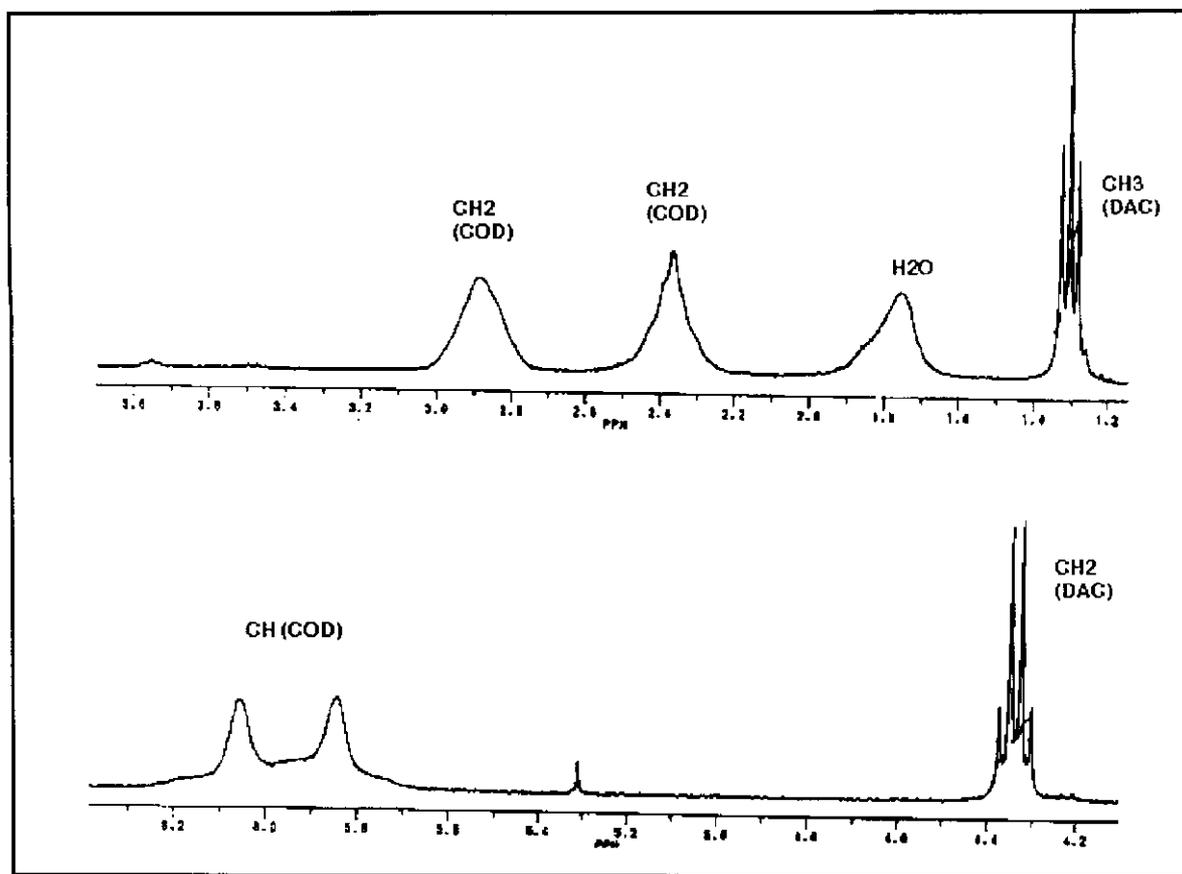


Figura 4.1.1. Estrutura do complexo [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₃CF₃)₂

Pela comparação dos valores de δ (vide tabela 4.1.3 e espectro 4.1.2) dos grupos CH entre o [Pt(COD)(DAC)] e [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₃CF₃)₂ constatamos que os mesmos têm a mesma magnitude. Ainda que o DAC, coordenado em ponte, possa agir como um doador de elétrons, no complexo [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₃CF₃)₂ este efeito não provocaria uma blindagem maior dos prótons do COD em relação ao complexo precursor. Uma justificativa seria a menor retrodoação π esperada para complexos de Pt(II), segundo o modelo de Dewar-Chatt-Duncanson, apresentado nos capítulos precedentes.

Outro dado relevante está relacionado ao número de sinais no espectro de RMN-¹H entre os complexos [Pt(COD)(DAC)] e [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₃CF₃)₂. No último, a coordenação do DAC entre as duas platina força-o a adotar uma configuração rigorosamente planar para o grupo O=C-N-N-C=O, o que explica o sinal bastante simples e "limpo" para o grupo etila do DAC. O ligante COD apresenta um padrão de sinais mais simples, como reflexo da estrutura. A figura 4.1.2 ilustra estes efeitos estruturais.



Espectro 4.1.2. Espectro de RMN-¹H do complexo [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₃CF₃)₂. (CDCl₃, TMS)

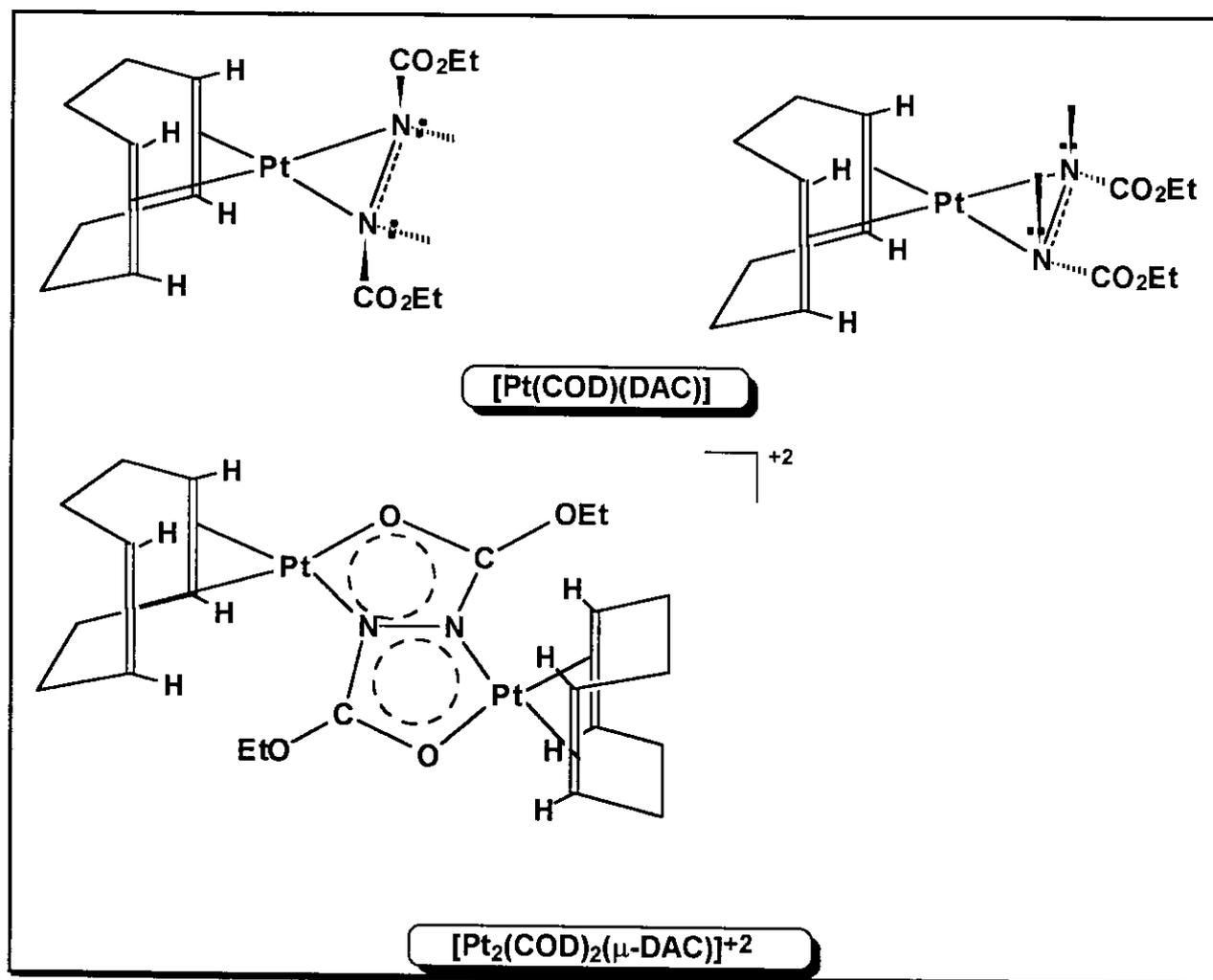


Figura 4.1.2. Estrutura dos complexos [Pt(COD)(DAC)] e [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₃CF₃)₂ ilustrando os tipos de prótons olefínicos do COD.

O espectro de RMN-¹H do complexo [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₃CF₃)₂ está ilustrado no espectro 4.1.2.

b) Estudo das constantes de acoplamento próton-platina: Uma comparação entre a influência *trans* do DAC coordenado lateralmente e do DAC coordenado em ponte.

O estudo comparativo das constantes de acoplamento próton-platina, para os prótons do grupo CH do COD, mostrou que estes estão próximos dos valores da literatura. Os dados de RMN-¹H para os complexos *trans*-[Pt(C₂H₄)(piridina)Cl₂] ⁽⁸⁾, [Pt(C₂H₄)(acac)Cl] (acac = acetilacetato) ⁽⁹⁾ e [Pt(COD)(bda)] ⁽¹⁰⁾ (bda = benzilidenoacetona) são ilustrados na tabela 4.1.4.

Tabela 4.1.4. Dados de RMN-¹H para os complexos *trans*-[Pt(C₂H₄)(piridina)Cl₂], [Pt(C₂H₄)(acac)Cl] (acac = acetilacetato) e [Pt(COD)(bda)] (bda = benzilidenoacetona) e [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₃CF₃)₂.

| complexo | δ/ppm (CH _{olefina}) | ² J _{HPt} /Hz | átomo <i>trans</i> à olefina |
|---|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| [Pt(C ₂ H ₄)(C ₅ H ₅ N)Cl ₂] | 4,94 | 60,5 | N |
| [Pt(C ₂ H ₄)(p-C ₅ H ₄ NCH ₃)Cl ₂] | 4,89 | 60,5 | N |
| [Pt(C ₂ H ₄)(acac)Cl] | 4,44 | 65 | O |
| [Pt(COD)(bda)] | 5,95 | 70 | O |
| [(COD) ₂ Pt ₂ (μ-DAC)](SO ₃ CF ₃) ₂ | 5,85 | 67,0 | N |
| | 6,05 | 75,0 | O |

No complexo [Pt(COD)(DAC)], observa-se que a constante de acoplamento próton-platina para os prótons metínicos do COD é aproximadamente 61 Hz, ao passo que no complexo [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₃CF₃)₂ esse valor é de 66,7 Hz. Considerando-se que o valor de ²J_{HPt} é inversamente proporcional à influência *trans*, esses dados sugerem que esta influência seja menor quando o ligante DAC está coordenado em ponte.

À primeira vista seria esperado um comportamento contrário, visto que ligantes com habilidade receptora π tendem a exibir influência *trans* desprezível, conforme explicado no

⁸ Kaplan, P.D.; Schmidt, P.; Brause, A.; Orchin, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 85.

⁹ Hulley, G.; Johnson, B.F.G.; Lewis, J. *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1732.

¹⁰ White, D.A.; Johnson, B.F.G.; Lewis, J. *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1738.

anexo 1. Ficou estabelecido que um ligante X de forte influência *trans* forma ligações com a platina com elevado caráter *s*, promovendo um decréscimo no caráter *s* da ligação da platina com o ligante (L) *trans* a ele e , por conseguinte, diminuindo a magnitude do $^nJ_{PtL}$. Segundo o modelo de Mason (vide apêndice 1) para ligantes que apresentam o mesmo recobrimento entre seus orbitais e os orbitais da platina, a influência *trans* do ligante X dependerá exclusivamente da energia relativa dos orbitais envolvidos na ligação Pt-X. Deste modo, quanto menor for a diferença de energia entre estes orbitais maior será a influência *trans*.

No ligante DAC coordenado lateralmente, o orbital π do grupo azo é o responsável pela doação de densidade eletrônica para a platina, e o orbital π^* , pela remoção da densidade eletrônica *d* do metal para esse ligante. Quando se trata de complexos contendo o DAC coordenados em ponte, os orbitais do DAC com simetria apropriada para interagir com a platina são originalmente não ligantes, ou seja, são os orbitais que contêm os pares de elétrons não compartilhados dos grupos carbonila e azo. O último ocupa um nível de maior energia que o orbital π da ligação N=N, conseqüentemente a influência *trans* do átomo de nitrogênio do diazeno diminuirá neste tipo de situação. Dessa maneira, o $^2J_{HPt}$ do ligante COD, num complexo contendo o ligante DAC coordenado lateralmente, será menor do que em complexos onde este ligante coordena-se à platina através dos grupos carbonilas.

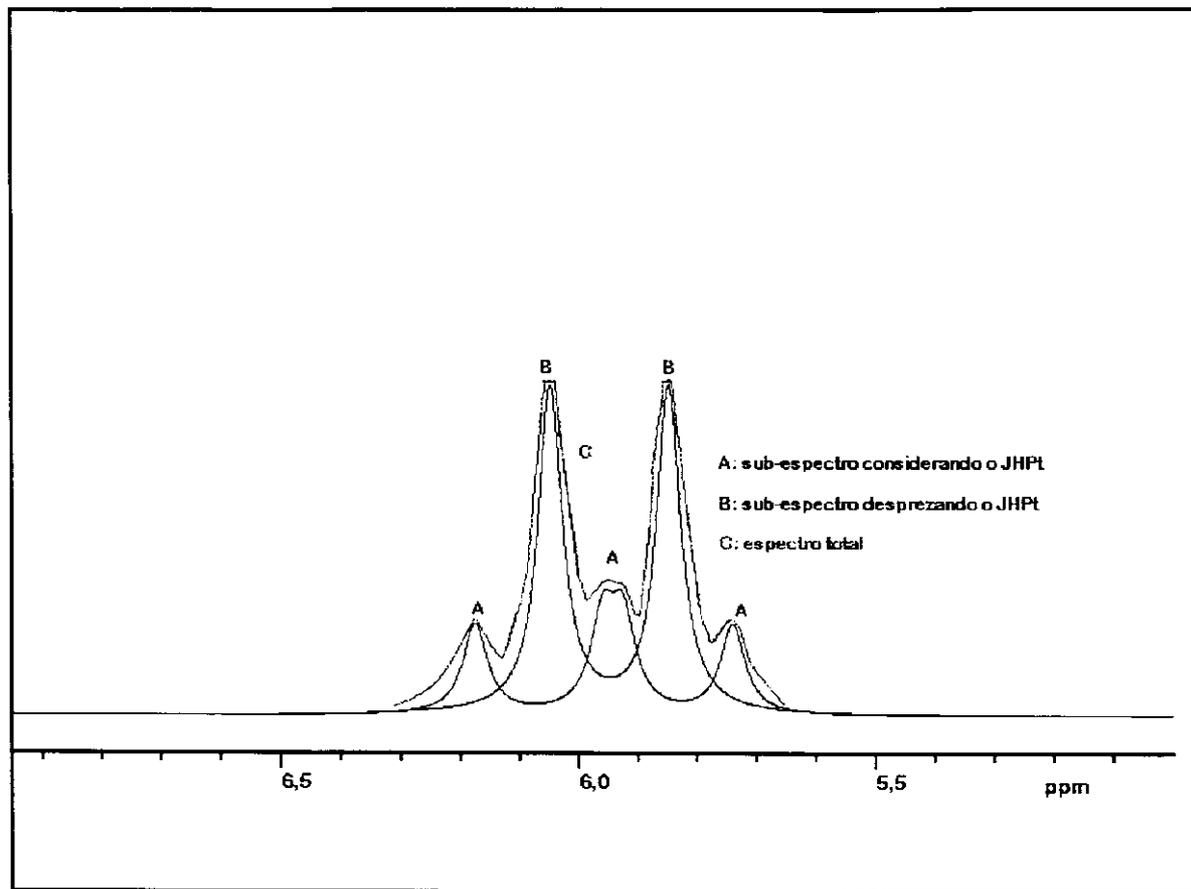
Deve-se lembrar que, segundo esse mesmo modelo, os orbitais envolvidos na ligação da platina com um ligante de alta influência *trans* têm elevado caráter *p*, e não *s*, conforme indicam as teorias mais aceitas. Logo, deve ser esclarecido que o modelo de Mason e colaboradores foi adaptado (considerando-se as teorias mais aceitas) para explicar a maior influência *trans* do DAC coordenado lateralmente. (vide anexo 1)

4.1.3.2 Simulação do Espectro de RMN-¹H do Complexo [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₃CF₃)₂ em solução.

A observação dos picos satélites, resultantes do acoplamento do próton com o núcleo de ¹⁹⁵Pt (33,8% de abundância natural), em muitos dos complexos sintetizados neste trabalho, foi muito prejudicada pela superposição destes sinais com o do pico principal, dado que o pico principal possui intensidade seis vezes maior que os picos satélites. Em muitos casos somente foi possível a observação parcial dos picos satélites esperados (vide espectro experimental e simulado, nos espectros 4.1.2 e 4.1.3), uma vez que picos com largura à meia-altura de 15 Hz foram obtidos. Por conseguinte, decidiu-se simular o espectro do composto [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₂CF₃)₂ a partir dos dados obtidos do espectro experimental, e verificar se as constantes

de acoplamento próton-platina medidas no espectro experimental permitiam a reprodução do mesmo.

Empregando-se o programa *nmr-simul*, (versão 1.0, 1992) entrou-se com o número de spins envolvidos (prótons não equivalentes e a platina, totalizando 5 spins), com o deslocamento químico (δ) de cada próton a 300 MHz, a fim de reproduzir as condições similares ao do espectro experimental. Foram obtidos dois espectros simulados: o primeiro incluiu o núcleo de ¹⁹⁵Pt e os valores de J_{HPt} , ao passo que o segundo se restringiu aos valores de δ observado para os prótons olefínicos do COD. Este artifício foi necessário, visto que o programa não admitia a existência de um segundo tipo de núcleo com abundância natural diferente de 100 % , sendo ainda necessário assumir que a platina possui um δ distanciado de 100 ppm no espectro de RMN-¹H , pois, deste modo, poder-se-ia incluir o seu efeito no espectro sem causar perturbações no formato dos picos. Os dois espectros foram superpostos e, pela comparação dos espectros experimental e simulado, pode-se afirmar que os valores de J_{HPt} usados como dados de entrada para o espectro simulado reproduzem o espectro experimental nas experiências de simulação. O espectro simulado está ilustrado no espectro 4.1.3.

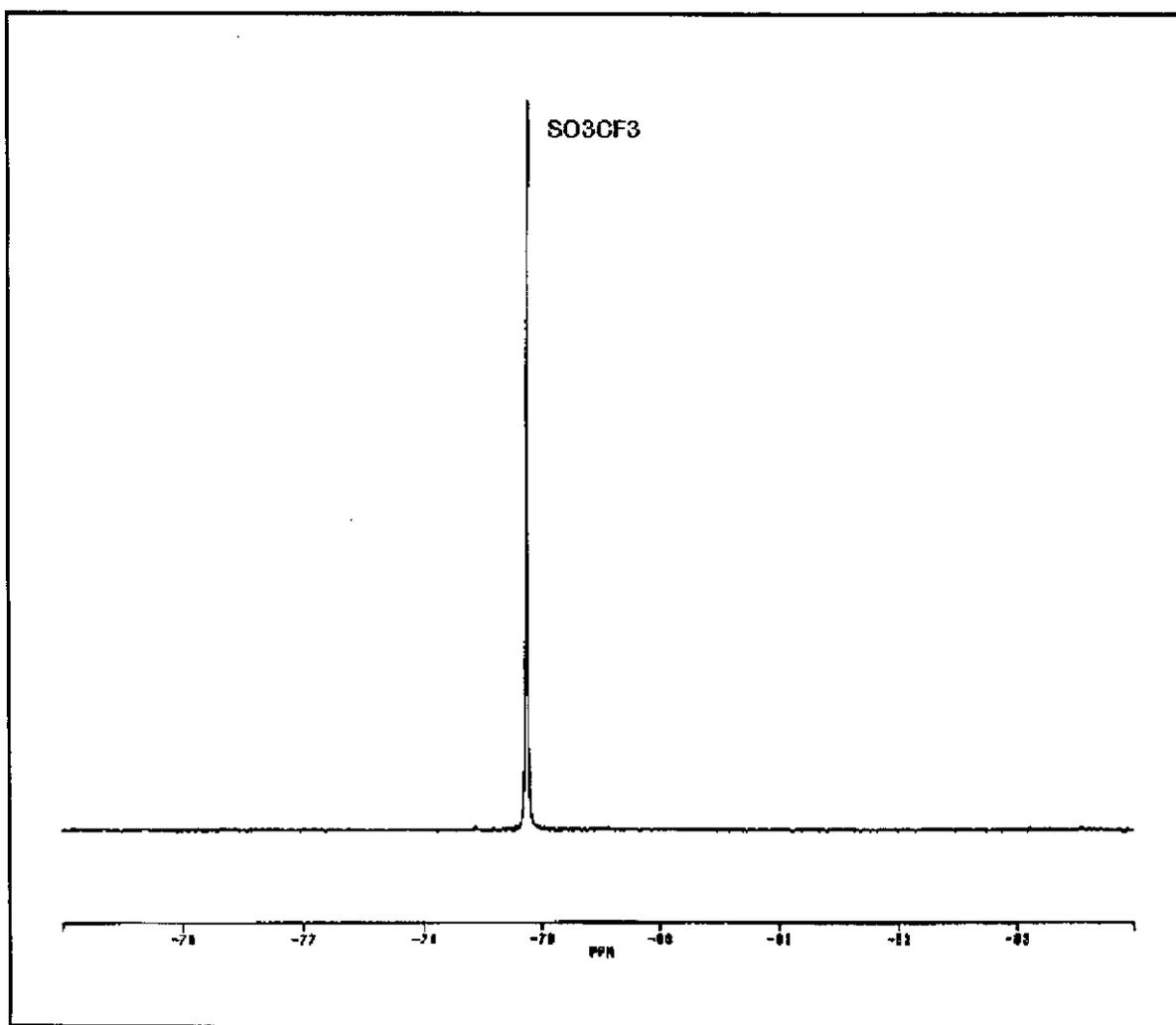


Espectro 4.1.3 Espectro de RMN-¹H simulado do complexo [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₂CF₃)₂.

4.1.3.3. RMN-¹⁹F-{¹H}

O espectro de RMN de flúor do complexo [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₂CF₃)₂ teve como meta confirmar a presença do contra-íon triflato. Isto foi necessário devido ao fato do infravermelho não ser uma fonte tão segura para a observação deste íon, na presença de grupos imino e éster, haja vista que ocorre a superposição de bandas e a atribuição inequívoca fica difícil.

Observou-se apenas um pico fino, sem acoplamento flúor-platina, a -78,88 ppm, típico do íon triflato, confirmando a presença deste íon, conforme ilustrado no espectro 4.1.4.



Espectro 4.1.4 Espectro de RMN-¹⁹F-{¹H} do complexo [Pt₂(COD)₂(m-DAC)](SO₃CF₃)₂ (CDCl₃, CFC1₃)

4.1.4. Mecanismo proposto para a formação do complexo [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₃CF₃)₂.

A presença do H⁺ no meio e a possibilidade remota de reação entre o íon triflato e o COD coordenado só tornam possível um mecanismo baseado na protonação do [Pt(COD)(DAC)]. Dado que a platina está deficiente em elétrons, o DAC torna-se um possível sítio básico no complexo.

O primeiro passo seria a protonação do nitrogênio do diazeno. Com a protonação num dos átomos de nitrogênio do grupo azo ocorreria a quebra da ligação π entre esses átomos. Deste modo, haveria a formação de um composto contendo o ligante N(CO₂Et)NHCO₂Et (DACH) doando, formalmente, quatro elétrons para a platina. Este composto sofreria uma isomerização, formando o complexo metalacíclico [Pt(COD)(DACH)](SO₃CF₃), o qual contém um grupo carbonila coordenado ao átomo de platina. A estabilidade maior deste complexo deriva da pequena tensão angular existente em complexos metalacíclicos de cinco membros.

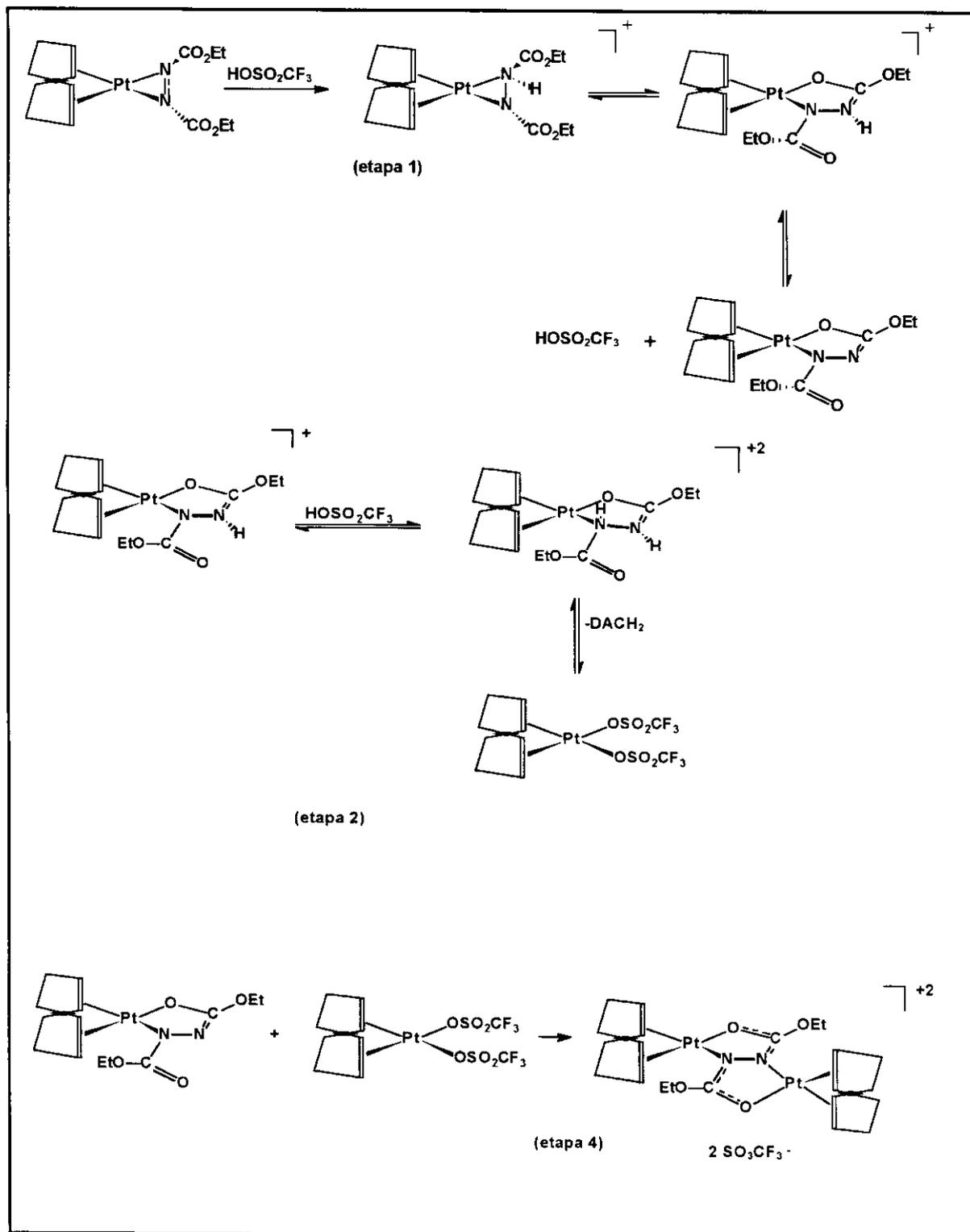


Numa segunda etapa ocorreria a protonação do outro átomo de nitrogênio do ligante DACH, gerando o complexo lábil [Pt(COD)(DACH₂)](SO₃CF₃). Este cátion poderia reagir com o complexo [Pt(COD)(DACH)](SO₃CF₃)₂, produzindo o composto [Pt₂(COD)₂(DAC)](SO₃CF₃)₂. As etapas são mostradas abaixo:



A etapa 3 descreve a desprotonação do complexo metalacíclico [Pt(COD)(DACH)], gerando o complexo [Pt(COD)(DACH)], que sofreria a condensação com o fragmento [Pt(COD)]⁺₂.

O mecanismo proposto está resumido no esquema 4.1.3.



Esquema 4.1.3. Mecanismo proposto para a formação do [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₃CF₃)₂.

A protonação de complexos de azobenzeno com titânio, contendo grupos alcóxido, dá-se no átomo de nitrogênio ⁽¹¹⁾, e muitas reações de transferência de próton de um ligante ao átomo de nitrogênio do azobenzeno na esfera de coordenação de metais são conhecidas, suportando o mecanismo proposto.

Algumas reações do complexo [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₃CF₃)₂ com álcool isopropílico, na presença de Na₂CO₃, foram realizadas em nosso laboratório. Infelizmente, mesmo a baixas temperaturas, ocorreu somente decomposição do reagente de partida. Tentativas de se reagir o [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₃CF₃)₂ com íons alcóxidos e com aminas foram infrutíferas.

¹¹ Durfee, L.D.; Hill, J.E.; Fanwick, P.E. Rothwell, J.P. *Organometallics* **1990**, 9, 75.

Capítulo 4: Reações do [Pt(COD)(DAC)] frente a ácidos de Brönsted.

Parte 2: Reações do [Pt(COD)(DAC)] com álcoois.

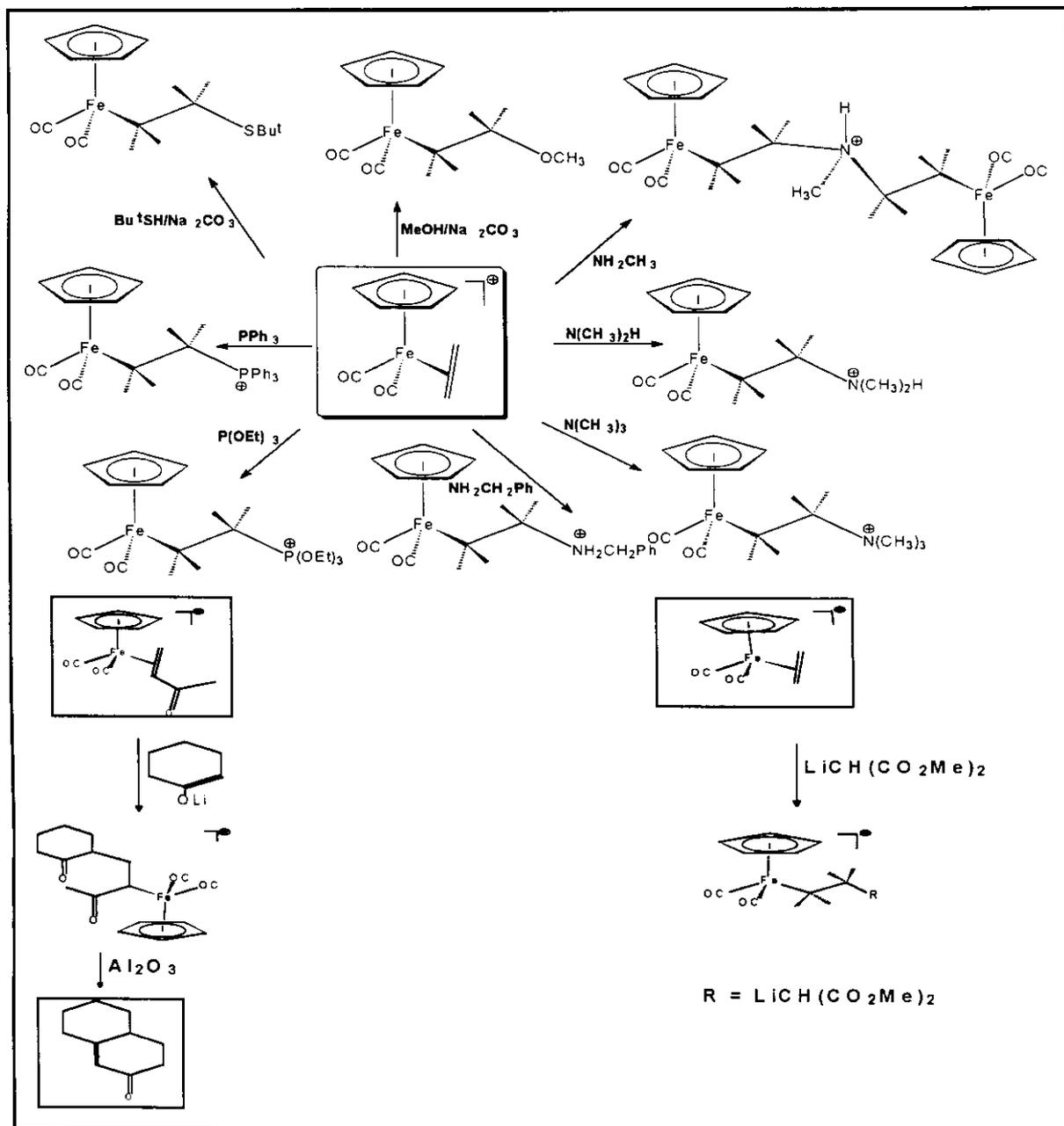
4.2.1 Introdução.

Reações de adição de nucleófilos às olefinas coordenadas aos metais de transição constituem um campo interessante de pesquisa na química de compostos organometálicos. Existem muitos exemplos de ativação de alquinos e olefinas por complexos⁽¹²⁾ e até mesmo por clusters metálicos⁽¹³⁾.

Um sistema de reação bastante investigado é o do cátion $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^+$. Neste complexo ocorre a adição de álcoois, aminas, carbânions estabilizados (malonato de dietila, por exemplo), mercaptanas e fosfinas. Muitas destas reações têm aplicação em síntese orgânica, conforme ilustra o esquema 4.2.1.

¹² Bailey, N.A.; Kita, W.G.; McCleverty, J.A.; Murrey, B.E.; Mann, B.E.; Walker, N.W.J. *Chem. Comm.* **1974**, 592.

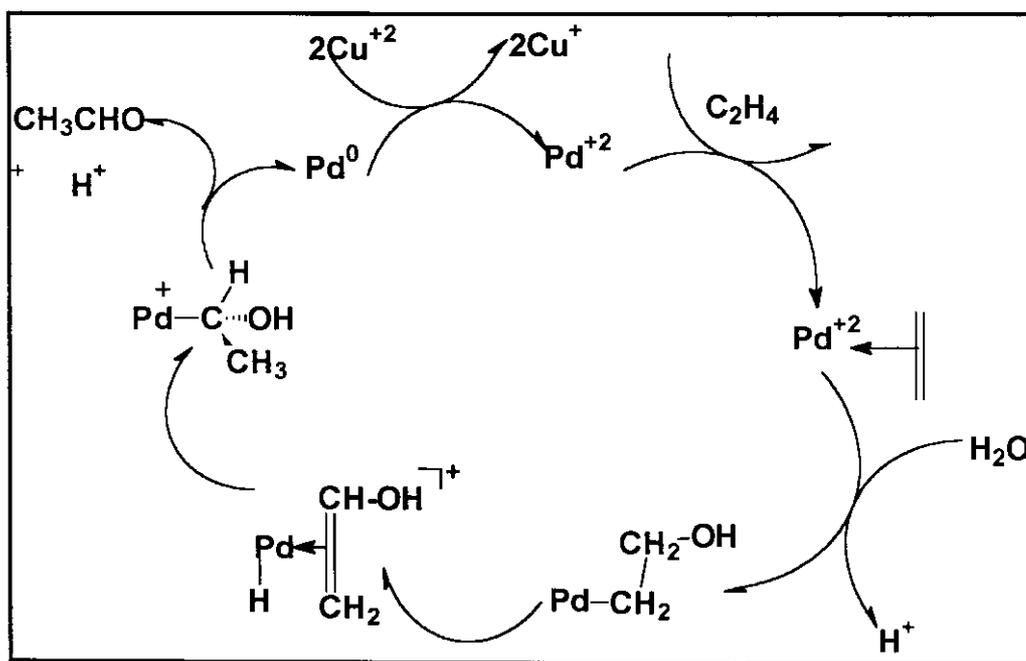
¹³ (a) Cherkas, A.A.; Hadj-Bagheri, N.; Carty, A.J.; Sappa, E.; Pellinghelli, M.A.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **1990**, *9*, 1887. (b) Cherkas, A.A.; Randall, L.H.; Taylor, N.J.; Mott, G.N.; Yule, J.E.; Guinamant, J.L.; Carty, A.J. *Organometallics* **1990**, *9*, 1677.



Esquema 4.2.1. Algumas reações de complexos do tipo $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-olefina})]^+$.⁽¹⁴⁾

¹⁴ (a) Nicholas, K.M.; Rosan, A.M. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *84*, 351. (b) Sanders, A.; Magatti, C.V.; Giering, W.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1610. (c) Rosan, A.; Rosenblum, M. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3621. (d) Busetto, L.; Palazzi, A.; Ros, R.; Belluco, U. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *25*, 207.

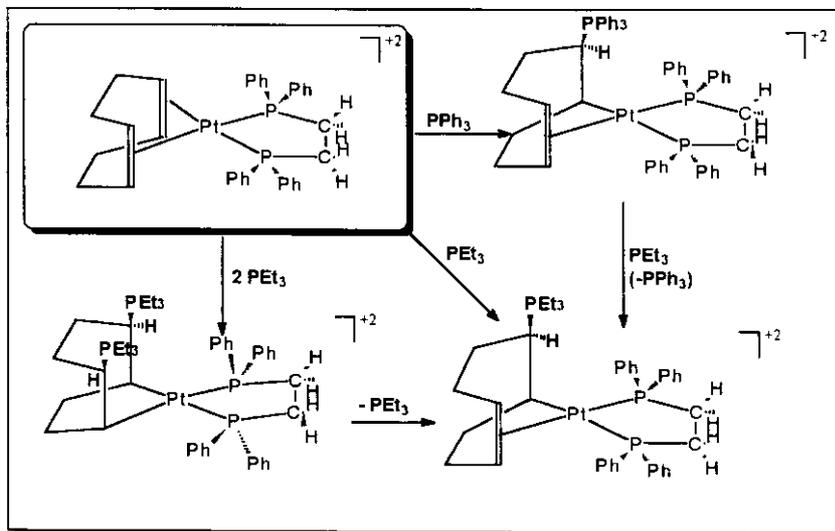
O processo Wacker tornou a ativação de olefinas por metais de transição célebre, uma vez que possibilitou a síntese do acetaldeído a partir de etileno e sais de Pd^{+2} em solução aquosa. Muitos outros produtos de importância industrial, tais como acetato de vinila e cloreto de vinila, podem ser obtidos por essa rota de síntese. O processo para a obtenção do acetaldeído é mostrado no esquema 4.2.2..



Esquema 4.2.2. Ciclo catalítico proposto para o processo Wacker. ⁽¹⁵⁾

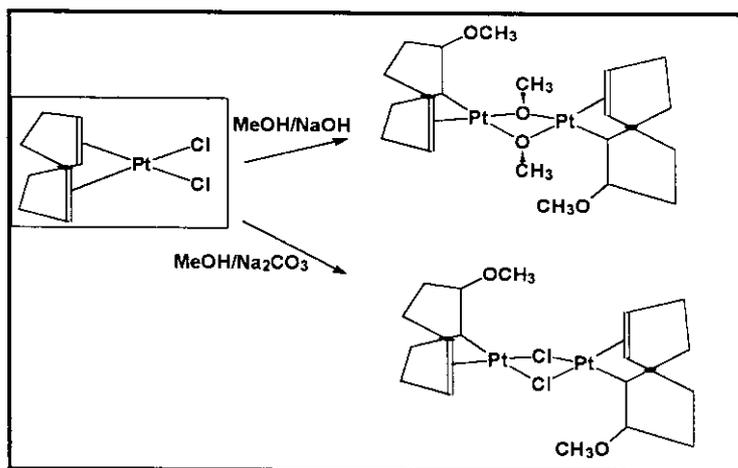
Os complexos contendo platina (II) coordenada a alquenos também mostram uma química bastante interessante. O complexo $[\text{Pt}(\text{dppe})(\text{COD})](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ sofre adição de 2 equivalentes de PEt_3 , reagindo também com a PPh_3 . Foi constatado, experimentalmente, que a PPh_3 forma produtos de adição mais lábeis do que a PEt_3 , devido a fatores estéricos e eletrônicos. Logo, a adição de PEt_3 a uma solução do complexo $[\text{Pt}(\text{dppe})(\eta^3\text{-COD-PPh}_3)](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ resulta na formação do complexo $[\text{Pt}(\text{dppe})(\eta^3\text{-COD-PEt}_3)](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$, e PPh_3 . O produto desta reação sofre a adição reversível de PEt_3 para produzir o complexo $[\text{Pt}(\text{dppe})(\eta^2\text{-COD-}\{\text{PEt}_3\}_2)](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$.

¹⁵ Parshall, G.W.; Ittel, S.D.: "Homogeneous Catalysis", John Willey & Sons, Toronto, 2ª Edição, 1992, 139.



Esquema 4.2.3. Reações do complexo [Pt(dppe)(COD)](SO₃CF₃)₂ com fosfinas. ⁽¹⁶⁾

A adição de álcoois ao complexo [Pt(COD)Cl₂] é influenciada por fatores estéricos. Adutos de metanol são bem mais inertes que os obtidos para álcoois de cadeia mais longa (como o 2-propanol), e a substituição de grupos alcóxila de cadeia mais longa, por grupos metóxila, é comum nestes complexos. Esses adutos são formulados como [Pt₂(η³-COD-OR)₂(μ-Cl)₂], onde COD-OR é um ligante 1-alcóxi-4-cicloocteno. Algumas reações desses complexos são ilustrados no esquema 4.2.4.



Nota-se, que na presença de uma base mais forte ocorre a substituição do ligante cloro pelo metoxila. A necessidade de uma base mais forte pode ser justificada pela grande inércia dos complexos de platina (II).

Nesta parte do capítulo obteve-se o composto **3** através da reação entre o [Pt(COD)(DAC)] e o metanol. Os dados de RMN multinuclear indicam que este composto existe na forma de três isômeros, **3a**, **3b** e **3c**. O isômero **3a** existe em maior proporção que **3b** e **3c**, sendo possível negligenciar a existência dos demais isômeros. A notação composto **3** (vide figura 4.2.1) referir-se-á a todos os isômeros, enquanto que a notação **3a** ou **3b** ou **3c** será referente a um isômero apenas.

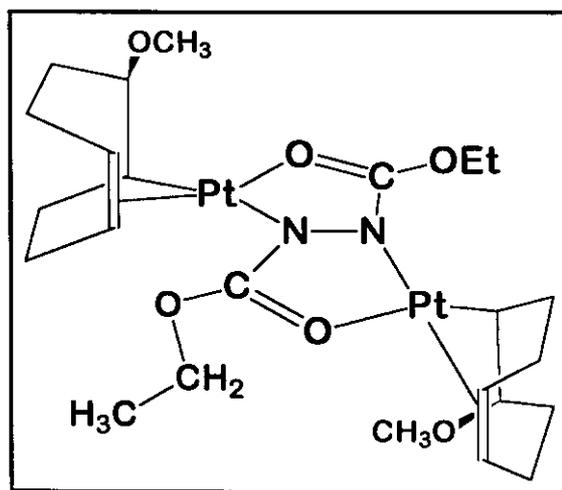


Figura 4.2.1 Estrutura proposta para o composto **3**.

4.2.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho.

Compostos carbonilados coordenados a metais de transição são bem conhecidos. A coordenação de uma carbonila a um metal provoca um enfraquecimento na ligação carbono-oxigênio e, por conseguinte, a diminuição na frequência de estiramento dos grupos carbonila de 1637 cm^{-1} para valores de 1530 cm^{-1} . Como exemplo, podem ser citados os compostos

¹⁷ (a) Goel, A.B.; Goel, S.; Vanderveer, D.G. *Inorg.Chim.Acta* **1981**, *54*, L169. (b) Chatt, J.; Vallarino, L.M.; Venanzi, L.M. *J.Chem.Soc.* **1957**, 2436. (c) Stille, J.K.; Morgan, R.A. *J.Am.Chem.Soc.* **1966**, *88*, 5135.

dinucleares contendo o ligante DAC coordenado em ponte, tornando o espectro de infravermelho uma ferramenta prática na identificação destes compostos.

A tabela 4.2.1 mostra alguns exemplos de complexos contendo ligantes carbonilados coordenados a metais de transição.

Tabela 4.2.1 Dados de Infravermelho de complexos de metais de transição contendo ligantes carbonilados, na região de 1700-1500 cm^{-1} . ^{(18), (19-20)}

| <i>complexo</i> | $\nu\text{CO}/\text{cm}^{-1}$ | <i>meio</i> |
|--|-------------------------------|--------------------------------|
| [Os ₃ (CO) ₁₀ (μ-DAC)] | 1518 | C ₂ Cl ₄ |
| [Cp'₂Mo₂(CO) ₄ (μ-DAC)] | 1530 | KBr |
| [Os{CH=C(H)CO ₂ Me}(PPh ₂ OEt) ₄](OSO ₂ CF ₃) | 1559 | KBr |
| [Os{CH=C(H)CO ₂ Et}(PPh ₂ OEt) ₄](OSO ₂ CF ₃) | 1558 | KBr |

O espectro de infravermelho do composto **3** (vide esquema de reações) exibiu uma banda em 1527 cm^{-1} , além das bandas típicas das ligações C-N e C-O dos grupos imina e éster, respectivamente. O composto **3** é, portanto, um produto dinuclear contendo o ligante DAC coordenado em ponte entre duas platinas. Os dados de infravermelho para o composto **3** estão listados na tabela 4.2.2.

Tabela 4.2.2. Dados do espectro Infravermelho para o composto **3**.

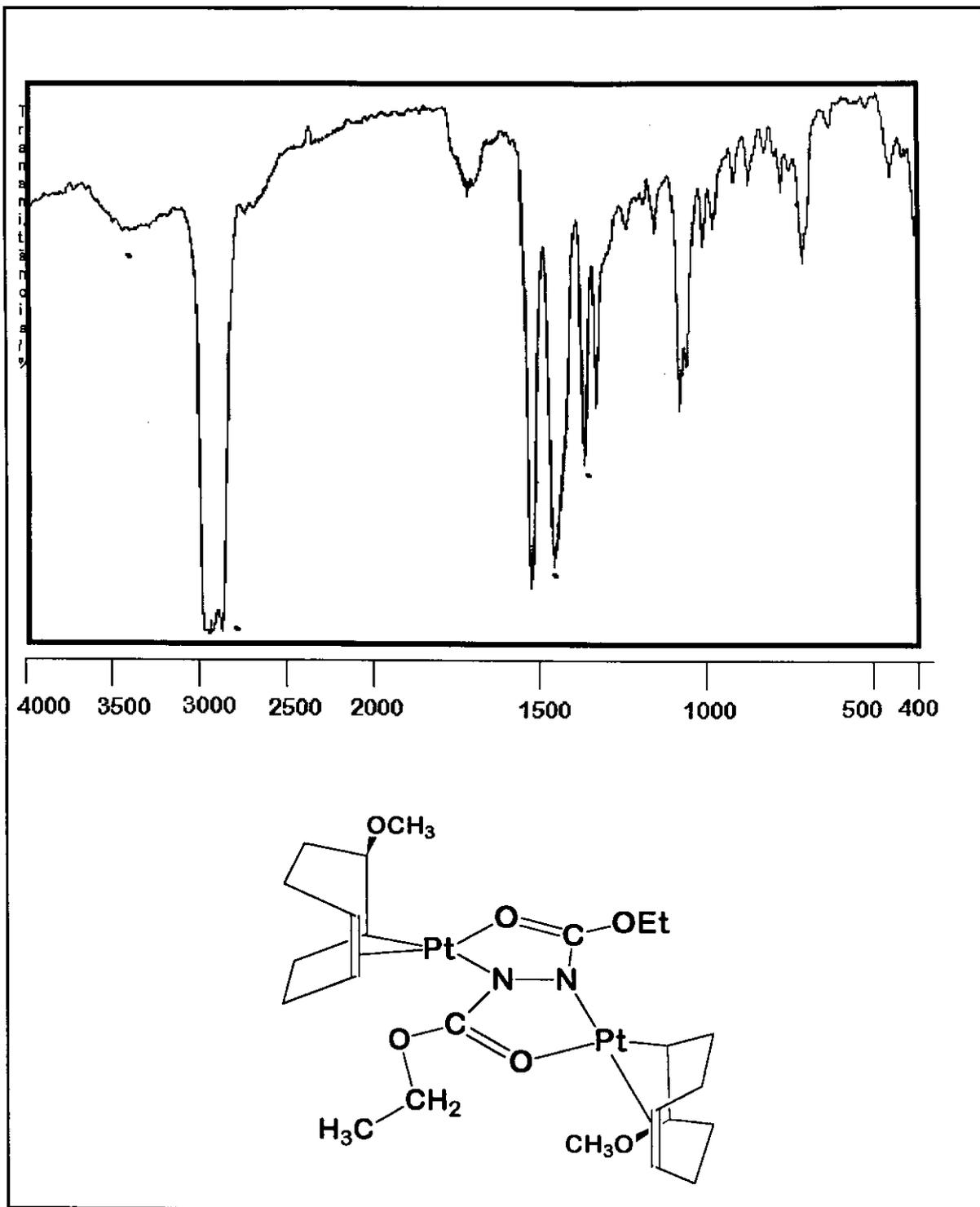
| <i>frequência/cm⁻¹</i> | <i>atribuição</i> |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 1530 (mF) | $\nu(\text{C}=\text{O})$ |
| 1335 (F) | $\nu(\text{C}-\text{N})$ |
| 1092 (F) | $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ |

O espectro de infravermelho do composto **3** está ilustrado no espectro 4.2.1

¹⁸ Einstein, F.W.B.; Nussbaum, S.; Sutton, D.; Willic, A.C. *Organometallics* **1984**, *3*, 568.

¹⁹ Curtis, M.D.; D'Errico, J.J.; Butler, W.M. *Organometallics*, **1987**, *6*, 2151.

²⁰ Albertini, G.; Antioniutti, S.; Baldan, D.; Bordignon, E. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6205.



Espectro 4.2.1. Espectro de Absorção no Infravermelho do composto 3 (* Nujol) .

4.2.3 Ressonância Magnética Nuclear

4.2.3.1 RMN-¹H.

O espectro de RMN de próton do composto **3**, em CD₂Cl₂, exibiu um pico agudo em 3,15 ppm . Esse pico é indicativo da presença de grupos metoxila. A única hipótese aceitável para explicar esse pico seria o ataque nucleofílico do metanol a uma das duplas do COD do complexo [Pt(COD)(DAC)].

A integração dos picos indica que existem 2 prótons olefínicos para 3 prótons do grupo metoxila, confirmando que uma das ligações π do COD foi clivada no decorrer da reação. A integração dos sinais também mostra que o ligante DAC está na proporção de 1:2 com relação aos grupos metoxila.

Os prótons metilênicos do ligante metóxi-ciclooctenila aparecem como vários picos alargados na região de 1,6-2,7 ppm, enquanto que os prótons α à platina e à metoxila podem ser observados como um multipletto complexo a 3,4 ppm. A integração do sinal de todos os prótons metilênicos e metínicos fornece 10 prótons em relação ao grupo metoxila.

É interessante notar que o espectro desse mesmo composto obtido usando um espectrômetro menos potente ($\nu_0 = 80$ MHz) não mostrou tanta definição dos grupos CH₂ e CH do ligante COD, e mostrou um quarteto e um tripleto bem definidos para os grupos metileno e metila do DAC.

Pelos dados da integração pode-se formular o composto **3** como [Pt₂(C₈H₁₂OCH₃)₂(μ-DAC)]. Os dados de RMN-¹H deste composto são ilustrados nas tabelas 4.2.3 e 4.2.4.

Tabela 4.2.3 Dados de RMN-¹H para o composto 3. ($\nu_0 = 300$ Mhz)

| δ/ppm | atribuição (J/Hz) |
|--------------|--|
| 1,15-1,35 | t, 6H, CH ₃ , DAC ($^3J_{HH} = 7$) |
| 1,6-2,7 | m, 16H, CH ₂ , COD |
| 3,15 | s, 6H, OCH ₃ |
| 3,4 | m, 4H, CH, COD |
| 4,04-4,06 | m, 4H, CH ₂ , DAC |
| 4,6 | m, 2H, CH, COD (provavelmente $^2J_{HPt} = 65$) |
| 4,75 | m, 2H, CH, COD (provavelmente $^2J_{HPt} = 75$) |

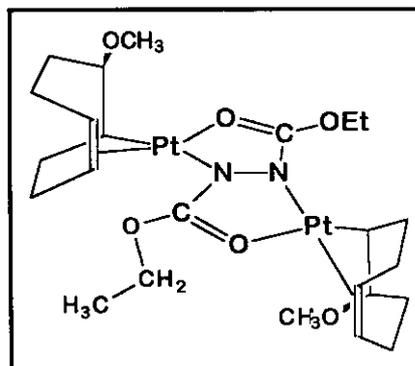
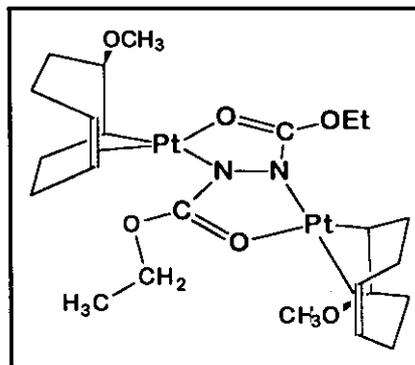
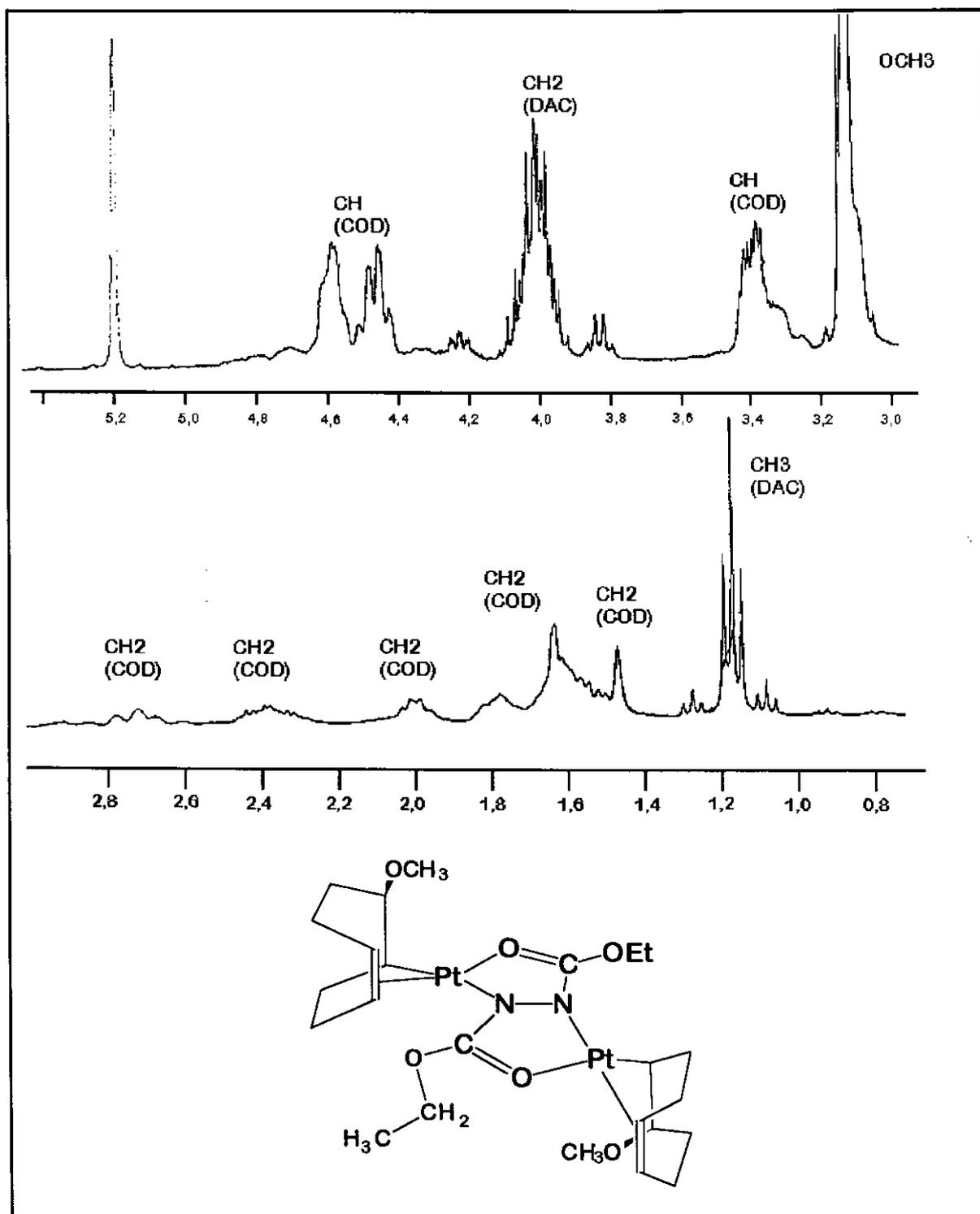


Tabela 4.2.4 Dados de RMN-¹H para o composto 3. ($\nu_0 = 80$ MHz)

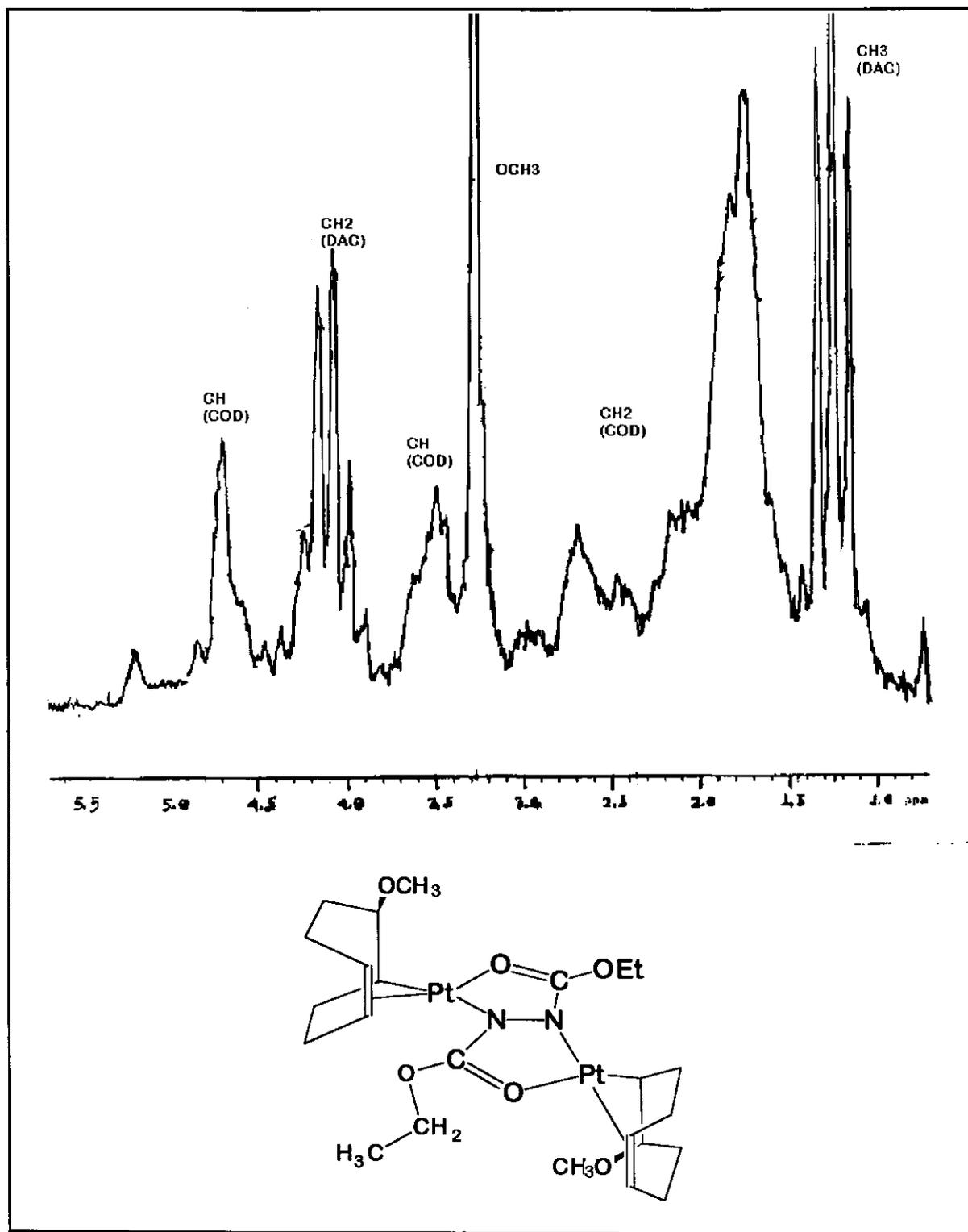
| δ/ppm | atribuição (J/Hz) |
|--------------|---|
| 1,15-1,35 | t, 6H, CH ₃ , DAC ($^3J_{HH} = 7$) |
| 1,6-2,7 | m, 16H, CH ₂ , COD |
| 3,3 | s, 6H, OCH ₃ |
| 3,4 | m, 4H, CH, COD |
| 4,10 | m, 4H, CH ₂ , DAC ($^3J_{HH} = 7$) |
| 4,70 | m, 4H, CH, COD |



Os espectros de RMN-¹H do composto 3 a 300 MHz e 80 MHz estão ilustrados nos espectros 4.2.2 e 4.2.3 respectivamente.



Espectro 4.2.2. Espectro de RMN- ^1H do composto 3. (CD_2Cl_2 , TMS) ($\nu_0 = 300$ MHz)



Espectro 4.2.3. Espectro de RMN^{-1}H do composto 3. (CDCl_3 , TMS) ($\nu_0 = 80 \text{ MHz}$)

Os valores de δ para o ligante 4-metóxi-1-ciclooctenil estão de acordo com os valores normalmente encontrados para complexos mono- e dinucleares contendo esta molécula. Alguns exemplos são mostrados na tabela 4.2.5.

Tabela 4.2.5 Dados de RMN-¹H para complexos de platina contendo o ligante 4-metóxi-1-ciclooctenil.

| complexo | $\delta CH_{insat}/ppm$ (J_{HPt}/Hz) | $\delta CH_{sat}/ppm$ | $\delta CH_2/ppm$ |
|--|---|-----------------------|-------------------|
| $[(C_8H_{12}OMe)PtCOCl]$ ⁽²¹⁾ | 5,68 ($^2J_{HPt} = 78$) | 3,50 e 3,10 | 1,60-2,90 |
| $[(C_8H_{12}OMe)_2Pt_2(\mu-DAC)]$ | 4,6 ($^2J_{HPt} = 65$) 4,75 ($^2J_{HPt} = 75$) | 3,4 | 1,60-2,70 |

Contudo, o espectro de RMN-¹H do composto **3** exibiu um conjunto de sinais (triplete) por volta de 1,2 ppm. Este triplete é acompanhado por dois conjuntos de sinais, de intensidade doze vezes menor que o pico em questão, em 1,15 e 1,35 ppm. Inicialmente, imaginou-se tratar de picos satélites resultantes do acoplamento dos grupos metila do DAC com a platina, porém essa hipótese foi descartada devido à intensidade dos respectivos picos, que deveria ser seis vezes menor do que o conjunto de picos de maior intensidade.

Além disso, o complexo **3** apresentou 2 sinais na região de 4,65 ppm ao invés de um, como era de se esperar inicialmente. Estes dois dados indicam que, possivelmente, o composto **3** exista na forma de isômeros, **3a**, **3b** e **3c**, e que no isômero de maior proporção, **3a**, os prótons olefinicos não são equivalentes.

4.2.2.2 Estudo dos complexos **3a**, **3b** e **3c** por RMN-¹³C e HETCOR.

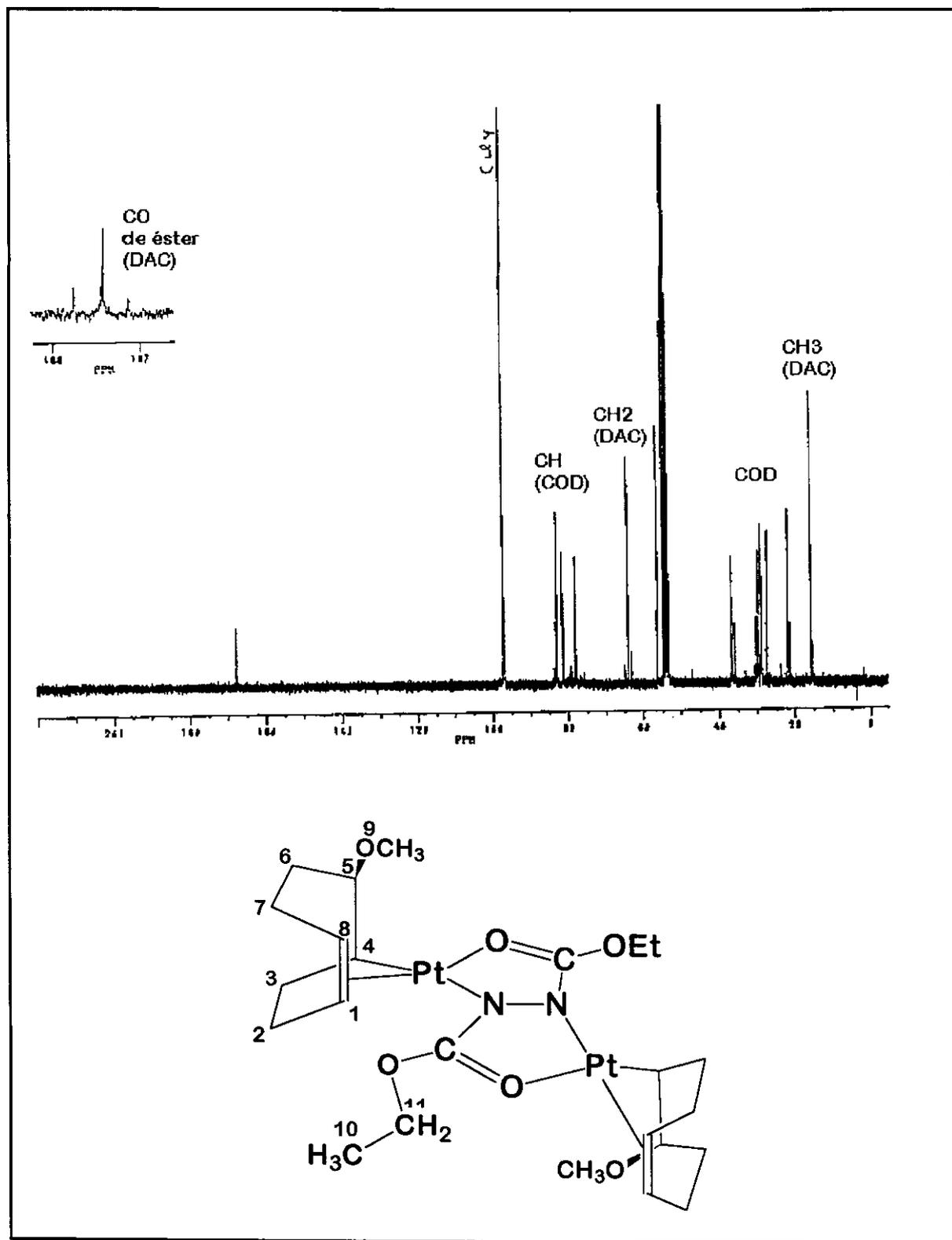
O espectro de RMN-¹³C dos isômeros **3a**, **3b** e **3c** foi obtido com o intuito de se complementar as informações fornecidas pelo espectro de RMN-¹H, e especialmente estudar com mais detalhes a estrutura desses complexos, uma vez que, os prótons caem em regiões muito próximas. Os dados de RMN-¹³C-¹H dos três isômeros do composto **3** são listados na tabela 4.2.6.

²¹ Vitagliano, A. *J. Organomet. Chem.*, 1974, 81, 261.

Tabela 4.2.6 Dados de RMN-¹³C-{¹H} dos isômeros 3a, 3b e 3c.

| <i>carbono</i> | $\delta_{3a}/\text{ppm} (J_{CP}/\text{Hz})$ | $\delta_{3b \text{ e } 3c}/\text{ppm}$ |
|----------------|---|--|
| 1 e 8 | 81,26 (¹ J = 256) | 80,6 |
| 2 e 2' | 27,0 | 27,28 |
| 3 e 3' | 29,5 | 30,0 |
| 4 e 4' | 21,3 (¹ J = 711) | ----- |
| 5 e 5' | 83,5 | 83,0 |
| 6 e 6' | 36,5 | 35,72 |
| 7 e 7' | 28,5 | 28,5 |
| 1' e 8' | 77,6 (¹ J = 180) | 77,7 |
| 9 e 9' | 56,0 | 56,2 e 56,6 |
| 10 | 18,0 | 18,0 |
| 11 | 63,7 | 63,6 |
| 12 | 164,0 (² J = 47) | ----- |

O espectro de RMN-¹³C-{¹H} do composto **3** está ilustrado no espectro 4.2.4.



Espectro 4.2.4. Espectro de RMN- ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ do composto 3. (CD_2Cl_2 , TMS)

Os grupos CH olefínicos, CH-OMe, e OMe, do ligante COD-OMe, são facilmente identificados pelos seus deslocamentos químicos característicos como singletes a 77,8; 81,26; 83,5 e 56,0 ppm, respectivamente. Os sinais referentes ao DAC são observados em 18,0 ppm (metila), 63,7 ppm (metileno), e 164,7 ppm (carbonila de éster).

O estudo dos isômeros **3a**, **3b** e **3c** por uma correlação bidimensional, usando a sequência de pulso HETCOR, serviu principalmente para confirmar a previsão desses isômeros para o complexo **3**, além de ajudar na atribuição dos carbonos metilênicos do ligante COD-OMe. Os picos referentes aos carbonos do isômero **3a** sempre aparecem próximos aos picos de menor intensidade, mesmo quando não se espera acoplamento ^{13}C - ^{195}Pt . Esses picos de menor intensidade correlacionam-se com os mesmos prótons que os picos do isômero **3a**, indicando que os ambientes químicos em todos os casos são semelhantes. Este espectro está ilustrado nos espectros 4.2.5 e 4.2.6 (vide apêndice 1).

O espectro HETCOR também forneceu as correlações próton-carbono e auxiliou na confirmação da atribuição de alguns sinais do espectro de próton. Os dados obtidos neste espectro são listados na tabela 4.2.7.

Tabela 4.2.7. Correlações carbono-próton obtidas pelo espectro HETCOR para os isômeros **3a, **3b** e **3c**.**

| $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$ | $\delta_{\text{C3a}}/\text{ppm}$ | $\delta_{\text{C3b e C3c}}/\text{ppm}$ |
|--------------------------------|----------------------------------|--|
| 1,15-1,35 | 15,76 | 15,6 e 15,16 |
| 1,5-1,7 | 27 ; 29,5 e 36,2 | 27,28 ; 30 e 35,72 |
| 1,80 | 29,5 | 30 |
| 2,00 | 27,0 | 27,28 |
| 2,40 | 28,5 | 28,76 |
| 2,55 | 28,5 | 28,76 |
| 3,30 | 63,7 | 63,6 |
| 4,06 | 83,5 e 21,5 | 83,0 |
| 4,15 | 55,84 | 56,2 e 56,0 |
| 4,6 | 81,26 | 80,6 |
| 4,75 | 77,6 | 77,7 |

A atribuição dos carbonos metilênicos do isômero **3a** foi feita baseando-se nos dados para o composto [Pt(C₈H₁₃)(hfacac)] (onde hfacac é o ligante hexafluoroacetilacetato), obtido por Stone e colaboradores ⁽²⁾. A estrutura e dados de RMN-¹³C desse composto são ilustrados na figura 4.2.2 e na tabela 4.2.8, respectivamente.

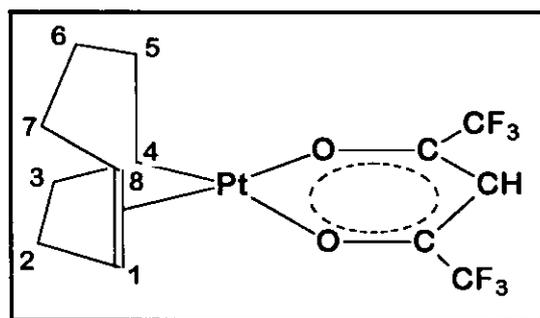


Figura 4.2.2 Estrutura do complexo [Pt(C₈H₁₃)(hfacac)] ⁽²⁾

Tabela 4.2.8. Dados de RMN-¹³C-{¹H} para o composto [Pt(η³-C₈H₁₃)(hfacac)].

| $\delta/ppm (J_{CP}/Hz)$ | atribuição |
|---|------------|
| 77,7 (¹ J = 266) e 80,3 (¹ J = 269) | 1 e 8 |
| 33,6 e 28,0 (² J = 36,6) | 2 e 7 |
| 39,0 (² J = 74) | 3 |
| 27,6 (¹ J = 711) | 4 |
| 24,7 (² J = 50,4) | 5 |
| 28,2 | 6 |

Com base nos dados deste composto, pode-se atribuir o carbono **6**, ou carbinólico, carbono β à metoxila, uma vez que o efeito β (Z) da metoxila provoca uma desproteção neste carbono. O valor de δ é calculado segundo a expressão abaixo:

$$\delta_{\text{esperado}} = \delta_{[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{13})\text{(hfacac)}]} + Z \quad (\text{equação 4.2.1})$$

Onde:

δ_{esperado} é o valor de δ calculado para o carbono (medido em ppm);

$\delta_{\text{[Pt(C}_8\text{H}_{13}\text{)(hfacac)]}}$ é o valor de δ observado para o carbono em questão, no complexo [Pt(C₈H₁₃)(hfacac)]; Z é o fator de desblindagem desse carbono, em função da introdução do grupo metoxila no complexo (Z = 10-12 ppm, para o carbono **6**, e -3 ppm, para o carbono **7**)⁽²²⁾.

Por conseguinte, espera-se um deslocamento químico para o carbono **6** do composto **3a** de 37,2 ppm, bastante próximo de 36 ppm (valor observado).

O espectro HETCOR também forneceu informações importantes:

os valores de δ para os prótons alílicos do COD e do cicloocteno são da ordem de 2,2-2,5 ppm. Por conseguinte, os carbonos alílicos **2** e **7** vão estar relacionados com prótons nesta região do espectro. O único carbono que preenche este quesito tem δ de 28,5 ppm. Com base em cálculos de δ foi possível estimar o valor de δ para o carbono **7**, uma vez que este está γ à metoxila. Os valores de δ_c , obtidos por Stone⁽²⁾, no complexo [Pt(η^3 -C₈H₁₃)(hfacac)] para os carbonos **2** e **7** são 35,6 e 28,6 ppm (a atribuição precisa destes carbonos não foi feita no trabalho de Stone⁽²⁾). Deste modo, o efeito da metoxila na posição γ foi calculado para os dois valores de δ para os carbonos **2** e **7** dos isômero **3a**. Foi observado que esse efeito causa uma blindagem nos carbonos citados, acarretando um decréscimo de 3 ppm no δ . Os valores de δ estimados, portanto, são 33,6 e 25,6 ppm, respectivamente. Logo, o carbono **7** ($\delta = 27$ ppm) foi atribuído. O carbono **2** ($\delta = 28,5$ ppm) é atribuído por exclusão, uma vez que está ligado a prótons alílicos, conforme explicado anteriormente. Os valores de δ para os prótons metilênicos do ciclooctano e do cicloocteno caem na região de 1,5-1,6 ppm. Deste modo, os carbonos **3** e **6** vão estar correlacionados com prótons nesta região. De fato, o carbono **6** (carbinólico) está relacionado apenas com esses prótons. O carbono com δ 29,5 é atribuído, por exclusão, como sendo o carbono **3**.

Os dados do espectro de RMN-¹³C do complexo **3a** são ilustrados na tabela 4.2.6., enquanto que a estrutura é mostrada na figura 4.2.3.

²² Breitmaier, E.; Voelter, W. "Carbon-13 NMR Spectroscopy", 3^a Ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Alemanha, 1987, 213,.

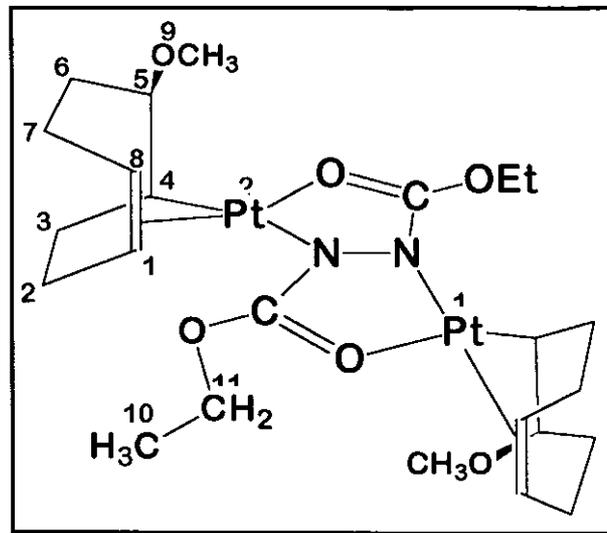


Figura 4.2.3. Estrutura proposta para o isômero 3a .

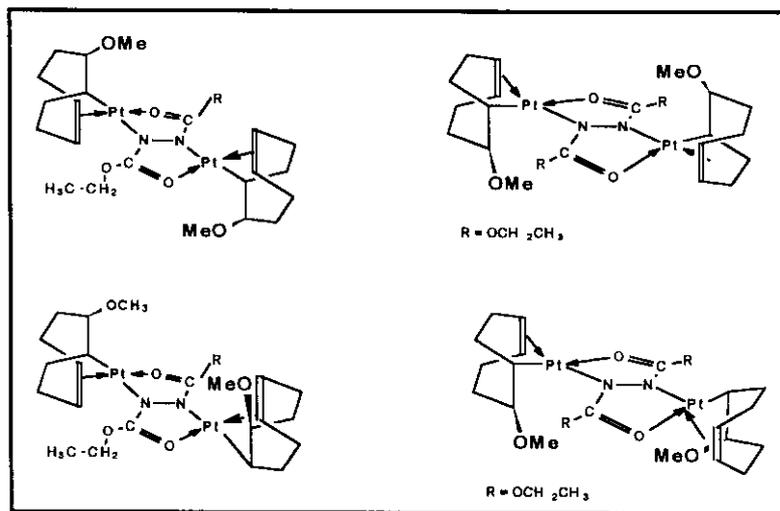
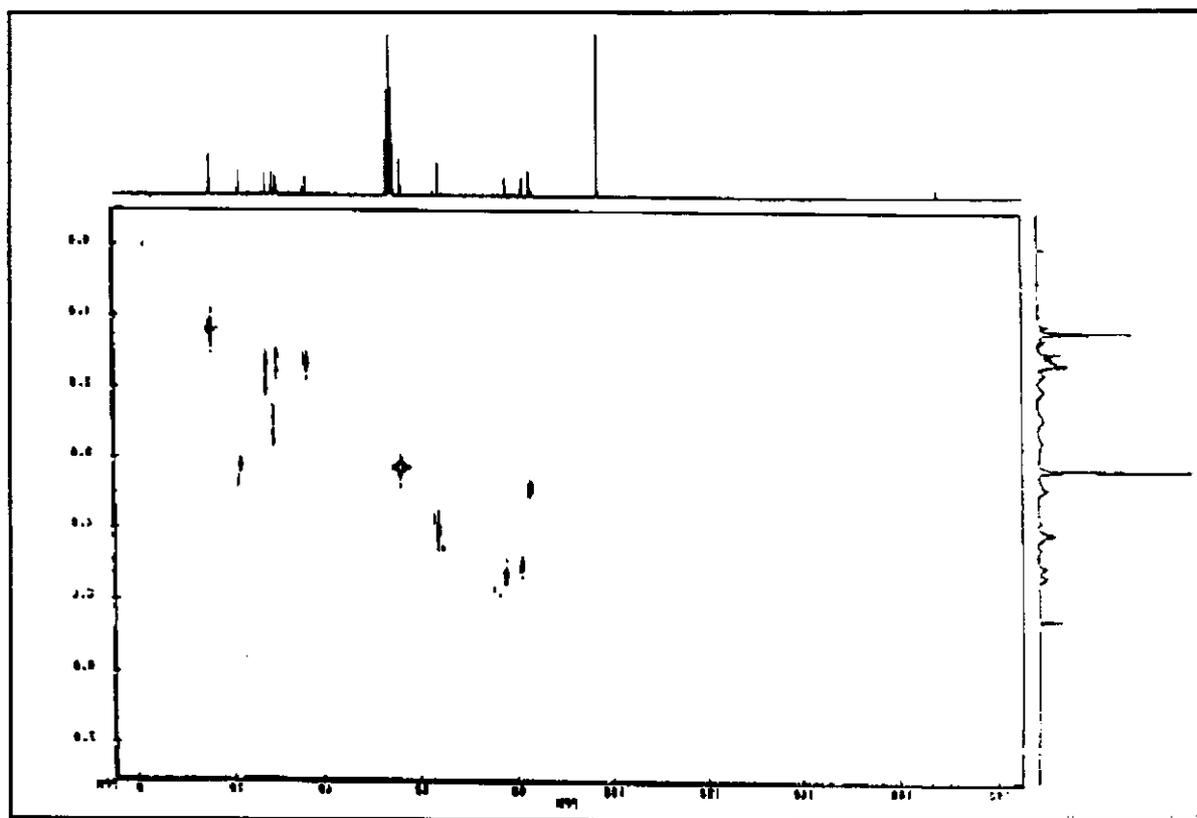
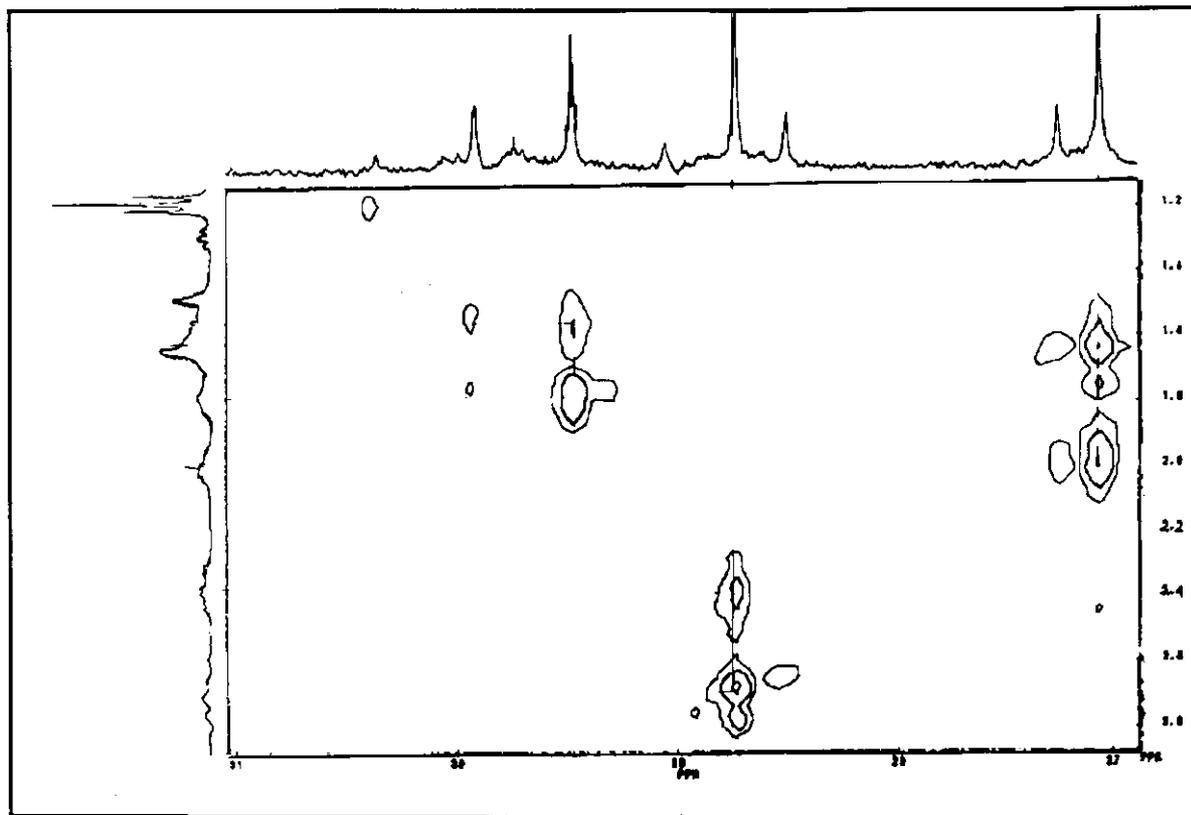


Figura 4.2.4. Estrutura esquemática das estruturas possíveis para os isômeros 3b e 3c.



Espectro 4.2.5. Espectro HETCOR do composto 3 (CD₂Cl₂, TMS).



Espectro 4.2.6. Espectro HETCOR, na região de grupos CH₂, do composto **3** (CD₂Cl₂, TMS).

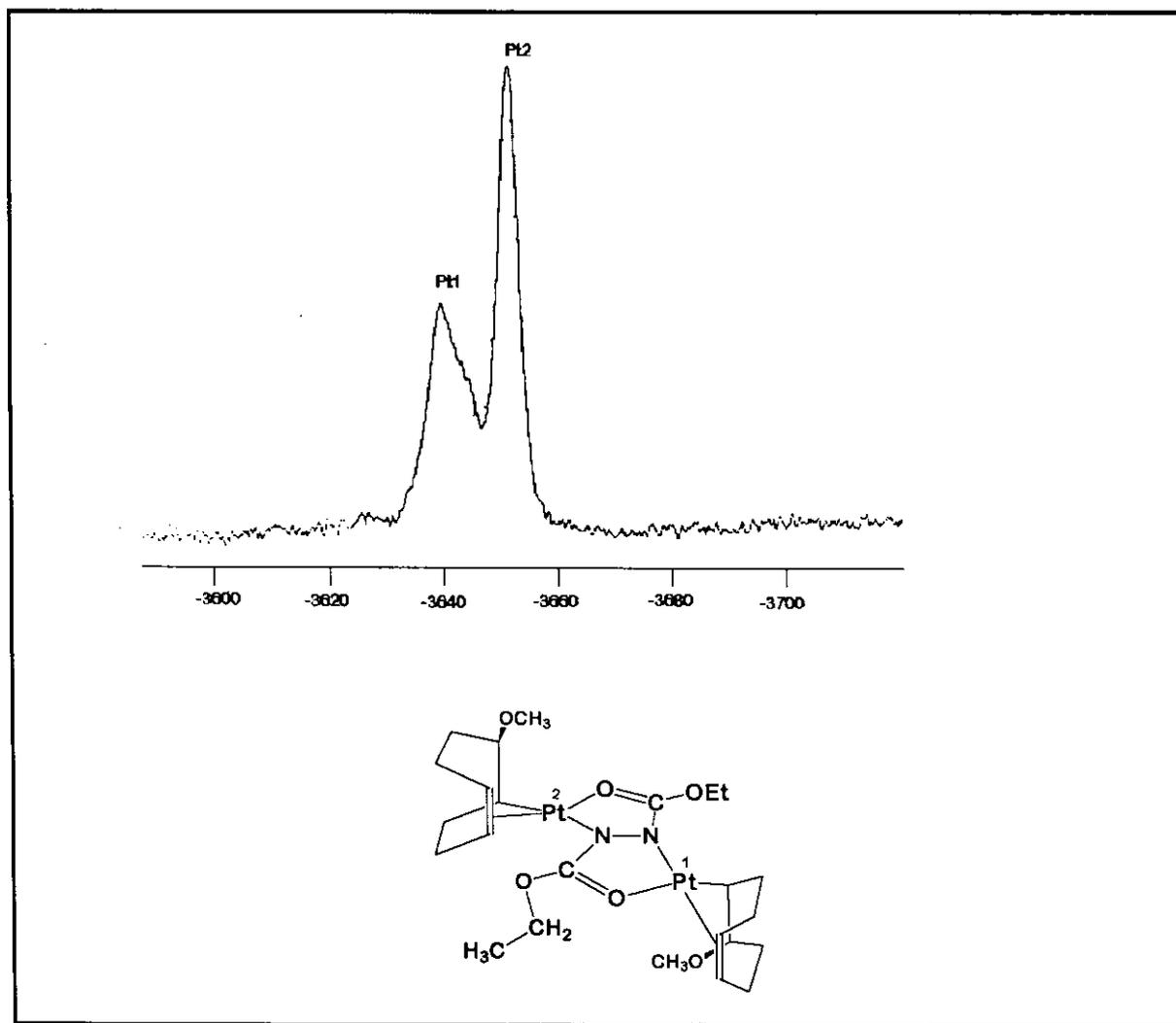
4.2.3.3. Estudo do isômero **3a** por RMN-¹⁹⁵Pt-{¹H}.

A fim de se comprovar a existência de dois átomos de platina não equivalentes no isômero **3a**, obteve-se um espectro de ¹⁹⁵Pt-{¹H}. Este espectro exibiu um sinal em -3640 ppm, bastante agudo, e um outro, mais alargado, em -3651 ppm. Os dois picos têm a mesma área, indicando que se tratam de dois átomos de platina do isômero **3a**, uma vez que os isômeros **3b** e **3c** estão em concentração muito baixa para a aquisição de sinal, ou simplesmente há superposição dos sinais para as três substâncias.

O pico mais largo é associado ao átomo de platina Pt₁ (vide espectro 4.2.7), uma vez que se tem um átomo de nitrogênio *trans* à insaturação do ligante ciclooctenila. Este alargamento pode ser explicado pela influência *trans* desprezível das olefinas. Devido a este fato, a ligação Pt₁-N₁ adquire um caráter *s* pronunciado e, por conseguinte, ocorre o aumento no valor do ¹J_{PN}. Deste modo, esperar-se-ia um conjunto de três picos bem afastados um do outro. Contudo, ocorre o alargamento desses picos como consequência do efeito quadripolar do núcleo de ¹⁴N (I= 1, abundância natural 99,365 %). Como no átomo Pt₂ o átomo de nitrogênio está *trans* a um grupo

alquila, de influência *trans* considerável, o alargamento é menor e, portanto, os picos aparecem mais próximos, explicando a menor largura, neste caso. Como os dois picos devem possuir a mesma área, é natural que o mais largo possua menor intensidade, uma vez que essas grandezas são inversamente proporcionais no caso estudado.

Quanto aos isômeros **3b** e **3c**, é bastante difícil propor uma estrutura para eles. Estes compostos podem ser isômeros de **3a**, onde as platinas estão em ambientes químicos idênticos à do complexo referido, sendo a isomeria resultado de uma mudança na posição de um grupo metoxila. Estes isômeros também podem possuir átomos de platina quimicamente equivalentes. Neste caso, só se poderia obter um complexo com as insaturações dos ligantes COD-OMe *trans* ao grupo azo, ou ao nitrogênio do grupo azo, do DAC, coordenado em ponte entre as duas platinas do complexo. Esta suposição é suportada pelo mecanismo proposto para a formação do isômero **3a**.



Espectro 4.2.7. Espectro de RMN-¹⁹⁵Pt-{¹H} do composto 3. (CD₂Cl₂, Na₂PtCl₆)

4.2.3.4- Estudo das Constantes de Acoplamento ^{13}C - ^{195}Pt , no isômero **3a**.

Devido à proximidade entre os picos e aos sinais provenientes dos isômeros **3b** e **3c** fica difícil a observação dos picos satélites, provenientes do acoplamento ^{13}C - ^{195}Pt . Possivelmente, ocorre a superposição parcial dos satélites com um pico principal próximo destes. Esse problema, restringiu a medida dos J_{CPT} para os carbonos em campo baixo (CH de olefinas e CO do DAC). Mesmo no caso dos grupos CH houveram problemas na localização exata dos dois picos satélites, portanto o J_{CPT} foi medido através de apenas um desses picos, visto que o outro foi eclipsado pelos demais sinais principais. A distância entre o pico satélite e o seu pico principal foi multiplicada por 2.

Para a carbonila do éster esse problema não foi encontrado, uma vez que o carbono absorve em campo muito baixo, e não é perturbado pelos picos vizinhos.

Os valores de J_{CPT} para o complexo **3a** foram comparados com os obtidos para o metalaciclo [Pt(COD){CH(CN)N(CO₂Et)}] ⁽²³⁾, os quais são ilustrados na tabela 4.2.9.

Tabela 4.2.9. Dados de RMN- ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ para o complexo [Pt(COD){CH(CN)N(CO₂Et)}].

| δ/ppm | atribuição (J_{CPT}/Hz) |
|---------------------|--|
| 10,8 | (s, CH, $J = 503,3$) |
| 14,4 | (s, CH ₃) |
| 28,8 | (s, CH ₂ , COD) |
| 29,6 | (s, CH ₂ , COD) |
| 30,4 | (s, CH ₂ , COD) |
| 32,7 | (s, CH ₂ , COD) |
| 62,1 | (s, CH ₂ , grupo etila) |
| 88,1 | (s, CH _{trans ao N} , $^1J = 159,3$) |
| 92,8 | (s, CH _{trans ao N} , $^1J = 170,3$) |
| 108,8 | (s, CH _{trans ao C} , $^1J = 67,8$) |
| 109,7 | (s, CH _{trans ao C} , $^1J = 67,1$) |
| 119,4 | (s, CN, $^2J = 54,6$) |
| 155,4 | (s, CO _{éster} , $^2J = 22$) |
| 168,9 | (s, CO _{lactama} , $^2J = 147,2$) |

²³ Henderson, W.; Nicholson, B.K.; Oliver, A.O. *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* 1994, 1831.

Os dados da tabela 4.2.9. indicam que as constantes de acoplamento carbono-platina, para os grupo CH do COD *trans* ao nitrogênio do DAC, estão na faixa encontrada na literatura. Quanto ao carbono do grupo éster do DAC, a pequena diferença de 25 Hz não deve ser levada em consideração, uma vez que pequenas mudanças estruturais podem levar a um aumento na magnitude do acoplamento. Um exemplo disto é o complexo [Pt(PPh₃)₂{CH(CN)N(CO₂Et)}], proveniente da reação do [Pt(COD){CH(CN)N(CO₂Et)}] com PPh₃, para o qual o valor do J_{C_{Pt}} é de 33,6 Hz, o que reforça a nossa argumentação. Outro efeito que contribui para a mudança na magnitude do J_{C_{Pt}}, referente ao grupo éster, é o fato deste estar coordenado a dois átomos de platina, mudando o ângulo entre a platina e o grupo carbonila, levando a uma alteração do mesmo.

Quanto ao grupo CH olefínico *trans* ao oxigênio, pode-se usar como modelo o complexo [Pt(η³-C₈H₁₃)(acac)]⁽²⁾. Os valores de J_{C_{Pt}} são 266 e 269 Hz, bastante próximos do valor encontrado no complexo **3a** (256 Hz).

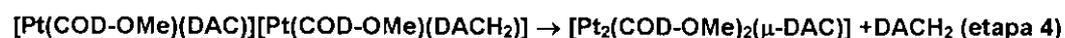
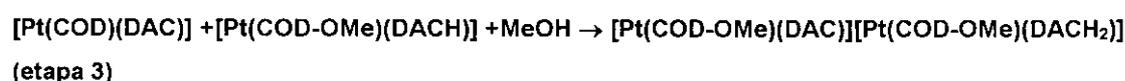
A baixa concentração dos isômeros **3b** e **3c** não permitiu a observação dos picos satélites no espectro de RMN-¹³C-{¹H}, o que torna difícil uma proposição estrutural mais precisa. No item a seguir será discutido o mecanismo de formação do isômero **3a** e, com base nesse mecanismo, algumas estruturas serão propostas. Deve-se salientar que, para uma boa observação desses picos seriam necessários 360 mg de composto **3** (seis vezes mais do que o usado normalmente), uma quantidade muito grande de composto para ser dissolvida em poucos mililitros de solvente deuterado.

4.2.4 Mecanismo proposto para a formação do isômero **3a**.

Indubitavelmente, a discussão de um mecanismo que explique a formação dos isômeros **3a**, **3b** e **3c** é bastante proveitosa, especialmente como uma possível fonte para uma proposição estrutural para os isômeros observados em menor proporção (**3b** e **3c**). Porém antes de iniciar a discussão do mecanismo, torna-se válida a apresentação de um conceito importante: o efeito *trans*. (Uma monografia breve sobre esse efeito é introduzida no anexo 2 desta dissertação).

Um dado importante obtido nesta síntese é que a alcoólise do [Pt(COD)(DAC)] ocorre dando o produto **3**, na forma de vários isômeros, e da bis(etoxicarbonil)hidrazina. Este dado indica que ocorreu transferência de prótons do álcool para o DAC. Sabendo-se que o metanol é um ácido de Brønsted fraco pode-se especular que o referido próton tenha sido doado por este solvente.

O ataque de metanol a olefinas coordenadas aos metais de transição é conhecido, e é bem possível que o ataque do metanol ao COD, no composto [Pt(COD)(DAC)], seja a etapa inicial do mecanismo. Deste modo, formar-se-ia o composto [Pt(COD)(DACH)], conforme ilustram as etapas 1 a 2. As etapas envolvidas na formação do composto **3** são ilustradas abaixo:



O metanol pode atacar o COD coordenado por um mecanismo concertado, ou seja, à medida que o par de elétrons não compartilhado do oxigênio é doado ao COD, ocorre a quebra da ligação C=C, atacada pelo MeOH, a quebra da ligação O-H e a formação de uma ligação N-H. Este fato é coerente com os mecanismos propostos para a formação de complexos contendo o ligante COD-OMe: uma base, no caso o grupo azo do DAC coordenado, deve polarizar a ligação O-H, facilitando o ataque do grupo alcoxila ao COD ^(17c).

A preferência pelo nitrogênio *trans* ao grupo CH β ao grupo metoxila está relacionada com a pronunciada influência *trans* do grupo alquila. Devido a essa influência, o referido átomo de nitrogênio se liga mais fracamente à platina, o que o torna um centro nucleofílico mais forte, e portanto, uma base mais forte. Por conseguinte, é mais provável que o próton do metanol se ligue a este átomo, ao invés de se ligar ao nitrogênio mais próximo do grupo metoxila. No entanto, nada impede que o átomo de nitrogênio que polariza o grupo hidroxila do álcool seja o mais próximo ao carbono atacado pelo MeOH, e que durante o processo ocorra uma transferência desse próton para o átomo de nitrogênio mais nucleofílico. O mecanismo proposto para a adição de metanol ao [Pt(COD)(DAC)] está ilustrado na figura 4.2.5.

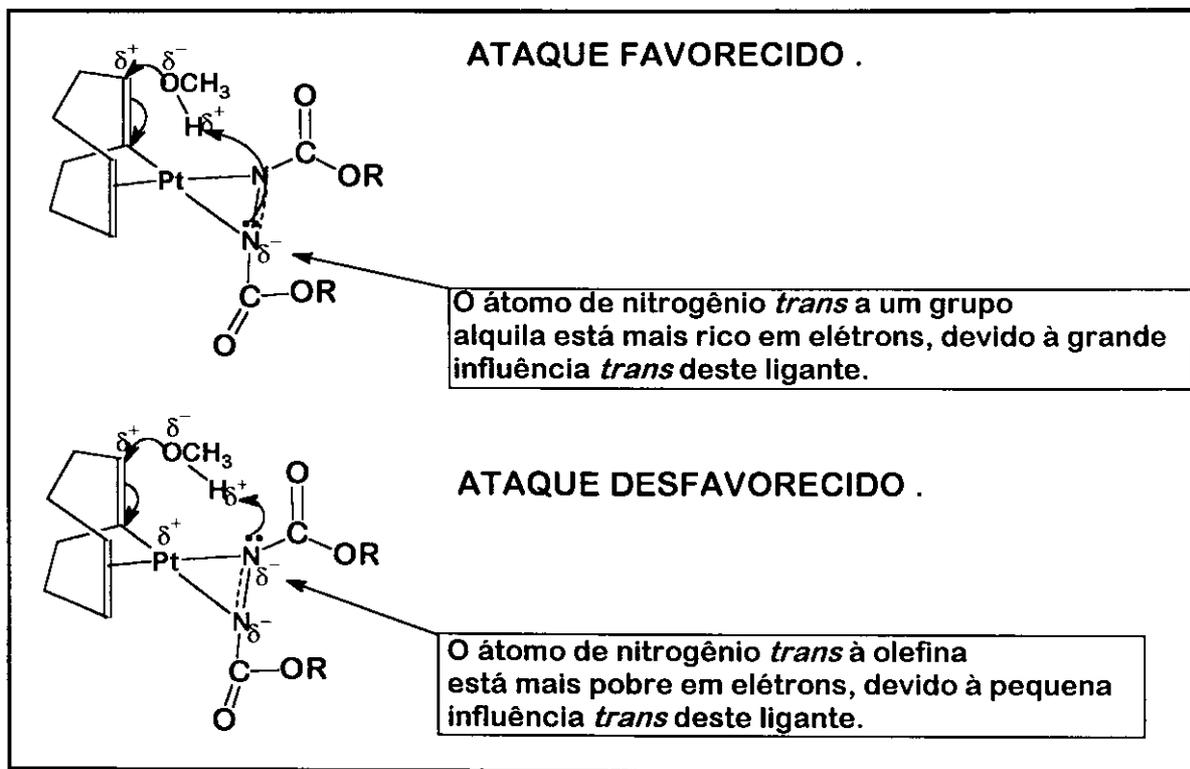


Figura 4.2.5. Ataque do MeOH ao [Pt(COD)(DAC)].

Na etapa 1 podem existir três estruturas envolvidas, conforme ilustrado na figura 4.2.5. Na estrutura 1, cineticamente favorecida, ocorre o ataque do íon metóxido a uma das duplas do COD coordenado ao fragmento [Pt(DAC)], após este ataque ocorre a ativação do par de elétrons não compartilhado do nitrogênio *trans* à olefina atacada pelo íon metóxido. O par de elétrons referido sofre ataque eletrofílico de H⁺, proveniente da dissociação do metanol. O grupo NH gerado é um nucleófilo fraco, por se tratar de uma amida, portanto, a carbonila α a esse grupo participa da esfera de coordenação da platina. Na estrutura 2, o nitrogênio que sofre a protonação não é o *trans* à dupla atacada pelo íon metóxido, por conseguinte essa protonação ocorre mais dificilmente, o que levaria a uma menor proporção deste isômero. As estruturas para estes isômeros são ilustradas na figura 4.2.5.

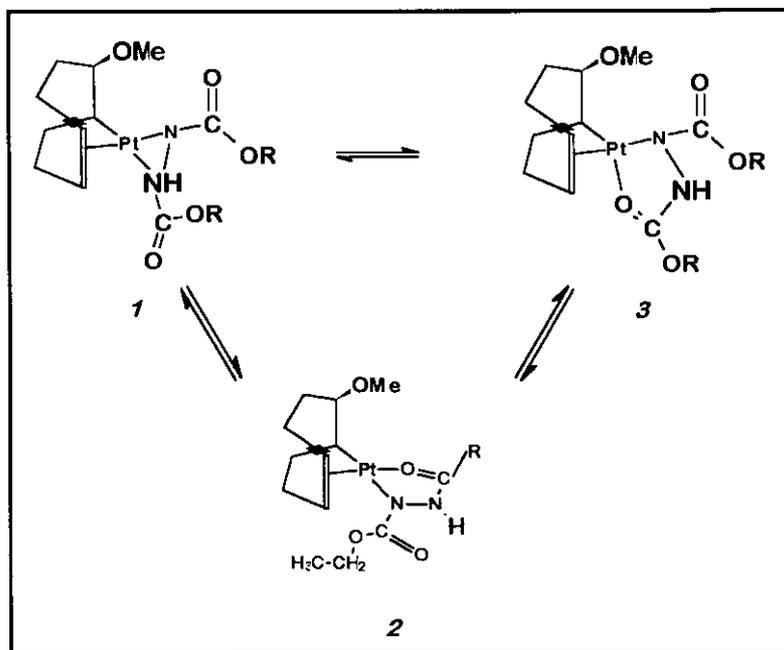


Figura 4.2.5 Estruturas propostas para as espécies formadas durante a etapa 1.

Numa etapa posterior, (etapa 3) o composto [Pt(COD-OMe)(DACH)] interage com uma segunda molécula de metanol através de pontes de hidrogênio (vide figura 4.2.7), responsáveis por uma polarização da ligação O-H desse álcool.

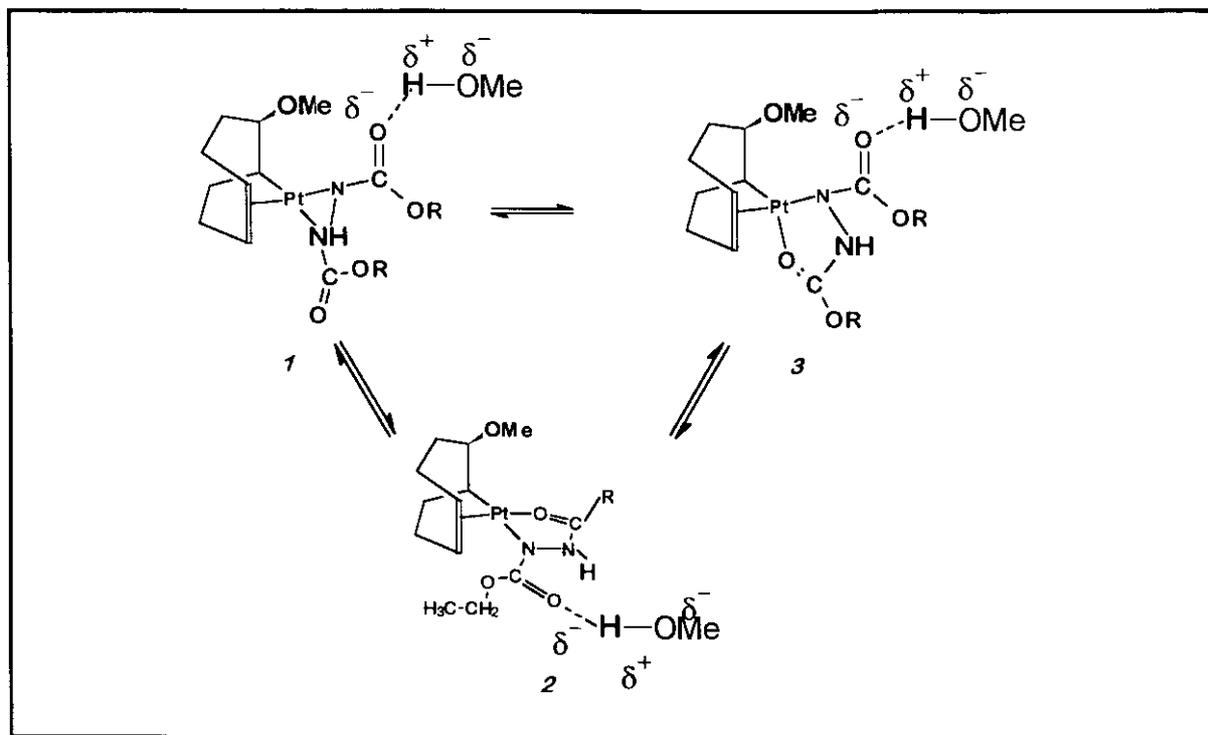


Figura 4.2.7 Interação do MeOH com o [Pt(COD-OMe)(DACH)]

Intermediários pentacoordenados são comuns em reações de complexos de platina, sendo bastante razoável admitir a participação de um intermediário deste tipo na ativação do metanol. O ataque de uma molécula de metanol ao ligante COD-OMe é pouco provável em virtude da menor eletrofilicidade deste ligante em relação ao ligante COD, no complexo [Pt(COD)(DAC)]. Este fato pode ser demonstrado pela comparação da magnitude do δ , no espectro de RMN- ^1H do composto **3** e do [Pt(COD)(DAC)]. No primeiro caso, os prótons olefínicos aparecem na região de 4,6 a 4,75 ppm, enquanto que no [Pt(COD)(DAC)] os prótons olefínicos são observados em campo mais alto chegando a valores de 6,7 ppm, indicando que no primeiro caso não existe uma remoção tão pronunciada da densidade eletrônica da olefina, em virtude da característica π básica do DAC coordenado em ponte. Por conseguinte, o átomo de platina torna-se um sítio para a coordenação e desprotonação do metanol.

Desta reação resulta um poderoso nucleófilo: o íon metóxido. Considerando-se que este íon é um nucleófilo mais potente que o metanol. Este íon é rapidamente consumido pelo composto [Pt(COD)(DAC)] produzindo o ânion [Pt(COD-OMe)(DAC)]. Esta espécie pode possuir 3 estruturas. A primeira conteria apenas ligações platina-nitrogênio, constituindo um platinadiazaciclopropano. Este ciclo, bastante tensionado, tenderia a sofrer um rearranjo no qual

um dos grupos carbonilas do DAC se ligasse à platina, formando um metalacido de cinco membros. Neste caso, são possíveis duas estruturas isoméricas, em uma o grupo carbonila encontra-se coordenado *cis*, ao passo que na outra a carbonila está *trans* à ligação dupla, do ligante COD-OMe. O mecanismo de formação deste ânion é exemplificado na figura 4.2.8.

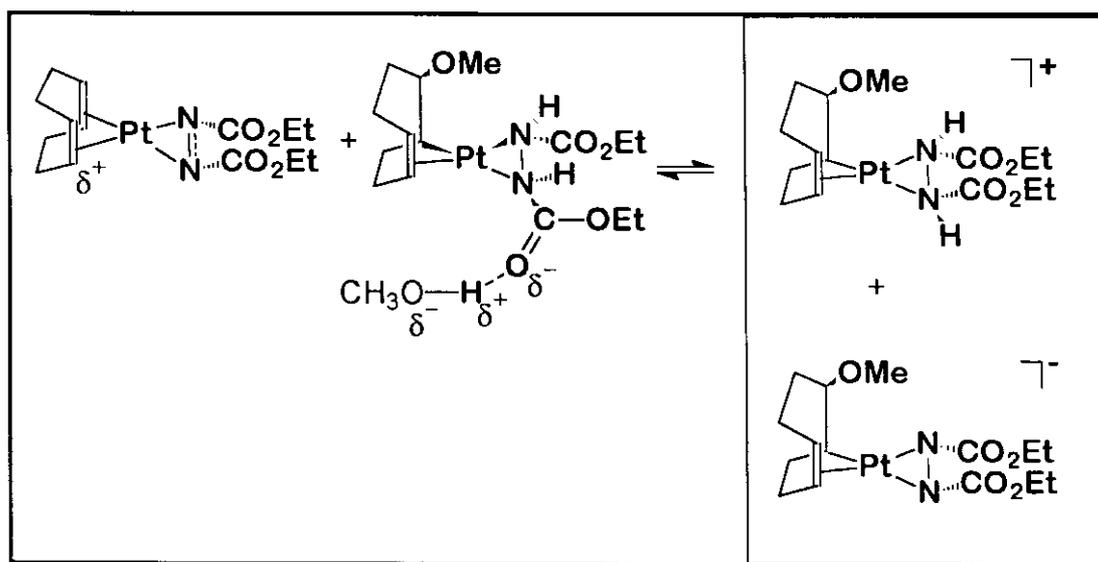


Figura 4.2.8. Mecanismo para a formação do ânion [Pt(COD-OMe)(DAC)]⁻.

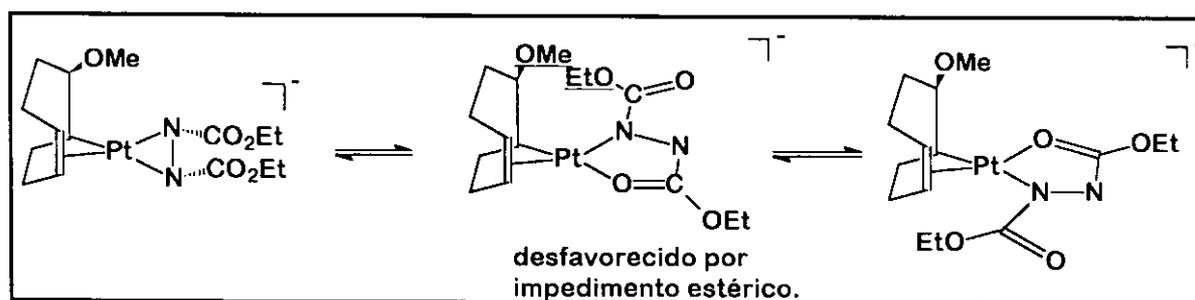


Figura 4.2.9. Estruturas possíveis para o ânion [Pt(COD-OMe)(DAC)]⁻.

Como outro produto da reação obtém-se o cátion, extremamente lábil, [Pt(COD-OMe)(DACH₂)]⁺. Este cátion seria descrito como uma estrutura metalacíclica com a participação de um dos grupos carbonila do DAC, uma vez que os grupos NH, do ligante DACH₂, são pouco coordenantes. Este cátion seria uma fonte do fragmento [Pt(COD-OMe)]⁺, o qual poderia sofrer acoplamento com o ânion [Pt(COD-OMe)(DAC)]⁻. A liberação do DACH₂ torna-se favorável pelo

efeito *trans* pronunciado das olefinas (bom receptor π) e grupos alquila (bons doadores σ). Logo, deve ocorrer uma substituição sequencial do DACH₂ pelo nitrogênio e pelo oxigênio do DAC. Estes acoplamentos levariam à formação dos isômeros **3a**, **3b** e **3c**. Esses passos estão ilustrados na figura 4.2.10.

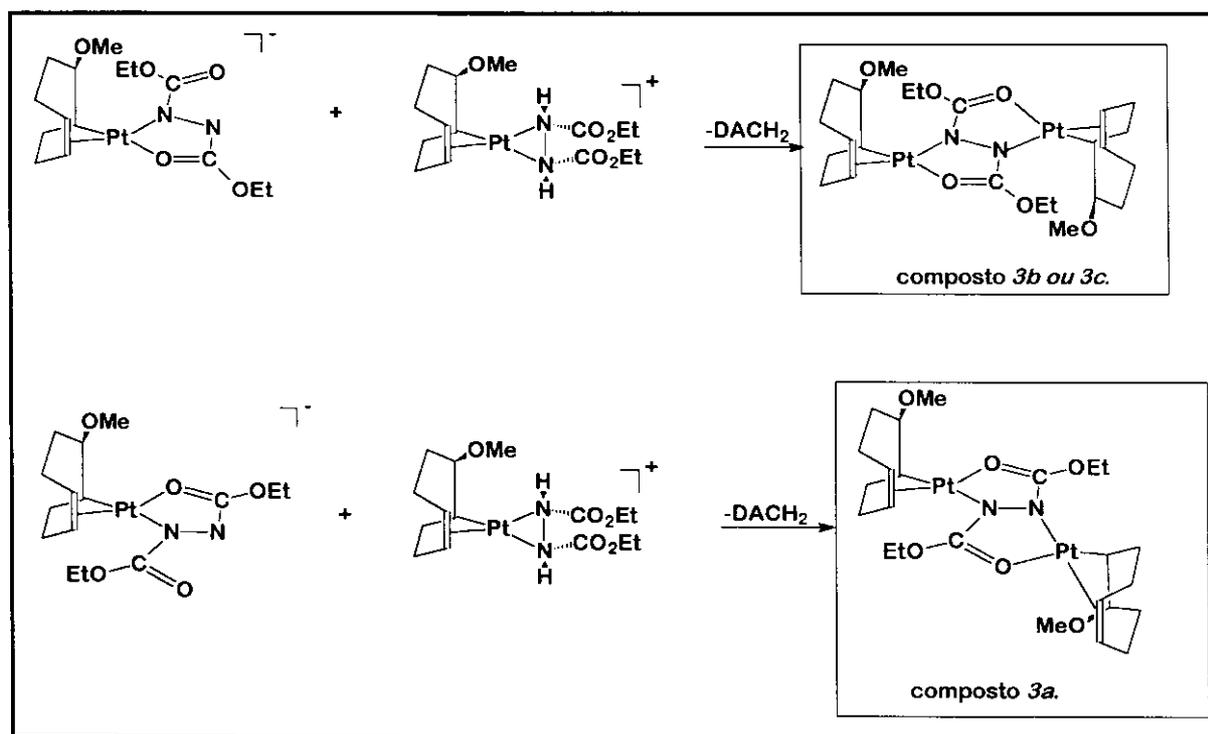


Figura 4.2.10 Etapas finais envolvidas na formação dos isômeros **3a**, **3b** e **3c**.

Convém esclarecer que, embora muitos dos equilíbrios envolvidos na formação dos isômeros **3a**, **3b** e **3c** estejam deslocados para a esquerda, a formação desses compostos desloca estes equilíbrios para a direita, uma vez que esses compostos são bastante estáveis devido à extensa deslocalização eletrônica, no DAC, apresentada por estas espécies.

O efeito *trans* pronunciado das olefinas tende a labilizar a ligação Pt-N, no cátion [Pt(COD-OMe)(DACH₂)]⁺. Aliado a esse efeito, o par de elétrons do nitrogênio do DACH₂ é um nucleófilo muito fraco, e pareceria bastante razoável que ocorresse a substituição de um grupo NH por um íon metóxido, produzindo o composto [Pt(COD-OMe)(DACH₂)(OMe)]. Todavia, devem-se considerar dois fatores:

a) a estabilização do metalacido de cinco membros, através da coordenação de um dos grupos carbonila de éster. É pouco provável que ocorra a dissociação de um grupo NHR, devido à substituição deste por um grupo metóxido, em se tratando de um quelato.

b) a grande velocidade de reação entre o íon metóxido e o [Pt(COD)(DAC)] e a grande estabilidade do produto formado nesta reação, visto que este é um nucleófilo melhor que o metanol.

Desta maneira, existe uma compensação do efeito *trans* da olefina, que favorece a conversão do complexo [Pt(COD-OMe)(DACH₂)](OMe) para o complexo [Pt(COD-OMe)(DACH₂)(OMe)].

Outro fato que deve ser analisado é que as duplas ligações do ligante COD-OMe coordenado à platina tendem a ficar *trans* aos ligantes nitrogenados, uma vez que as olefinas se comportam como ácidos π . Devido à menor eletronegatividade do nitrogênio, este átomo é um bom doador σ , aumentando a densidade eletrônica na platina. Esta densidade eletrônica é drenada para o orbital π^* da olefina, fortalecendo a ligação desta com a platina contudo; este efeito é maximizado quando a olefina está *trans* ao nitrogênio.

O mecanismo proposto indica que o isômero **3b** e/ou o isômero **3c** devem conter os dois nitrogênios do DAC *trans* à dupla ligação do ligante COD-OMe. Pode ser que no isômero **3b** exista apenas uma variação na posição relativa dos grupos metoxila em relação ao isômero **3a**, ou mesmo, que as duplas ligações dos ligantes COD-OMe estejam *cis* aos grupos carbonila do DAC, conforme indica o mecanismo. Algumas evidências experimentais suportam as etapas de condensação:

- à medida que se empregam álcoois com cadeia mais ramificada, a velocidade de consumo do [Pt(COD)(DAC)] vai decrescendo. Isto pode ser atribuído a um compromisso entre efeitos estéricos e eletrônicos. Quando se aumenta o número de carbonos do álcool, existe um forte efeito indutivo produzido pelos substituintes. Este efeito torna o átomo de oxigênio mais rico em densidade eletrônica, o que aparentemente favoreceria o ataque nucleofílico ao COD coordenado.

Todavia, este efeito acarreta um decréscimo na polaridade do grupo hidroxila, desfavorecendo a transferência do hidrogênio deste grupo para o DAC coordenado. Portanto, essa é uma evidência da mudança na reatividade dos álcoois promovida pelo efeito dos substituintes.

O efeito estérico dos substituintes se faz sentir em duas etapas: a etapa inicial de ataque, onde o grupo alcóxila se aproxima do COD à medida que o hidrogênio se aproxima do DAC. Nestas condições, quanto maior for a ramificação no grupo alcóxila, mais difícil será a aproximação deste em relação ao COD coordenado. Nas etapas de condensação, um grupo alcóxila age como uma cripta ao redor do átomo de platina, dificultando o acoplamento entre os complexos. Para ilustrar esse efeito estérico, foram desenhadas as estruturas dos cátions

$[(\text{COD-OMe})\text{Pt}]^+$, $[(\text{COD-OPr}^i)\text{Pt}]^+$, $[(\text{COD-OBu}^t)\text{Pt}]^+$. O átomo de platina é representado pela esfera maior em cinza, o oxigênio e o carbono pelas esferas negras, enquanto que os hidrogênios pelas esferas pequenas.

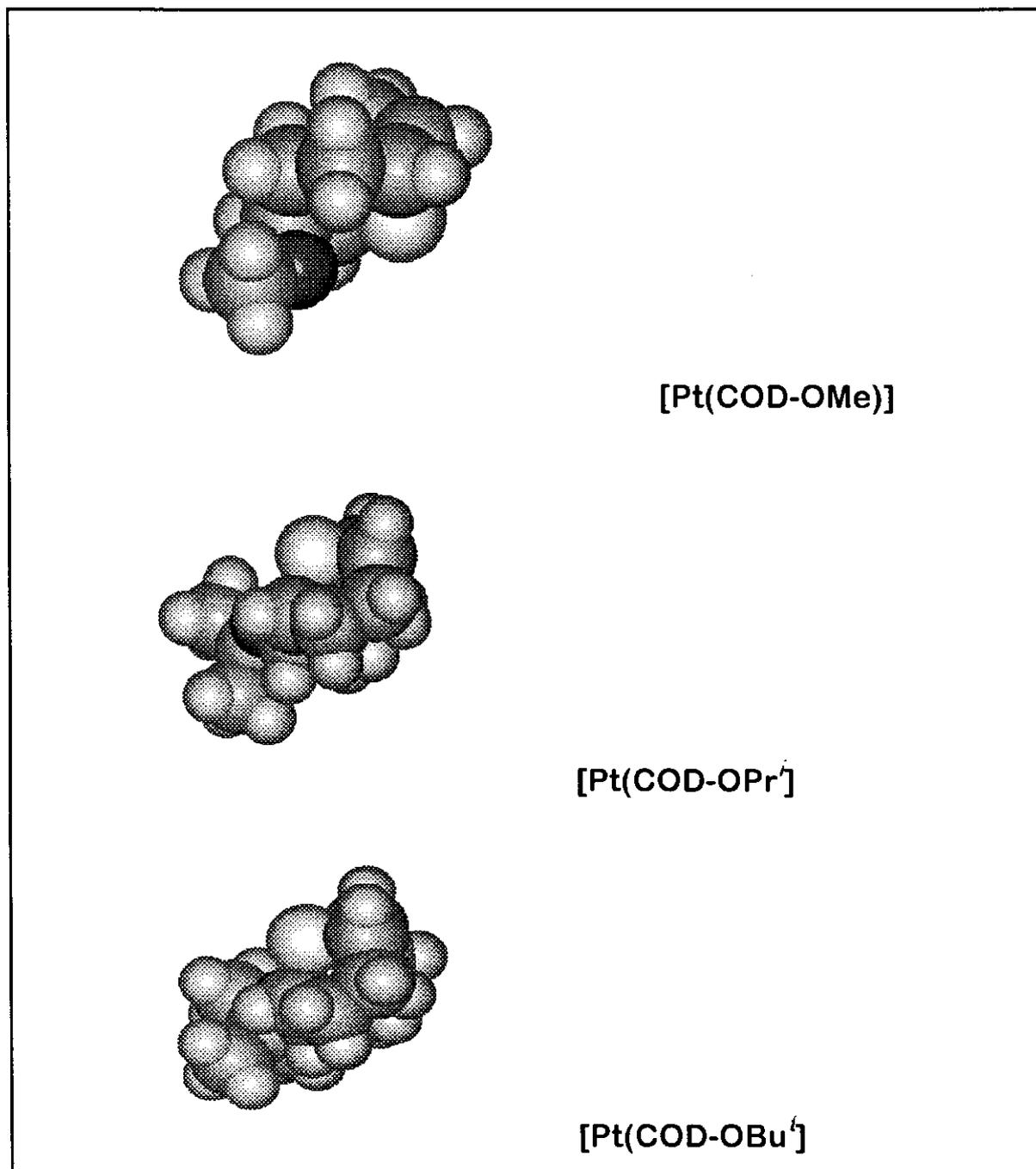


Figura 4.2.10. Diagrama de preenchimento de espaço $[(\text{COD-OR})\text{Pt}]^+$, empregando-se o raio de van der Waals dos elementos presentes (Onde R: -Me, -Prⁱ, -Bu^t.)

Os desenhos foram feitos empregando-se o programa *Hyperchem*, (versão 3.0, 1993), utilizando Mecânica Molecular (usando o método MM+), um programa que emprega os raios de van der Waals e dados cristalográficos, para a execução dos cálculos das estruturas desejadas.

Como pôde-se ver na figura 4.2.11., o átomo de platina está protegido pelos grupos metilas, impedindo os acoplamentos à temperatura ambiente para o álcoois mais ramificados.

4.2.5- Estudo da reatividade do composto 3.

Complexos contendo o ligante $C_8H_{12}OCH_3$ sofrem facilmente a reação de desmetoxilação. Alguns agentes, como o Ph_3C^+ , podem remover facilmente grupos metoxila desse ligante, gerando espécies catiônicas⁽²⁴⁾. Entretanto, o composto **3** mostrou-se inerte a esse reagente, indicando que a metoxila não é tão reativa como em outros complexos.

Outra reação investigada foi a tentativa de protonação do composto **3** por $HBF_4 \cdot OEt_2$. O complexo mostrou-se inerte a esse reagente. A oxidação química do composto **3** por $[AgBF_4]$ levou apenas à decomposição do material de partida.

4.2.6. Estudos eletroquímicos envolvendo o composto 3 .

A possibilidade de se estudar a interação metal-metal no composto **3** tornou interessante a investigação dos processos de oxidação e redução neste complexo. A redução foi inicialmente investigada, porém não foi possível detectar nenhum fenômeno desta natureza até -2,0 V em DCE (1,2-dicloroetano). Este fato pode ser atribuído ao efeito do DAC como um reservatório de elétrons⁽²⁵⁾. O ligante, rico em elétrons, favorece processos de oxidação, uma vez que estes diminuem a densidade eletrônica no complexo.

O composto **3** sofre dois processos de oxidação irreversíveis, a 0,90 e 1,07 V. A existência de dois picos sustenta, em parte, a existência de uma interação entre os dois átomos metálicos, não obstante possa ser fruto da não equivalência entre os átomos de platina, de acordo com o espectro de RMN- $^{195}Pt\{-^1H\}$ do complexo em solução. Deve-se mencionar que os átomos

²⁴ Johnson, B.F.G.; Lewis, J.; White, D.A. *J.Chem.Soc. (A)* **1970**, 1738.

de platina estão em ambientes químicos bastante semelhantes, o que é refletido pelos valores próximos de δ_{Pt} . A eletroquímica, muitas vezes, não permite a distinção de isômeros muito semelhantes, conforme reportado para o cátion $[RuL_3]^+2$ (onde L = 1-metil-3-(2-piridil)-1,2,4-triazol)⁽²⁶⁾. Por conseguinte, não se deve negligenciar, uma pequena interação entre os átomos de platina no composto **3**.

4.2.7. Algumas reações do [Pt(COD)(DAC)] com álcoois.

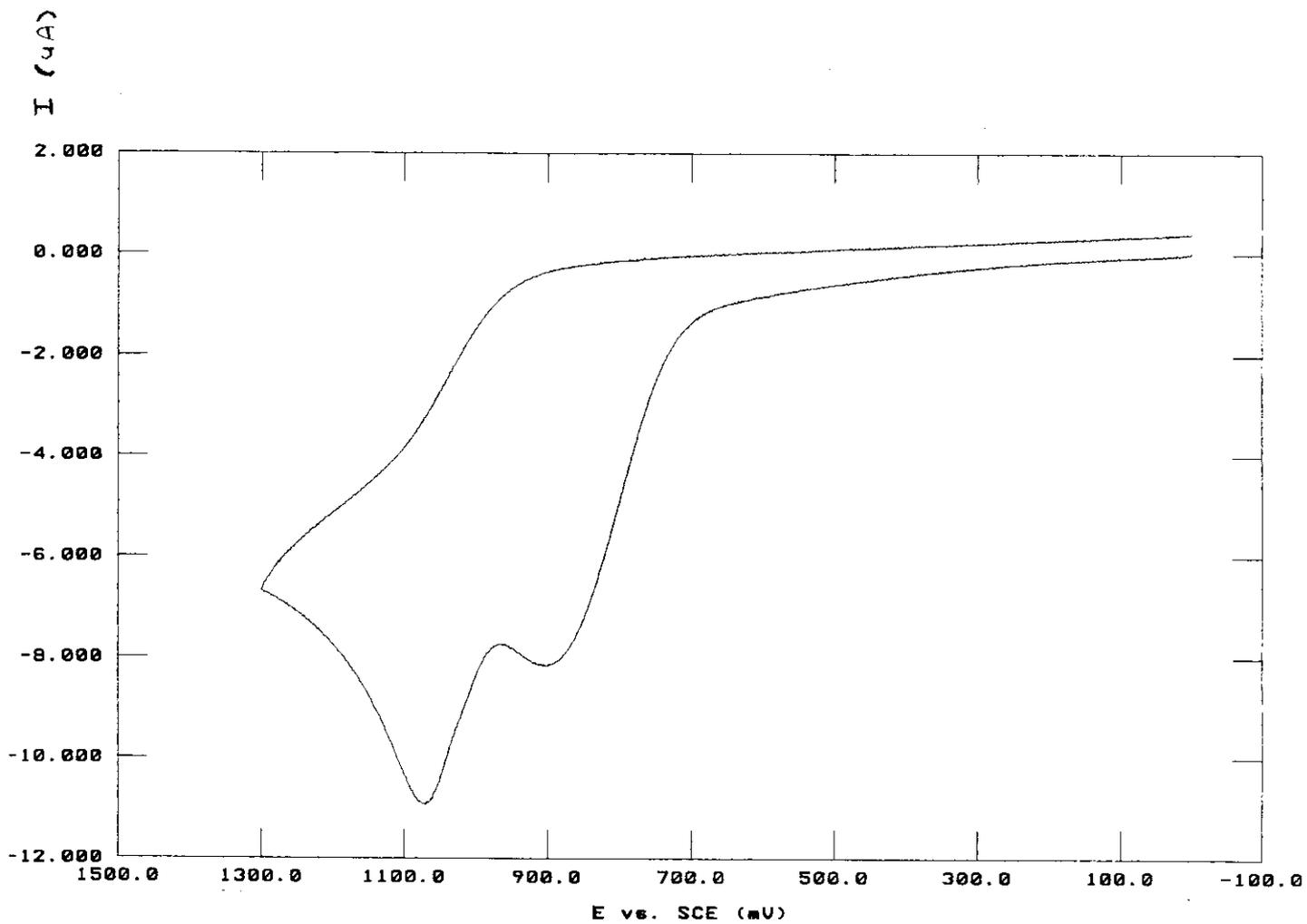
Com o aumento na cadeia e da ramificação, a adição de álcoois ao [Pt(COD)(DAC)] torna-se mais lenta. O 2-propanol reage com este complexo somente após 4 horas de refluxo, enquanto que com o *tert*-butanol a reação é muito mais morosa. Além do problema do tempo de reação, ocorre um aumento na solubilidade destes compostos em hidrocarbonetos e éter etílico, impossibilitando a separação da bis(etoxicarbonil)hidrazina por precipitação fracionada.

A reação entre o [Pt(COD)(DAC)] e o álcool propargílico também foi investigada, porém ocorreu a competição entre a reação de adição à dupla coordenada e a remoção do próton acetilênico. Como as duas reações se processavam muito rapidamente, houve a formação de produtos instáveis e, finalmente, a decomposição, em poucos minutos, do reagente de partida.

Diversos outros sistemas foram investigados, incluindo a acetilacetona e aminas. No primeiro caso ocorreu a reação, porém não foi possível a separação dos produtos. A *tert*-butilamina e a dimetilamina somente levaram à decomposição do reagente de partida.

²⁵ (a) Kasack, V.; Kaim, W.; Binder, H.; Jordanov, J.; Roth, E. *Inorg.Chem.* **1995**, *34*, 1924. (b) Moscherosch, M.; Field, J.S.; Kaim, W.; Kohlmann, S.; Krejčík, M. *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* **1993**, 211.

²⁶ Hage, R.; Haasnoot, J.G.; Reedjik, J.; Vos, J.G. *Inorg.Chim.Acta* **1986**, *118*, 73.



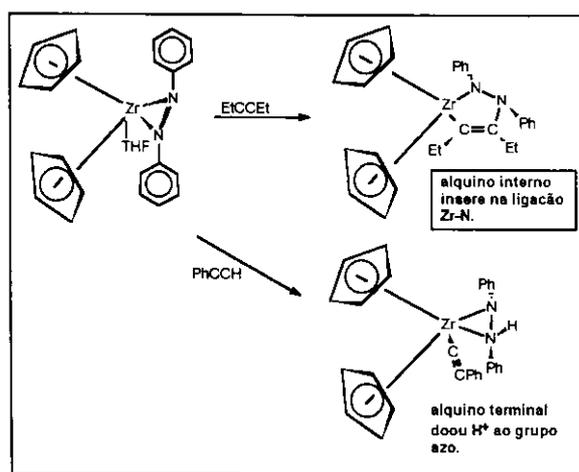
Voltamograma 4.2.1. Voltamograma cíclico do composto **3** (1,2-dicloroetano).

Capítulo 4: Parte 3
Reações do [Pt(COD)(DAC)] com alquinos.

4.3.1. Preâmbulo

Os alquinos terminais se comportam como ácidos fracos, uma vez que podem ser desprotonados por bases fortes como o NH_2^- . A basicidade dos azodicarboxilatos coordenados torna bastante atrativo o estudo de reações ácido-base de complexos de azodicarboxilatos com alquinos terminais.

Reações entre complexos do azobenzeno e alquinos (com maior ênfase dada ao difenilacetileno ⁽²⁷⁾) foram bastante estudadas. O difenilacetileno reage com o azobenzeno coordenado formando produtos de inserção na ligação $\text{C}_\beta\text{-H}_\beta$ do ligante diazo. Um sistema que se diferencia dos investigados inicialmente deriva do complexo $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{N}_2)(\text{THF})]$ ⁽²⁸⁾. Alquinos internos, como o $\text{MeC}\equiv\text{C-Me}$, inserem-se na ligação Zr-N com a formação de metalaciclos análogos ao ciclopentenos, enquanto alquinos terminais, como o fenilacetileno, protonam o grupo azo formando o acetilato $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NPh-NHPh})(\text{CCPh})]$. As reações são ilustradas no esquema 4.3.1.



Esquema 4.3.1. Reações do complexo $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{N}_2)(\text{THF})]$ frente a alquinos ⁽²⁸⁾.

- ²⁷ (a) Reisser, P.; Wakatsuki, Y.; Kisch, H. *Monat. Chem* **1995**, 126, 1.
 (b) Aulwurn, U.R.; Melchinger, J.U.; Kirsch, H. *Organometallics* **1995**, 14, 3385.
 (c) Halbriliter, G.; Knoch, F.; Wolski, A.; Kisch, H. *Ang.Chem., Int. Ed. Eng.* **1994**, 35, 1603.
 (d) Garn, D.; Knoch, F.; Kisch, H. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 444, 155.
- ²⁸ Walsh, P.J.; Hollander, F.J.; Bergman, R.G.; *J. Organomet. Chem.* **1992**, 428, 13.

4.3.3. Ressonância Magnética Nuclear.

a) Caracterização do complexo [Pt(COD)(CCPh)₂].

O intuito inicial em se fazer reagir o fenilacetileno e o [Pt(COD)(DAC)] foi de promover o ataque do grupo alquinila a uma das duplas do COD, tal como o metanol. O produto obtido atuaria como um precursor para a obtenção de complexos heterobimetálicos, através da coordenação de fragmentos metálicos à tripla ligação do alquino.

Contudo, o espectro obtido exibiu picos referentes ao COD e aos grupos fenilas, não exibindo sinais referentes ao ligante DAC. O valor de $^2J_{PtH}$ era próximo do observado para o complexo [Pt(COD)(CCPh)₂] ⁽²⁹⁾. O que ocorreu, portanto, foi o ataque do alquino diretamente à platina, seguido da eliminação de bis(etoxicarbonil)hidrazina, culminando na formação do complexo *cis*-bis(alquinila)platina. Os dados de RMN-¹H do complexo são ilustrados na tabela 4.3.1

Tabela 4.3.1. Dados de RMN-¹H do composto [Pt(COD)(CCPh)₂].

| δ/ppm | atribuição (J_{HPt}/Hz) |
|--------------|---------------------------------|
| 1,6 | s, 4H, CH ₂ , COD |
| 2,7 | s, 4H, CH ₂ , COD |
| 5,9 | s, 4H, CH, COD ($^2J = 45,9$) |
| 7,1-7,5 | m, 20H, Ph |

O espectro de RMN-¹H do composto [Pt(COD)(CCPh)₂] está ilustrado no espectro 4.3.1, ao passo que a estrutura desse composto está ilustrada na figura 4.3.1.

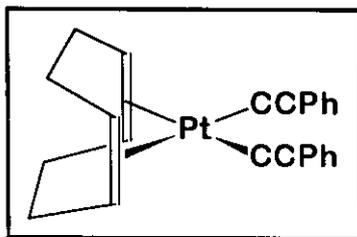
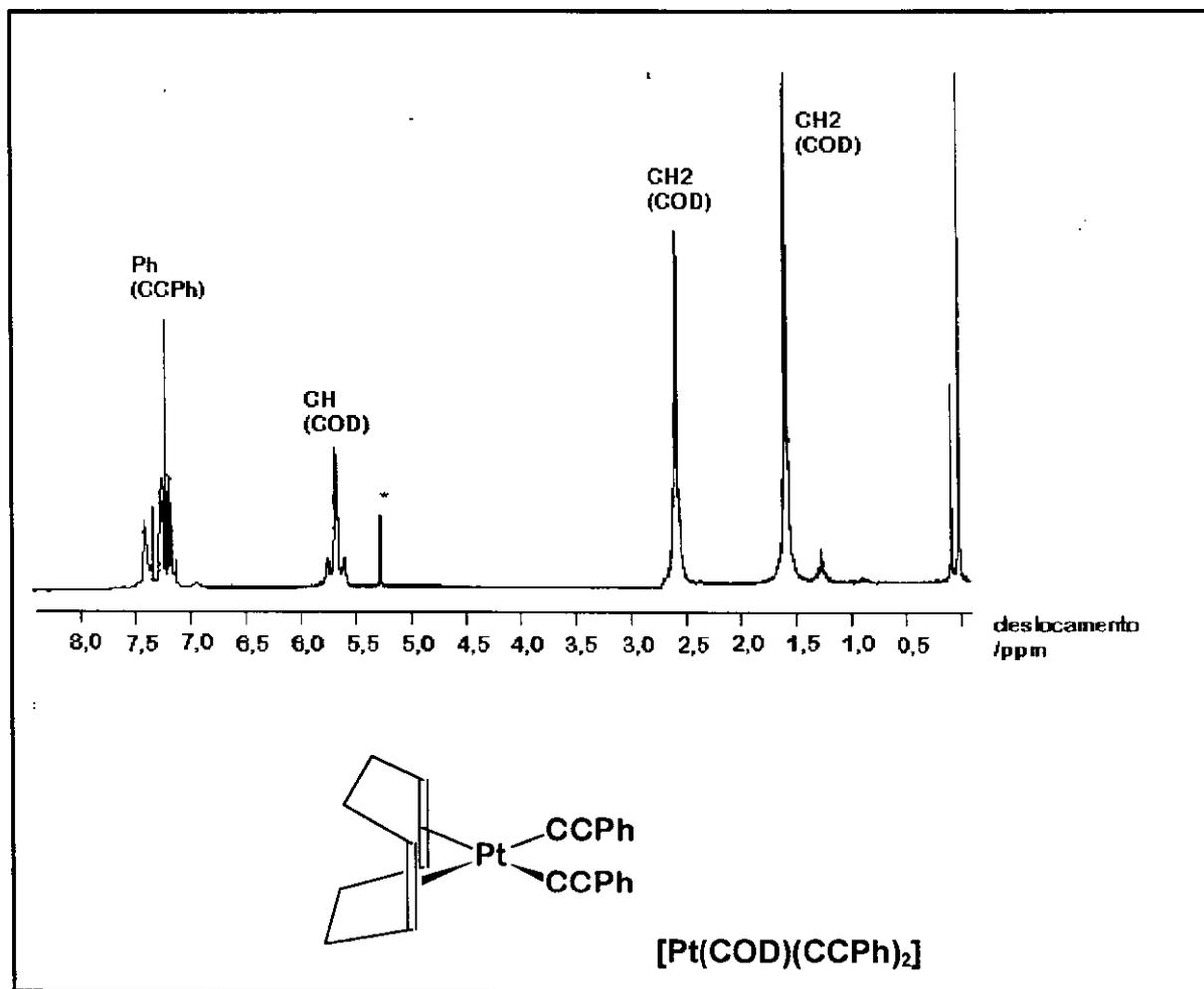


Figura 4.3.1 Estrutura do complexo *cis*-[Pt(COD)(CCPh)₂].

²⁹ Tese de doutorado em andamento de C.V.Ursini



Espectro 4.3.1 Espectro de RMN-¹H do composto [Pt(COD)(CCPh)₂]. (CDCl₃, TMS)

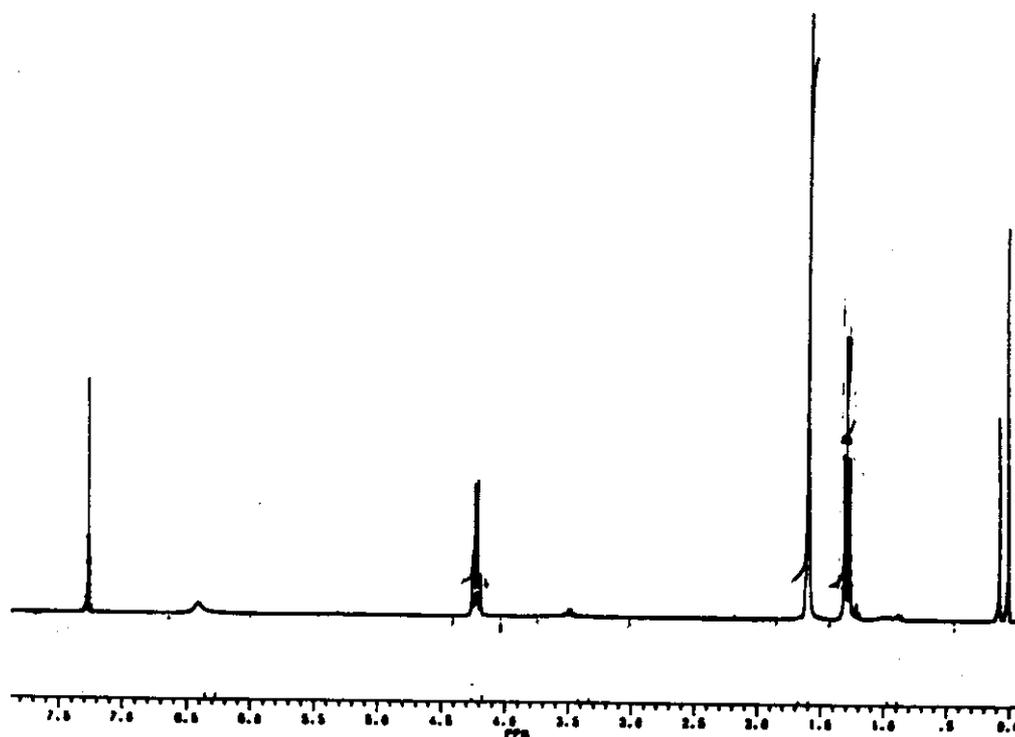
b) Caracterização da bis(etoxicarbonil)hidrazina.

A bis(etoxicarbonil)hidrazina possui um espectro de RMN-¹H bastante simples. Os grupos etila do DAC são equivalentes e aparecem como um tripleto em 1,35 ppm e um quarteto em 4,25 ppm. Os grupos NH aparecem em campo baixo a 6,3 ppm. A integração também é concordante com a formulação do produto. Os dados são ilustrados na tabela abaixo.

Tabela 4.3.2. Dados de RMN-¹H da bis(etoxicarbonil)hidrazina.

| <i>δ/ppm</i> | <i>atribuição (J/Hz)</i> |
|--------------|--|
| 1,35 | t, 6H, CH ₃ (³ J _{HH} = 7) |
| 4,25 | q, 4H, CH ₂ (³ J _{HH} = 7) |
| 6,30 | s, 2H, NH |

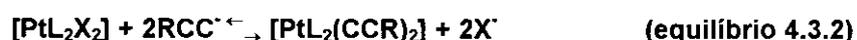
O espectro de RMN-¹H da bis(etoxicarbonil)hidrazina é ilustrado no espectro 4.3.2.



Espectro 4.3.2 Espectro de RMN-¹H da bis(etoxicarbonil)hidrazina. (CDCl₃, TMS)

4.3.3 Mecanismo Proposto Para a Formação do [Pt(COD)(CCPh)₂] a partir do [Pt(COD)(DAC)].

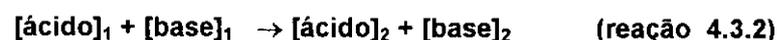
A formação de complexos *cis*-bis(alquinila)platina (II) a partir de complexos *cis*-bis(halogênio)platina ocorre em meio básico, envolvendo os equilíbrios abaixo:



Quando se empregam ligantes que se comportam como base de Brønsted, a presença do nucleófilo torna-se supérflua, uma vez que o próprio ligante pode deprotonar o acetileno. Um exemplo onde isto ocorre está ilustrado pela reação 4.3.1⁽³⁰⁾:



A adição de ácido oxálico ao complexo [Pt(dppm)(CCPh)₂] resulta na formação do complexo [Pt(dppm)(C₂O₄)]. A reação 4.3.1 e a nossa rota para a obtenção do complexo [Pt(COD)(CCPh)₂] podem ser descritas por uma reação de ácido-base de dupla-troca .



Onde:

[ácido]₁ = fenilacetileno;

[ácido]₂ = H₂C₂O₄ ou DACH₂;

[base]₁ = DAC ou C₂O₄ coordenados;

[base]₂ = fenilacetileno coordenado ;

(DACH₂ = bis(etoxicarbonil)hidrazina .

O mecanismo foi proposto com base na reatividade do complexo [Cp₂Zr(THF)(η²-Ph₂N₂)] frente a ácidos orgânicos fracos (como o fenilacetileno e a acetofenona). Conforme ilustrado no esquema 4.3.1, o alquino ácido, após ter substituído o THF, transferiu o H⁺ para o grupo azo coordenado ao zircônio.

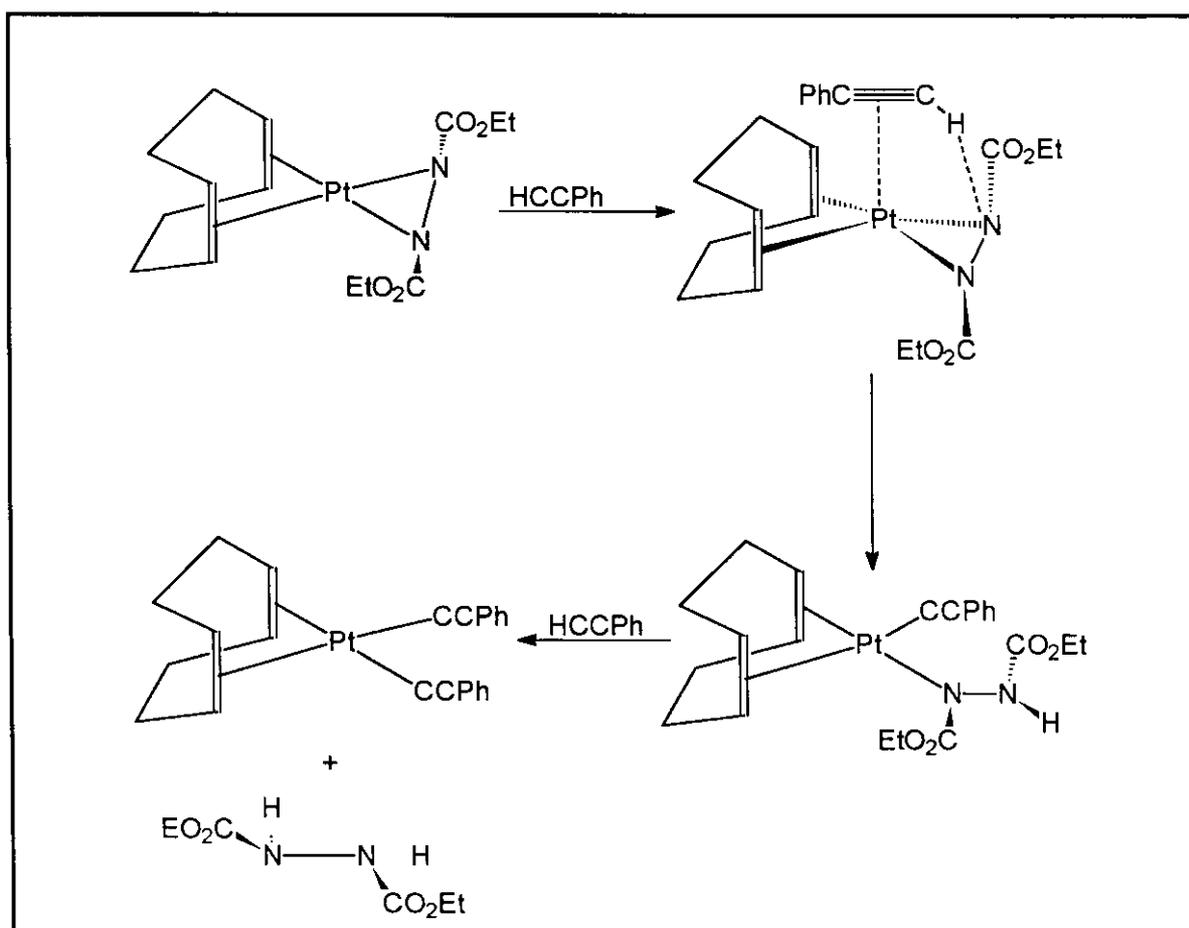
Numa primeira etapa, o alquino interage com a platina, resultando na aproximação dos grupos azo e alquinila. O par de elétrons livre do átomo de nitrogênio do DAC interage com

³⁰ Stang, P.J.; Huang, Y. *J.Organomet.Chem.* **1992**, 431, 247.

o próton acetilênico, polarizando a ligação $C_{\alpha}-H_{\alpha}$. Ocorre a transferência de próton do alquino para o grupo azo com a formação do complexo [Pt(COD)(σ -NCO₂EtNHCO₂Et)(CCPh)]. Como o par de elétrons livre do nitrogênio está em posição α a um grupo carbonila, ocorre conjugação e estabilização deste, impossibilitando-o de interagir com a platina. Deste modo não é possível a obtenção de produtos semelhantes aos obtidos para o sistema contendo zircônio. Deve ser salientado que, agora, temos um sistema contendo uma amida metálica, bem menos estável do que o complexo contendo o DAC coordenado lateralmente e, portanto, bem mais reativo.

A substituição do ligante bis(etoxicarbonil)hidrazido pelo grupo alquinila, gerando o complexo [Pt(COD)(CCPh)₂], possivelmente, ocorre de modo similar ao descrito anteriormente.

O mecanismo proposto para a conversão do [Pt(COD)(DAC)] a [Pt(COD)(CCPh)₂] é mostrado no esquema 4.3.2.



Esquema 4.3.2. Mecanismo proposto para a obtenção conversão do [Pt(COD)(DAC)] a [Pt(COD)(CCPh)₂].

O DAC coordenado agiu como uma base de Brønsted, enquanto que o complexo [Pt(COD)(DAC)] agiu de modo similar a um complexo de platina (II). Considerando estes dados, deve-se enfatizar que o metalacido realmente é uma forma adequada para a descrição do complexo referido.

É conveniente comparar os mecanismos para a formação dos compostos [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₃CF₃)₂, [Pt₂(COD-OMe)₂(μ-DAC)] e [Pt(COD)(CCPh)₂]. Nos três casos pode-se propor a protonação do grupo azo do DAC, acompanhada da formação de ligações Pt-O ou Pt-CCPh. Contudo, no primeiro caso, a ligação Pt-O é bastante lábil, resultando em rearranjos posteriores que levam aos complexos dinucleares, ao passo que a ligação platina-acetileto é inerte e acaba por terminar a reação. Outro fato a ser discutido é que a moleza do acetileno torna esta espécie menos apta a reagir com a olefina coordenada (COD), o que explica a formação do intermediário [Pt(COD)(DAC)(HCCPh)], que contém um átomo de platina pentacoordenado.

O [Pt(COD)(DAC)] também reagiu com os alquinos Et₃SiCCH e Me₂NCH₂CCH usando o THF como solvente. No primeiro caso formou-se um produto branco constituído de uma mistura de vários compostos, uma vez que o espectro de RMN-¹H na região das etilas, ligadas ao silício, constituiu-se de uma floresta de picos. Provavelmente ocorreram reações laterais, tais como clivagem da ligação Si-C_{sp} pela platina e outros rearranjos. A N,N'-dimetilpropargilamina forneceu um produto branco e a bis(etoxicarbonil)hidrazina, porém não foi possível a separação dos mesmos. Uma tentativa de separar os produtos por cromatografia em coluna levou à retenção do composto de platina na fase estacionária, mesmo com o uso de vários eluentes e diferentes fases estacionárias.

Capítulo 4. Parte 4: Conclusões

4.4.1- Comparação entre as reatividade dos alquinos, álcoois e ácido trifílico frente ao [Pt(COD)(DAC)]

Sem dúvida, o mecanismo para a formação dos complexos [Pt₂(COD-OMe)₂(μ-DAC)], [Pt(COD)(CCPh)₂] e [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₃CF₃)₂ possuem uma etapa em comum: a transferência de um hidrogênio, com acidez variada. O que individualiza cada mecanismo é a natureza do nucleófilo (base conjugada) presente no meio reacional.

O alquino, mais mole e polarizável, prefere se ligar à platina, uma vez que esta também é uma espécie mole. O grupo alcoxila, mais duro e menos polarizável, prefere a olefina, pobre em elétrons, onde o átomo de carbono constitui uma espécie dura. O íon trifluorometanossulfonato é um nucleófilo muito fraco, e praticamente não toma parte na reação entre o [Pt(COD)(DAC)] e o ácido trifluorometanossulfônico.

4.4.2. Conclusões.

- O [Pt(COD)(DAC)] reage com ácidos de Brønsted. A reação é sensivelmente afetada pela natureza do ácido, e pelo poder coordenante da base conjugada deste ácido. O ácido trifílico pode protonar o DAC coordenado, para produzir o complexo [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₃CF₃)₂ como produto final. O espectro de RMN-¹H deste complexos indicou que o DAC, neste complexo, possui uma menor influência *trans* que no complexo [Pt(COD)(DAC)]. Esta diferença foi atribuída a uma diferença entre as energias dos orbitais envolvidos na interação Pt-N dos dois sistemas.
- A metanólise do [Pt(COD)(DAC)] forneceu o complexo [Pt₂(COD-OMe)₂(μ-DAC)], na forma de três isômeros na razão 12:1:1. O isômero mais abundante (**3a**) é constituído de um complexo bimetalico, onde o DAC está coordenado em ponte entre os dois átomos de platina. A ponte é do tipo assimétrica, uma vez que, neste isômero, temos um grupo CH do ligante COD-OMe *trans* ao oxigênio carbonílico e outro *trans* ao nitrogênio, do grupo azo do DAC. Por conseguinte, neste complexo temos dois átomos de platina distintos, conforme mostram os dados de RMN multinuclear. Este tipo de complexo é inédito na química dos diazenos

α -dicarbonilados. Quanto aos isômeros **3b** e **3c**, presentes em menor proporção, os dados de RMN- ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ não permitiram obter nenhum dado conclusivo, embora o mecanismo proposto para a reação entre o [Pt(COD)(DAC)] preveja que estes isômeros contêm o DAC coordenado em uma ponte simétrica, na qual os átomos de nitrogênio estariam *trans* às insaturações do ligante COD-OMe, ou que exista apenas uma diferença na posição dos grupos metoxilas, em relação ao isômero de maior proporção (**3a**).

- A reação entre o [Pt(COD)(DAC)] e álcoois mostrou-se bastante influenciada por efeitos estéricos, promovidos pelos grupos alcóxila.
- Alquinos terminais mostraram-se bastante reativos frente ao [Pt(COD)(DAC)]. No caso do PhCCH, houve a formação do complexo [Pt(COD)(CCPh)₂] e bis(etoxicarbonil)hidrazina. O trietilsilil(acetileno) mostrou um comportamento diferente, provavelmente devido à fácil ruptura da ligação Si-C nessas condições.

**Capítulo 5: Reação do [Pt(COD)(DAC)] com dppm:
(dppm = 1,1'-bis(difenilfosfino)metano).**

5.1. Introdução

5.1.1. Prólogo

A química de coordenação das fosfinas e fosfitos ⁽¹⁾ tem exibido um desenvolvimento bastante célere, nas últimas décadas. Um número grande de complexos de fosfinas bidentadas ⁽¹⁾, fosfa-alquenos ⁽²⁾ e fosfa-alquinos ⁽³⁾ tem sido obtidos, tornando este campo da química bastante interessante.

O modo de ligação a um metal comum às fosfinas saturadas (fosfanos) e fosfitos baseia-se num modelo sinérgico. O metal possui orbitais vazios, que podem interagir com o orbital sp^3 do fósforo, no qual está o par de elétrons não compartilhado. Não obstante, o átomo de fósforo pode receber densidade eletrônica do metal através de uma interação π_{dd} . Os orbitais do metal, envolvidos nesta interação, possuem alto caráter d e possuem simetria apropriada para um recobrimento efetivo com os orbitais d vazios do fósforo. Contudo, esse modelo é bastante ilustrativo, pois enquanto na $P(CH_3)_3$ essa interação é pouco significativa, nos fosfitos (trialcoxilfosfanos) a acidez π (capacidade em aceitar densidade eletrônica *via* retrodoação π) cresce consideravelmente. Outros fatores afetam a importância da retrodoação tais como: o estado de oxidação formal do metal (quanto mais baixo, maior peso deve ser dado à retrodoação), e a esfera de coordenação do mesmo ⁽⁴⁾.

¹ Garrou, P.E. *Chem.Rev.* **1981**, 81, 239.

² Al-Resayes, S.I.; Klein, S.I.; Kroto, H.W.; Meidine, M.F.; Nixon, J.F. *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* **1983**, 93.

³ (a) Burckett-St.Laurent, J.C.T.R.; Hitchcock, P.B.; Kroto, H.W.; Nixon, J.F. *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* **1981**, 1141. (b) Burckett-St.Laurent, J.C.T.R.; Hitchcock, P.B.; Kroto, H.W.; Nixon, J.F. *J.Organomet.Chem.* **1982**, C82.

⁴ Lukehart, C.M. "Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry", **1985**, 76, 1^a Edição, Brooks/Cole Publishing Company, Belmont, EUA.

5.1.1 Aspectos que afetam a reatividade de fragmentos $[(PR_3)_2Pt]$ (R = grupo arila ou fenila).

O estudo dos orbitais moleculares de compostos organometálicos cresceu consideravelmente desde a proposição do diagrama de orbitais para o ferroceno ⁽⁵⁾. Este diagrama permitiu explicar a estabilidade térmica e a inércia química dessa molécula, aumentando a compreensão sobre modos de ligação metal-ligante. ⁽⁶⁾

O fragmento $[Pt(PR_3)_2]$ também foi investigado ⁽⁷⁾. O interesse neste fragmento deriva da grande influência do substituinte R sobre a natureza das reações sofridas pelo fragmento em questão. Os compostos $[Pt(PR_3)_2(\eta^2\text{-estilbeno})]$, onde R é um grupo metila, ou um grupo etila, reagem com o $C_6(CF_3)_6$. Contudo, no primeiro caso ocorre a clivagem de uma ligação carbono-carbono e a inserção do fragmento $[Pt(PMe_3)_2]$ para formar um platinacicloheptatrieno, enquanto que no segundo caso ocorre simplesmente a substituição do estilbeno coordenado pelo hexa(trifluorometil)benzeno.

Essa diferença marcante na reatividade não poderia ser atribuída a um efeito eletrônico, visto que o efeito indutivo dos substituintes nos dois casos é semelhante. Não obstante, o efeito estérico afeta o ângulo PPtP, o que pode alterar muito as características dos orbitais de fronteira para o fragmento em questão.

Para constatar esse efeito foi construído um diagrama de Walsh para o fragmento $[Pt(PH_3)_2]$. Esse fragmento fictício foi escolhido para facilitar os cálculos. Quando se tem uma fosfina volumosa, como a triciclohexilfosfina, é possível isolar-se o composto $[Pt(P(Cy)_3)_2]$ ⁽⁸⁾, o qual apresenta uma geometria linear, porém quando a fosfina é pouco volumosa este fragmento torna-se muito reativo, impedindo o seu isolamento à temperatura ambiente.

Os orbitais de fronteira para o fragmento $[Pt(PH_3)_2]$, em geometria linear, são basicamente de natureza não-ligante ou fracamente antiligante. O LUMO (Orbital Molecular Não Ocupado de Energia Mais Baixa) possui caráter $6p$ pronunciado, podendo ser vistos, numa aproximação, como os orbitais p_x e p_y . O HOMO (Orbital Molecular Preenchido de Maior Energia) é uma combinação fora de fase do orbital $5d_{z^2}$ com os orbitais não-ligantes da PH_3 . O caráter antiligante deste orbital é diminuído a expensas da participação do orbital $6s$ da platina, tornando-se praticamente um orbital não-ligante. Os orbitais envolvidos na composição do

⁵ Wilkinson, G.; Rosenblum, M.; Whiting, M.C.; Woodward, R.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125.

⁶ Albright, T.A. *Tetrahedron* **1982**, *38*, 1388.

⁷ *Organometallics in Organic Synthesis*, Meijere, A.; Dieck, H.T. (Editores), Springer-Verlag, **1988**, 18.

HOMO para o fragmento [Pt(PH₃)₂] são ilustrados na figura 5.1. Os orbitais abaixo do HOMO possuem caráter de orbital 5d pronunciado, e são considerados orbitais não-ligantes.

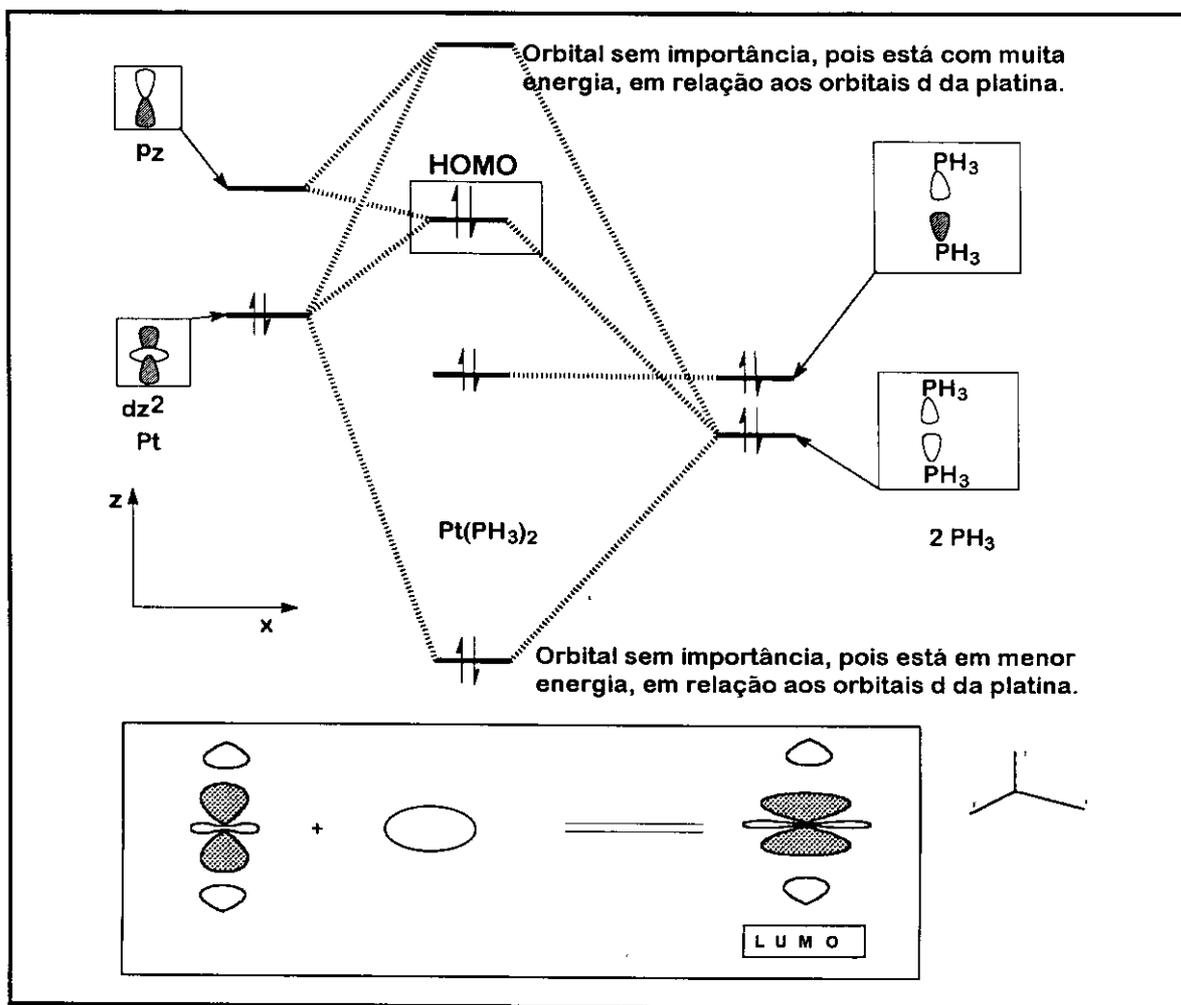
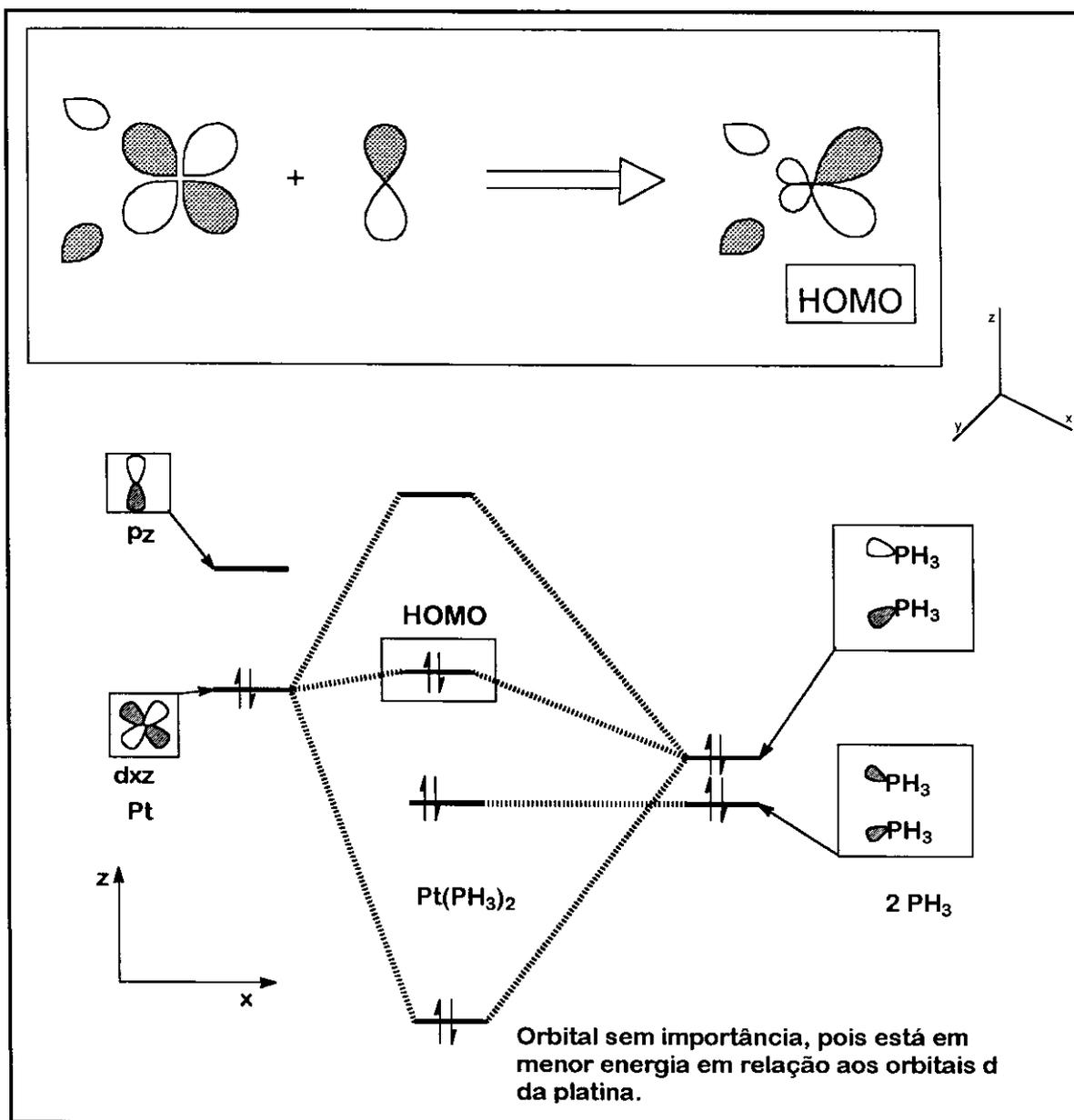


Figura 5.1. Orbitais envolvidos na composição do HOMO para o fragmento [Pt(PH₃)₂] (geometria linear).

Notou-se que mudanças no ângulo PPtP de 180° até 120° não requerem grande quantidade de energia (10-12 Kcal). Porém, à medida que o ângulo em questão decresce, os orbitais de fronteira vão mudando de natureza. O orbital 5d_{z²} deixa de contribuir para o HOMO, voltando a ocupar o seu nível de energia convencional, com os demais orbitais não-ligantes de forte caráter d. Todavia, o orbital 5d_{xz} combina-se fora de fase com os orbitais não-ligantes da

⁸ Yoshida, T.; Otsuka, S. *Inorg. Synth.* 1979, 19, 105.

PH₃. O caráter anti-ligante é, novamente, minimizado pela contribuição do orbital 6p_z, compondo um HOMO de natureza não ligante. O LUMO é constituído de uma combinação, fora de fase, do orbital 6p_x com os orbitais não-ligantes da PH₃ e com uma participação do orbital 6s. A figura 5.2 ilustra o HOMO e o LUMO do fragmento [Pt(PH₃)₂] assumindo a simetria C_{2v}.



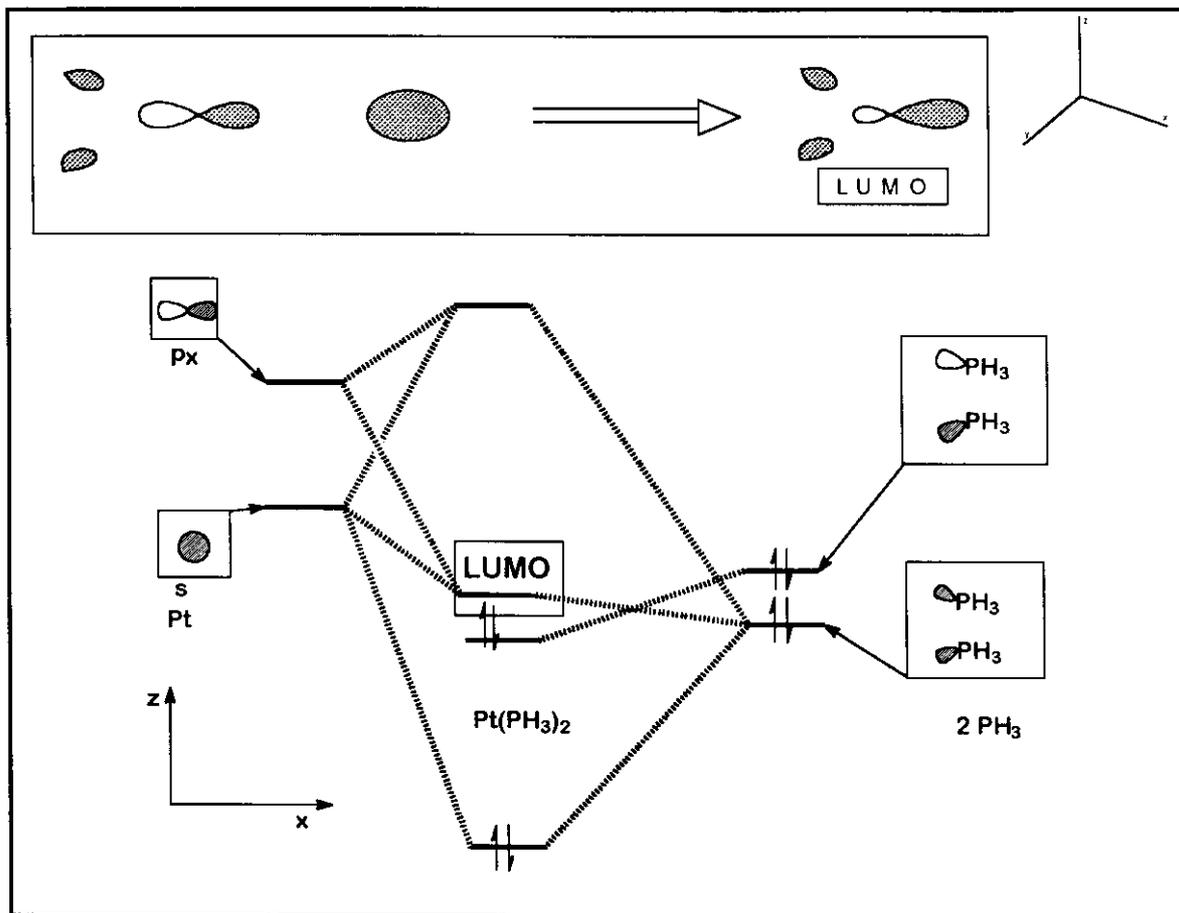


Figura 5.2. HOMO e o LUMO do fragmento $[\text{Pt}(\text{PH}_3)_2]$, assumindo a simetria C_{2v} .

Como pode ser verificado pela figura 5.1.2, o HOMO possui simetria adequada para agir como uma base π . Isto explica porque o fragmento $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2]$ é capaz de quebrar a ligação C-C, no $\text{C}_6(\text{CF}_3)_6$, enquanto que o fragmento análogo, contendo trietilfosfina, reage apenas formando o complexo π , uma vez que a trimetilfosfina, possuindo menor impedimento estérico, permite a estabilização de um fragmento com um ângulo PPtP muito menor que no caso da trietilfosfina, contribuindo, assim para um incremento na basicidade π daquele.

5.1.3 Aspectos de RMN-³¹P de compostos de coordenação. ⁽¹⁾

Devido ao grande número de trabalhos envolvendo complexos de metais de transição contendo fosfinas, na década de 70, houve um interesse muito grande na obtenção de equações para prever o deslocamento químico de fosfinas coordenadas.

Shaw, e colaboradores ⁽⁹⁾ reportaram que existia uma boa correlação entre o deslocamento químico da fosfina livre (δ_P) e o deslocamento químico da fosfina complexada a um metal (δ_M), podendo-se escrever a equação:

$$\delta_M = A\delta_P + B \quad (\text{equação 5.1})$$

Graças a essa expressão, foi possível prever o deslocamento químico de uma fosfina coordenada a um metal, a partir da análise dos espectros de RMN-³¹P de complexos semelhantes, contendo o mesmo metal ⁽⁹⁾.

Entretanto, essa expressão torna-se insatisfatória para o caso de fosfinas quelantes ou outros metalacilos contendo fósforo. Portanto, com o intuito de tentar adequar a equação 5.1 a estes sistemas, foi introduzido o conceito de Δ_R . Entende-se por Δ_R como a diferença entre o δ_M de uma fosfina quelante coordenada a um metal M, e o δ_M de uma fosfina monodentada em um complexo semelhante. Por exemplo, para o complexo [Pt(dppm)Cl₂] o Δ_R é calculado usando-se o complexo *cis*-[Pt(PPh₂Me)Cl₂]. Para a dppe, 1,2-bis(difenilfosfino)etano, deve-se empregar um complexo análogo contendo a PPh₂Et, uma vez que esta fosfina contém o mesmo número de carbonos alifáticos que a dppe.

Foi observado que existem grandes diferenças nos valores de δ_M para complexos de dppe e dppm. Enquanto que na dppe ocorre um deslocamento do sinal dos fósforos para campo baixo, em complexos contendo a dppm coordenada de modo quelante ocorre uma grande blindagem nos átomos em questão.

Com base nesses dados pode-se discutir um pouco mais profundamente a respeito do complexo [Pt(dppm)(DAC)] e alguns aspectos eletrônicos existentes neste complexo, que não existem no [Pt(COD)(DAC)].

⁹ (a) Mann, B.E.; Masters, C.; Shaw, B.L. *J.Chem.Soc. A.* 1971, 1104; (b) Mann, B.E.; Masters, C.; Shaw, B.L. *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* 1977, 797.

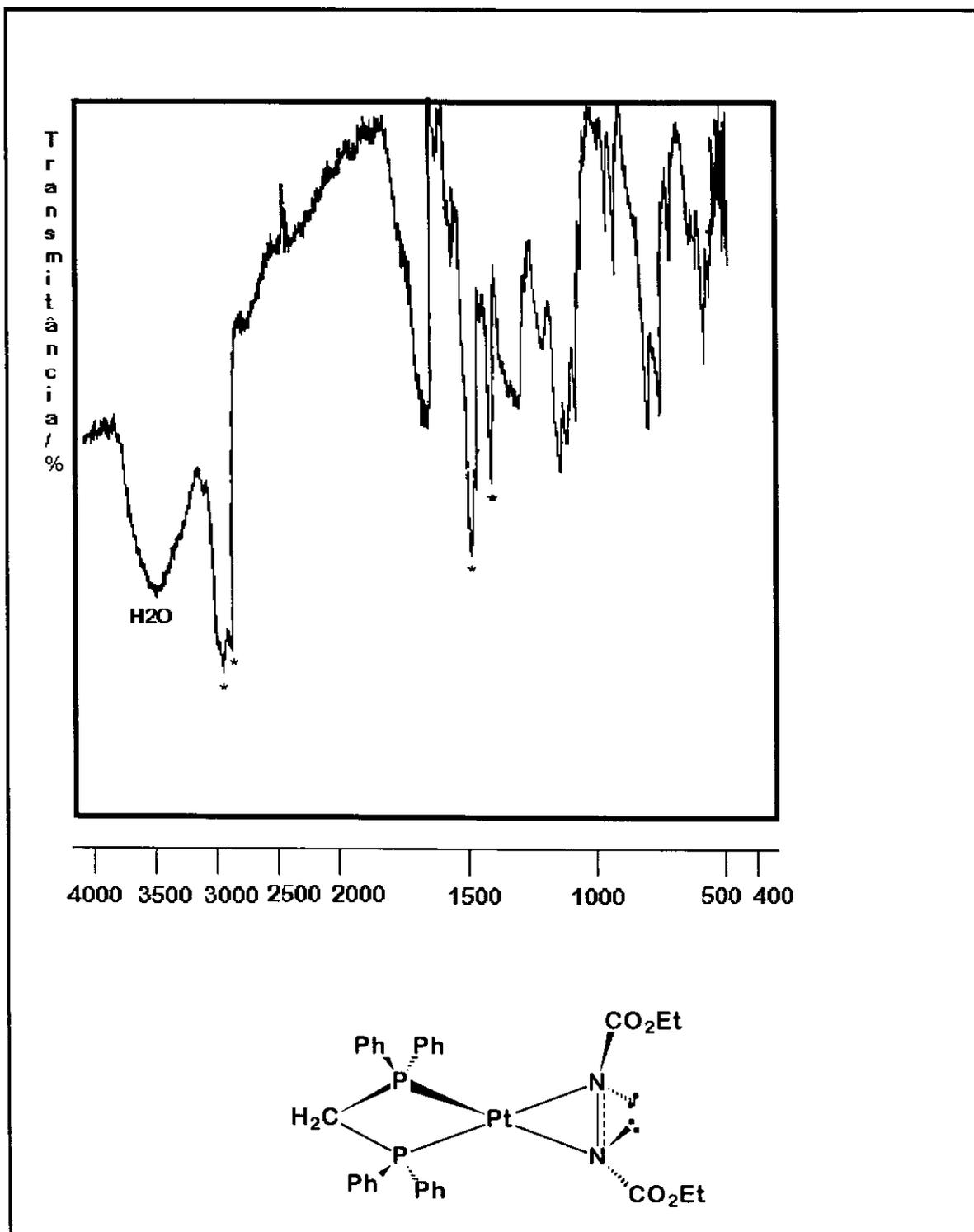
5.2- Espectroscopia de Absorção no Infravermelho.

O ligante dppm é uma fosfina quelante capaz de agir como ponte entre dois átomos metálicos, podendo substituir dienos coordenados a metais de transição. Com este objetivo, reagiu-se o [Pt(COD)(DAC)] com esta fosfina. O espectro infravermelho exibiu bandas em 1627 cm^{-1} , referente ao DAC coordenado lateralmente, e em 1590 cm^{-1} , devido aos grupos fenilas presentes na fosfina. Isto nos permite dizer que a substituição do ligante COD pela fosfina foi bem sucedida, fornecendo um complexo semelhante ao [Pt(COD)(DAC)]. Os dados de infravermelho são ilustrados na tabela 5.1.

Tabela 5.1 Dados do espectro infravermelho para o complexo [Pt(dppm)(DAC)].

| <i>frequência/cm⁻¹</i> | <i>atribuição</i> |
|-----------------------------------|-------------------|
| 1627 (mF) | v C=O, DAC |
| 1590 (mf) | vC=C, Ph |
| 1257 (F) | v C-N, DAC |
| 1095 (F) | v C-O, DAC |

O espectro de absorção no infravermelho do [Pt(dppm)(DAC)] está ilustrado no espectro 5.1.



Espectro 5.1 Espectro de Absorção no Infravermelho do [Pt(dppm)(DAC)]. (Nujol)
(*bandas de Nujol)

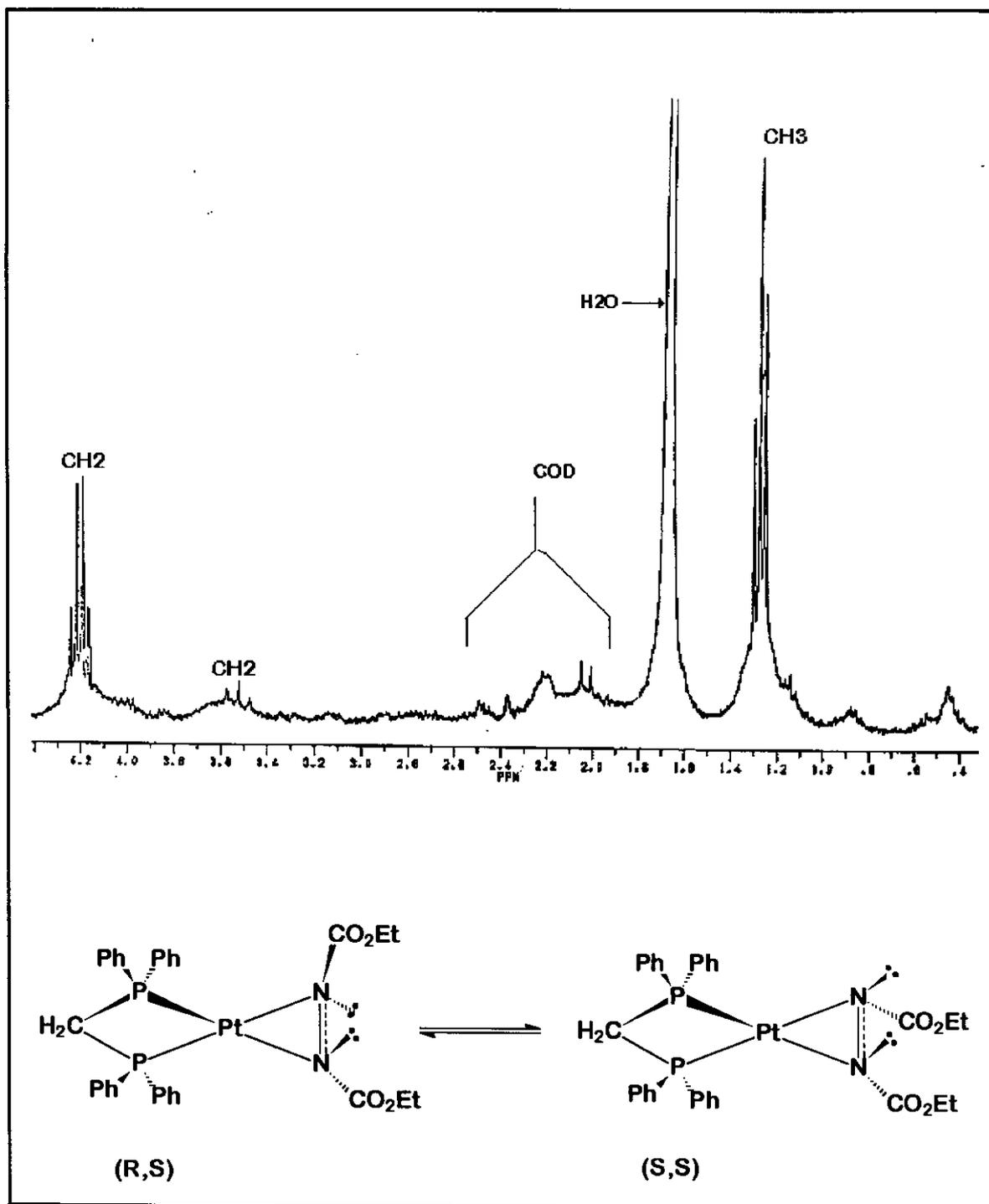
5.3. Ressonância Magnética Nuclear

O ligante dppm é facilmente identificado pelo espectro de RMN-¹H em CDCl₃. Os sinais referentes ao DAC aparecem na forma de um tripleto, em 1,27 ppm, referente ao grupo metila, e um quarteto em 4,23 ppm (³J_{HH} = 7 Hz). Os grupos fenilas da dppm podem ser vistos na forma de um multiplete em 6,5 a 7,5 ppm. O grupo metileno da dppm é observado como um tripleto em 3,5 ppm (²J_{HP} = 15 Hz)

Tabela 5.2 Dados do espectro de RMN-¹H para o complexo [Pt(dppm)(DAC)].

| <i>deslocamento químico/ppm</i> | <i>atribuição</i> |
|---------------------------------|--------------------------------------|
| 1,27 | (t, 6H, Me, J=7 Hz) |
| 3,50 | (t, 2H, CH ₂ , J = 15 Hz) |
| 4,23 | (q, 4H, CH ₂ , J= 7 Hz) |
| 6,5-7,5 | (m, 20H, Ph) |

Um dado que se observa no espectro de RMN-¹H do complexo [Pt(dppm)(DAC)] é que o sinal do DAC é bastante simples, se comparado ao do [Pt(COD)(DAC)] (vide espectro 5.2). Uma explicação para esse fato é a maior habilidade σ-doadora das fosfinas, em relação ao COD, que leva a um aumento na densidade eletrônica na platina e, por conseguinte, aumenta a retrodoação π da platina para o grupo azo do DAC. Deste modo, a ordem de ligação N-N, no [Pt(dppm)(DAC)], vai estar bastante próxima de um, o que torna a inversão no átomo de nitrogênio rápida o suficiente para não ser detectada na escala de tempo do RMN.



Espectro 5.2 Espectro de RMN- ^1H do composto $[\text{Pt}(\text{dppm})(\text{DAC})]$. (CDCl_3 , TMS) (* impurezas presentes, tais como COD)

Outro fato a ser considerado é que com a dppm coordenada de modo quelante, o ângulo P-Pt-P é bem abaixo de 120° , tornando o HOMO do fragmento [Pt(dppm)], responsável pela retrodoação π , mais energético, favorecendo esta interação. Estudos comparativos envolvendo os complexos [Pt(PH₃)₂(η^2 -C₂H₄)] e [Pt(PH₂CH₂PH₂)(η^2 -C₂H₄)] mostram que, no último, a retrodoação π é mais importante que no complexo análogo contendo a PH₃⁽⁷⁾.

A grande desblindagem no átomo de fósforo da dppm, no complexo [Pt(dppm)(DAC)], pode ser vista pela análise do espectro de RMN-³¹P-{¹H} deste complexo. Observa-se um único sinal a 73,3 ppm (vide espectro 5.3), acompanhado de dois picos satélites, proveniente do acoplamento ³¹P-¹⁹⁵Pt. Esse padrão de espectro é concordante com o modo quelato de coordenação da dppm. Deve-se salientar que nestes complexos ocorre uma blindagem no átomo de fósforo da dppm, e normalmente deslocamentos químicos negativos são observados nesse tipo de sistema, mesmo para complexos de Pt(II). Essa anomalia foi atribuída a uma retrodoação π muito eficiente da platina para o grupo azo do DAC, o que está de acordo com o espectro de próton.

Tabela 5.3 Dados do espectro de RMN-³¹P-{¹H} para o complexo [Pt(dppm)(DAC)].

| <i>deslocamento químico/ppm</i> | <i>atribuição (J/Hz)</i> |
|---------------------------------|--|
| 73,7 | PPh ₂ (s, J _{Pt} = 2455 Hz) |

A estrutura do complexo [Pt(dppm)(DAC)] é ilustrada na figura 5.1.3.

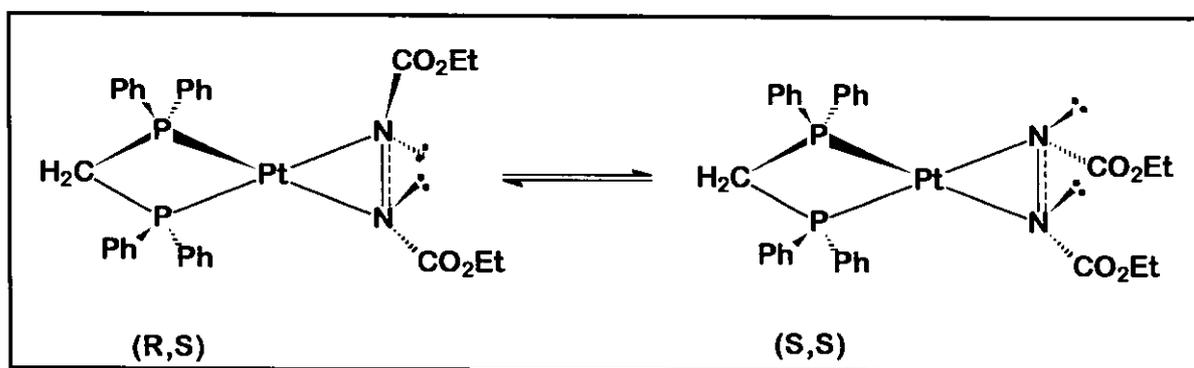
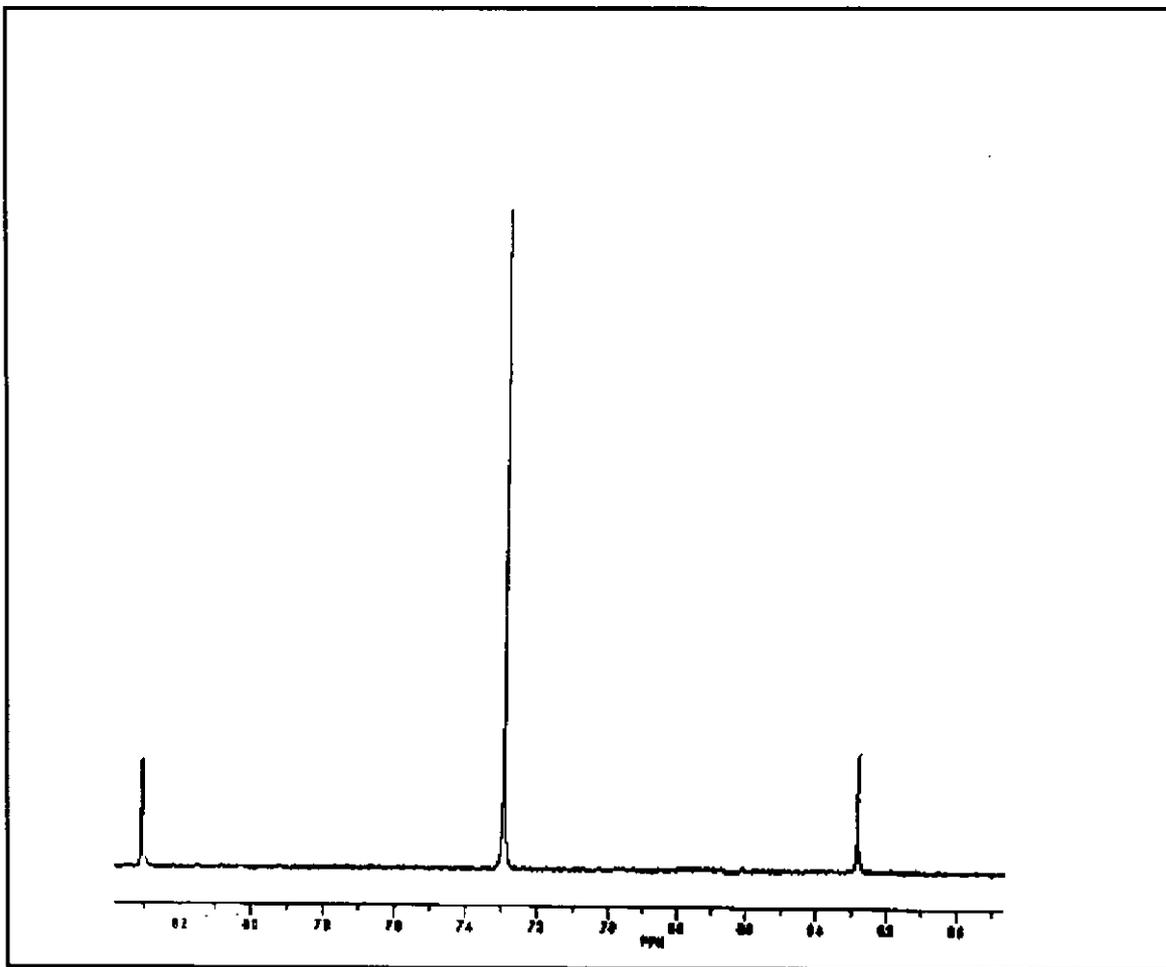


Figura 5.3 Estruturas propostas para o complexo [Pt(dppm)(DAC)].



Espectro 5.3 Espectro de RMN-³¹P-{¹H} do composto [Pt(dppm)(DAC)]. (CDCl₃, H₃PO₄ 85 %)

5.4- Conclusão:

A substituição do COD do complexo [Pt(COD)(DAC)] por fosfinas ocorre embora em condições drásticas; em muitos complexos a substituição do COD ocorre em bem menos tempo.

O ligante dppm produz alterações significativas no ligante DAC, no complexo [Pt(dppm)(DAC)]. A mais marcante é a grande velocidade de inversão no átomo de nitrogênio do DAC, responsável pela não distinguibilidade dos isômeros contendo o DAC coordenado em *cis* ou *trans*, o que não ocorre no material de partida, [Pt(COD)(DAC)]. Esta diferença torna ainda

mais importante a descrição deste complexo como um metalacido, segundo o modelo de Dewar-Chatt-Duncanson.

CONCLUSÕES GERAIS.

O [Pt(COD)(DAC)] mostrou-se um reagente bastante versátil na preparação de vários compostos.

O ácido trifluorometanossulfônico (triflico) age como uma fonte de H⁺ livre frente ao [Pt(COD)(DAC)], produzindo o complexo [Pt₂(COD)₂(μ-DAC)](SO₃CF₃)₂.

O COD coordenado é susceptível ao ataque de álcoois como o metanol e o 2-propanol, contudo, com o aumento na cadeia do álcool, ocorre a formação de produtos muito solúveis em éter etílico e hidrocarbonetos, dificultando a separação da bis(etoxicarbonil)hidrazina (subproduto da reação) para a purificação do composto obtido.

O ataque de álcoois ao COD coordenado, no complexo [Pt(COD)(DAC)], é governado por efeitos estéricos.

Alquinos terminais reagem com o [Pt(COD)(DAC)], contudo somente no caso do PhCCH foi possível isolar-se um sólido tratável: o [Pt(COD)(CCPh)₂].

A substituição do COD por fosfinas, no [Pt(COD)(DAC)], não ocorre tão facilmente como em outros complexos de platina.

PERSPECTIVAS FUTURAS E CONTINUIDADE DO PROJETO.

Uma possível etapa para pesquisas posteriores seria investigar a reatividade do [Pt(COD)(DAC)] com álcoois funcionalizados, como o 2-butanol e 1,4-butanodiol, uma vez que estes álcoois possuem uma ligação tripla, porém nenhum outro hidrogênio ácido além da hidroxila do álcool. Deste modo, poder-se-ia empregar as triplas ligações livres, do produto obtido como sítios de coordenação para metais de transição. A comunicação entre os vários centros metálicos seria investigada empregando-se a Voltametria Cíclica.

Capítulo 6: Parte Experimental

6.1- Materials e Métodos

Todas as reações foram realizadas empregando-se vidraria Schlenk, e técnicas de vácuo. Os solventes éter etílico, THF, metanol e éter de petróleo foram secos segundo métodos já padronizados no laboratório, e , salvo no caso do metanol, foram destilados imediatamente antes do uso.

O diclorometano foi usado sem purificação prévia.

Os espectros de infravermelho foram registrados em um aparelho *Jasco*, modelo IR-700, empregando-se janelas de NaCl e Nujol como “meio”. Os espectros de RMN foram obtidos nos aparelhos Bruker AC-300P, Bruker AT-80, e Gemini 300 Varian (espectros de próton e carbono), empregando-se TMS como padrão interno para os espectros de RMN-¹H e RMN-¹³C-{¹H} e CCl₃ ($\delta_F = 0$ ppm) e um capilar de ácido trifluoroacético ($\delta_F = -78,5$ ppm), Na₂PtCl₆ e H₃PO₄ 85 % como padrões externos para a obtenção dos espectros de RMN-¹⁹F-{¹H}, RMN-¹⁹⁵Pt-{¹H} e RMN-³¹P-{¹H}.

As análises CHN foram realizadas em um analisador Perkin Elmer CHN modelo 2400. Os voltamogramas foram registrados em um potenciostato/galvanostato PAR modelo 273A, empregando-se os seguintes eletrodos: referência (eletrodo de calomelano), eletrodo auxiliar (fio de platina), eletrodo de trabalho (disco de platina de 2mm de diâmetro).

6.2- Capítulo 3.

6.2.1. Materiais e métodos.

O composto $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$ foi sintetizado segundo método descrito previamente na literatura⁽¹⁾.

6.2.2. Preparação do $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{DAC})]$ (complexo 1).

A uma solução de 70 μL de DAC (0,533 mmoles) em 2 mL de éter etílico anidro, resfriada a 0°C, foram adicionados 140 mg (0,260 mmoles) de $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$. Após 5 minutos Obtêve-se uma solução laranja, que foi agitada por 3 horas. Obtêve-se um precipitado amarelo claro. Eliminou-se parte do solvente sob pressão reduzida, lavando-se o sólido com três porções de éter etílico. Análise elementar Obtido/% (Calculado/%) : C 35,00 % (35,22%); H 4,50% (4,65%); N 5,30% (5,87%). Infravermelho (Nujol) ν/cm^{-1} : 1637 (mF); 1284 (F), 1161 (F); 1124 (F); 1065 (F). RMN-¹H (CDCl_3 , TMS) δ/ppm : 1,27 (t, 6H, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz); 2,0-3,0 (m, 8H); 4,1 (q, 4H, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz); 5,5 (pico difuso, 1H, $J_{\text{HPt}} = 60$ Hz); 5,8 5 (pico difuso, 1H, $J_{\text{HPt}} = 60$ Hz); 5,9 5 (pico difuso, 1H, $J_{\text{HPt}} = 60$ Hz); 6,7 5 (pico difuso, 1H, $J_{\text{HPt}} = 60$ Hz).

¹ Spencer, J.L. *Inorg. Synth.* 1979, 19, 213.

6.3 Capítulo 4

6.3.1. Reação entre o [Pt(COD)(DAC)] e o ácido trifílico (composto 2) .

20,0 mg (0,042 mmoles) de [Pt(COD)(DAC)] foram dissolvidos em 2 mL de THF. A solução foi resfriada a -60°C , recebendo 45 μL (0,084 mmoles) de ácido trifílico (trifluorometanossulfônico). Permitiu-se que a solução atingisse a temperatura ambiente, agitando-se por 24 horas. O solvente foi removido sob vácuo e o sólido extraído com 2 mL de diclorometano. Após a adição rápida de 2 mL de éter etílico, ocorreu a precipitação do complexo $[\text{Pt}_2(\text{COD})_2(\mu\text{-DAC})](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ na forma de um pó fino, levemente amarelado. Rendimento: 15 mg (60,9%). Infravermelho (Nujol) ν/cm^{-1} : 1525 (mF); 1253 (mF); 1130 (mF); 1060 (mF). RMN- ^1H (CDCl_3 , TMS) δ/ppm : 1,27 (t, 6H, $J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz); 2,37 (pico difuso, 8H, CH_2); 2,70 (pico difuso, 8H, CH_2); 4,35 (q, 8H, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz); 5,85 (pico difuso, 4H, $J_{\text{HPt}} = 65$ Hz); 6,05 (pico difuso, 4H, $J_{\text{HPt}} = 75$ Hz). RMN- $^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , CFCl_3) δ/ppm : -78,88 . A evaporação do solvente das lavagens com éter e diclorometano forneceu a bis(etoxicarbonil)hidrazina.

6.3.2. Reação entre o [Pt(COD)(DAC)] e metanol (composto 3).

Uma solução de 30,0 mg de [Pt(COD)(DAC)] (0,063 mmoles) em 10 mL de metanol foi refluxada por uma hora. Obtêve-se um sólido branco, que foi lavado com 3 porções de metanol . O sobrenadante foi evaporado e o resíduo dissolvido em diclorometano, revelando a presença de bis(etoxicarbonil)hidrazina através da análise dos espectros de RMN. Rendimento: 15 mg (55,7 %) Análise Elementar: Obtido/% (Calculado/%): C: 33,70 (33,83); H : 3,35 (3,27); N: 4,91 (4,86) Infravermelho (Nujol) ν/cm^{-1} : 1530 (mF); 1335 (F); 1092 (F). RMN- ^1H (CD_2Cl_2 , TMS) δ/ppm : **composto 3a** 1,20 (t, 6H, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz); 1,6-2,7 (m, 8H, CH_2); 3,3 ppm (s, 6H, $-\text{OCH}_3$); 3,40 (m, 4H, CH); 4,04-4,05 (m, 8H, CH_2); 4,6 (m, 2H, $J_{\text{HPt}} = 63$ Hz); 4,75 (m, 2H, $J_{\text{HPt}} = 75$ Hz), **compostos 3b e 3c** 1,15 e 1,35 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz); 1,6-2,7 (m, 8H, CH_2), 3,25 e 3,35 (s, 3H, OMe); 3,40 (m, 4H, CH); 4,04-4,06 (m, 8H, CH_2); 4,5 (pico difuso, 2H, $J_{\text{HPt}} = 63$ Hz); 4,65 (pico difuso, 2H, $J_{\text{HPt}} = 75$ Hz). RMN- $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , TMS) **composto 3a** 15,76 (Me); 21,5 (CH); 27 (CH_2); 28 (CH_2); 28,5 (CH_2); 29,5 (CH_2); 36,5 (CH_2); 55,8 (OMe); 63,7 (CH_2); 77,6 (CH, $J_{\text{CPt}} = 180$ Hz); 81,26 (CH, $J_{\text{CPt}} = 256$ Hz); 83,5 (CH). RMN- $^{195}\text{Pt}\{-^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , Na_2PtCl_6) δ/ppm : -3640 e -3651. (Somente estes dois sinais são observados, portanto imagina-se que pertençam a todos os isômeros.)

6.3.3. Teste da reação entre o [Pt(COD)(DAC)] e 2-propanol.

Uma solução de 40,0 mg (0,084 mmoles) de [Pt(COD)(DAC)] em 15 mL de 2-propanol foi refluxada por 6 horas. Após 4 horas observou-se o desaparecimento da cor amarela característica do material de partida. O solvente foi removido sob pressão reduzida e foi adicionado 2 mL de éter etílico ao resíduo. Obtêve-se uma solução incolor, à qual foi adicionado 3 mL de éter de petróleo, ocasionando a precipitação de um sólido branco. O espectro de infravermelho, em solução de CH₂Cl₂ revelou a presença de bis(etoxicarbonil)hidrazina e, provavelmente, do análogo do composto **3**, contendo o grupo isopropila. Não foi possível a separação dos dois compostos por precipitação fracionada, nem por cromatografia, devido à decomposição do material na fase estacionária.

6.3.4 Teste de reação entre o [Pt(COD)(DAC)] e o *t*-butanol.

Uma solução de 30,0 mg (0,063 mmoles) de [Pt(COD)(DAC)] em 20 mL de *t*-butanol foi submetida a refluxo por seis horas. Não se observou nenhuma mudança na coloração do meio reacional. A evaporação do solvente e a precipitação com éter etílico forneceu apenas o reagente de partida.

6.3.5. Teste de reação entre o [Pt(COD)(DAC)] e o álcool propargílico.

20,0 mg (0,042 mmoles) de [Pt(COD)(DAC)] foram dissolvidos em 5 mL de álcool propargílico. Após 5 minutos de agitação, à temperatura ambiente, observou-se o escurecimento rápido da solução e a formação de um sólido preto, resultante da decomposição do material de partida.

6.3.6. Teste de reação entre o composto **3** e o HBF₄.OEt₂ .

A uma solução de 18,0 mg (0,021 mmoles) do composto **3** em diclorometano, resfriada a -60°C, foram adicionados 8,0 µL (0,049 mmoles) de HBF₄.OEt₂. Deixou-se a temperatura do meio atingir a temperatura ambiente, e agitou-se por 24 horas. A evaporação do solvente revelou apenas a presença do material de partida.

6.3.7. Teste de reação entre o composto 3 e o Ph_3CPF_6 .

A uma solução de 50,0 mg (0,0585 mmoles) do composto 3 em diclorometano adicionou-se 45,4 mg de (0,117 mmoles) de Ph_3CPF_6 . A solução amarela obtida foi agitada por 90 minutos, reduzindo-se o volume sob pressão reduzida. A adição de uma 2mL de uma mistura 1:1 de éter etílico/éter de petróleo ocasionou a precipitação de 3.

6.3.8. Reação entre o $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{DAC})]$ e PhCCH . (composto 4)

40,0 mg (0,084 mmoles) de $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{DAC})]$ receberam 2 mL de fenilacetileno. A solução obtida tornou-se imediatamente laranja e, em seguida negra. Depois de duas horas de agitação, ocorreu a formação de um precipitado branco. O sobrenadante foi removido com seringa, e o sólido lavado com quatro porções de 5 mL de éter etílico. As lavagens foram condicionadas em um outro Schlenk, onde o solvente foi removido sobre pressão reduzida, dando a bis(etoxicarbonil)hidrazina. O sólido referido foi lavado com três porções de éter de petróleo e seco sob vácuo por 3 horas. Rendimento: 17 mg (40%) de $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{CPh})_2]$. RMN- ^1H (CDCl_3 , TMS), δ/ppm : 1,6 (s, 4H); 2,7 (s, 4H); 5,9 (s, 4H, $J_{\text{HPt}} = 45,9 \text{ Hz}$); 7,1-7,5 (m, 20 H, Ph).

6.3.9. Teste de reação entre o $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{DAC})]$ e o Et_3SiCCH .

A uma solução de 40,0 mg (0,042 mmoles) de $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{DAC})]$ em 1 mL de THF, adicionou-se 1 mL de Et_3SiCCH . Esta solução foi agitada por 6 horas. A evaporação do solvente e a precipitação com éter etílico forneceu um produto preto. O espectro de RMN- ^1H indicou a presença de muitas espécies diferentes, dificilmente separáveis por técnicas convencionais.

6.3.10. Teste da reação entre o $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{DAC})]$ e a N.N'-dimetilpropargilamina.

Uma solução de 12 μL (0,024 mmoles) de N.N'-dimetilpropargilamina em 2 mL de THF recebeu 20,0 mg (0,024 mmoles) de $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{DAC})]$. Agitou-se, à temperatura ambiente, por 5 horas e meia. Obtêve-se um sólido laranja, contaminado com bis(etoxicarbonil)hidrazina (Infravermelho ν_{CO} 1730 cm^{-1}), que não pôde ser purificado por precipitação fracionado, nem por cromatografia em coluna.

6.4 Capítulo 5.

6.4.1. Preparação do [Pt(dppm)(DAC)] (composto 5).

A uma solução de 20,0 mg (0,042 mmoles) de [Pt(COD)(DAC)] em 2 mL de THF foram adicionados 16,2 mg (0,042 mmoles) de dppm (1,1'-difenilfosfinometano) em 2 mL do mesmo solvente. Agitou-se por 5 horas e após a adição de 3 mL de éter etílico, obtêve-se um sólido amarelo claro. O produto foi lavado com 3 porções de 3 mL de éter etílico e seco sob vácuo por 3 horas. Rendimento: 20,0 mg (63,7%). Infravermelho (Nujol) ν/cm^{-1} : 1627 (mF); 1590 (f); 1257 (F); 1095 (F). RMN-¹H (CDCl₃, TMS) δ/ppm : 1,27 (t, 6H, CH₃, J_{HH} = 7,0 Hz); 3,50 (t, 2H, CH₂, J_{HP} = 15 Hz); 4,23 (q, 4H, CH₂, J_{HH} = 7,0 Hz); 6,5-7,5 (m, 20H, Ph). RMN-³¹P-{¹H} (CDCl₃, H₃PO₄ 85 %) δ/ppm 73,7 ppm (s, J_{PPt} = 2455 Hz).

Anexo 1 : A influência *trans* e a sua relevância no espectro de RMN de compostos contendo platina. ⁽¹⁾

Segundo Pidock e colaboradores ⁽²⁾, entende-se por influência *trans* " o grau com que um ligante enfraquece a ligação *trans* a ele no estado de equilíbrio do complexo." ⁽²⁾ Esta definição é, por conseguinte, um conceito termodinâmico, ao passo que o efeito *trans* é um conceito puramente cinético, não necessariamente relacionados entre si. ⁽¹⁾

As teorias propostas inicialmente estabeleciam que o enfraquecimento da ligação M-X *trans* ao ligante L era fruto da polarização produzida pelo ligante L (onde X e L são ligantes e M representa um metal central, em um composto de coordenação). Contudo, esta teoria não explicava a importância da influência *trans* em complexos com ligações metal-ligante com caráter covalente elevado, como nos complexos de Pt(II).

Syrkin propôs uma teoria baseada na hibridização do centro metálico em complexos plano-quadrados. Os orbitais do metal envolvidos nas ligações M-L e M-X são $5d_{x^2-y^2}$, $6s$, $6p_x$ e $6p_y$. Portanto, quanto mais forte a ligação M-L maior será a participação dos orbitais $5d$ e $6s$ e menor a contribuição dos orbitais $6p$. Quando X está *trans* ao ligante L, ambos compartilham dos mesmos orbitais s e d , logo uma participação adicional desses orbitais na ligação M-X diminuirá a disponibilidade dos mesmos para a formação da ligação M-L.

No caso de um ligante X, que possui um caráter ácido π (por exemplo fosfinas e fosfitos), estar *trans* a um outro, observa-se que existe uma desestabilização no complexo. Esta desestabilização foi atribuída à competição desses ligantes fosforados pelos elétrons d não compartilhados do metal. Não considerando o caráter π da ligação Pt-X, a retrodoação π Pt \rightarrow P resulta em ligações M-P mais fortes. Pidock atribuiu a força da ligação Pt-P ao efeito indutivo das fosfinas ⁽²⁾, sendo que a alta influência *trans* independe da extensão da retrodoação. Estes dados foram confirmados por resultados de cristalografia de raios-X e RMN de ^{31}P e ^1H .

A influência *trans* baixa do CO e olefinas é atribuída ao efeito sinérgico σ e π . Portanto a ligação σ metal-ligante, ou seja a influência *trans*, dependerá da disponibilidade dos elétrons dos orbitais d do metal para a retrodoação.

Cálculos teóricos realizados após a definição de Pidock ⁽²⁾, baseiam-se na maximização do "overlap" metal-ligante com os orbitais híbridos s , p_x , p_y , $d_{x^2-y^2}$, d_z^2 . A contribuição para o "overlap" total segue a ordem $p_z > s > d_{x^2-y^2} > d_z^2$. Se o ligante forma uma ligação covalente M-L

¹ Appleton, T.G.; Clark, H.C.; Manzer, L.E.: *Coord.Chem.Rev.* 1973, 10, 335. (e referências citadas)

forte com um valor de $\mu\rho$ ótimo (μ = carga atômica efetiva, ρ = distância internuclear), esta ligação possuirá um caráter *p* alto. Todavia, quando o valor de $\mu\rho$ é baixo, ocorre um incremento no caráter *s* da ligação M-L, enquanto um decréscimo deste é observado para a ligação M-X.

Esses resultados teóricos não são facilmente aplicados aos centros metálicos que têm orbitais híbridos, como a Pt(II). Langford e Gray enfatizaram o caráter direcional dos orbitais *p* do metal. O efeito *trans* elevado dos ligantes H^- , CH_3^- e PR_3 foi atribuído, conforme a teoria de Langford e Gray, a um recobrimento efetivo entre os orbitais destes ligantes e os orbitais *p* da platina, reduzindo a disponibilidade do centro metálico para o ligante X.

Segundo Mason e colaboradores⁽³⁾, o ligante L tem uma influência *trans* pronunciada no caso do valor de $S^2/\Delta E$ ser alto⁽³⁾ (S = recobrimento entre os orbitais do ligante e o orbital *p* do ligante, e ΔE = energia de separação entre estes dois orbitais). A justificativa para a baixa influência *trans* do CO e das olefinas foi atribuída ao cancelamento parcial do efeito indutivo σ promovido pelo influxo de carga metal→ligante via retrodoação π .

Conclusões valiosas foram obtidas do trabalho de Zumdahl e Drago⁽⁴⁾ com complexos de Pt(II) do tipo $[\text{PtCl}_2(\text{L})(\text{NH}_3)]$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{S}, \text{PH}_3, \text{H}^-, \text{CH}_3^-$):

- a ligação Pt-N *trans* a L torna-se progressivamente mais fraca, em paralelo com a ordem usual do efeito *trans*;
- a ligação Pt-Cl *cis* a L também enfraquece, em uma proporção menor, comparada à ligação Pt-N;
- o enfraquecimento da ligação *trans* a L é fruto do enfraquecimento da interação entre os orbitais $6s$ e $5d_{x^2-y^2}$ da platina e os orbitais não-ligantes da amônia e não à diminuição da disponibilidade do orbital $6p$ da platina (como afirma a teoria de Syrkin);
- a ligação π metal-fosfina não é tão importante quando $\text{L} = \text{PH}_3$;
- o ligante L estabiliza uma bipirâmide trigonal (no estado de transição) quando tem um efeito *trans* alto, em virtude do recobrimento eficiente entre o orbital $6p$ da platina compartilhado com o ligante abandonador X.

O conceito de ligações covalentes fortes com L induzirem a reibridização do metal está bem estabelecido. Experimentalmente, a influência *trans* pode ser avaliada por diferentes técnicas. A hibridização tem sido deduzida a partir dos valores de comprimento de ligação determinados por Difração de Raios-X. As constantes de acoplamento spin-spin nos espectros de RMN, explicadas em termos de contato de Fermi (vide equação 3.1), sugerem que a ligação

² Pidock, A.; Richards, R.E.; Venanzi, L.M.: *J.Chem.Soc.(A)* 1966, 1707.

³ (a) Mason, R.; Towl, A.D.C. *J.Chem.Soc.(A)*, 1601. (b) Mason, R.; McWeeny, R.; Towl, A.D.C. *Discuss.Faraday.Soc.* 1969, 47, 20.

⁴ Zumdahl, S.S.; Drago, R.S. *J.Am.Chem.Soc.* 1968, 90, 6669.

M-L adquire um caráter *s* a expensas da ligação M-X *trans* a um ligante L de alta influência *trans* ⁽²⁾

Nessa equação, α^2 representa o caráter *s* do orbital híbrido e $|\Psi_{(0)}|^2$ a densidade eletrônica dos orbitais indicados. Numa série de complexos análogos, contendo ligação Pt-P, os termos α^2_{Pt} e $|\Psi_{Pt(6s)(0)}|^2$ são os responsáveis pela variação de $^nJ_{PtP}$.

$$J_{AB} \propto \gamma_A \gamma_B \alpha_A^2 \alpha_B^2 |\Psi_A(0)_{ns}|^2 |\Psi_B(0)_{ns}|^2 (\Delta e)^{-1} \text{ (equação 3.1)}$$

Portanto, segundo as conclusões citadas acima, em um complexo do tipo *trans*-[Pt(PR₃)₂LX], as constantes de acoplamento fósforo-platina vão ser afetadas pela influência *trans* dos ligantes L e X devido ao decréscimo no valor de $|\Psi_{Pt(0)6s}|^2$ promovido, em diferente extensão, pelo ligantes *trans* ao átomo de fósforo.

| |
|---------------------------------------|
| Anexo 2: O efeito <i>trans</i> |
|---------------------------------------|

Segundo Basolo e Pearson entende-se por efeito *trans* "o efeito de um grupo coordenado sobre a velocidade das reações de substituição de um ligante oposto a ele, em um complexo metálico". ⁽¹⁾

A primeira teoria, baseada na polarização, foi proposta por Grimberg ⁽²⁾. Segundo essa teoria, a carga primária, sobre a platina, produziria um dipolo no ligante L. Por sua vez, o átomo de platina seria polarizado por esse dipolo, que seria responsável pela repulsão do ligante *trans* a L. Todavia esse modelo não explicava o elevado efeito *trans* de ligante ácidos π tais como o CO e as olefinas.

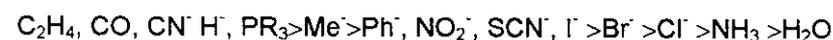
Chatt e Orgel ⁽³⁾ propuseram uma teoria baseada na estabilização do estado de transição por ligantes retiradores π . O ligante L retirador de elétrons promove a estabilização de uma bipirâmide trigonal, acelerando as reações de substituição.

A teoria mais aceita, no entanto, deriva de cálculos teóricos de superposição entre os orbitais do ligante labilizante L e os orbitais $6p_{\sigma}$ da platina, realizados por Langford e Gray ⁽⁴⁾. Os efeitos σ e π foram considerados separadamente.

O forte efeito *trans* dos ligantes H^{-} e CH_3^{-} foi justificado por esses cálculos. Esses mesmos cálculos sugerem a seguinte sequência de efeito labilizante: $H^{-} > PR_3 > SCN^{-} > I^{-} \cong Me^{-} \cong CO \cong CN^{-} > Br^{-} > Cl^{-} > NH_3 > H_2O$. O incremento na reatividade surge graças ao aumento da estabilização no estado de transição. O orbital p_z , ortogonal a qualquer orbital σ do complexo, participa das ligações dos grupos de entrada e de saída no estado de transição, o que leva a um decréscimo na estabilização do estado fundamental. ⁽⁵⁾

O efeito *trans* do CO, olefinas e DMSO foi explicado em termos de retrodoação π . Em um complexo plano-quadrado de platina, os orbitais d_{xz} e d_{yz} interagem com o ligante labilizante L. Contudo, após a formação do estado de transição, os quatro orbitais cheios, d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$ possuem simetria apropriada para uma interação efetiva com o ligante ácido π . Esta interação estabiliza a bipirâmide trigonal, acelerando a reação de substituição. Em outras palavras, o ligante ácido π remove a densidade eletrônica do metal, tornando-o mais susceptível a ataques nucleofílicos.

Langford e Gray ⁽⁴⁾ propuseram a seguinte seqüência para o efeito labilizante, em função dos efeitos σ e π :



¹ Basolo, F.; Pearson, R.G. *Prog. Inorg. Chem.* **1962**, *4*, 381.

² Grimberg, A.A. *Acta Physicochim. URSS* **1935**, *3*, 573.

³ (a) Chatt, J.; Duncanson, L.A.; Venanzi, L.M. *J. Chem. Soc.* **1955**, 4456. (b) Orgel, L.E. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *2*, 137.

⁴ Langford, C.H.; Gray, H.B. "Ligand Substitution Process", Benjamin, New York, **1956**, 27.

⁵ Lin, Z.; Hall, M.B. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 646.

**Anexo 3: A Voltametria Cíclica como Ferramenta para o Estudo de
Sistemas Organometálicos . ⁽¹⁾**

As técnicas eletroquímicas como a voltametria cíclica, polarografia, e coulometria têm sido cada vez mais aplicados a sistemas organometálicos ⁽²⁾ ; dentre eles a voltametria cíclica destacou-se marcadamente. Esta técnica permite o estudo de processos eletroquímicos em uma escala de tempo bastante ampla.

a3.1.1 A Voltametria Cíclica.

A voltametria cíclica consiste na aplicação de um potencial, variável com o tempo, sobre um eletrodo de trabalho, e a medida da corrente resultante. O potencial aplicado varia linearmente com o tempo, de um valor inicial E_i até um limite E_λ , onde a direção de varredura é invertida, voltando-se linearmente a E_1 , conforme ilustra a figura a3.1.

¹ (a) Lemoine, P. *Coord.Chem.Rev* 1988, 83, 169. (b) Osella, D. *Materials Chemistry and Physics*, 1991, 29, 117. (c) Gelger, W.E.; Connelly, N.G. *Adv.Organomet.Chem.*, 1985, 24, 87. (d) Geiger, W.E. *Prog.Inorg.Chem.*, 1985, 33, 275. (e) Drake, S.R. *Polyhedron*, 1990, 60, 697.

² (a) Evans, D.H.; O'Connell, K.M.; Petersen, R.A.; Kelly, M.J. *J.Chem.Ed.*, 1983, 60, 290. (b) Mabbott, G.A. *J.Chem.Ed.*, 1983, 60, 697. (c) Kissinger, P.T.; Heineman, W.R. *J.Chem.Ed.* 1983, 60, 702. (d) Geiger, W.E.; Connelly, N.G. *Adv.Organomet.Chem.* 1985, 29, 117. (e) Drake, S.R. *Polyhedron*, 1991, 29, 117.

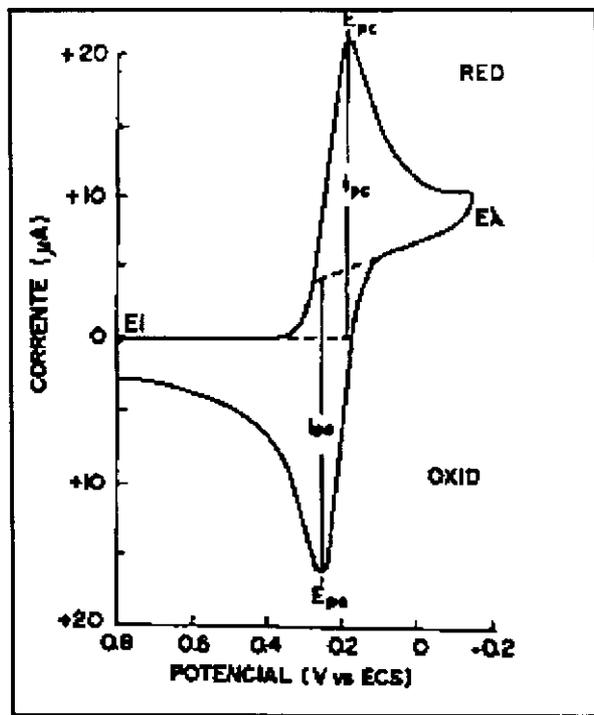


Figura a3.1. Voltamograma Cíclico para um Processo de Transferência de Elétons Reversível.

Onde:

E_{pc} = potencial de pico catódico

E_{pa} = potencial de pico anódico

E^0 = potencial formal

E_{λ} = potencial de inversão

$E_{1/2}$ = potencial de meia onda

i_{pc} = corrente de pico catódica

i_{pa} = corrente de pico anódica

O potencial do eletrodo de trabalho é determinado pela diferença de potencial aplicada entre os eletrodos de trabalho e referência. A velocidade de varredura é determinada pela variação dessa diferença com o tempo, estando na faixa de $5-1000 \text{ mV s}^{-1}$.

A mudança na velocidade de varredura possibilita a observação de eventos eletroquímicos distintos. Quando se empregam velocidades baixas, a observação dos fenômenos

mais lentos torna-se possível, ao passo que os eventos mais rápidos são estudados com varreduras mais rápidas, devido à similaridade entre as escalas de tempo.

Enquanto se aplica o potencial, a corrente gerada no eletrodo é medida como a resultante das correntes faradaica e capacitiva. Esta corrente está associada ao acúmulo de cargas na superfície dos eletrodos, como o resultado da aplicação da diferença de potencial. O uso de um eletrólito suporte minimiza esta corrente, mantendo-a sempre constante durante o experimento. Este eletrólito deve ser inerte e sua função é suprir os gradientes de carga gerados pelos eventos eletroquímicos. Geralmente, estes eletrólitos são constituídos de sais de metais alcalinos não complexantes. No caso de compostos organometálicos, os sais de tetraalquilamônio são empregados, uma vez que estes experimentos exigem o uso de solventes orgânicos, além de sofrerem decomposição sob alta voltagem.

A corrente faradaica está associada aos processos de oxirredução das espécies eletroativas, dependendo basicamente de dois fatores:

(1) **transporte de massa:** é a difusão da espécie eletroativa para suprir os gradientes de concentração na interface sólido/solução.

(2) **transporte de carga:** é a transferência eletrônica a partir do eletrodo para as espécies em solução e vice-versa.

a3.2 Voltametria Cíclica de Espécies Não Adsorvidas: Processos Reversíveis

A partir da equação de Randles-Sevcik (eq. 3.2) determinou-se que, em um processo reversível de transferência de n elétrons, a densidade de corrente de pico (I_p) é proporcional à concentração da espécie eletroativa (c^∞_0) em solução, à raiz quadrada da velocidade de varredura (v) e ao coeficiente de difusão (D).

$$I_p = -(2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} c^\infty_0 D^{1/2} v^{1/2} \text{ (equação 3.2)}$$

onde:

I_p = densidade de corrente no pico ($A \cdot cm^{-2}$)

D = coeficiente de difusão ($cm^2 \cdot s^{-1}$)

v = velocidade de varredura ($V \cdot s^{-1}$)

c^∞_0 = concentração da espécie eletroativa ($mol \cdot cm^{-3}$)

Quando se trata com um processo reversível, o potencial independe da concentração da espécie em estudo. Nestes sistemas, considera-se $E^0 = E_{1/2}$.

$$E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2 \text{ (equação 3.3)}$$

A reversibilidade do sistema, em solução, pode ser testada verificando-se se o gráfico de I_p versus $v^{1/2}$ é linear e passa pela origem, ou seja se o produto $I_p v^{-1/2}$ é constante. Alguns testes adicionais podem ser realizados. Estes testes são mostrados abaixo:

- (1) $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 59/n$;
- (2) $|E_p - E_{p/2}| = 59/n$;
- (para E medidos em mV e a 25 °C)
- (3) $|I_{pa}/I_{pc}| = 1$;
- (4) E_p não varia com a velocidade de varredura;
- (5) I^2 é proporcional ao tempo (t)

Em um processo reversível, a concentração da espécie eletroquimicamente ativa pode ser calculada segundo a equação de Nernst (eq. 4.4). A equação se aplica a este sistema devido à maior velocidade na transferência de elétrons, quando comparada à transferência de massa.

$$n(E - E^0)/59 = \log[O]/\log[R] = \log c_o(0,t)/\log c_R(0,t) \text{ (equação 4.4)}$$

a3.3. Processos Irreversíveis.

Quando um incremento na velocidade de varredura é acompanhado de um aumento considerável na velocidade do transporte de massa, tornando esta comparável à velocidade de transporte de carga, estamos tratando com um processo irreversível. Nestes processos, a concentração da espécies eletroativa na superfície do eletrodo é determinada por parâmetros cinéticos.

Um sistema pode ser caracterizado como totalmente irreversível segundo os seguintes testes :

- (1) $i_{pc} v^{-1/2}$ é constante;
- (2) $|i_{pa}/i_{pc}| \neq 1$;
- (3) $\Delta E_p \gg 59/n$ (para E medido em mV à 25°C);
- (4) um voltamograma irreversível apresenta pouca ou nenhuma simetria entre os picos catódicos e anódicos.

a3.4. Processos *Quasi-Reversíveis*:

É comum um processo ser reversível a baixas velocidades de varreduras, e ser irreversível a velocidades maiores. Esta região de transição é conhecida como *quasi-reversível*. Este processo está associado a oxirredução lenta das espécies eletroativas. Os parâmetros para identificação de um processo *quasi-reversível* a altas velocidades de varreduras são:

- (1) $|i_p|$ depende de $v^{1/2}$, no entanto a relação não é linear;
- (2) $\Delta E_p > 59/n$ e depende de v (para E medido em mV);
- (3) E_{pc} decresce com o aumento de v .

A figura a3.2 mostra voltamogramas típicos de processos irreversível, *quasi-reversível* e reversível.

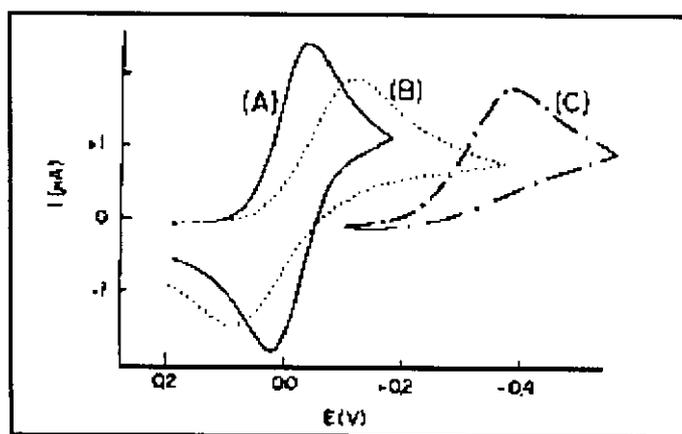


Figura a3.2 Voltamogramas típicos de processos irreversíveis , *quasi-reversível* e reversível.