

Salette Linhares Queiroz

Departamento de Química Geral e Inorgânica - UNESP - CP 355 - 14800-900 - Araraquara - SP

Alzir Azevedo Batista

Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos - CP 676 - 13565-905- São Carlos - SP

Recebido em 17/9/96; aceito em 17/9/97

**CIS-TRANS ISOMERISM: FROM WERNER TO THE PRESENT DAYS:** In coordination chemistry the study of geometrical isomerization and reactivity of specific isomers is a topic of major importance. The preparation of specific isomers often requires considerable complexity, and it is important to acquire a sense of what is involved in studying isomerism in laboratory. If it is difficult sometimes to prepare pure isomers, it is not easier to understand the mechanisms of isomerization reactions since studies on this subject have shown conflicting results and different interpretations on the same system have been reported in the literature. Although *cis-trans* isomerism in octahedral metal complexes is a common occurrence, there are relatively few studies reporting how these isomerizations occur. This paper gives an overview on *cis-trans* isomerization processes and identification of these species.

**Keywords:** complexes; isomerism; *cis-trans*.

## INTRODUÇÃO

O fenômeno do isomerismo *cis-trans* em química inorgânica é capaz de ilustrar, em termos de número de exemplos conhecidos, o progresso da química inorgânica sintética. De fato, desde os estudos realizados por Werner no início deste século até os nossos dias, uma gama enorme de trabalhos envolvendo este tipo de isômeros vem sendo mencionada na literatura<sup>1-7</sup>.

Em se tratando de isômeros em complexos inorgânicos é sempre importante lembrar que a síntese dos mesmos, a comprovação de suas estruturas moleculares e a avaliação de suas propriedades, forneceram os argumentos decisivos para que Werner pudesse desenvolver e defender a sua teoria de coordenação. A importância destes estudos à sua época colocou Werner em posição de destaque na química de coordenação de tal maneira que o seu nome é virtualmente sinônimo deste campo<sup>8</sup>. Investigações similares a respeito de novos isômeros e das suas reações de isomerização são relevantes na atualidade uma vez que estudos físicos, químicos e teóricos de algumas destas reações podem conduzir ao entendimento de mecanismos de rearranjo<sup>9,10</sup>, de diferenças estruturais entre os isômeros<sup>11</sup> e da contrastante reatividade química de alguns pares isoméricos *cis-trans*<sup>12,13</sup>. Estudos de isomerização *cis-trans* de complexos quadrado planares de platina(II) e paládio(II) são intensamente realizados<sup>14-17</sup>, sendo esta atenção dispensada devido não somente ao aspecto mecanístico, como também pelo fato de que podem fornecer informações mais gerais a respeito da compreensão de reações de substituição neste tipo de complexos. É também importante observar que o estudo do isomerismo *cis-trans* envolvendo complexos de metais do grupo da platina, em particular, tem sido alvo de grande interesse devido à aplicabilidade de alguns isômeros desta classe de compostos como agentes antitumorais<sup>18</sup>. A estereoquímica de complexos de platina(II), por exemplo, é frequentemente reconhecida como sendo de grande importância para a atividade biológica dos mesmos, pois o isômero *cis* do [PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] é um agente antitumoral ativo, ao passo que o isômero *trans* é inativo<sup>18</sup>. Em contraste, o isômero *cis* do [PdCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] é inativo<sup>19</sup>. Isto pode ser atribuído ao rápido isomerismo *cis-trans* de complexos de paládio(II) em solução. É verdade que o isômero *trans* da platina(II) é também mais

estável que o isômero *cis*, na ordem de 13 kJ mol<sup>-1</sup>, entretanto, neste caso, o processo de isomerização é mais lento que para o similar de paládio(II)<sup>19</sup>. Investigações a respeito de distintas atividades catalíticas para os vários isômeros possíveis de um complexo são também realizadas e impulsionam o estudo destas espécies<sup>20, 21</sup>.

Algumas formas de obtenção de isômeros *cis-trans* de complexos de metais do grupo da platina, os métodos físicos usados na elucidação das suas estruturas, suas reações de isomerização e propostas mecanísticas serão aqui revistas.

Berzelius propôs em 1823 que substâncias de mesma composição, mas que apresentassem diferentes propriedades, fossem chamadas de isoméricas, do grego *ισομερηζ* (composto de partes iguais), nascendo assim o conceito de isomerismo<sup>22</sup>. Embora o isomerismo possa ser dividido em vários tipos, pode-se afirmar que existem apenas duas formas básicas: **Isomerismo Estrutural e Estereoisomerismo**.

## ISOMERISMO ESTRUTURAL

O qual é também chamado de constitucional ou de posição, ocorre quando duas ou mais moléculas têm a mesma fórmula empírica mas os seus constituintes são arranjados diferentemente; existe diferença na seqüência de ligação átomo a átomo. Existem várias formas deste tipo de isomerismo, sendo os de hidratação, de polimerização, de coordenação e de ligação os mais freqüentemente abordados na literatura<sup>23</sup>.

## ESTEREOISOMERISMO

Ocorre quando dois ou mais compostos têm a mesma fórmula empírica e a mesma seqüência de ligação átomo a átomo mas estes diferem no seu arranjo espacial. O estereoisomerismo, por sua vez, é subdividido em isomerismo geométrico e isomerismo óptico<sup>23,24</sup>. Nesta breve revisão nos deteremos no conceito de isomerismo geométrico.

O isomerismo geométrico do tipo *cis-trans* é observado quando dois grupos iguais ocupam posições adjacentes (*cis*) ou opostas (*trans*) um em relação ao outro em um complexo<sup>24</sup>. Um grande número de exemplos ilustram esta situação na geometria octaédrica, podendo-se citar o exemplo clássico dos

isômeros violeta (*cis*) e verde (*trans*) do  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+ \text{Cl}^-$ , investigados por Werner<sup>23</sup>. Na geometria quadrado planar isômeros *cis* e *trans* são também comuns, sendo a platina e o paládio metais onde observa-se com frequência este fenômeno<sup>14-17</sup>.

Uma outra nomenclatura também bastante empregada quando se trata de isômeros geométricos cita a posição *cis* ou *trans* de cada um dos ligantes ou pontos de coordenação iguais, um em relação ao outro, presentes na molécula. Assim, os 5 isômeros possíveis do complexo  $[\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})_2(\text{PPh}_3)_2]$  são descritos como *cct*, *tft*, *ctc*, *tcc*, *ccc*, de acordo com a tríade de pares doadores (N,N)-(S,S)-(P,P)<sup>25</sup>, conforme ilustra a figura 1.

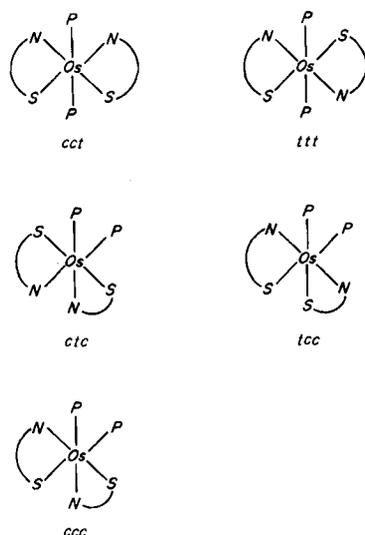


Figura 1. Isômeros geométricos do complexo  $[\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})_2(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>25</sup>.

Um outro tipo de isomerismo geométrico é o facial (*fac*) e o meridional (*mer*). Compostos de fórmula  $[\text{MK}_3\text{L}_3]$ , onde K e L são ligantes monodentados, por exemplo, podem apresentar os isômeros *fac* e *mer*. O termo *fac* designa um composto no qual três átomos doadores idênticos estão na face do octaedro. O termo *mer* designa o outro isômero, no qual três grupos idênticos estão no meridiano do octaedro<sup>24</sup>.

Uma ampla investigação de isômeros geométricos envolve a obtenção dos mesmos e suas caracterizações por métodos físicos diversos. Na realização destes estudos é comum a obtenção de misturas de isômeros, sendo suas separações também de primordial importância. O entendimento do mecanismo de formação e eventualmente de interconversão entre pares isoméricos é também relevante, bem como a análise de suas possíveis aplicações, seja como agentes antitumorais ou catalíticos, por exemplo.

## MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE ISÔMEROS GEOMÉTRICOS CIS-TRANS

Isômeros geométricos *cis-trans* podem ser obtidos nas suas formas puras por meio de rotas sintéticas distintas ou como misturas, fazendo-se, quando possível, a separação dos mesmos.

A síntese de uma série de isômeros geométricos pode envolver grandes dificuldades e um considerável volume de trabalho, uma vez que a estereoquímica dos isômeros é muitas vezes controlada por pequenas alterações nas condições de reação, que precisam ser cuidadosamente selecionadas e rigorosamente mantidas<sup>26,27</sup>. Temperatura, solvente e tempo de reação costumam apresentar-se como fatores determinantes na obtenção de isômeros geométricos distintos. Na preparação dos isômeros geométricos *cis* e *trans* do complexo  $[\text{PtCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2]$  em acetona, por exemplo, um tempo de

reação de 30 minutos conduz à formação do isômero *cis*, enquanto que o prolongamento deste período até 67 horas conduz à formação do isômero *trans*<sup>28</sup>, conforme ilustra o esquema reacional da figura 2.

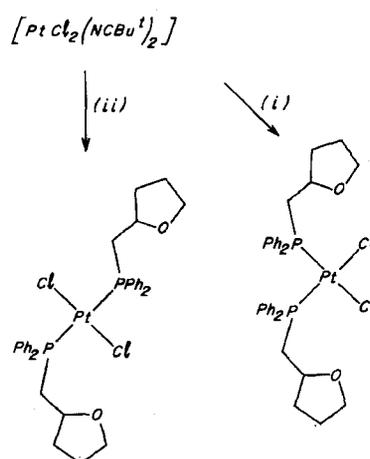


Figura 2. Esquema reacional da preparação dos isômeros *cis*- e *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2]$  onde (i) adição de 2 equivalentes do ligante  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$  em acetona com tempo de agitação de 30 minutos e (ii) adição de 2 equivalentes do ligante  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$  em acetona com tempo de agitação de 67 horas<sup>28</sup>.

A reação do complexo de Rh(I),  $[\text{Rh}(\text{SPh})(\text{PMe}_3)_3]$ , com HSPh conduz à formação de dois complexos isoméricos de Rh(III)<sup>29</sup>, conforme ilustra a figura 3. A obtenção de um produto ou de outro é também dependente do tempo de reação empregado, uma vez que quando HSPh é adicionado a uma solução de hexano contendo o complexo  $[\text{Rh}(\text{SPh})(\text{PMe}_3)_3]$  o isômero *cis,mer*- $[\text{RhH}(\text{SPh})_2(\text{PMe}_3)_3]$  precipita imediatamente como um sólido marron e é filtrado e seco a vácuo. A agitação desta mistura reacional por sete dias causa o desaparecimento do isômero *cis,mer*- $[\text{RhH}(\text{SPh})_2(\text{PMe}_3)_3]$  e a formação de cristais amarelos do isômero *trans,mer*- $[\text{RhH}(\text{SPh})_2(\text{PMe}_3)_3]$ .

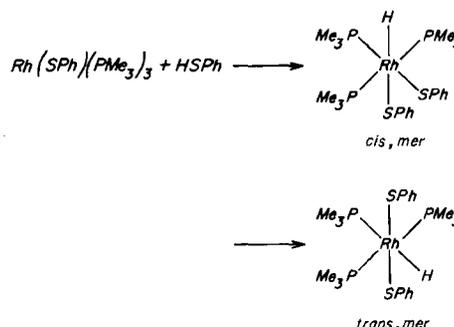
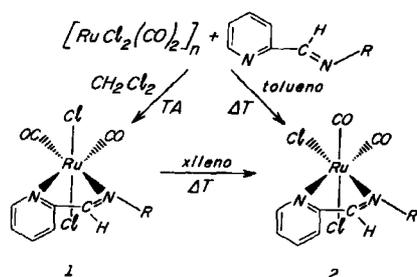


Figura 3. Complexos isoméricos *cis,mer*- e *trans,mer*- $[\text{RhH}(\text{SPh})_2(\text{PMe}_3)_3]$ <sup>29</sup>.

Fatores como solvente e temperatura de reação, por sua vez, mostram-se importantes na síntese dos isômeros *cis*- e *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{R-Pyca})]$ , onde R-Pyca são ligantes piridinacarbaldimina<sup>27</sup>. A reação de *n* equivalentes de ligantes bidentados R-Pyca (R = isopropil (a), metoxietil (b), isopropoxipropil (c)) com o polímero  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2]_n$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , à temperatura ambiente, leva à formação dos produtos *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{R-Pyca})]$  (1) em 75-80 % de rendimento. À temperatura de refluxo em tolueno ou xileno o isômero *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{R-Pyca})]$  (2) é formado com 85-95% de rendimento. (1) isomeriza-se à temperatura de refluxo em xileno ao produto (2).

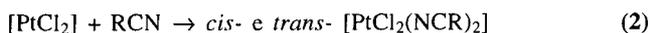
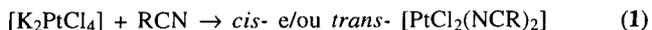
As sínteses seletivas destes complexos e a isomerização encontram-se ilustradas na figura 4.



**Figura 4.** Sínteses seletivas dos isômeros *trans*- e *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(R-Pyca)] a partir da reação de *n* equivalentes de ligante bidentado R-Pyca com o polímero [RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>: 1) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à temperatura ambiente (18 horas) e 2) em tolueno à temperatura de refluxo (20 horas). Isomerização térmica do *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(R-Pyca)] ao correspondente isômero *cis*- por refluxo em xileno durante 20 horas<sup>27</sup>.

A exemplo do que ocorre com o par isomérico *cis-trans* [RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(R-Pyca)]<sup>27</sup>, onde verifica-se um processo de isomerização térmica, a obtenção de um dos constituintes do par através da interconversão de um deles é comum e é algumas vezes alcançada por reações de isomerização térmica, fotoquímica ou induzida por oxidação ou redução que serão discutidas a seguir.

Conforme mencionado anteriormente, a obtenção de misturas é também um fato corriqueiro que dificulta o isolamento de uma série de isômeros. A obtenção dos complexos *cis*- e *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(NCR)<sub>2</sub>] (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *o*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C) ilustra bem este fato<sup>30</sup>. Suas sínteses são realizadas por dois métodos, ilustrados nas equações (1) e (2), mostradas a seguir, e ambos conduzem a misturas de isômeros *cis* e *trans* em diferentes proporções dependendo das condições experimentais como tempo, temperatura de reação e, inclusive, dos radicais R, o que dificulta prever o(s) isômero(s) a ser(em) obtido(s) em determinado sistema:



A separação dos vários isômeros que compõem uma determinada mistura é desejável uma vez que possibilita o estudo sobre as propriedades físicas e químicas dos mesmos, bem como das suas distintas reatividades. Considerando-se que da configuração geométrica de um complexo depende, muitas vezes, o curso de reações tais como substituição nucleofílica, transferência de elétrons, adição oxidativa, eliminação redutiva, decomposição térmica e interação com moléculas biológicas pode-se esperar contrastantes reatividades químicas e aplicações distintas para diferentes isômeros de um mesmo complexo<sup>12,31-34</sup>.

O deslocamento do tetraidrotiofeno (tht) dos isômeros *cis*- e *trans*-[Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(tht)<sub>2</sub>] por nucleófilos, por exemplo, foi investigado com o objetivo de se obter maiores informações com relação à reatividade dos dois isômeros. As reações dos *trans*- e *cis*-[Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(tht)<sub>2</sub>] com piridina foram examinadas por ressonância magnética nuclear de próton, verificando-se que as reações de substituição ocorrem com retenção de geometria e que o isômero *cis* reage mais rapidamente que o isômero *trans*<sup>35</sup>.

Alguns complexos de Ru(III) contendo o ligante dimetilulfóxido são usados como precursores na síntese de compostos antitumorais ativos. Entretanto, informações sobre seus aspectos estruturais, principalmente via espectroscopia de ressonância magnética nuclear, são dificultadas em vista de seu paramagnetismo. Para contornar esta eventual limitação, estudos com isômeros isoestruturais *mer-cis*- e *mer-trans*-[RhCl<sub>3</sub>(dmsO-S)<sub>2</sub>(dmsO-O)],

por exemplo, foram realizados considerando-se o aspecto vantajoso de que o Rh(III) é diamagnético<sup>36</sup>.

Atividades catalíticas distintas para diferentes espécies isoméricas foram também sugeridas<sup>20,21</sup>, sendo reportado por Batista e colaboradores que entre os isômeros *ttt*, *tcc* e *ctc* (nomenclatura de acordo com a tríade de pares doadores (Cl,Cl)-(CO,CO)-(N-N)) do complexo [RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(MeIm)<sub>2</sub>], onde MeIm = 1-metilimidazol, apenas o isômero *ttt* catalisa reações de hidrogenação/isomerização do álcool alílico em presença de 1 atm de hidrogênio a 70°C<sup>21</sup>.

Os métodos de cristalização e a técnica de cromatografia são os recursos mais comumente usados para a separação dos componentes de misturas isoméricas. Os isômeros *cis* e *trans* para cada complexo bis(nitrila) sintetizados a partir dos 2 métodos ilustrados nas equações (1) e (2), por exemplo, foram separados por cristalização fracionada considerando-se suas diferentes solubilidades, onde as formas *cis* são geralmente menos solúveis em solventes não ou ligeiramente polares<sup>30</sup>. A técnica de cristalização fracionada foi também o método empregado para separação dos complexos *cis*- e *trans*-[Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(tht)<sub>2</sub>], onde tht = tetraidrotiofeno<sup>35</sup>. Os isômeros *cis*- e *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppen)<sub>2</sub>], onde dppen = *cis*-1,2-bis(difenilfosfina) etileno, foram sintetizados como uma mistura e também separados com base nas diferenças de solubilidade: o produto bruto contendo os dois isômeros foi agitado em clorofórmio e verificou-se a formação de um precipitado amarelo que foi filtrado, lavado com éter e seco à vácuo. Este sólido foi identificado como sendo o isômero *cis*. O isômero *trans* foi obtido pela concentração do filtrado até aproximadamente 3mL e precipitação com éter<sup>37</sup>.

O emprego da cromatografia na separação de isômeros geométricos é corriqueiro e a separação dos isômeros *cis*- e *trans*-[Pt(L-Met-S,N)<sub>2</sub>], onde L-Met-S,N = L-metionina, usando HPLC de fase reversa realizada por Sadler e colaboradores é um exemplo recente<sup>38</sup>. Separações empregando-se colunas cromatográficas são também freqüentemente citadas na literatura, sendo os complexos *cis*- e *trans*-[RuI(Hdmo)<sub>2</sub>(NO)], onde Hdmo = 2,3-butanodiona dioxima, separados por este método<sup>39</sup>. A mistura de isômeros de [RuI(Hdmo)<sub>2</sub>(NO)] foi preparada refluxando-se em etanol tricloronitrosilrutênio(III), Hdmo e iodeto de sódio por 14 horas. Em seguida o solvente foi evaporado e o resíduo dissolvido em diclorometano, filtrando-se os materiais insolúveis. A solução foi eluída em coluna de sílica-gel (Wakogel C-300, φ 4cm × 20cm) com diclorometano. A primeira e a segunda fração foram evaporadas separadamente em evaporador rotatório levando à obtenção de dois produtos vermelhos. O produto da primeira banda de adsorção foi identificado como sendo o isômero *trans*, e o da segunda banda como sendo o isômero *cis*. Os isômeros *cis* e *trans* do complexo [RhCl<sub>2</sub>(dmap)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, onde dmap = 1,3-bis(dimetilarsino)propano, foram separados por coluna cromatográfica de troca iônica<sup>40</sup>.

As relações do isomerismo geométrico de complexos metálicos quadrado planares e octaédricos com os seus valores de R<sub>F</sub> obtidos por cromatografia de papel foram também exaustivamente investigadas, estabelecendo-se que de uma maneira geral, em sistemas envolvendo um único solvente, os isômeros *trans* exibem maiores valores de R<sub>F</sub> que os correspondentes isômeros *cis* nos complexos octaédricos e quadrado planares. Ordem inversa é observada quando misturas de solventes são usadas. Esta diferença de comportamento pode ser usada para separação de isômeros. Isto se deve ao fato de que no uso de um único solvente o mecanismo provavelmente envolve adsorção, enquanto no caso de mistura de solventes, o processo de partição deve estar presente<sup>41,42</sup>.

#### ALGUMAS TÉCNICAS USADAS NA ELUCIDAÇÃO DE ESTRUTURAS DE ISÔMEROS *CIS-TRANS*

Considerando-se as técnicas disponíveis no início do século vinte, pode-se concluir que uma enorme perspicácia e uma

grande dose de astúcia foram necessárias a Werner e colaboradores na formulação do modelo original da teoria de coordenação. Werner estabeleceu os fundamentos experimentais da mesma usando os mais elementares e desprezíveis tipos de equipamentos. Munido apenas de aparatos primitivos, como espátula de platina e vidros de relógio, este pesquisador submeteu seus complexos às mais diversas reações químicas e transformações físicas. Na época, as informações acessíveis mais importantes incluíam estequiometria e cor, número e natureza de isômeros e algumas medidas físicas, tais como condutância molar em solução aquosa e determinação de peso molecular<sup>43</sup>.

Com o desenvolvimento de métodos instrumentais como espectroscopia de absorção na região do infravermelho e ultravioleta/visível, espectroscopia de ressonância magnética multinuclear e de raios-X, entre outros, o estudo e a caracterização de isômeros geométricos tornou-se menos espinhosa, uma vez que o uso de uma destas técnicas ou a combinação de mais de uma delas pode fornecer irrefutáveis indícios da geometria dos mesmos.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho, por exemplo, fornece subsídios para que se possa distinguir entre os isômeros *cis* e *trans* de complexos de paládio e platina uma vez que existem marcantes diferenças em seus espectros<sup>44-46</sup>. Indicações satisfatórias da estereoquímica dos isômeros *trans*- e *cis*-[Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(tht)<sub>2</sub>] onde tht = tetraidrotiofeno, são provenientes dos seus espectros de absorção na região do infravermelho. O complexo *cis* mostra duas bandas a 789 e 780 cm<sup>-1</sup> enquanto que o isômero *trans* apresenta uma única banda a 772 cm<sup>-1</sup><sup>35</sup>. A região de 800-600 cm<sup>-1</sup> tem também sido investigada em detalhes por vários autores para complexos do tipo *cis*- e *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(NCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]. A forma *cis* deste tipo de complexo exibe vibrações de deformação fora do plano δ (CH) em 680, 692 cm<sup>-1</sup> e 754, 776 cm<sup>-1</sup>, enquanto que a forma *trans* apresenta apenas duas bandas fortes a 683 e 762 cm<sup>-1</sup><sup>30,47,48</sup>. A estereoquímica *trans* e *cis* de dicloro complexos de Pt(II) e de Pd(II) pode ser usualmente deduzida pela presença de uma ou duas bandas, respectivamente, na região de Pt-Cl e Pd-Cl<sup>46</sup>. Os isômeros *cis* e *trans* do tert-butilaminadichloro(dimetilsulfóxido) platina(II), por exemplo, apresentam duas bandas de estiramento Pt-Cl a 331 e 305 cm<sup>-1</sup> e uma banda de estiramento Pt-Cl a 340 cm<sup>-1</sup>, respectivamente<sup>49</sup>.

Além da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, muitos outros métodos podem ser usados com o objetivo de se distinguir os isômeros *cis* e *trans* de complexos de platina(II)<sup>50</sup>. Para identificação de complexos do tipo [(R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtX<sub>2</sub>] a magnitude da constante de acoplamento platina-fósforo no espectro de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} é uma indicação da geometria<sup>51,52</sup>. Os complexos *cis* apresentam tipicamente <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> > 3000 Hz, enquanto que os complexos *trans* apresentam <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> < 2400 Hz. Informações deste tipo foram úteis na determinação das estruturas de *cis* e *trans* complexos de Pt(II) com as cianoetilfosfinas, P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN)<sub>3</sub> (CEP), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN)<sub>2</sub> (PhCEP) e (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN (Ph<sub>2</sub>CEP)<sup>53</sup>. É interessante mencionar que o complexo [PtCl<sub>2</sub>(CEP)<sub>2</sub>] teve sua geometria determinada por Waltson e Whyman<sup>54</sup> em 1968 como sendo do tipo *trans*, tomando-se como base a observação de apenas uma vibração ν<sub>PtCl</sub> na região de baixa frequência no espectro de absorção na região do infravermelho. Uma investigação posterior da geometria deste complexo realizada por Holt e Nelson<sup>53</sup> aliando espectroscopia de absorção na região do infravermelho com ressonância magnética multinuclear mostrou a existência de uma mistura de isômeros *trans* - e *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(CEP)<sub>2</sub>]. O espectro de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} apresenta duas ressonâncias com satélites associados (Figura 5), uma delas a δ 4,84 e a outra a δ 10,47, indicando uma mistura de isômeros *cis* e *trans*. Os satélites correspondentes ao acoplamento do fósforo 31 com o isótopo 195 da platina, com atividade na ressonância magnética nuclear por possuir spin 1/2, apresentam uma constante de acoplamento <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> de 3489 Hz e <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> de

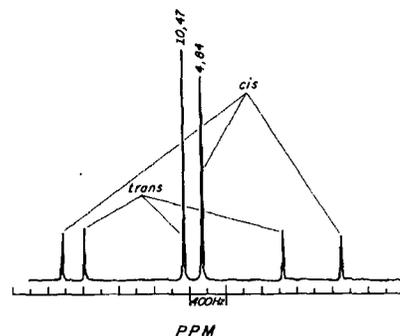


Figura 5. Espectro de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} 40,26-MHz de [PtCl<sub>2</sub>(CEP)<sub>2</sub>] em Me<sub>2</sub>SO a 298K<sup>53</sup>.

2476 Hz. A ressonância a δ 4,84 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> de 3489 Hz) foi atribuída ao isômero *cis*, e a ressonância a δ 10,47 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> de 2476 Hz), embora com um valor de <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> pouco superior ao valor limite citado anteriormente de 2400 Hz, ao isômero *trans*. No espectro de RMN <sup>195</sup>Pt{<sup>1</sup>H} (Figura 6) dois tripletes são observados, também indicativos da existência de duas espécies, cada uma contendo dois ligantes fosfínicos equivalentes. Os resultados deste último experimento deixam claras as vantagens, ou mesmo a necessidade, do uso de mais de uma técnica na tentativa de determinação da geometria de isômeros, uma vez que ambigüidades eventualmente geradas pelo uso de um método instrumental podem ser eliminadas quando se considera também resultados extraídos de outras técnicas.

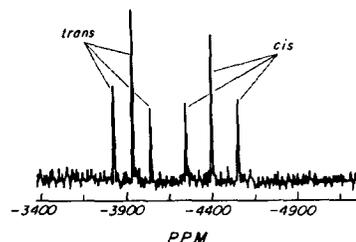


Figura 6. Espectro de RMN <sup>195</sup>Pt{<sup>1</sup>H} 21,30 MHz de [PtCl<sub>2</sub>(CEP)<sub>2</sub>] em Me<sub>2</sub>SO a 298K<sup>53</sup>.

A combinação das técnicas de absorção na região do infravermelho e ressonância magnética multinuclear, por exemplo, tem sido constantemente usada na tentativa de se determinar as geometrias dos mais diversos isômeros, podendo-se citar trabalhos realizados por Nelson e Krassowski<sup>20,55</sup> com complexos de rutênio contendo monofosfinas. Quando soluções de RuCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O em 2-metoxietanol são refluxadas sob monóxido de carbono e uma monofosfina é adicionada, complexos do tipo [RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>] são prontamente formados. Estes complexos podem ter potencialmente uma das cinco formas isoméricas ilustradas na figura 7 e cada uma delas pode ser distinguida das demais pela combinação de técnicas espectroscópicas.

Observações dos estiramentos C≡O e Ru-Cl na região do infravermelho e de dados fornecidos por RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} definem as estruturas de cada um dos produtos obtidos. Para o caso particular onde P = benzilfosfinas<sup>55</sup> apenas os isômeros *ttt* e *cct* foram isolados. O complexo *cct* apresenta duas vibrações fortes em 1980 e 2050 cm<sup>-1</sup> devidas aos grupos carbonilas mutuamente em *cis*, ao passo que o complexo *ttt* apresenta apenas uma vibração forte em 2015 cm<sup>-1</sup> devida aos grupos carbonila mutuamente em *trans*. Ambos os isômeros apresentam vibrações na região de 270-355 cm<sup>-1</sup> devido a ν<sub>RuCl</sub>, uma para o complexo *ttt* e duas para o *cct*. Os dados extraídos dos espectros de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} para estes complexos mostraram-se em concordância com aqueles fornecidos pelos

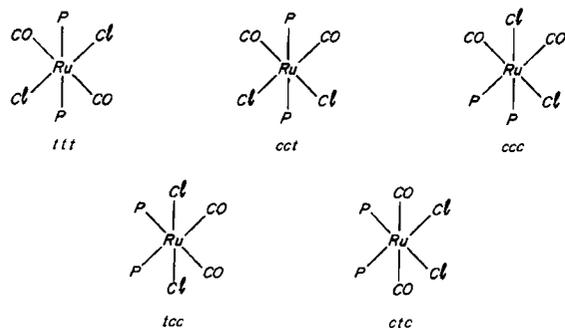


Figura 7. Isômeros geométricos do complexo  $[RuCl_2(CO)_2(P)_2]^{20, 55}$ .

espectros de absorção na região do infravermelho e são de fácil análise uma vez que é reconhecido que em complexos de metais de transição contendo duas fosfinas terciárias com grupos metileno ligados ao fósforo o aparecimento da ressonância do metileno nos espectros de RMN  $^1H$  e  $^{13}C\{^1H\}$  é determinada pela magnitude de  $^2J_{P-P}$ <sup>56</sup>. Quando os núcleos de fósforo estão mutuamente em *cis*,  $^2J_{P-P}$  é geralmente menor que 80 Hz e a ressonância dos metileno aparece como um duplete. Se os dois núcleos de fósforo estão mutuamente em *trans*, então  $^2J_{P-P}$  é geralmente 500 Hz ou maior e a ressonância do metileno aparece como um tripleto 1:2:1. Cada um dos complexos apresentou um único sinal nos seus espectros de RMN  $^{31}P\{^1H\}$ , e a ressonância do isômero *trans* apresentou-se em campo mais baixo que do isômero *cis*. Este fato pode ser atribuído ao efeito *trans* competitivo. Neste caso, quando ligantes bons receptores  $\pi$ , como o CO, encontram-se *trans* um em relação ao outro, como no isômero *ttt*, estes competem com a mesma intensidade pelos elétrons do centro metálico, deixando-o rico em densidade eletrônica. Como consequência os átomos de fósforo das fosfinas ficam mais blindados, apresentando deslocamentos químicos mais altos que os mostrados nos isômeros tipo *cct*, onde o efeito *trans* competitivo não é observado<sup>21</sup>.

Os isômeros *cis*- e *trans*-  $[(bpy)_2Os(O)_2](ClO_4)_2$ , reportados por Meyer e colaboradores<sup>57</sup>, tiveram suas estruturas também determinadas a partir da análise dos dados de espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de  $^1H$ . O complexo *cis*- apresenta duas bandas na região de  $\nu(Os=O)$  em 883 e 863  $cm^{-1}$ , os quais são atribuídos aos estiramentos simétrico e assimétrico  $Os=O$ , respectivamente, e são indicativos de estrutura *cis*- dioxo. O complexo *trans* mostra uma única banda nesta região a 872  $cm^{-1}$ , indicativo de estrutura *trans*-dioxo. Os espectros de RMN  $^1H$  do *cis*-  $[(bpy)_2Os(O)_2]^{2+}$  em  $CD_3CN$  e do *trans*-  $[(bpy)_2Os(O)_2]^{2+}$  em  $Me_2SO-d_6$  foram também obtidos. O espectro do complexo *cis* é consistente com a presença de ressonância para oito prótons não equivalentes enquanto que o isômero *trans* mostra ressonância para quatro prótons não equivalentes. Esta alteração no padrão destes espectros é consistente com a mudança da simetria  $C_2$  para  $D_{2h}$  com a isomerização de *cis* para *trans*.

Complexos isoméricos de ósmio foram novamente reportados por Meyer e colaboradores<sup>58</sup> recentemente, apresentando-se na forma *trans*- e *cis*-  $[OsCl_2(tpy)(N)]^+$ , onde *tpy* = 2,2':6',2''-terpiridina, sendo a diferença estrutural entre estes isômeros claramente estabelecida a partir da análise dos espectros de RMN  $^1H$ , ilustrados na figura 8. A ressonância dos prótons orto magneticamente equivalentes (6,6'') nos anéis externos do ligante *tpy* é sensível à estereoquímica do complexo. Em  $CD_3CN$  eles aparecem a 9 ppm no isômero *trans*, e 9,8 ppm no isômero *cis*. O acentuado deslocamento químico para campo baixo no isômero *cis* provavelmente deve-se a uma blindagem menos efetiva dos prótons nos anéis pela densidade eletrônica no orbital  $d_{xy}$  cheio (tomando-se o eixo z ao longo da ligação  $Os-N$ ), comparada com a blindagem no isômero *trans* pela ligação  $\pi$  que se situa na direção do plano  $Os-N$ .

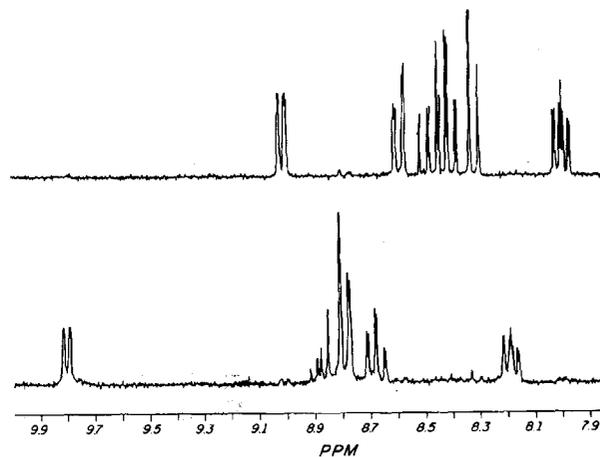


Figura 8. Espectro de RMN  $^1H$  de *trans*-(superior) e *cis*-  $[OsCl_2(tpy)(N)]^+$  (inferior) em  $CD_3CN$ <sup>58</sup>.

Nos demais prótons dos anéis as mudanças nos seus deslocamentos químicos ocorrem, mas não de maneira tão acentuada<sup>58</sup>.

Em suma, as características inerentes a cada série isomérica investigada permitem que os complexos sejam caracterizados e tenham as suas propriedades analisadas pelas mais variadas combinações de técnicas. Além da espectroscopia de absorção na região do infravermelho e de ressonância magnética multinuclear, que são sobejamente usadas<sup>59-65</sup>, podemos citar também dados extraídos de espectroscopia Raman<sup>2</sup>, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta/visível<sup>66</sup>, espectroscopia de massa<sup>67</sup>, análise térmica<sup>68,69</sup>, ressonância paramagnética eletrônica<sup>37</sup>, voltametria cíclica<sup>34,57</sup> e técnicas de raios X<sup>11,70</sup>, como de grande valia na distinção entre isômeros geométricos e no estudo das propriedades dos mesmos. Obviamente algumas destas técnicas são usadas para soluções, enquanto outras fazem uso da amostra no estado sólido.

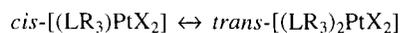
## REAÇÕES DE ISOMERIZAÇÃO E PROPOSTAS MECANÍSTICAS

Isômeros geométricos de complexos de coordenação e os mecanismos através dos quais eles se interconvertem despertam o interesse dos químicos há mais de um século<sup>71-73</sup>. As reações de isomerização podem ocorrer tanto em estado sólido quanto em solução e são estudadas com o auxílio das mais variadas técnicas<sup>68,74-76</sup>.

Entre os estudos de reações de isomerização de complexos de metais do grupo da platina destacam-se aqueles referentes aos complexos fosfínicos quadrado planares de Pd(II) e Pt(II) que vêm sendo realizados há aproximadamente meio século<sup>77-82</sup> e despertam grande interesse devido, em parte, à importância destes metais e dos seus complexos como catalisadores<sup>83</sup>. Tomando por base os dados extraídos destas investigações algumas observações sobre a ocorrência e estabilidade termodinâmica dos isômeros geométricos *cis* e *trans* de complexos do tipo  $[MX_2L_2]$ , (M = Pd, Pt; X = ligantes aniônicos; L = ligantes neutros) foram reportadas<sup>16,72,77-83</sup>. Verificou-se, por exemplo, que via de regra os isômeros *cis* são entalpicamente favorecidos, enquanto que fatores entrópicos favorecem a forma *trans* em solução e que estes fatores termodinâmicos são finamente balanceados, permitindo a observação de ambos os isômeros de muitos compostos em solução. Mudanças de metal, ligante, solvente ou temperatura podem afetar substancialmente a posição de equilíbrio do sistema, tornando evidente que muitos aspectos inter-relacionados contribuem para a estabilidade de cada isômero.

Um estudo abrangente sobre a isomerização *cis-trans* de complexos quadrado planares de paládio e platina foi realizado

por Chatt e Wilkins em meados dos anos 50<sup>77-80</sup> e foi de grande valia para o entendimento do favorecimento de uma dada configuração *cis* ou *trans* em um par isomérico, dependendo dos ligantes presentes na esfera de coordenação do metal. Estes pesquisadores determinaram as constantes de equilíbrio para a isomerização



(R = radical hidrocarboneto, L = P, As, Sb e X = Cl ou I)

e verificaram que o equilíbrio químico desloca-se para a direita quando:

- grupos R fenílicos são trocados por grupos alquílicos nos ligantes do tipo LR<sub>3</sub>; sugerindo que o deslocamento do equilíbrio químico para a direita deve-se a fatores estéricos, uma vez que os rígidos grupos fenílicos ocupam menor espaço na vizinhança do átomo L do que os grupos alquílicos. Não se elimina, todavia, a hipótese de que este deslocamento ocorra devido também a efeitos eletrônicos. A maior eletronegatividade dos grupos fenílicos, quando comparado com os grupos alquílicos pode aumentar a força da ligação π entre o átomo L e o átomo da platina, acentuando a estabilidade do isômero *cis* com relação ao isômero *trans*<sup>72,80</sup>.
- a série homóloga é ascendente em termos de volume, de R = Me para Pr<sup>n</sup>. Novamente atribui-se a maior estabilização do isômero *trans* com relação ao isômero *cis* a fatores estéricos, uma vez que a diferença entre efeitos eletrônicos dos grupos alquílicos nestes compostos é pequena<sup>72,80</sup>.
- L é substituído na ordem Sb, P e As. A configuração *cis* é altamente favorecida se L é trocado na ordem As < P < Sb. A diferença entre a série de compostos de arsênio e fósforo é devida à mudança no calor de isomerização, porém entre a série de fósforo e estibina é causada pela mudança de entropia e não de ΔH. A maior concentração do isômero *cis* na série de complexos de platina contendo estibina deve-se a uma menor diferença de entropia entre os isômeros nesta série do que entre os isômeros nas séries correspondentes de fósforo e arsina<sup>72,78</sup>.
- o cloreto é trocado por iodeto. Isto deve-se provavelmente ao fato da maior força de ligação da Pt-I quando comparada com Pt-Cl, o que significa que a ligação Pt-L contribui mais para a força de ligação total no composto de iodo que naquele de cloro. Deve-se considerar também que o I apresenta maiores propriedades σ e π que o Cl. Estes aspectos, em seu conjunto, fazem com que os compostos contendo o iodo sejam menos polares (as ligações L-Pt-X sejam de intensidades próximas) que seus correspondentes contendo cloro (as ligações L-Pt-X sejam de intensidades bem diferentes), o que, pelo que foi mencionado anteriormente, conduz à formação preferencial de isômeros *trans*, justificando o deslocamento do equilíbrio acima para a direita.

Estudos semelhantes aos desenvolvidos por Chatt e Wilkins<sup>77-80</sup> foram realizados por Redfiel e Nelson<sup>82</sup>, onde investigou-se o efeito do solvente no equilíbrio termodinâmico para a isomerização *cis-trans* dos complexos fosfínicos de paládio, [PdCl<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] e [PdCl<sub>2</sub>(PMePh)<sub>2</sub>], e observou-se que tanto ΔH como ΔS apresentam contribuições na solvatação de isômeros *cis-trans*. Deve-se ressaltar que há duas contribuições principais tanto para ΔH como para ΔS. Para ΔH estas são ΔH nas alterações das forças de ligações internas e ΔH de solvatação. Ambas contribuições favorecem o isômero *cis*, pois:

- as ligações paládio-fósforo devem ser mais fortes nos isômeros *cis* que nos isômeros *trans*.

Esta afirmação deve-se ao fato de que átomos de fósforo têm maior tendência de formar ligações π com os metais que o

cloro. Isto permite concluir que os isômeros que apresentam maior quantidade de ligações com caráter de dupla, M-P, devem apresentar maior força de ligação global, o que deve recair sobre os isômeros *cis*, nos quais os átomos de fósforo encontram-se *trans* aos átomos de cloro, P-M-Cl e competem com estes cloretos em relação aos elétrons dos orbitais d do metal. Tal competição favorece grandemente a delocalização da densidade eletrônica do metal para os ligantes fosfínicos que são melhores π receptores que os cloretos e conseqüentemente formam ligações π mais fortes. Esta contribuição para a força de ligação total deve ser menor nos isômeros *trans*, onde os ligantes fosfínicos competem um com o outro pelos mesmos elétrons do orbital d do íon metálico<sup>82</sup>.

Estima-se que a energia de ligação total dos isômeros *cis* de Pt(II) e Pd(II) é aproximadamente 10 kcal mais alta que aquela dos correspondentes isômeros *trans*<sup>72</sup>.

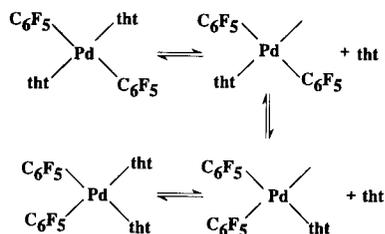
- os isômeros *cis* apresentam momentos dipolares altos (≈10.7 D) e os isômeros *trans* apresentam momento dipolar zero<sup>77</sup> e, neste caso, as interações dipolo-dipolo entre os complexos e os solventes devem ser maiores no isômero *cis* que no isômero *trans*. Esta diferença de polarizabilidade resulta numa maior solvatação dos isômeros *cis* em relação aos isômeros *trans*, de forma que durante o processo de isomerização *cis-trans* ocorra desolvatação do solvente. Deve-se ressaltar que este processo é exotérmico e algo da ordem de duas moléculas de benzeno são liberadas por mol do isômero *cis* de Pt(II) convertido para a forma *trans* sendo que aproximadamente 2500 calorias são absorvidas<sup>77-82</sup>.

Para ΔS as contribuições principais são ΔS de solvatação e ΔS de efeito estérico interno. Desde que ΔS de efeito estérico interno deve ser pequeno, pois envolve apenas a perda de alguns graus de liberdade rotacionais e vibracionais, o termo ΔS de solvatação deve ser o termo mais significativo<sup>81</sup>.

Em vista das razões acima descritas, ΔS favorece a geometria *trans* e ΔH favorece a geometria *cis* e desde que ambos os termos são dominados por interações dipolo-dipolo entre o solvente e o complexo, as espécies *trans* devem ser as mais abundantes em solventes com mais baixos momentos dipolares. Isto significa que os isômeros *trans* apresentam pouca afinidade pelas moléculas dos solventes, ocasionando mais baixos valores de ΔS. Neste caso é provável que o momento dipolar do solvente seja o fator mais importante e determinante na geometria do complexo em solução<sup>82</sup>. Em outras palavras, para efeito prático, pode-se dizer que isômeros *cis* quadrado planares de Pd(II) e Pt(II) com fosfinas são geralmente muito menos solúveis que os isômeros *trans* em solventes não polares ou pouco polares, tais como éter dietílico ou éter de petróleo, por exemplo, porém dissolvem-se um pouco em benzeno, provavelmente devido a relativa planaridade e possibilidade de polarização das moléculas do C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, as quais podem associar-se com as também planas moléculas dos complexos<sup>77-82</sup>.

Desde os estudos desenvolvidos por Chatt e Wilkins<sup>77-80</sup>, os quais fundamentam processos de isomeria *cis-trans* em complexos quadrado planares, uma infinidade de novos trabalhos sobre reações de isomerização deste tipo foram reportados na literatura, indicando um constante interesse por estes sistemas<sup>15,30,38</sup>. Assim, a investigação da isomerização *cis-trans* do complexo bis(pentafluorofenil)bis(tetraidrotiofeno)paládio(II), [Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(tht)<sub>2</sub>], realizado por Minniti<sup>35</sup>, que relatamos a seguir, é apenas um exemplo recente, entre muitos outros, encontrado na literatura<sup>14,17</sup>. Os complexos *cis*- e *trans*-[Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(tht)<sub>2</sub>] (tht = tetraidrotiofeno) isomerizam-se espontaneamente em clorofórmio, levando a uma mistura de equilíbrio, onde a espécie *cis* é a predominante. A constante de velocidade de primeira ordem, para a isomerização neste sistema, K<sub>ic</sub>, e a constante de equilíbrio, K<sub>eq</sub>, foram medidas em diferentes temperaturas, por ressonância magnética nuclear de próton. A isomerização sofre retardo pela adição de tht e é caracterizada

por um alto valor de entalpia de ativação ( $\Delta H_{ic}^\ddagger = 137 \pm 6$  kJ mol<sup>-1</sup>) e um valor positivo grande, de entropia de ativação ( $\Delta S_{ic}^\ddagger = 83 \pm 19$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>). O mecanismo de isomerização para este sistema foi possível de ser sugerido quando foi realizada a substituição do tht por 2-metilpiridina em *trans*-[Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(tht)<sub>2</sub>] a qual é caracterizada por uma baixa entalpia de ativação ( $\Delta H_N^\ddagger = 51 \pm 2$  kJ mol<sup>-1</sup>) e uma entropia negativa de ativação ( $\Delta S_N^\ddagger = -114 \pm 4$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>). O alto valor da entalpia de ativação e o grande valor da entropia de ativação observados no processo de isomerização, em contraste com a baixa entalpia e entropia de ativação negativa encontrados para a reação de substituição do *trans*-[Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(tht)<sub>2</sub>] suportam a sugestão de quebra da ligação M-tht, proposta no esquema 1 abaixo, envolvendo a perda dissociativa do tht e a interconversão de dois intermediários geometricamente distintos tricoordenados<sup>35</sup>



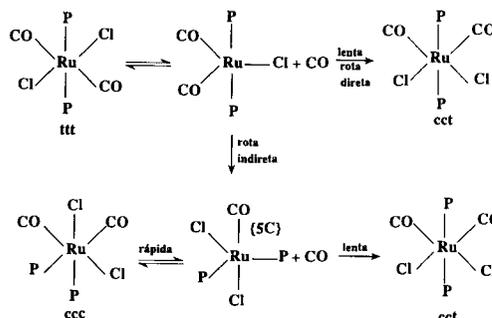
Esquema 1

Os demais elementos do grupo da platina também são alvo de grande interesse no que diz respeito ao estudo de isomerização onde verifica-se que as reações de isomerização térmicas são as mais freqüentemente reportadas, podendo-se citar como exemplo o recente processo de isomerização do complexo [H(dmsos)<sub>2</sub>][*trans*-RhCl<sub>4</sub>(dmsos-S)<sub>2</sub>] para o correspondente isômero *cis*, estudado por Alessio e colaboradores<sup>36</sup>. A isomerização térmica foi seguida espectrofotometricamente e um ponto isobéptico a 512 nm foi mantido durante o processo. As constantes de velocidades para este processo foram determinadas a 6 temperaturas na faixa de 35 - 60°C e os parâmetros de ativação foram calculados:  $\Delta H^\ddagger = 93 \pm 3$  kJ mol<sup>-1</sup>;  $\Delta S^\ddagger = -21 \pm 6$  JK<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>;  $k_{25} = 2,15 \times 10^{-5}$  s<sup>-1</sup>. Um mecanismo de isomerização envolvendo a dissociação de um dos mutualmente *trans* dmsos-S como um primeiro passo, seguido pela reorganização de um intermediário pentacoordenado e recoordenação do dmsos-S, em posição *cis*, foi proposto pelos autores.

Para os complexos de rutênio contendo monofosfinas estudados por Krassowski e colaboradores<sup>20</sup> (Figura 7), verificou-se igualmente um processo de isomerização térmica. O complexo com todos os pares de ligantes em *trans* (ttt), isomeriza-se termicamente em solução ao isômero ccc. Este isômero ccc também isomeriza-se em solução produzindo a espécie cct, com apenas os ligantes fosfínicos mutualmente em *trans*. A estabilidade termodinâmica relativa dos três isômeros pode ser atribuída à orientação dos ligantes em cada complexo. Uma vez que o mecanismo de reação mais comum de complexos carbonilo metálicos é a dissociação inicial do CO<sup>84</sup>, o efeito das mudanças nas posições dos ligantes no complexo são de grande importância. Quando dois ligantes CO estão mutualmente em *trans*, eles competem pela densidade eletrônica presente no mesmo orbital d do metal e a retrodoação M→C é reduzida (o CO é um receptor π muito bom). Assim, ligantes CO em posição *trans* tendem a labilizar um ao outro<sup>85</sup>. Considerando que as fosfinas não são usualmente bons π receptores<sup>86</sup> e os ligantes Cl são menos ainda, a influência *trans* com relação ao CO diminui na ordem CO>P>Cl. Por isto, no isômero ccc a perda do CO *trans* à fosfina é mais difícil de ocorrer do que no isômero ttt. As ligações M-CO *trans* a Cl no isômero cct são ainda mais fortes e provavelmente contribuem para que este isômero apresente-se como o produto termodinamicamente preferido desta série<sup>20</sup>.

A referida interconversão entre os isômeros ttt e cct, quando P = BzI<sub>3</sub>P, Ph<sub>3</sub>P, Ph<sub>2</sub>MeP, PhMe<sub>2</sub>P, Me<sub>3</sub>P, foi seguida observando-se as mudanças do estiramento CO na região do infravermelho, onde o decréscimo inicial na absorção do isômero ttt é acompanhado por um aumento na absorção devida ao isômero intermediário ccc. Esta absorção ccc diminui vagarosamente com o aumento da absorção do produto final cct. Os parâmetros de ativação para estes processos de isomerização foram determinados encontrando-se valores positivos de  $\Delta H^\ddagger$  e  $\Delta S^\ddagger$ , indicativos de mecanismo dissociativo para isomerização de complexos hexacoordenados<sup>72,73</sup>. Um suporte adicional para a proposta do mecanismo dissociativo foi fornecido pela constatação de que a velocidade de isomerização aumenta com o aumento do volume estérico da fosfina e é retardado por excesso de monóxido de carbono no meio reacional<sup>20</sup>.

O mecanismo proposto para a isomerização dos complexos [RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>] encontra-se ilustrado no esquema 2. A perda do CO é o passo inicial e a espécie pentacoordenada formada inicialmente pode reagir de três maneiras: (1) ataque do CO *trans* ao cloreto; (2) formação direta do produto da isomerização cct pelo ataque do CO *trans* ao cloreto; (3) pseudorotação de Berry levando a uma outra espécie pentacoordenada 5C, que conduz ao isômero ccc (rápida) ou cct (lenta).



Esquema 2

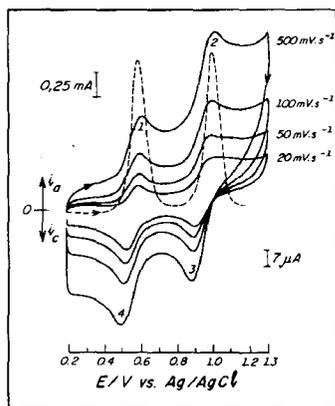
Assim como para os complexos de paládio estudados por Redfield e Nelson<sup>82</sup> também a influência do solvente na isomerização *cis-trans* do complexo [OsCl<sub>2</sub>(tpy)(N)]<sup>+</sup>, onde tpy = 2,2',6',2''-terpiridina, foi observada por Meyer e colaboradores<sup>58</sup>. Ambos os isômeros *cis*- e *trans*-[OsCl<sub>2</sub>(tpy)(N)]<sup>+</sup> (*cis-trans* em relação aos cloretos) são estáveis em diclorometano. No entanto, a isomerização ocorre se metanol é adicionado ao diclorometano, podendo-se sugerir que um solvente potencialmente coordenante (CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>O) faz-se necessário para que o processo de isomerização ocorra. Neste caso sugere-se que o solvente funciona como ligante neste processo de isomerização.

Exemplos de isômeros que podem ser interconvertidos tanto fotoquímica quanto termoquimicamente são também reportados na literatura para complexos de metais do grupo da platina<sup>36,87,88</sup> e citamos os compostos de fórmula geral [RuCl<sub>2</sub>(N-N)(dppb)], onde dppb = 1,4-bis(difenilfosfina)butano; N-N = 1,10-fenantrolina, 4,7-difenil-1,10-fenantrolina, 2,2'-bipiridina e 2,2'-bipiridilamina, recentemente sintetizados, como detentores destas características<sup>89-91</sup>. A interconversão fotoquímica foi seguida por experimentos de voltametria cíclica e RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} e verificou-se que após um período de 2 horas, sob luz solar, os isômeros *trans* são levados aos isômeros *cis*. A ocorrência de isomerização foi também constatada via térmica, refluxando-se os isômeros *trans* em diclorometano, durante 48 horas, na ausência de luz<sup>89-91</sup>.

Um estudo sobre a conversão do isômero *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>] ao *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>], induzido por processo redox, foi relatado por Sullivan e colaboradores<sup>33</sup>. Outros estudos similares

foram relatados por Chakravorty e colaboradores<sup>92,93</sup> com complexos do tipo *cis*-[Ru(ROCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e *cis*-[Os(RSCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Et, Pr<sup>i</sup> ou PhCH<sub>2</sub>) e por Ballester e colaboradores<sup>94</sup> com complexos do tipo *cis*-[Ru(S,S)(L)<sub>2</sub>], S-S = EtCOCS<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NCS<sup>-</sup>; L = monofosfina, dppe [bis(difenilfosfina)etano] ou dppe [1,2-bis(difenilfosfina)etano].

Mais recentemente Batista e colaboradores<sup>37</sup> reportaram a síntese e caracterização do par isomérico *cis,trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppen)<sub>2</sub>], onde dppen = 1,2-bis[*cis*(difenilfosfina) etileno]. Na figura 9 encontram-se o voltamograma cíclico e o voltamograma de pulso diferencial obtidos para esta mistura de isômeros. Os dois processos redox observados, com valores de E<sub>1/2</sub>, 0,54 V (picos 1 e 4) e 0,92 V (picos 2 e 3), foram considerados como reversíveis, para os isômeros *trans* e *cis*, respectivamente. As estabilidades química e eletroquímica destes isômeros, em solução, foram analisadas por meio de eletrólises a potencial controlado de uma solução milimolar da mistura de isômeros. Estas eletrólises foram monitoradas por voltametria cíclica e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica. Após uma primeira eletrólise anódica, a 0,80 V (potencial superior ao do pico 1) monitorada por voltametria cíclica, observou-se que as intensidades de corrente anódica e catódica do primeiro processo redox (picos 1 e 4) tornaram-se superiores às iniciais, enquanto que as do segundo processo redox (picos 2 e 3) tornaram-se consideravelmente menos intensas que as observadas inicialmente. O fato das correntes anódica e catódica dos picos 2 e 3 terem diminuído e as dos picos 1 e 4 terem aumentado após a eletrólise realizada a 0,80 V, indicou que na solução em estudo a concentração do isômero *cis* oxidado diminuiu e a do isômero *trans* aumentou. Isto sugere que o isômero *cis* oxidado é instável e isomeriza-se à forma *trans*. De fato, após uma segunda eletrólise anódica, desta vez a 1,10 V (potencial superior ao do pico 2), observou-se que as intensidades de corrente anódica e catódica dos picos 1 e 4 aumentaram mais ainda, em relação à observada anteriormente, e os picos 2 e 3 desapareceram por completo. A comparação entre os valores das correntes de pico dos processos redox após eletrólise anódica a 0,80 e 1,10 V, indicou que realmente o isômero *cis* foi quantitativamente convertido no *trans* durante a eletrólise.



**Figura 9.** Voltamograma cíclico (—) e voltamograma de pulso diferencial (---) obtidos para a mistura de isômeros *trans*- (picos 1 e 4) e *cis*- (picos 2 e 3) do [RuCl<sub>2</sub>(dppen)<sub>2</sub>] 1 x 10<sup>-3</sup> mol / L em PTBA 0,1 mol / L em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Eletrodo de referência Ag/AgCl, eletrodo de trabalho e auxiliar, placas de Pt. Nas condições de trabalho o Ferroceno é oxidado ao potencial de 0,48 V<sup>37</sup>.

## CONCLUSÕES

Esta breve revisão sobre isômeros *cis-trans* permite-nos as seguintes conclusões:

- 1) Diferentes isômeros podem apresentar distintas propriedades físicas e/ou químicas e mudanças de metal, ligante, solvente ou temperatura de reação podem conduzir à formação preferencial de um dado isômero;
- 2) A obtenção de compostos puros é dificultada pelo desconhecimento, a priori, das rigorosas condições reacionais que podem conduzir à síntese seletiva de um ou outro isômero específico ou mesmo pela dificuldade em isolá-los de misturas;
- 3) Embora mecanismos de isomerização sejam propostos, muitos deles são feitos de forma mais intuitiva que fundamentada em dados experimentais, os quais às vezes são muito difíceis de serem observados dada a dificuldade de obtenção de evidências concretas que comprovem as sugestões propostas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP e CNPq pelos auxílios financeiros e aos Profs. Drs. Antônio Gilberto Ferreira (DQ-UFSCar) e Sérgio de Paula Machado (IQ-UFRJ) pelas sugestões.

## REFERÊNCIAS

1. Gerber, T. I. A.; Kemp, H.J.; Preez, J. G. H.; *J. Coord. Chem.* **1994**, *33*, 171.
2. Brickleband, N.; Godfrey, S. M.; McAuliffe, C. A.; Molloy, K. C.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, *10*, 1593.
3. Nakazawa, H.; Yamaguchi, Y.; Mizuta, T.; Miyoshi, K.; *Organometallics* **1995**, *14*, 4173.
4. Barnard, C. F. J.; Vollano, J. F.; Chaloner, P. A.; Dewa, S. L.; *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3280.
5. Wehman-Ooyevaar, I. C. M.; Drenth, W.; Grove, D. M.; Koten, G.; *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3347.
6. Favez, R.; Roulet, R.; Pinkerton, A.; Schwarzenbach, D.; *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1356.
7. Al-Najjar, I. M.; Al-Lohedan, H. A.; Issa, Z. A.; *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *143*, 119.
8. Kauffman, G. B.; *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *11*, 161.
9. Springer, C. S.; Sievers, R. E.; *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 852.
10. Muettterties, E. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5097.
11. Svensson, P.; Lovqvist, K.; Kukushkin, V.Y.; Oskarsson, A.; *Acta Chem. Scand.* **1995**, *49*, 72.
12. Sullivan, B. P.; Calvert, J. M.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1404.
13. Isied, S.S.; Taube, H.; *Inorg. Chem.* **1976**, *12*, 3070.
14. Romeo, R.; Minniti, D.; Trozzi, M.; *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1134.
15. Alibrandi, G.; Scolaro, L. M.; Romeo, R.; *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4007.
16. Anderson, G.K.; Cross, R. J.; *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 185.
17. Alibrandi, G.; Minniti, D.; Scolaro, L. M.; Romeo, R.; *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 318.
18. Farrel, N.; *Transition Metal Complexes as Drug and Chemotherapeutic Agents*; Kluwer Academic, Dordrecht, 1989.
19. Gill, D. S.; *Platinum Coordination Complexes in Cancer Chemotherapy*; Martinus Nijhoff, Boston, 1984.
20. Krassowski, D.W.; Nelson, J. H.; Brower, K. R.; Hauenstein, D.; Jacobson, R. A.; *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4294.
21. Batista, A. A.; Olmo, L. R. V.; Fontes, M. R. M.; Oliva, G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1996**, *7*, 257.
22. Berzelius, J. J.; *Jahresbericht Über die Fortschritte der physischen Wissenschaften* **1831**, *11*, 4.
23. Purcell, K. F.; Koltz, J. C.; *Inorganic Chemistry*, Holt-Saunders International Editions, 1977.
24. Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H.; *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1991.

25. Pramanik, A.; Bag, N.; Chakravorty, A.; *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 811.
26. Bottomley, F.; Lin, I. J. B.; Mukaida, M.; Patterson, J. L.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 487.
27. De Klerk-Engels, B.; Fruhauf, H.; Vrieze, K.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5528.
28. Alcock, N. W.; Platt, W.; Pringle, P. G.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 2069.
29. Osakada, K.; Hataya, K.; Yamamoto, T.; *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2360.
30. Fraccarollo, D.; Bertani, R.; Mazzon, M.; Belluco, U.; Michelin, R. A.; *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *201*, 15.
31. Nicolini, M.; *Platinum and Other Metal Coordination Compounds in Cancer Chemotherapy*; Martinus Nijhoff Publishing: Bosaton, MA, 1988.
32. Beyerle-Pfnur, R.; Brown, B.; Faggiani, R.; Lippert, B.; Lock, C. J. L.; *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4001.
33. Sullivan, P. B.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1037.
34. Alibrandi, G.; Scolaro, L. M.; Romeo, R.; *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4007.
35. Minniti, D.; *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2631.
36. Alessio, E.; Santi, A.S.; Faleschini, P.; Calligaris, M.; Mestroni, G.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1849.
37. Batista, A. A.; Cordeiro, L. A. C.; Oliva, G.; Nascimento, O. R.; *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *258*, 131.
38. Murdoch, P. S.; Ranford, J. D.; Sadler, P. J.; Berners-Price, S. J.; *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2249.
39. Fukuchi, T.; Miki, E.; Mizumachi, K.; Ishimori, T.; *Chem. Lett.* **1987**, 1133.
40. Simonsen, K.; Hamada, M.; Suzuki, N.; Kojima, M.; Ohba, S.; Galsbol, F.; Saito, Y.; Fujita, J.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2904.
41. Celap, M. B.; Vuckovic, G.; Malinar, M. J.; Janjic, T. J.; Radivojsa, P. N.; *J. Chromatogr.* **1980**, *196*, 59.
42. Vuckovic, G.; Janjic, T. J.; Tesic, Z. L.; Celap, M. B.; *J. Chromatogr.* **1985**, *324*, 431.
43. Kauffman, G. B.; *J. Chem. Ed.* **1966**, *43*, 677.
44. Kong, P.; Rochon, F. D.; *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 3293.
45. During, J. R.; Mitchell, B. R.; Sink, D. W.; Willis, J. N.; *Spectrochim. Acta* **1967**, *23A*, 1121.
46. Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 1986.
47. Walton, M. A.; *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 2348.
48. Walton, M. A.; *Spectrochim. Acta* **1965**, *21*, 1795.
49. Neuse, E. W.; Perlwitz, A. G.; Field, J. S.; Ramesar, N.; *Transition Met. Chem.* **1995**, *20*, 62.
50. Ha, T.B.T.; Souchard, J. P.; Wimmer, F. L.; Johnson, N. P.; *Polyhedron* **1990**, *9*, 2647; e referências aí contidas.
51. Pidcock, A.; Richards, R. E.; Venanzi, L.; *Proc. Chem. Soc., London* **1962**, 184.
52. Grim, S. O.; Keiter, R. L.; McFarland, E.; *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1133.
53. Holt, M. S.; Nelson, J. H.; *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1316.
54. Walton, R. A.; Whyman, R.; *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1394.
55. Wilkes, L. M.; Nelson, J. H.; Mitchener, J. P.; Babich, M. W.; Riley, W. C.; Helland, B. J.; Jacobson, R. A.; Cheng, M. Y.; Seff, K.; McCusker, L. B.; *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1376.
56. Verstyf, A. W.; Redfield, D. A.; Cary, L. W.; Nelson, J. H.; *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2776 e referências aí contidas.
57. Dobson, J. C.; Takeuchi, K. J.; Pipes, D.W.; Geslowitz, D. A.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2357.
58. Williams, D. S.; Coia, G. M.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 586.
59. Hasegawa, T.; Lau, T.C.; Taube, H.; Schaefer, W.P.; *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2921.
60. Batheja, R.; Dhingra, S.K.; Singh, A. K.; *J. Organomet. Chem.* **1995**, *496*, 99.
61. Hill, W. E.; Taylor, J. G.; Falsaw, C. P.; King, T. J.; Beagley, B.; Tonge, D. M.; Pritchard, R. G.; C. A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2289. McAuliffe
62. Kuroda, R.; Stephen, N.; Ismail, I. M.; Sadler, P. J.; *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3620.
63. Dahlenburg, I.; Mirzael, F.; Pietsch, B.; *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, *97*, L5.
64. Blake, A. J.; Champness, R. J. F.; Frampton, C. S.; Frost, C. A.; Gillian, R.; Simpson, R. H.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3377.
65. Cini, R.; Caputo, P. A.; Intini, F. P.; Natile, G.; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1130.
66. Tse, Y.; Auburn, P. R.; Lever, A. B. P.; *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 1849.
67. Miki, E.; Masano, H.; Iwasaki, H.; Tomizawa, H.; Mizumachi, K.; Ishimori, T.; Tanaka, M.; Nagai, T.; Nagao, N.; *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *205*, 129.
68. Macdonald, F.; Sadler, P. J.; *Polyhedron*, **1991**, *10*, 1443.
69. Roe, S. P.; Hill, J. O.; Magee, R. J.; *Inorg. Chem. Acta* **1986**, *115*, L15.
70. Lawson, H. J.; Janik, T. S.; Churchill, M. R.; Takeuchi, K. J.; *Inorg. Chem. Acta* **1990**, *174*, 197.
71. Jorgensen, C. K.; *J. Prakt. Chem.* **1889**, *39*, 16.
72. Basolo, F.; Pearson, R. G.; *Mechanisms of Inorg. Reactions*; John Wiley, New York, 1968.
73. Wilkins, R. G.; *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*; VCH, Weinheim, Germany, 1991.
74. Tomizawa, H.; Miki, E.; Mizumachi, K.; Ishimori, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 1809.
75. Ikezawa, H.; Miki, E.; Mizumachi, K.; Ishimori, T.; Wakatsuki, Y.; *Chem. Lett.* **1993**, 537.
76. Koch, K.R.; *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *147*, 227.
77. Chatt, J.; Wilkins, R. G.; *J. Chem. Soc.* **1952**, 273.
78. Chatt, J.; Wilkins, R. G.; *J. Chem. Soc.* **1952**, 4300.
79. Chatt, J.; Wilkins, R. G.; *J. Chem. Soc.* **1953**, 70.
80. Chatt, J.; Wilkins, R. G.; *J. Chem. Soc.* **1956**, 525.
81. Price, J. H.; Birk, J. P.; Wayland, B. B.; *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2245.
82. Redfield, D. A.; Nelson, J. H.; *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 15.
83. Redfield, D. A.; Nelson, J. H.; Henry, R. A.; Moore, D. W.; Jonassen, H. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6298.
84. Darensbourg, D. J.; *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 113.
85. Chatt, J.; Shaw, B. L.; Field, A. E.; *J. Chem. Soc.* **1964**, 3466.
86. Golovin, M. N.; Rahman, M. M.; Belmonte, J. E.; Giering, W. P.; *Organometallics* **1985**, *4*, 1981.
87. Alessio, E.; Milani, B.; Mestroni, G.; Calligaris, M.; Faleschini, P.; Attia, W. M.; *Inorg. Chem. Acta* **1990**, *177*, 255.
88. Barnard, C. F. J.; Daniels, A.; Jeffery, J.; Mawby, R. J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 953.
89. Queiroz, S. L.; *Tese de Doutorado*, UNESP- Araraquara, 1996.
90. Queiroz, S. L.; Batista, A. A.; Gambardella, M. T. P.; Santos, R. M. A.; Oliva, G.; James, B. R.; MacFarlane, K.; Retiig, S. J.; *Inorg. Chem. Acta*, no prelo.
91. Batista, A. A.; Queiroz, S. L.; Oliva, G.; Santos, R. M. A.; Gambardella, M. T. P.; *5th Int. Conf. Chemistry of Platinum Metals*, St. Andrews, UK, **1993**, Abstr. A40.
92. Bag, N.; Lahiri, G. K.; Chakravorty, A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1557.
93. Pramanik, A.; Bag, N.; Lahiri, G. K.; Chakravorty, A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 101.
94. Ballester, L.; Esteban, O.; Gutierrez, A.; Perpinam, M. F.; Ruiz-Valero, C.; Gutierrez-Pueblo, E.; Gonzalez, M. J.; *Polyhedron* **1992**, *11*, 3173.