

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE COMPLEXOS MONO E BIMETÁLICOS DE PALÁDIO E PLATINA COM LIGANTES CONTENDO NITROGÊNIO E ENXOFRE

Vagner Fernandes Knupp, Isa Carla Nicesio, Fernanda de Magalhães Queiroz, Robson Mendes Matos e Bernadette de F. Trigo Passos

Departamento de Química - ICEX - Universidade Federal de Minas Gerais - 31270-901 - Belo Horizonte - MG

Recebido em 20/9/96; aceito em 23/1/97

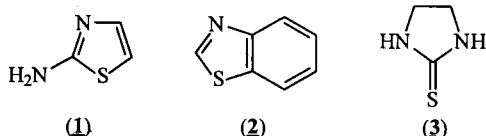
SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF PALLADIUM AND PLATINUM MONO- AND BIMETALLIC COMPLEXES WITH LIGANDS CONTAINING NITROGEN AND SULFUR. The synthesis of several mono- and bimetallic platinum and palladium complexes are reported. The monometallic complexes are of the type $[MCl_2(PEt_3)_2L]$ ($L=2$ -aminothiazol; benzothiazol; 2-imidazolidithione; $M=Pt$; Pd), and the bimetallic complexes ($[M_2Cl_4(PEt_3)_2L]$) are derived from them. Infrared spectroscopic characterization of the monometallic complexes shows that the metal centre are coordinated through the N-endocyclic ($L=2$ -aminothiazol; benzothiazol) and through the sulphur when $L=2$ -imidazolidithione. Coordination of a second metal fragment occurs *via* the sulphur atom ($L=2$ -aminothiazol; benzothiazol) according to infrared studies. $^{31}P\{^1H\}$ NMR spectroscopy suggest that the complexes have a *cis*- configuration since the $^1J_{Pt-P}$ are around the value found for this type of compound.

Keywords: 2-imidazolidithione; 2-aminothiazol; benzothiazol.

INTRODUÇÃO

A química de compostos organofosforados, principalmente aquela envolvendo fósforo com baixo número de coordenação, tem despertado um interesse grande nos últimos anos. O número de novos catalisadores contendo ligantes fosforados cresce a cada dia. Um grande avanço também tem sido observado no uso da espectroscopia de RMN multinuclear (^{31}P ; ^{195}Pt ; ^{13}C e 1H) na caracterização de compostos organometálicos, sendo que a espectroscopia de RMN $^{31}P\{^1H\}$ vem ocupando lugar de destaque ultimamente, por produzir espectros com facilidade e fornecer dados importantes quanto a geometria dos complexos.

Os ligantes 2-aminotiazol (1), benzotiazol (2), e 2-imidazolidinona (3) são ligantes importantes na química de coordenação pois apresentam três, dois e três sítios básicos, respectivamente. Pouco ou quase nada é encontrado sobre suas reatividades frente a organometálicos de platina e paládio.



Desta forma, objetivou-se a obtenção de compostos de coordenação de platina e paládio contendo os ligantes citados. Após a síntese e caracterização dos compostos monometálicos do tipo $[MCl_2(PEt_3)_2L]$ ($L = 2$ -aminotiazol; benzotiazol ou 2-imidazolidinona e $M = Pt(II)$ ou $Pd(II)$), decidiu-se utilizar tais complexos como ligantes na reação com os dímeros de platina (4) e paládio (5), uma vez que os ligantes nos complexos monometálicos ainda apresentam um ou dois sítios livres de coordenação, para a obtenção de compostos bimetalicos, os quais foram sintetizados e caracterizados, como será mostrado ao longo deste trabalho.

PARTE EXPERIMENTAL

Os compostos do tipo $[M_2Cl_4(PEt_3)_2]$ ($M = Pt$ (4) e/ou $M =$

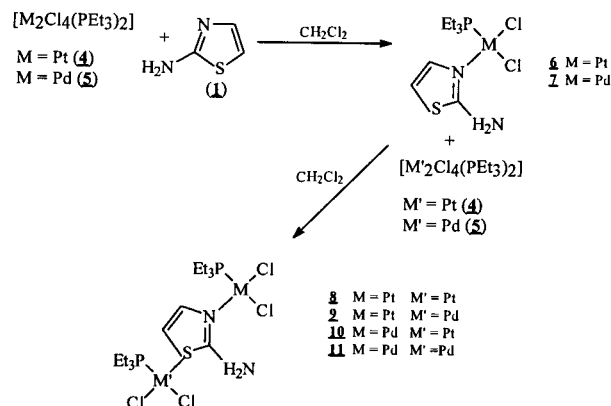
Pd (5)) foram preparados segundo as sínteses descritas por Dermontt, White e Whitesides¹, e Hartley².

Os ligantes foram adquiridos comercialmente, são da marca Aldrich^R e foram utilizados sem purificação prévia.

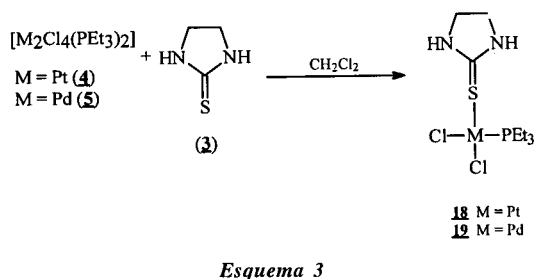
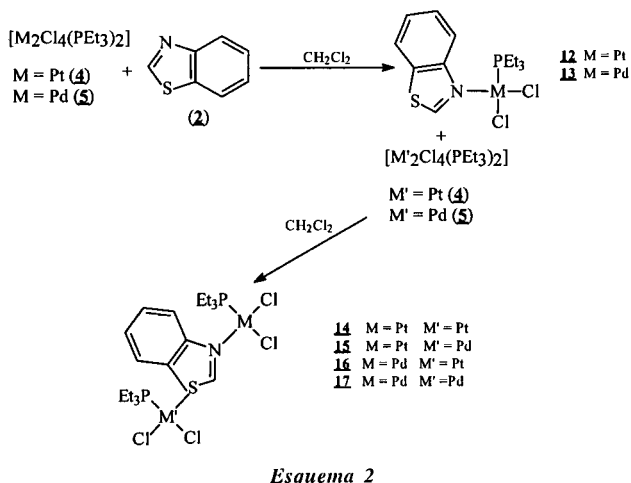
Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos no espectrômetro Perkin-Elmer 283-B em pastilhas de CsI. Os espectros de ressonância magnética nuclear de fósforo foram obtidos no aparelho Bruker AC-80 operando na frequência 32,4 MHz e utilizando-se H_3PO_4 como referência externa. Os pontos de fusão foram determinados no aparelho Leitz Wetzlar-Dialux, modelo 247 (sem correção) e os dados de análise elementar obtidos no aparelho microanalisador Perkin-Elmer 2400 CHN. Todos estes equipamentos pertencentes ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da UFMG.

Todas as sínteses foram realizadas utilizando-se técnicas padrão de manipulação de materiais sensíveis ao ar usando-se atmosfera de nitrogênio, tubo Schlenck e linha de vácuo. Os resultados de análise elementar estão de acordo com as estruturas propostas.

As reações realizadas seguiram os esquemas 1, 2 e 3 mostrados a seguir.



Esquema 1



a. Síntese dos Compostos Monometálicos

a.1. Compostos 6, 12 e 18

A uma solução de 0,4 mmol do ligante (1, 2 ou 3) em 4,0 ml de CH_2Cl_2 , recentemente destilado, adicionou-se uma solução de 0,2 mmol do dímero de platina (4), em 5,0 ml de CH_2Cl_2 . A mistura foi agitada por 24 horas. A evaporação total do solvente gerou os complexos desejados.

a.2. Compostos 7, 13 e 19

Uma solução de 0,3 mmol do dímero de paládio (5), em 15,0 ml de CH_2Cl_2 , recentemente destilado, foi adicionada à

solução de 0,6 mmol dos ligantes (1, 2 ou 3), em 30,0 ml de CH_2Cl_2 . Após agitação por 24 horas evaporou-se o solvente até a secura obtendo-se um óleo, que foi lavado, em banho de ultra-som por 30 min., com n-hexano (3 x 20,0 ml) resultando em um sólido cristalino.

b. Síntese dos Compostos Bimetálicos

b.1. Compostos 8, 10, 14 e 16

A uma solução de 0,3 mmol do dímero de platina (4) em 10,0 ml de CH_2Cl_2 , recentemente destilado, adicionou-se uma solução de 0,6 mmol dos compostos 6, 7, 12 ou 13, em 10,0 ml de CH_2Cl_2 . Após 60 minutos a solução se torna turva e a agitação é mantida por 24 horas, desaparecendo assim a turvação. O solvente é evaporado até a secura gerando um óleo o qual é lavado, em banho de ultra-som por 30 min., com n-hexano (3 x 10,0 ml) para se obter o composto bimetalico como um sólido cristalino.

b.2. Compostos 9, 11, 15 e 17

A uma solução de 0,2 mmol do dímero de paládio (5) em 10,0 ml de CH_2Cl_2 , recentemente destilado, adicionou-se uma solução de 0,4 mmol dos compostos 6, 7, 12 ou 13, em 10,0 ml de CH_2Cl_2 . A mistura foi agitada por 24 horas. Após a evaporação total do solvente constatou-se a presença do material de partida (5). Assim, redissolveu-se a mistura em 20,0 ml de CH_2Cl_2 e deixou-se em agitação por mais 24 horas. O solvente foi evaporado até a secura originando um óleo o qual foi lavado, em banho de ultra-som por 30 min., com n-pentano (3 x 10,0 ml) para se obter o composto bimetalico como um sólido cristalino.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

a. Compostos com 2-aminotiazol (1)

a.1. Compostos monometálicos

Os dados de espectroscopia no IV (Tabela 2) são condizentes com uma coordenação via N-endocíclico, já que se observa uma variação no comprimento de onda da banda de estiramento $C=N$, em torno de 40 cm^{-1} , em relação ao ligante livre (Figuras 1 e 2).

Uma coordenação via N-exocíclico (NH_2) pode ser descartada já que não se detecta nenhum deslocamento da banda de

Tabela 1. Pontos de fusão, cor, análise elementar e rendimento das reações de obtenção dos compostos mono e bimetalicos.

Composto	P.F. (°C)	Rend. (%)	Cor	Análise elementar					
				Teórico (%)			Experimental (%)		
				C	H	N	C	H	N
1	—	—	tijolo						
2	—	—	marron-esc.						
6	136-7	75,0	amarelo	22,3	4,0	5,8	21,4	3,8	5,5
7	125-6	77,0	amarelo	27,3	4,8	7,0	27,7	4,7	6,9
8	192-3	41,5	amarelo	20,8	4,0	3,2	19,2	3,7	3,0
9	226 dec.	61,5	vermelho	23,1	4,4	3,6	22,9	4,2	3,3
10	231-2	45,0	vermelho	23,1	4,4	3,6	23,0	4,1	3,3
11	236 dec.	43,5	vermelho	26,1	5,0	4,1	25,3	4,8	3,9
12	154-5	74,0	amarelo-esv.	28,4	4,0	2,8	28,0	3,8	2,5
13	159-60	75,0	amarelo	34,4	4,8	3,4	34,2	4,5	3,2
14	149-50	49,5	amarelo-esv.	24,3	4,0	1,6	23,9	3,8	1,3
15	230 dec.	68,5	marron-av.	26,9	4,4	1,7	26,6	4,5	1,5
16	151-2	45,0	amarelo-esc.	26,9	4,4	1,7	27,1	4,5	1,6
17	235 dec.	67,5	laranja	30,3	4,9	2,0	29,9	4,8	2,1
18	180-2	78,0	verde-claro	22,2	4,4	5,8	22,0	4,2	5,6
19	156-8	65,5	amarelo	27,2	5,3	7,0	27,8	5,4	7,3

Tabela 2. Dados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (cm^{-1}).

	1	6	7
C=N	1640	1600	1600
C-S	690	680	680
C-N	1200	1210	1210
M-N	—	500	520
M-Cl	—	360	340
N-H	3440 / 3320	3420 / 3320	3440 / 3320

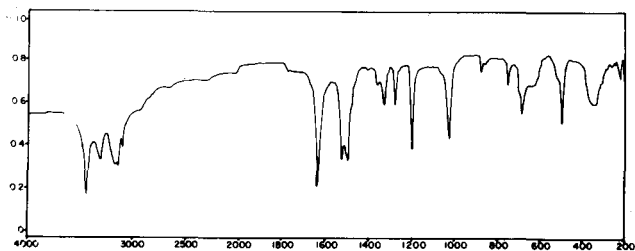


Figura 1. Espectro de absorção na região do IV do composto (**1**).

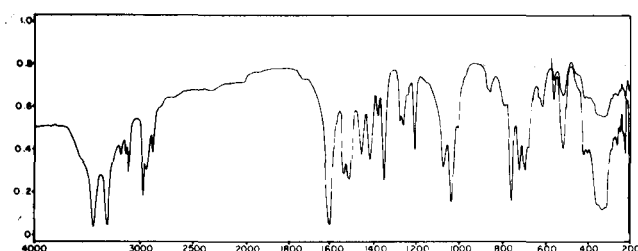


Figura 2. Espectro de absorção na região do IV do complexo (**6**).

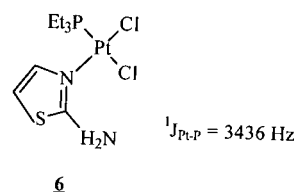
estiramento N-H no espectro de absorção na região do IV dos compostos **6** (Figura 2) e **7**. Além disso, ocorre também um deslocamento da banda de estiramento C-N, em torno de 10 cm^{-1} após a complexação. Já na região de baixa frequência do espectro de absorção na região do IV desses complexos nota-se o aparecimento de duas novas bandas. Uma delas pode ser atribuída ao estiramento M-N (500 cm^{-1} (**6**) e 520 cm^{-1} (**7**)) e outra ao estiramento M-Cl (360 cm^{-1} (**6**) e 340 cm^{-1} (**7**)). Ambas atribuições estão condizentes com os dados da literatura³⁻¹¹ e confirmam a presença do fragmento $[\text{MCl}_2(\text{PEt}_3)]$ ao 2-aminotiazol.

Os estudos de espectroscopia de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos compostos **6** e **7** também sugerem a coordenação dos fragmentos $[\text{MCl}_2(\text{PEt}_3)]$ ao 2-aminotiazol, já que se observa uma variação no deslocamento químico do fósforo da PEt_3 em relação aos materiais de partida (**4**) e (**5**) (tabela 3). O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de (**6**) mostra uma $^1J_{\text{Pt-P}} = 3436 \text{ Hz}$, sugerindo uma configuração *cis*- ao redor da platina, já que este valor é típico para complexos que apresentam o átomo de fósforo

Tabela 3. Dados de ressonância magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Composto	δ_{P}	$^1J_{\text{Pt-P}}$ (Hz)
4	10,4	3813
5	9,2	—
6	- 0,53	3436
7	34,9	—

trans- a cloro¹²⁻¹³. De um modo geral, as constantes de acoplamento Pt-P para complexos com configuração *trans*- são menores que aquelas apresentadas em compostos com geometria *cis*-. No caso de complexos com Cl^- *trans*- a PR_3 , ocorre um fortalecimento da ligação Pt-P, já que os íons Cl^- não são bons receptores π . Com isto é de se esperar que $^1J_{\text{Pt-P}}$ para complexos com P *trans*- a Cl sejam maiores do que quando se tem P *trans*- a P, já que o fósforo é um melhor receptor π ¹²⁻¹⁵. Por analogia, pode-se sugerir que o complexo de paládio (**7**) também apresente uma configuração *cis*-.



a.2. Compostos bimetalícos

Uma vez obtidas as espécies (**6**) e (**7**), as quais apresentam ainda dois outros centros de coordenação: N-exocíclico e S-endocíclico, ou seja apresentam potencial de atuar como ligantes, resolveu-se utilizá-las na reação com os dímeros $[\text{M}_2\text{Cl}_4(\text{PEt}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Pt}$ (**4**) e/ou $\text{M} = \text{Pd}$ (**5**)) produzindo os complexos bimetalícos (**8**), (**9**), (**10**) e (**11**). Os dados da espectroscopia de absorção na região do infravermelho (Tabela 4) condizem com as estruturas propostas, pois uma coordenação via N-amínico pode ser descartada já que não se observa nenhum deslocamento da banda de estiramento N-H¹¹. O deslocamento da banda C-S (observado para todos os compostos) é uma indicação da ligação via S-endocíclico com os fragmentos $[\text{MCl}_2(\text{PEt}_3)]$ ($\text{M} = \text{Pt}$ ou Pd). Além disto, observou-se também o aparecimento das bandas M-S ($\text{M} = \text{Pt}$ ou Pd) e M-Cl (quando $\text{M} \neq \text{M}'$)⁶ (Figura 3).

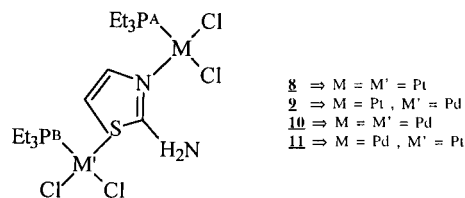


Tabela 4. Dados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (cm^{-1}).

	1	8	9	10	11
C=N	1640	1600	1600	1600	1600
C-S	690	680	680	680	680
C-N	1200	1200	1210	1250	1250
M-N	—	510	500	510	400
M-S	—	360	355	390	385
N-H	3440 / 3320	3430 / 3320	3440 / 3330	3440 / 3320	3445 / 3330
M-Cl	—	385	400(Pt) / 330(Pd)	465(Pt) / 330(Pd)	340

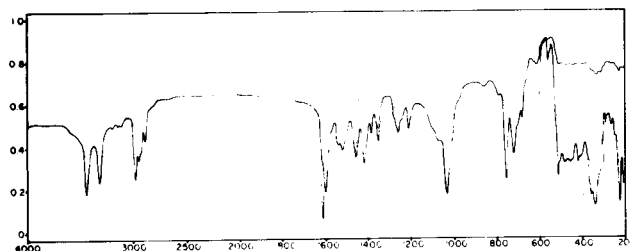


Figura 3. Espectro de absorção na região do IV do complexo (10).

Os dados listados na tabela 5 confirmam as estruturas propostas para os compostos bimetálicos obtidos. O composto (8) apresenta δ 8,6 para o P^A e $^1J_{\text{Pt-P}^A} = 3843$ Hz, e δ 7,9 para o P^B e $^1J_{\text{Pt-P}^B} = 3840$ Hz e os valores da constante de acoplamento Pt-P sugerem que os P^A e P^B estão em posição *cis*- em relação ao ligante 2-aminotiazol. Já o composto (9) apresenta δ 8,6 para o P^A e δ 48,3 para o P^B e $^1J_{\text{Pt-P}^A} = 3848$ Hz, este valor está em concordância com a estrutura sugerida para este composto. Interessante notar que após a complexação do fragmento de [Pd] ao S-endocíclico do complexo [PtCl₂(PEt₃)L] (L = 2-aminotiazol) observou-se uma pequena variação na $^1J_{\text{Pt-P}^A}$ em relação ao composto-pai (4), sugerindo um aumento no caráter s da ligação Pt-P^A. O composto (10) mostra um singlete a δ 39,1 para o P^A e um singlete com os respectivos satélites da platina a δ 9,2 para o P^B com constantes de acoplamento $^1J_{\text{Pt-P}^B} = 3838$ Hz. Já o composto (11) apresenta um singlete a δ 36,0 para o P^A e um singlete a δ 48,3 para o P^B. Por analogia com os compostos (8) e (9), onde $^1J_{\text{Pt-P}}$ sugerem uma configuração *cis*-, pode-se inferir o mesmo para os complexos de paládio.

Tabela 5. Dados de ressonância magnética nuclear de ³¹P{¹H}.

Composto	δ_{PA}	δ_{PB}	$^1J_{\text{Pt-P}^A}$ (Hz)	$^1J_{\text{Pt-P}^B}$ (Hz)
4	10,4	—	3813	—
5	9,2	—	—	—
8	8,6	7,9	3843	3840
9	8,6	48,3	3848	—
10	39,1	9,2	—	3838
11	36,0	48,3	—	—

b. Compostos com benzotiazol (2)

b.1. Compostos monometálicos

Os dados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (Tabela 6) e espectroscopia de RMN ³¹P{¹H} (Tabela 7) permitem sugerir as estruturas para os compostos monometálicos (Pt ou Pd) com benzotiazol (2). Na comparação dos espectros de absorção na região do IV do ligante livre (Figura 4) com o do complexo monometálico de platina (12) (Figura 5) observa-se o aparecimento de três novas bandas, a saber: $\nu(\text{Pt-N})$ (410 e 355 cm⁻¹) e $\nu(\text{Pt-Cl})$ (325 cm⁻¹), as quais sugerem a presença do fragmento [PtCl₂(PEt₃)] ligado ao átomo de nitrogênio do benzotiazol. Além disto, observa-se também um deslocamento da banda de estiramento $\nu(\text{C-N})$, reforçando a hipótese de ligação via o nitrogênio do ligante. Já para o complexo de paládio com o mesmo ligante (13) observa-se o aparecimento de uma banda a 340 cm⁻¹, no seu espectro de absorção na região do IV, que pode ser atribuída ao estiramento $\nu(\text{Pd-N})$, possivelmente por esta estar sendo encoberta pela banda $\nu(\text{Pd-Cl})$. Contudo, observa-se um deslocamento na banda de estiramento $\nu(\text{C-N})$, sugerindo, similarmente ao complexo (12), uma coordenação do fragmento [PdCl₂(PEt₃)] via o átomo de nitrogênio do benzotiazol. Os dados da espectroscopia de absorção na região

Tabela 6. Dados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (cm⁻¹).

	2	12	13
C=N	1480	1480	1480
C-S	690	695	695
C-N	1320 / 1290	1300 / 1270	1300 / 1270
M-N	—	410 / 355	—
M-Cl	—	325	240

Tabela 7. Dados de ressonância magnética nuclear de ³¹P{¹H}.

Composto	δ_{P}	$^1J_{\text{Pt-P}}$ (Hz)
4	10,4	3813
5	9,2	—
12	7,2	3521
13	37,6	—

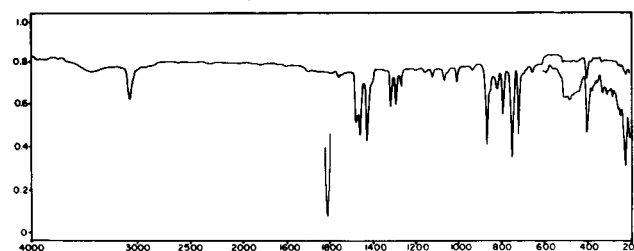


Figura 4. Espectro de absorção na região do IV do composto (2).

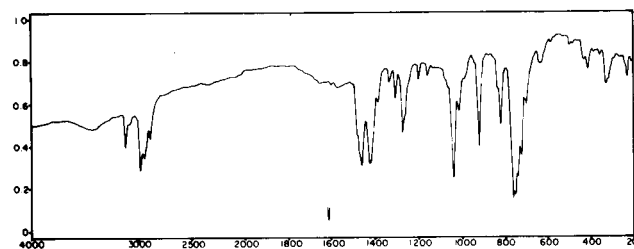
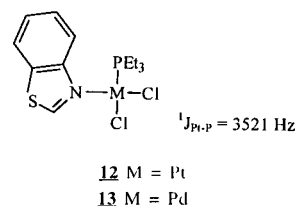


Figura 5. Espectro de absorção na região do IV para o complexo (12).



do IV para os complexos (12) e (13) estão de acordo com a literatura^{4,6,11,17}.

Mais evidências para a coordenação dos fragmentos [MCl₂(PEt₃)] (M = Pt ou Pd) são obtidas a partir dos estudos de espectroscopia de RMN ³¹P{¹H} (Tabela 7). Porém, mais importante que isto é a informação a respeito da configuração dos ligantes ao redor do metal, que pode ser obtida com segurança destes estudos. Para o complexo (12), observa-se um singlete a δ 7,2; com os respectivos satélites da platina, fornecendo uma constante de acoplamento $^1J_{\text{Pt-P}^A} = 3521$ Hz, que como já explicado anteriormente é típica de compostos do tipo *cis*-^{12,15}. Já o complexo de paládio (13) apresenta um singlete a δ 37,6. Por analogia, pode-se sugerir para este composto uma configuração também do tipo *cis*-.

b.2. Compostos bimetálicos

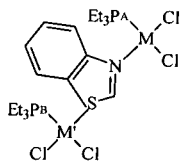
Seguindo-se a síntese dos compostos monometálicos do tipo $[MCl_2(PEt_3)_2L]$ ($L = \text{benzotiazol}$, $M = \text{Pt}$ (**12**) e/ou $M = \text{Pd}$ (**13**))¹⁸, decidiu-se utilizar tais compostos como ligantes na reação com os dímeros de platina (**4**) e paládio (**5**) uma vez que os mesmos ainda apresentam um sítio livre de coordenação, ou seja, o S-endocíclico.

Dados da espectroscopia de absorção na região do infravermelho, tabela 8, sugerem uma coordenação via o átomo de enxofre, por um segundo fragmento metálico. Tal afirmação baseia-se no fato de observar-se um deslocamento considerável ($\sim 50 \text{ cm}^{-1}$) na banda de estiramento $\nu(\text{C-S})$ no espectro de absorção na região do infravermelho para os compostos (**14**) (Figura 6), (**15**), (**16**) e (**17**)¹¹. É interessante notar que, diferentemente dos complexos (**8**)-(b11), naqueles de números (**14**)-(b17) observa-se uma variação na banda de estiramento $\nu(\text{C-S})$ para número de onda maiores, indicando uma maior basicidade do enxofre do ligante 2-aminotiazol comparado com o do benzotiazol. De fato isto poderia ser esperado já que o par de elétrons livres do S no benzotiazol está envolvido numa conjugação adicional com o anel benzênico.

Observa-se também, no espectro de absorção na região do infravermelho para o composto (**14**), o aumento de intensidade^{20,21,22} da banda de estiramento $\nu(\text{Pt-Cl})$ (330 cm^{-1}). O mesmo fato é observado com a banda de estiramento $\nu(\text{Pd-Cl})$ para o composto (**17**).

Para os compostos (**15**) e (**16**) foi detectado uma banda referente ao estiramento $\nu(\text{Pd-Cl})$ (340 cm^{-1}) e $\nu(\text{Pt-Cl})$ (330 cm^{-1}), respectivamente, em seus espectros de absorção na região do infravermelho destes complexos. Nota-se, também, da análise da tabela 8 o aparecimento de uma nova banda de estiramento $\nu(\text{M-S})$ na região entre $378\text{-}350 \text{ cm}^{-1}$ para todos os compostos bimetálicos⁶, confirmando, assim, a presença de mais um fragmento metálico ligado ao benzotiazol¹⁸.

Os dados apresentados na tabela 9 estão em concordância com as estruturas propostas para os compostos bimetálicos (**14**), (**15**), (**16**) e (**17**).



Os deslocamentos químicos δ 7,4 (P^A), δ 7,1 (P^B) (**14**); δ 7,4 (P^A), δ 40,3 (P^B) (**15**); δ 42,0 (P^A), δ 8,4 (P^B) (**16**); δ 41,0 (P^A), δ 43,0 (P^B) (**17**) e as constantes de acoplamento $^1J_{\text{Pt-PA}} = 3515 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{Pt-PB}} = 3510 \text{ Hz}$ (**14**); $^1J_{\text{Pt-PA}} = 3520 \text{ Hz}$ (**15**); $^1J_{\text{Pt-PB}} = 3500 \text{ Hz}$ (**16**), sugerem por analogia com os compostos (**8**), (**9**), (**10**) e (**11**) uma configuração *cis*- para os bimetálicos estudados.

c. Compostos com 2-imidazolidinona (**3**)

c.1. Compostos monometálicos

O ligante 2-imidazolidinona (**3**) é uma espécie que apresenta três sítios básicos de coordenação. Na análise do seu espectro de

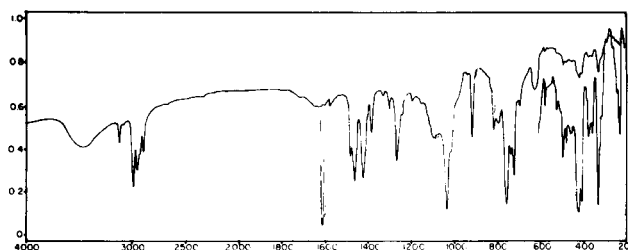
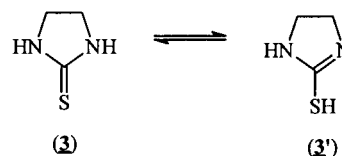


Figura 6. Espectro de absorção na região do IV para o complexo (**14**).

Tabela 9. Dados de ressonância magnética nuclear de $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Composto	δ_{PA}	δ_{PB}	$^1J_{\text{Pt-PA}}$ (Hz)	$^1J_{\text{Pt-PB}}$ (Hz)
4	10,4	—	3813	—
5	9,2	—	—	—
14	7,4	7,1	3515	3510
15	7,4	40,3	3520	—
16	42,0	8,4	—	3500
17	41,0	43,0	—	—

absorção na região do infravermelho (Figura 7) foi detectado a presença de duas formas tautoméricas¹⁰ ($\nu(\text{S-H}) = 2575 \text{ cm}^{-1}$).



Com a possibilidade de se estudar a reatividade deste ligante frente a metais de transição, optou-se pelo uso dos compostos bimetálicos do tipo $[M_2Cl_4(PEt_3)_2]$ onde $M = \text{Pt}$ (**4**) e $M = \text{Pd}$ (**5**). A obtenção dos novos compostos (**18**) e (**19**), resultantes da reação descrita anteriormente pode ser confirmada pela análise dos dados das tabelas 10 e 11. Tanto para o composto (**18**), quanto para o (**19**) (Tabela 10) ocorre o desaparecimento das bandas de estiramento $\nu(\text{S-H})$ (2575 cm^{-1}) e $\nu(\text{C-S})$ (655 cm^{-1}) presentes no espectro de absorção na região do infravermelho do ligante (Figura 7), o que indica que a forma tautomérica (**3**) é mais estável quando complexada a metais de transição²⁶ do que a forma tautomérica (**3'**). Observando ainda a tabela 10 pode-se verificar o aparecimento das bandas de estiramento $\nu(\text{Pt-S})$ (370 cm^{-1}) e $\nu(\text{Pt-Cl})$ (360 cm^{-1}) (**18**); $\nu(\text{Pd-S})$ (380 cm^{-1}) e $\nu(\text{Pd-Cl})$ (370 cm^{-1}) (**19**). Nos estudos dos espectros de absorção no infravermelho dos compostos (**18**) e (**19**) (Figura 8) observa-se um aumento na intensidade da banda de estiramento $\nu(\text{C=S})$ (1040 cm^{-1} (**18**) e 1035 cm^{-1} (**19**))^{23,24,25}, indicando uma complexação via S-exocíclico do ligante.

Os dados de ressonância magnética nuclear de $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ para os compostos (**18**) e (**19**) se encontram listados na tabela 11. Esses resultados (δ 7,4 e $^1J_{\text{Pt-P}} = 3556 \text{ Hz}$ (**18**) e δ 35,0 (**19**)) confirmam as estruturas propostas, e pelo valor de $^1J_{\text{Pt-P}}$ pode-se sugerir que o átomo de fósforo da trietilfosfina, que está ligado a platina se

Tabela 8. Dados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (cm^{-1}).

	2	14	15	16	17
C=N	1480	1480	1485	1485	1480
C-S	690	740	740	740	740
M-N	—	410	410	400	400
M-S	—	378	375	355	350
M-Cl	—	330	340(Pt) / 330(Pd)	340(Pt) / 330(Pd)	340

Tabela 10. Dados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (cm^{-1}).

	3	18	19
C=S	1040	1040	1035
C-S	655	SOME	SOME
M-S	—	370	380
S-H	2575	SOME	SOME
M-Cl	—	360	370
C-N	1275	1270	1270

Tabela 11. Dados de ressonância magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Composto	δ_{P}	$^1J_{\text{P-P}}$ (Hz)
4	10,4	3813
5	9,2	—
18	7,4	3556
19	35,0	—

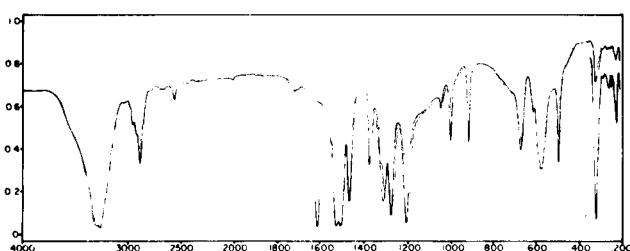


Figura 7. Espectro de absorção na região do IV do composto (**3**).

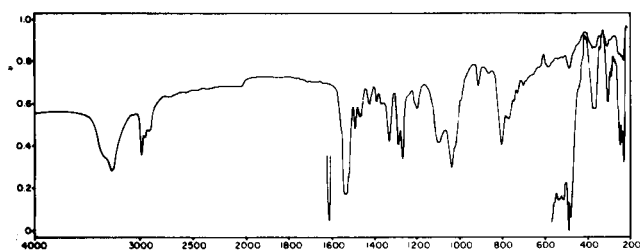
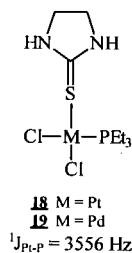


Figura 8. Espectro de absorção na região do IV do complexo (**19**).

encontra na posição *cis*- ao ligante. Por analogia, pode-se inferir o mesmo para o composto de paládio (**19**)^{12,13,14,15}.



AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e à Pró-reitoria de Pesquisa da Universidade Federal de Minas Gerais (PrPq-UFMG) pelo suporte financeiro recebido para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Mc. Dermont, J. X.; White, J. F.; Whitesides, G. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6521.
2. Hartley, F. R.; *Organomet. Chem. Rev. A* **1970**, *6*, 119.
3. Trigo Passos, B. F.; *Síntese e caracterização de compostos organoestânicos envolvendo fosfinas mono-, bi-, e tridentadas*. Tese de doutorado, Departamento de Química-ICEx-UFMG, Belo Horizonte MG, 1989.
4. Matos, R. M.; *Estudos da complexação de algumas tioalcanaminas com metais de transição*. Dissertação de mestrado, Departamento de Química-ICEx-UFMG, Belo Horizonte MG, 1989.
5. Matos, R. M.; Filgueiras, C. A. L.; *Trans. Met. Chem.* **1990**, *15*, 297
6. Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra*; John Wiley e Sons; New York, 1986; 4nd edition.
7. Mijovic, M. P. V.; Walker, J.; *J. Chem. Soc.* **1961**, 3381.
8. Angyal, C. L.; Werner, R. L.; *J. Chem. Soc.* **1952**, 2911.
9. Davidovics, G.; Choutean, J.; *Spectroch. Acta* **1966**, *22*, 703.
10. Choutean, J.; Davidovics, G.; Metzger, J.; Bonzon, A. *Spectroch. Acta* **1966**, *22*, 719.
11. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; John Wiley e Sons; New York, 1981; 4nd edition.
12. Nixon, J. F.; Pidcock, A.; *Annual Review of NMR Spectroscopy* **1969**, *2*, 459.
13. Matos, R. M.; *Novel compounds derived from phosphoalkynes*. Tese de doutorado, School of Chemistry and Molecular Sciences, University of Sussex, Falmer - Brighton, England, 1993.
14. Verkade, J. G.; Quin, L. D.; *Methods in Stereochemical Analysis*; VCH; Deerfield Beach, Florida, 1987.
15. Ajulu, F. A.; Bartsch, R.; Carmichael, D.; Johnson, J. A.; Jones, C.; Matos, R. M.; Nixon, J. F.; In *Phosphorus-31 NMR Spectral Properties in Compound Characterization and Structural Analysis*; Verkade, J. G.; Quin, L. D., Ed; VCH; New York, 1994; p 229.
16. Knupp, V. F.; Trigo Passos, B. F.; Matos, R. M.; 9^o Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - MG - livro de resumos, p 98, 1995.
17. Metzger, J; Cherrier, C.; *Compt. Rend.* **1949**, *228*, 239.
18. Nicesio, I. C.; Oliveira, A. M.; Matos, R. M.; Trigo Passos, B. F.; Filgueiras, C. A. L.; 17^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - VII Simpósio Nacional de Química Inorgânica - livro de resumos, QI - 190, 1994.
19. Nicesio, I. C.; Matos, R. M.; Trigo Passos, B. F.; 18^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - 7^o Encontro Brasileiro de Fotoquímica e Fotobiologia - livro de resumos, QI - 45, 1995.
20. Mc Dermont, J. X.; White, J. F.; Whitesides, G. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6521.
21. Lawson Jr., J. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3398.
22. van Tilborg, M. W. E. M.; van Houte, J. J.; van Thuijl, J.; *Org. Mass Spect.* **1984**, *19*, 16.
23. Caitos, H. A.; *Org. Synth.* **1948**, *26*, 16.
24. Mitchell, T. N.; Amamria, A.; Killing, H.; Rutschow, D.; *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304*, 257.
25. Bruce, M. I.; Hameister, C.; Swincer, A. G.; Wallis, R. C.; Ittel, S. D.; *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 78.
26. Bouças, C. H. S.; Queiroz, F. M.; Matos, R. M.; Trigo Passos, B. F.; 8^o Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - MG - livro de resumos, p 70, 1994.
27. Queiroz, F. M.; Trigo Passos, B. F.; Matos, R. M.; 18^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - 7^o Encontro Brasileiro de Fotoquímica e Fotobiologia - livro de resumos, QI - 16, 1995.