BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA

Universidade de São Paulo

t. 19.788

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**A QUÍMICA DOS CLUSTERS DE PALÁDIO E OURO COM OS
LIGANTES ISONITRILAS**

Neide Hiroko Takata

Tese de doutorado

ORIENTADORA: Profa. Dra. Anna Maria Passos Felicíssimo

SÃO PAULO
julho/2001

DEDALUS - Acervo - CQ

30100004126

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Takata, Neide Hiroko
T136q A química dos clusters de paládio e ouro com os ligantes
isonitrilas / Neide Hiroko Takata. -- São Paulo, 2001.
121p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Felicíssimo, Anna Maria Passos

I. Síntese : Química inorgânica 2. Composto organometálico :
Síntese : Química I. T. II Felicíssimo, Anna Maria Passos,
orientador.

546.15 CDD

**“A Química dos Clusters da Paládio e Ouro
com os Ligantes Isonitrilas”**

NEIDE HIROKO TAKATA

*Tese de Doutorado submetida ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo como parte dos
requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em
Ciências - Área: Química Inorgânica.*

Aprovada por:

Profa. Dra. ANNA MARIA PASSOS FELICÍSSIMO
IQ - USP
(Orientadora e Presidente)

Profa. Dra. VIKTÓRIA KLARA LAKATOS OSÓRIO
IQ - USP

Prof. Dr. RENATO NAJJAR
IQ - USP

Prof. Dr. ALZIR AZEVEDO BATISTA
UFSCar

Prof. Dr. ANTONIO CARLSO MASSABNI
IQ – UNESP - Araraquara

SÃO PAULO
03 DE JULHO 2001.

Aos meus pais com carinho

*Agradeço à profa. Dra. Anna Maria Passos Felicíssimo pela
oportunidade concedida, paciência, confiança e estímulo.*

Agradeco:

Ao Professor Dr. Louis H. Pignolet e ao Dr. Victor Young pelo espectro de FABMS e pela determinação da estrutura por raios X do cluster

Ao Prof. Dr. E. Castellano pela determinação da estrutura por raios X do composto de Pd.

À Marcela pela obtenção do espectro de RMN.

À Profa. Dra. Sílvia M. Agostinho sempre com palavras de incentivo e pela amizade.

Aos amigos e colegas do laboratório e do IQUSP: Ana Cecília, Vitor José, Paulo Sérgio, Adriana T., Breno, Eric, Prof. Renato, Silvana, Kaly, Izilda, Fauze, Ruth, Válter, Nilton, Sérgio e Karen pelo agradável convívio, apoio e amizade.

À querida irmã paulistana Ivana "*Ivanowisky*" pela força, amizade e apoio nos momentos periclitantes .

Ao querido sr. Marian e queridas sras.: Alice, Dirce, Cema e Bebé pelo carinho e por estarem sempre na maior torcida.

Aos amigos Lorenzo e Paulo Rogério pela amizade e apoio sempre demonstrados.

À Márcia, Kana, Marisa e Fernando pela amizade.

À prima Ieda pelo apoio constante.

Ao Maico pelas figuras escaneadas e pela amizade.

À Monica S. Campos, Adriana Sotelo e Marisa Tsao pela amizade e valiosas contribuições para este trabalho.

A todo o pessoal da Central Analítica, em particular, à Miriam e ao Márcio, sempre prestativos e dedicados.

A todos os funcionários e professores do Instituto de Química.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Abreviações

dmpi: 2,6- dimetil-fenil-isonitrila

1,4- DINC: para-diisocianobenzeno

dppm: 1,1 – bis(difenilfosfino)metano

dppe: 1,2 – bis(difenilfosfino)etano

EtOH: etanol

Et₂O: éter dietílico

FAB-MS: Espectrometria de Massa com Bombardeamento por Átomos Rápidos

MeOH: metanol

MHz: megahertz

Ph: fenil

:PF₃: trifluoreto de fósforo

PH₃: hidreto de fósforo

P(OMe)₃: trimetilfosfito

:PR₃: fórmula geral para fosfina

PPh₃: trifenilfosfina

(:P(OR)₃): fosfitos

Me: metil

Et: etil

Bu^t: tercbutil

Prⁱ: isopropil

RNC: fórmula geral para isonitrila

RMN ³¹P {¹H}: Ressonância Magnética Nuclear de fósforo desacoplado de próton

UV/vis: Ultra Violeta/visível

IV: infravermelho

RESUMO

Nesta tese constam: a preparação de precursores utilizados nas sínteses de clusters de ouro-paládio, reação dos clusters com as isonitrilas (1,6-dimetil-fenil-isonitrila: dmpi e para-diisocianobenzeno: 1,4 DINC), a recuperação dos rejeitos das sínteses empreendidas, além da obtenção de um novo composto com dois átomos de paládio, $\text{PdCl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3$.

A partir da reação entre o cluster $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ com dmpi obteve-se o cluster $[\text{Pd}(\text{dmpi})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ e da reação do cluster $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ obteve-se o cluster $[\text{Pd}(\text{dmpi})(\text{Audmpi})(\text{AuPPh}_3)_7](\text{NO}_3)_2$.

A síntese e a caracterização de um novo composto de paládio e fosfina é também, descrita. Este composto novo foi, primeiramente, obtido a partir dos rejeitos das sínteses de clusters armazenados no laboratório. Mais tarde, foi preparado a partir de PdCl_2 e trifenilfosfina. Os compostos obtidos foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, espectroscopia de absorção no infravermelho e no UV/visível e análise elementar. A espectrometria de massa com bombardeamento por átomos rápidos (FAB-MS) foi usada para caracterizar o cluster $[\text{Pd}(\text{dmpi})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$.

As estruturas cristalinas e moleculares dos compostos $[\text{Pd}(\text{dmpi})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ e $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$ foram determinadas por difração de raios X.

O composto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$ foi testado como catalisador na reação de hidrogenação de ciclohexeno em solução metanólica. A conversão do ciclohexeno para ciclohexano foi de 19,9%.

ABSTRACT

The synthesis, characterization and reactivity of phosphine cluster compounds are described in this thesis. The addition of 2,6-dimethylphenylisonitrile (dmpi) (a Lewis Base) to $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ and $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ results in the formation of: $[\text{Pd}(\text{dmpi})(\text{Audmpi})(\text{AuPPh}_3)_7](\text{NO}_3)_2$ and $[\text{Pd}(\text{dmpi})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ respectively.

The synthesis and characterization of a new phosphine stabilized palladium compound is also described. The compound was first obtained from the rejects of cluster syntheses stored in the laboratory. Later on, it was prepared from PdCl_2 and triphenylphosphine. The compounds obtained were characterized by $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR, UV/visible Spectroscopy and Elemental Analysis. Fast atom Bombardment Mass Spectroscopy was used to characterize the cluster compound $[\text{Pd}(\text{dmpi})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$.

The crystal and molecular structures of $[\text{Pd}(\text{dmpi})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ and $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$ were determined by X-Rays analysis.

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Ligantes fosfínicos	2
1.2. Ligantes isonitrilas (RNC)	6
1.3. Desenvolvimento da química de clusters	8
1.4. Modelo de contagem de elétrons nos clusters heterometálicos de ouro	10
1.5. Importância dos clusters de ouro em reações catalíticas	12
1.6. Estruturas de clusters metálicos de ouro	18
1.7. Preparação e reatividade de clusters metálicos de ouro	23
1.7.1. Preparação por combinação direta de compostos mononucleares	23
1.7.2. Preparação por reações com os clusters pré-formados (compostos de partida).....	24
1.7.2.1. Substituição nucleofílica de ligantes: <i>Substituição da PPh₃</i> <i>ligada ao Au ou ao metal central</i>	24
1.7.2.2. Adição nucleofílica ao cluster de 16 elétrons.....	25
1.7.2.3. Adição e substituição de ligantes	25
1.7.2.4. Eliminação de AuL ₂ com a adição de PPh ₃	26
1.7.2.5. Adição oxidativa em cluster de 16 elétrons	26
1.7.2.6. Adição eletrofílica de metais catiônicos Au ⁺ , Ag ⁺ ou Cu ⁺	26
1.8. Caracterização dos clusters M-Au.....	28
1.8.1. Espectrometria de massa com bombardeamento por átomos rápidos.....	28

1.8.2. Ressonância magnética nuclear	31
1.8.3. Espectroscopia de absorção no infravermelho	33
1.8.4. Difração de raios X em monocristais	33
1.8.5. Medida de Condutividade	34
1.9. Comportamento dinâmico dos clusters de ouro e fosfina em solução.....	35
1.10. Objetivos	37
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	38
2.1. Reagentes e Solventes	38
2.1.1. Reagente/Procedência.....	38
2.1.2. Solventes.....	39
2.2. Sínteses dos precursores e dos clusters	39
2.2.1. Síntese dos precursores	
♦ Preparação do $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$	39
♦ Preparação do $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{NO}_3$	42
♦ Preparação do $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$	44
♦ Preparação do $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$	45
♦ Preparação do $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$	45
2.2.2. Sínteses dos clusters	
♦ Síntese do $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$	48
♦ Síntese do $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$	51

2.3. Reação dos clusters sintetizados com 2,6 – dimetil-fenil-isonitrila (dmpi).....	52
♦ Síntese do cluster $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ com 2,6-dimetil-fenil-isonitrila (dmpi).....	51
♦ Síntese do cluster $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ com 2,6-dimetil-fenil-isonitrila (dmpi).....	54
2.4. Aparelhagem e técnicas experimentais	55
2.4.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear - RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	55
2.4.2. Difração de raios X	55
2.4.3. Espectroscopia de absorção no infravermelho	56
2.5.4. Espectrometria de massa com bombardeamento por átomos rápidos(FAB-MS).....	56
2.4.5. Espectroscopia de absorção no UV/vis.....	56
2.4.6. Medida de Condutividade	56
2.4.7. Análise Elementar	57
3. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	58
3.1. $[\text{Pd}(\text{dmpi})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$	58
3.1.1. Análise elementar	58
3.1.2. Espectros eletrônicos	59
3.1.3. Espectros de Ressonância Magnética Nuclear.....	61
3.1.4. Espectrometria de massa – FAB-MS	66
3.1.5. Espectroscopia de absorção no infravermelho	68
3.1.6. Difração de Raios X	71

3.2. [Pd(dmp)(Audmp)(AuPPh ₃) ₇](NO ₃) ₂	78
3.2.1. Análise elementar	78
3.2.2. Espectros eletrônicos.....	79
3.2.3. Espectros de Ressonância Magnética Nuclear	81
3.2.4. Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	83
3.3. Solubilidade.....	87
3.4. Reação dos clusters [Pd(PPh ₃)(AuPPh ₃) ₆](NO ₃) ₂ e [Pd(AuPPh ₃) ₈](NO ₃) ₂ com para-diisocianobenzeno (1,4-DINC).....	88
4. SÍNTESE DO COMPOSTO [Pd₂Cl₅O(PPh₃)₃]	89
4.1. Tratamento dos Rejeitos de Laboratório	91
♦ Preparação do [Pd ₂ Cl ₅ O(PPh ₃) ₃] a partir de rejeito de laboratório.....	91
♦ Preparação do [Pd ₂ Cl ₅ O(PPh ₃) ₃] a partir de PdCl ₂	92
4.2. Discussão de resultados	95
4.2.1. Ressonância Magnética Nuclear	96
4.3. Estrutura cristalina e molecular do composto [Pd ₂ Cl ₅ O(PPh ₃) ₃]	98
4.4. Ensaio catalítico	105
4.4.1. Conduta experimental para o ensaio catalítico	105
CONCLUSÕES FINAIS.....	107
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	109
APÊNDICE A	118

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Diversos autores⁽¹⁻⁶⁾ fizeram múltiplas tentativas para definir o termo “cluster metálico”. Na definição usual: clusters são complexos que contém três ou mais átomos metálicos ligados, embora, muitas vezes, por conveniência, complexos binucleares com ligação metal-metal sejam incluídos como clusters⁽¹⁾.

Os clusters de metais de transição pertencem a uma classe de compostos químicos extremamente fascinante por apresentarem estruturas e ligações peculiares. O estudo destes compostos tem despertado interesse dos pesquisadores por ocuparem posição entre a química molecular e a do estado sólido⁽³⁾. Um composto molecular é definido como uma partícula discreta e finita em todos os estados de agregação, constituída de um número de átomos definidos, ao passo que um sólido é definido pela dimensão atômica de extensão infinita, não existindo normalmente no tamanho correspondente à fórmula unitária.

Os clusters homonucleares contêm somente um tipo de átomo metálico, enquanto os heteronucleares apresentam pelo menos uma ligação metal-metal entre diferentes átomos metálicos.

Há muitas aplicações práticas para clusters de ouro e outros metais de transição, tais como, sínteses de novos materiais com boas propriedades condutoras, magnéticas, mecânicas e ópticas⁽⁷⁾. Entretanto, o interesse maior está na compreensão de sua reatividade, especificamente, para o campo de catálise homogênea e heterogênea. Os clusters heteronucleares têm sido alvo de grande interesse dos pesquisadores em todo o mundo, já que estes compostos formam uma nova geração de catalisadores que combinam uma alta seletividade dos compostos organometálicos com a reatividade das superfícies metálicas. Clusters de metais de transição grandes ou pequenos são alvo de estudo de processos

catalíticos elementares⁽¹⁾.

Esta tese abordará os clusters bimetálicos de ouro e paládio estabilizados por ligantes fosfínicos.

1.1. Ligantes fosfínicos

A grande maioria dos clusters conhecidos possuem ligantes carbonil coordenados aos átomos metálicos e, em menor proporção, os ligantes isonitrila (CNR), nitrosila (NO), fosfina (PR₃) e hidreto (H)⁽⁸⁾.

Os ligantes fosfínicos frequentemente encontrados em compostos organometálicos são :PR₃, :P(OR)₃ e, em menor quantidade, :PF₃. Uma peculiaridade destes ligantes, pouco frequente em outros, é a propriedade de se poder variar sistematicamente os grupos R permitindo estruturar tanto as propriedades eletrônicas quanto as estéricas do ligante^(9,10). As fosfinas formam complexos estáveis, de baixo estado de oxidação, com os elementos do grupo VIII e os metais de transição do final das séries.

Nestes ligantes os átomos de fósforo podem tanto atuar como doadores σ de baixa eletronegatividade, quanto aceitar elétrons π do metal nos orbitais d livres. Considerando a molécula PR₃, quando se aumenta a eletronegatividade dos substituintes (R), o ligante torna-se um doador σ fraco, porém, um forte receptor π ⁽⁹⁾.

As fosfinas aromáticas são consideradas melhores receptores π do que as fosfinas alifáticas, devido aos orbitais π^* dos anéis benzênicos. A PPh₃, por conter três substituintes benzênicos, torna-se um ligante mais flexível para atuar como receptor π ⁽¹⁰⁾.

O conceito de “ângulo cônico” (θ) em ligantes fosfínicos é útil para quantificar o tamanho do ligante (Tabela 1.1). Este conceito, desenvolvido por Tolman⁽¹¹⁾ para complexos mononucleares foi estendido para clusters por Mingos⁽¹²⁾ e Vollenbroek⁽²⁾. A ilustração do ângulo cônico do cluster é apresentada na figura 1.1.

Ligantes com “ângulo cônico” pequeno, tais como, CO, RNC e H, quando substituem fosfinas, levam à formação de clusters com alta nuclearidade.

Tabela.1.1: Valores de ângulos cônicos para alguns ligantes^(3,12,13).

Ligante	Ângulo cônico (°)
PH ₃	87
PF ₃	104
P(OMe) ₃	107
PMe ₃	118
PEt ₃	132
PBu ^t ₃	182
PPh ₃	145
PPr ⁱ ₃	160
CO, CN, NO	≈95
H	75

Figura.1.1: Ângulo cônico do cluster (as três esferas representam três grupos arbitrários)⁽³⁾

As fosfinas, sendo volumosas, apresentam grande impedimento estérico, o que facilita a sua substituição por outro ligante menor, ou mesmo, a dissociação do composto em moléculas menores. A substituição de ligantes pode levar em conta tanto o volume deste ligante quanto o número máximo de coordenação do metal central, pois o grau de estabilidade e a substituição dos ligantes envolvem fatores estéricos e eletrônicos.

Clusters de diferentes nuclearidades e reatividades podem ser preparados pela introdução de ligantes menores do que as fosfinas, como os haletos e pseudohaletos⁽¹⁴⁾.

Por exemplo, a reação do cluster $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ (de 16-elétrons) com o ligante fosfito $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3$ originou o cluster $[(\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3)_2\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ (de 18-elétrons). Aparentemente, o ângulo cônico menor do fosfito (101° comparado com 145° da PPh_3)⁽¹³⁾ favoreceu a adição de dois ligantes fosfito com perda da PPh_3 ligada ao Pd ⁽¹⁵⁾.

Felicíssimo e Gusevskaya⁽¹⁶⁾ estudaram a reatividade do cluster $[(\text{PPh}_3)\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ com moléculas pequenas, tais como H_2 , O_2 , CO , CO_2 e C_2H_4 e verificaram que o cluster apresenta reatividade em presença de O_2 , CO , CO_2/O_2 , porém não apresenta atividade catalítica na oxidação, hidrogenação e hidrocarbonilação do C_2H_4 em solução de clorofórmio. Este comportamento foi atribuído a um possível impedimento estérico dos sítios reativos pelos volumosos ligantes PPh_3 (145°) ou mesmo a dissociação destes ligantes impedindo assim a reação com o etileno.

1.2. Ligantes isonitrilas (RNC)

As isonitrilas utilizadas como ligantes na síntese de clusters apresentam características peculiares devido à sua capacidade doadora σ , que é mais forte do que a das fosfinas, aliada à sua boa capacidade receptora π . Estes fatores fazem com que a isonitrila seja excelente ligante para uma grande variedade de metais em baixos estados de oxidação⁽¹⁷⁾.

Os ligantes isonitrilas são isoeletrônicos ao CO e sua natureza singular resulta da habilidade de agirem tanto como receptores π ou doadores σ , são doadores σ mais fortes do que o CO e receptores π mais fracos, capazes de formar compostos estáveis com metais em baixo estado de oxidação. Quando o estado de oxidação é alto, a retrodoação não é tão importante⁽⁹⁾. A grande basicidade das isonitrilas quando comparada com a do CO favorece os estados de alta oxidação. Algumas vezes, as isonitrilas são denominadas pseudohaletos devido à habilidade de formar forte ligação σ M-L como os haletos⁽¹⁷⁾.

Os ligantes isonitrilas mais utilizados em sínteses de clusters heterometálicos de ouro são: CNBu^t, CNPrⁱ, 2,6-DMPI e 1,4-DINC.

Kanters et alii⁽¹⁸⁾ observaram que quando a proporção entre a isonitrila RNC (R=i-Pr, t-Bu) e o cluster $[\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$ é de 1:1 ocorre a formação de $[\text{Pt}(\text{RNC})(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$, porém, a adição, em excesso, de RNC ao cluster $[\text{Pt}(\text{RNC})(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$ resulta em deslocamento de um ligante PPh₃ ligado ao Au, formando $[\text{Pt}(\text{RNC})(\text{AuRNC})(\text{AuPPh}_3)_7]^{2+}$, não se observando substituição do ligante unido ao átomo de Pt central. Já o tratamento do composto $[\text{Pt}(\text{CO})(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$ com excesso de RNC não resultou em deslocamento do ligante CO ligado à Pt, mas, somente houve a substituição de uma PPh₃ ligada ao Au produzindo $[\text{Pt}(\text{CO})(\text{AuRNC})(\text{AuPPh}_3)_7]^{2+}$.

A reação do para-diisocianobenzeno, $[\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NC}]$, com o cluster $[\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$ resultou em um novo cluster: $[\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_8\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NC Pt}(\text{AuPPh}_3)_8]^{4+}$ com 16 átomos de ouro, o que prova a sua capacidade em formar pontes e, assim, produzir clusters de maior nuclearidade⁽¹⁹⁾.

1.3. Desenvolvimento da química de clusters

Os primeiros clusters de metal de transição foram caracterizados e os trabalhos correspondentes publicados na década de 50 e, desde então, este campo da Química tem-se expandido rapidamente. O uso das técnicas de difração de raios X e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) tem facilitado a compreensão das estruturas destes compostos⁽²⁰⁾.

Lewis e Nyholm (1964)⁽²¹⁾ foram os pioneiros no estudo de clusters de ouro heteronucleares com diversas publicações reportando as primeiras sínteses e determinações cristalográficas de compostos de Au-M.

Os clusters de ouro são geralmente estabilizados com fosfinas terciárias. O ouro forma uma série extensa de clusters binários do tipo $[\text{Au}_m(\text{PR}_3)_m]^{x+}$. Geralmente são poucos os clusters estabilizados somente com ligantes fosfínicos. Clusters de ouro de alta nuclearidade, tal como $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$, são conhecidos, embora não se tenha obtido dados cristalográficos para confirmar a estrutura^(2,22).

Os clusters de ouro podem ter a composição: $\text{Au}_{n+1}(\text{PR}_3)_{n-x} \text{X}_x$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}$ ou RNC ; $n = 7$ a 12 e $x = 0$ a 3), sendo o ouro o átomo central e ligantes periféricos AuPR_3 e os grupos AuX ^(23,24).

Desde então, muitos outros clusters heterometálicos de ouro de alta nuclearidade têm sido sintetizados. Existe um grande número de clusters heterometálicos de ouro preparados com outros metais de transição, M-Au, ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Re}, \text{Ir}$ e Os), com alguns destes contendo um terceiro metal adicional como: Ag, Hg ou Sn^(25,26). No caso dos clusters bimetálicos PtAu_n e PdAu_n o interesse foi despertado há pouco mais de uma década, sendo que a maioria dos compostos estudados tem Pd e Pt como átomo central coordenados a grupos AuPR_3 , tais como $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$ e $[\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$ ^(15,27,28).

Os clusters mistos de Au-M apresentam geometria diferente de acordo com a sua configuração eletrônica: os clusters com 16 elétrons $[(S^\sigma)^2(P^\sigma)^4]$ têm a geometria toroidal e clusters de 18 elétrons apresentam configuração $[(S^\sigma)^2(P^\sigma)^6]$ e adotam geometria esférica (29-31).

A adição de um ligante (doador de 2 elétrons) ao cluster de 16 elétrons leva à formação de um novo cluster com 18 elétrons⁽¹⁸⁾. Em tais reações, a configuração $[(S^\sigma)^2(P^\sigma)^4]$ se modifica para $[(S^\sigma)^2(P^\sigma)^6]$, como por exemplo, o cluster $[Pt(AuPPh_3)_8]^{2+}$ (de 16-elétrons) reage com CO originando um cluster estável, $[Pt(CO)(AuPPh_3)_8]^{2+}$ de 18-elétrons e geometria esférica. Existem exceções, tal como, no caso do cluster $[(PPh_3)Pd(AuPPh_3)_6]^{2+}$ (16 elétrons) que não reage com o CO, embora um composto com CO: $[(CO)(PPh_3)Pt(AuPPh_3)_6]^{2+}$ seja rapidamente formado com o análogo Pt⁽¹⁸⁾ ou o cluster $[Pd(AuPPh_3)_8]^{2+}$ (de 16-elétrons) que reage de forma reversível com o CO. Embora, os clusters de Pd-Au e Pt-Au sejam isoeletrônicos e isoestruturais, não apresentam o mesmo comportamento químico. Os clusters heterometálicos geralmente exibem seletividade no que se refere ao sítio de coordenação, isto é, determinados ligantes preferem certos sítios metálicos em detrimento de outros.

Quimicamente, os clusters de Au-Pd ainda não são tão estudados quando comparados aos clusters de Au-Pt com grande número de estruturas já determinadas.

Uma série de clusters bimetalícos de Pt-Au e Pd-Au contendo ligantes fosfínicos foram sintetizados e caracterizados, tais como: $[Pt(H)(PPh_3)(AuPPh_3)_7](NO_3)$, $[Pd(AuPPh_3)_8](NO_3)_2$, $[Pt(AuPPh_3)_8](NO_3)_2$, $[(PPh_3)Pt(AuPPh_3)_6](NO_3)_2$ e $[(PPh_3)Pd(AuPPh_3)_6](NO_3)_2$ ^(15,27,32-35). Todos estes são considerados clusters de 16 elétrons, exceto o $[Pt(H)(PPh_3)(AuPPh_3)_7](NO_3)_2$ que é um cluster de 18 elétrons.

Novos métodos para a obtenção de clusters de massa molecular elevada vêm sendo investigados e o desenvolvimento de modelos de ligação (contagem de elétrons) contribuem para se prever a reatividade e a estrutura dos compostos.

A contagem de elétrons tem sido útil na previsão da estrutura e reatividade dos clusters ^(36,37) e será discutida no item 1.4.

1.4. Modelo de contagem de elétrons nos clusters heterometálicos de ouro

Clusters heterometálicos como o Au-M (M: Pd ou Pt) formam vários compostos tais como, $[M(PPh_3)(AuPPh_3)_6]^{2+}$, $[M(AuPPh_3)_8]^{2+}$ e $[M(CO)(AuPPh_3)_6]^{2+}$.

As propriedades estruturais e a reatividade dos clusters podem ser previstas com o uso do modelo de contagem de elétrons derivado da teoria harmônica de superfície de tensor de Stone ⁽³⁷⁾.

Esta contagem é baseada nos elétrons de valência, na qual:

- **M** central (**Pd** ou **Pt**) contribui com **10** elétrons;
- **Au** contribui com **11** elétrons;
- Cada unidade de **AuPPh₃** ou **AuP(OR)₃** contribui com **1** elétron;
- **RNC**, **PR₃**, **P(OR)₃**, **CO**, **Hg**, contribuem cada um com **2** elétrons;
- Haletos, acetileno, **NO₃⁻**, **H** e **HgNO₃** contribuem cada um com **1** elétron;

Em complexos catiônicos ou aniônicos a carga é subtraída do total de elétrons ou somada a ele.

Ex: $[M(PPh_3)(AuPPh_3)_6]^{2+} \Rightarrow$ cluster de **16** elétrons, onde:

M contribui com **10** elétrons

PPh₃ contribui com **2** elétrons

AuPPh₃ contribui com **1** elétron (6 no total)

Carga 2+, subtrai 2 elétrons

O número de elétrons de valência é portanto: $10 + 2 + 6 - 2 = 16$ elétrons

Os clusters de ouro homonucleares ou heteronucleares de **16 elétrons** conhecidos têm estrutura **toroidal**, enquanto os clusters de **18 elétrons** têm geometria **esferoidal**. Alguns exemplos estão ilustrados na figura 1.2.

Figura.1.2. Representação estrutural de clusters de 16 e 18 elétrons⁽³⁰⁾.

1.5. Importância dos clusters de ouro em reações catalíticas

Estudos catalíticos com o ouro metálico mostram que ele é um catalisador pouco eficiente. No entanto, a adição do ouro a outros metais de transição tem melhorado a habilidade destes compostos, diante do substrato, levando a um aumento de sua seletividade⁽³⁸⁻³⁹⁾. O catalisador Pd-Au suportado tem sido utilizado na síntese comercial do acetato de vinila com desempenho superior ao do Pd sozinho.

Como consequência, os compostos heteronucleares de ouro vêm sendo indicados como precursores, em potencial, para a síntese de catalisadores seletivos e, também, para servir como modelo na compreensão da atividade catalítica no nível molecular.

Não há muitos estudos catalíticos com os clusters Au-M. Evans e Jingxing⁽⁴⁰⁾ estudaram, com detalhes, a atividade de $[\text{Ru}_4(\text{H})_3(\text{CO})_{12}(\text{AuPPh}_3)]$ em catálise homogênea na isomerização do 1-penteno, a 35°C. Por outro lado, a substituição isolobular de AuPPh_3 por H no composto de $[\text{Ru}_4(\text{H})_4(\text{CO})_{12}]$ resultou em um aumento significativo na atividade catalítica em relação ao cluster precursor.

Pignolet et alii⁽⁴¹⁾ discutiram a atividade catalítica de alguns clusters de Au-Pt e concluíram que estes são excelentes catalisadores no equilíbrio H_2/D_2 :

($K_{\text{eq}} = 3,3$ a 30°C) em sistema homogêneo⁽⁴¹⁻⁴⁷⁾.

Por exemplo, a velocidade de “turnover” (TOR) foi de $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (30°C e 1 atm) para a produção de HD a partir de uma mistura equimolar de H_2 e D_2 , onde $\text{TOR} = (\text{mol HD})/(\text{mol de cluster})(\text{s})$ e, utilizando-se o $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ como catalisador. No entanto, para o cluster $[\text{Pt}(\text{AuPR}_3)_8]^{2+}$, as velocidades observadas foram de $2,2 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $7,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ para R = p-tolil e fenil,

respectivamente⁽⁴¹⁾.

Os estudos catalíticos das reações no equilíbrio H_2/D_2 com alguns clusters heterometálicos sob condições homogêneas, mostraram que o átomo central destes clusters tem grande influência sobre a velocidade da reação, seguindo em ordem decrescente⁽⁴²⁾:

No caso de atividade catalítica de clusters Pt-Au de 16 e 18 elétrons, os de 16 elétrons mostraram-se ser muito mais ativos em relação aos clusters não hidretos de 18 elétrons. Os clusters-hidretos de 18 elétrons apresentaram velocidades de reação similares aos análogos de 16 elétrons⁽⁴⁴⁾. Os autores verificaram ainda, uma influência pronunciada da basicidade dos ligantes na atividade catalítica. Por exemplo, o $[Pt(p\text{-tolil}_3PAu)_8]^{2+}$ (ligante básico, $p\text{-tolil}_3P$) é mais ativo no equilíbrio H_2/D_2 do que $[Pt(AuPPh_3)_8]^{2+}$.

O cluster $[(PPh_3)Pt(AuPPh_3)_6]^{2+}$, que apresenta seis unidades do grupo $AuPPh_3$ é menos ativo no equilíbrio H_2/D_2 ⁽⁴⁴⁾ sugerindo que há um aumento da atividade catalítica com o aumento dos grupos $AuPPh_3$ e que esta alteração é devido ao aumento de elétrons no cerne do cluster metálico. Outros estudos indicam que o grupo $AuPPh_3$ é um bom “ligante doador” para os metais de transição⁽⁴⁵⁾.

As discussões, na literatura, sobre a importância dos efeitos eletrônicos e geométricos provocados pela presença de ouro em clusters Pt-Au podem ser úteis na compreensão do sinergismo dos catalisadores bimetálicos em geral.

O mecanismo catalítico para o cluster $[Pt(AuPPh_3)_8]^{2+}$ na catálise homogênea do equilíbrio H_2-D_2 é descrito pela equação (1.1) e foi baseado na determinação da dependência do solvente, das concentrações do cluster, do H_2 ,

do D_2 e da adição de PPh_3 ^(41,43).

onde:

Na equação (1.1) a etapa crucial do mecanismo é a formação das espécies $M^*(\text{H,D})_4$, sugerindo a necessidade de abertura do sítio de Au para a entrada do ligante D_2 ⁽⁴⁴⁾.

Existe um número reduzido de informações sistemáticas a respeito dos mecanismos envolvendo hidrogenação em clusters bimetalícos. Estudos cinéticos da inibição da PPh_3 sobre a velocidade de produção de HD foram realizados para os clusters de 18 elétrons, $[Pt(H)(PPh_3)(AuPPh_3)_7]^{2+}$ e $[Pt(H)(AuPPh_3)_9]^{2+}$. Pelo fato destes clusters apresentarem ligantes hidretos, foi dispensada a etapa de adição do H_2 . As equações cinéticas para o cluster $[Pt(H)(PPh_3)(AuPPh_3)_7]^{2+}$ são mostradas no esquema (1.1-a – 1.1-d). O modo de ligação dos ligantes hidretos ainda não está bem esclarecido⁽⁴³⁾.

A lei da velocidade foi baseada nas suposições de que as etapas (1.1-c) e (1.1-d) são rápidas e não exercem influência na produção do HD e que a aproximação do estado estacionário pode ser feita para a espécie $[\text{Pt}(\text{H})(\text{PPh}_3)\text{Au}(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$. Estas suposições foram consideradas razoáveis por não terem sido observadas as espécies do estado estacionário e trihidretos e, foi também levado em consideração que a mistura reagente H-D, na etapa (1.2-c), é muito rápida. A etapa (1.1-d) também sendo considerada rápida significa que a reciclagem das espécies ativas cataliticamente, $[\text{Pt}(\text{D})(\text{PPh}_3)\text{Au}(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ não exerce nenhum efeito sobre a velocidade total da produção de HD. As leis de velocidades derivadas a partir do esquema (1.2-a – 1.2-d) estão ilustradas no esquema (1.2-a – 1.2-c).

$$\frac{d[\text{HD}]}{dt} = k_{\text{obs}} [(\text{H}, \text{D})_2] \quad (1.2-a)$$

$$\text{dando} \quad k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_2 [\text{M}]}{k_{-1} [\text{PPh}_3] + k_2 [(\text{H}, \text{D})_2]} \quad (1.2-b)$$

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2 [M]} [\text{PPh}_3] + \frac{[(\text{H,D})_2]}{k_1 [M]} \quad (1.2\text{-c})$$

As seguintes considerações foram levadas em conta na derivação da lei de velocidade ^(43, 44).

- a concentração do $(\text{H,D})_2$ é considerada igual à concentração total do hidrogênio quanto do deutério,
- a expressão $d[\text{HD}]/dt$ é a velocidade observada na produção de HD,
- $[M]$ é a concentração do cluster $[\text{Pt}(\text{H})(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_7]^{2+}$.

Baseando-se no mecanismo descrito no esquema (1.1-a – 1.1-d) e ponderando as conjecturas acima citadas, concluiu-se que a adição da PPh_3 é a etapa chave no equilíbrio $\text{H}_2\text{-D}_2$, pois envolve também a dissociação da PPh_3 .

Em experimentos realizados com outros clusters, tais como $[(\text{H})\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_9](\text{NO}_3)_2$ e $[\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$, os resultados foram similares, mostrando a inibição da velocidade no equilíbrio $\text{H}_2\text{-D}_2$ pela adição da PPh_3 e confirmando que a etapa de dissociação da PPh_3 é cineticamente importante ^(42,44).

Outra possibilidade importante no estudo dos clusters Au-M é a sua utilização como precursores moleculares para uniformizar as partículas de catalisadores bimetálicos altamente dispersas.

Os estudos realizados com os clusters como $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{H})(\text{AuPPh}_3)_7](\text{NO}_3)_2$ e $[\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ suportados em alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2) resultaram em imobilizações sem fragmentação mensurável ou transformações irreversíveis^(43,44).

Estes clusters catalisam também a hidrogenação de etileno a etano tanto em solução quanto em fase sólida, porém a velocidade é muito mais lenta quando comparada com o equilíbrio $\text{H}_2\text{-D}_2$. Por exemplo, em solução metanólica o TOR para o cluster $[\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ foi de aproximadamente $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (20°C , $P(\text{C}_2\text{H}_4) = P(\text{H}_2) = 380 \text{ torr}$). O TOR para o cluster $[\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ suportado em Al_2O_3 ou SiO_2 , sob mesmas condições, foi de aproximadamente $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Bacon et alii^(46,47) iniciaram, recentemente, estudos com clusters M-Au e ligantes fosfínicos para avaliar o seu desempenho como precursores na preparação de catalisadores bimetálicos suportados, sob condições térmicas de altas temperaturas ($>300^\circ\text{C}$). Observa-se hoje, que a área da química dos clusters metálicos vem crescendo significativamente tendo um futuro bastante promissor em aplicações em catálises homogênea e heterogênea.

1.6. Estruturas de clusters metálicos de ouro

A melhor maneira de se determinar a estrutura molecular de compostos e também de clusters metálicos é através da análise de difração de raios X em monocristais, que fornece distâncias e ângulos de ligações.

O primeiro composto Pd-Au_n sintetizado e caracterizado foi o cluster [Pd(AuPPh₃)₈](NO₃)₂⁽⁴⁸⁾. Entre os clusters M-Au_n (M = Pd ou Pt) que apresentam um átomo de halogênio (iodo) ligado ao átomo central está o [(I)Pd(AuPPh₃)₇(AuI)₂]⁽¹⁴⁾. Os outros clusters são: [(I)(PPh₃)Pt(AuPPh₃)₄]⁺ e [(I)(dppe)Pt(AuPPh₃)₄]⁺, mas estes não foram caracterizados por difração de raios X⁽¹⁴⁾. O [(I)Pd(AuPPh₃)₇(AuI)₂] é o primeiro exemplo de cluster de Pd-Au em que um halogênio está diretamente ligado ao Pd. Outros clusters contendo halogênio (Cl, Br) na molécula tiveram suas estruturas determinadas por raios X⁽¹⁴⁾.

Na literatura há somente 9 clusters de Pd-Au_n caracterizados estruturalmente (figura 1.3 a-d), sendo eles:

Os clusters heterometálicos M-Au tem estruturas que se apresentam como

Fragmentos de um icosaedro.

Os clusters conhecidos de Pd-Au_n foram caracterizados por raios X e apresentam um átomo de Pd central e os demais átomos de ouro aproximadamente equidistantes ao Pd. Os átomos de ouro periféricos tendem a estar próximos uns dos outros e, portanto, formando uma superfície compacta composta de faces triangulares. Estas superfícies podem ser melhor descritas como fragmentos de um icosaedro que é completo nos clusters de Pd(Au₁₂) cujas fórmulas estruturais são: [Pd(AuPPh₃)₆(Au₂dppe)(AuCl)₄]⁽⁴⁹⁾ e [Pd(AuPPh₃)₈(AuCl)₄]⁽¹⁾.

Figura 1.3 a. Estrutura do cluster de Pd-Au_n⁽⁴⁹⁾.

$$[\text{Hg}_2\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$$

$$[(\text{I})\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_7(\text{AuI})_2]$$

$$[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8(\text{AuCl})_4]$$

$$[(\text{CO})\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$$

Figura 1.3 b. Estruturas dos clusters de Pd-Au_n^(1,14,15 e 50).

Figura 1.3 c. Estruturas dos clusters de Pd-Au_n^(15,27).

Figura 1.3 d. Estruturas dos clusters de Pd-Au_n^(51,52).

1.7. Preparação e reatividade de clusters metálicos de ouro

Clusters de Au-M (M = Pt ou Pd) têm sido preparados por vários métodos químicos que serão discutidos a seguir:

1.7.1. Preparação por combinação direta de compostos mononucleares

A combinação de compostos monometálicos de Pt ou Pd com $\text{Au(PPh}_3\text{)X}$, $\text{X} = \text{NO}_3$, Cl ou $[(\text{AuPPh}_3)_3\text{O}]^+$ dissolvidos em solventes, tais como acetona, metanol ou diclorometano, na presença de um agente redutor, usualmente, H_2 ou NaBH_4 , levam à formação de clusters de alta nuclearidade^(14, 48)

Os produtos são formados com bom rendimento (>70%) e a partir destes, muitos outros clusters de diferentes nuclearidades podem ser preparados.

1.7.2. Preparação por reações de clusters pré-formados (compostos de partida)

Clusters de partida podem sofrer inúmeras reações e transformações em solução levando a novos clusters. Reações de adição e substituição de ligantes nucleofílicos normalmente dão origem a novos clusters e, em alguns casos resultam em degradação ou crescimento de clusters. Algumas vezes, obtém-se produtos inesperados, devido à labilidade da ligação Au-M.

1.7.2.1. Substituição nucleofílica de ligantes: *Substituição da PPh₃ ligada ao Au ou ao metal central (M)*

A simples substituição da PPh₃ ligada ao Au não é freqüente em reações com os clusters. Geralmente, é acompanhada por adição ou substituição ao átomo central, porém, este evento é observado em alguns clusters de 18 elétrons⁽⁵³⁾. Um exemplo é mostrado abaixo:

Outra possibilidade, pouco comum, é a substituição do ligante ligado ao metal central, como se observa no exemplo a seguir⁽⁵⁴⁾.

1.7.2.2. Adição nucleofílica a um cluster de 16 elétrons

Exemplos incluem a adição de ligantes (bases de Lewis), tais como CO, X^- , RNC e outros, a um cluster de 16 elétrons (toroidal) formando produto de 18 elétrons^(54,55) (esferoidal):

1.7.2.3. Adição e substituição de ligantes

A adição nucleofílica do ligante ao metal central e substituição ao Au ocorre em casos em que os nucleófilos têm tendência a se ligarem ao Au, obtendo-se cluster de 18 elétrons⁽⁵³⁾:

1.7.2.4. Eliminação de AuL₂ com a adição de PPh₃

Clusters que são estericamente compactos podem eliminar fragmentos de AuL₂ com relaxamento estérico. Tanto os clusters de 16 como os de 18 elétrons podem sofrer este tipo de reação, como ilustrado no exemplo abaixo⁽⁵⁵⁾:

1.7.2.5. Adição oxidativa em cluster de 16 elétrons

A adição de certos substratos a um cluster de 16 elétrons aumenta o número de coordenação e o estado de oxidação do metal central. A contagem de elétrons aumenta para 18⁽⁵⁶⁾.

1.7.2.6. Adição eletrofílica de metais catiônicos (Au⁺, Ag⁺ ou Cu⁺)

A adição de um eletrófilo não aumenta o número de elétrons, tanto em cluster de 16 quanto de 18 elétrons. Estas reações fornecem subsídios para a preparação de compostos tri- e tetrametálicos. Exemplos de adição eletrofílica em clusters de 16 e 18 elétrons são mostrados abaixo^(57,58).

Este último, é um exemplo interessante de substituição isolobular de íons H⁺ por Ag⁺.

1.8. Caracterização de clusters com ligações M-Au.

A caracterização de clusters de M-Au envolve o uso de espectrometria de massa com bombardeamento por átomos rápidos (FAB-MS), RMN ^{31}P e ^1H , espectroscopia de absorção no infravermelho, além das técnicas de difração de raios X em monocristal e condutividade elétrica.

1.8.1. Espectrometria de massa com bombardeamento por átomos rápidos (FAB-MS).

A espectrometria de massa, usa como fonte átomos ou íons de alta energia (FABMS), é uma técnica nova (1981) utilizada na caracterização de clusters catiônicos e aniônicos de Au-M com massa molecular entre 1000 a 4000, principalmente, nos casos em que não é possível obter monocristal adequado do cluster para a determinação cristalográfica. O feixe de bombardeamento é composto por átomos de Xe (ou Ar) de energia de translação alta. Este feixe é produzido pela ionização prévia de átomos de Xe com produção de radicais-cátions⁽⁵⁹⁾:

O processo que ocorre no espectrômetro de massa envolve a interação de um elétron com a molécula, resultando na perda de um elétron da molécula, com formação de um radical-cátion. O íon que tem a mesma massa da molécula progenitora é chamado íon molecular. O íon molecular, não necessariamente, gera pico intenso no espectro, às vezes não é visível⁽⁵⁹⁾.

Na maioria dos casos, os espectros de FAB-MS apresentam picos bem definidos. Cada pico consiste em um “envelope” complexo devido a várias combinações isotópicas. Uma grande parcela dos elementos que ocorre na natureza constituída por vários isótopos. Geralmente há grande predomínio do de

menor massa atômica relativa e o de maior massa atômica relativa em menor proporção^(26, 60-62). Na atribuição do espectro de massa, geralmente o pico mais intenso refere-se à massa do íon mais abundante, porém, nem sempre isso acontece, podendo ocorrer diferenças significativas que podem conduzir a uma atribuição errônea. Por isso, todos os picos devem ser atribuídos por comparação com distribuições dos íons isotópicos. Em alguns casos, como o que ocorre com os clusters polihidretos, diferenças de uma unidade de massa são importantes. Na maioria das vezes são observados fragmentos de clusters (estabilizados por fosfinas) pela perda de uma ou mais das espécies: PPh_3 , H , CO , Ph , AuPPh_3 e NO_3 . Também, podem ser observados picos pequenos resultantes da adição de fragmentos da matriz (álcool m-nitrobenzílico), tais como: $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}$ e $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ ⁽²⁶⁾.

A utilização de FABMS mostrou-se decisiva na determinação correta da formulação de clusters tais como $[\text{Au}_2\text{Ru}(\mu\text{-H})_2(\text{dppm})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{PF}_6)_2$ ⁽⁶⁰⁾, $[\text{Au}_6\text{Pt}(\text{PPh}_3)_7](\text{BPh}_4)_2$ ⁽⁶¹⁾ quando não foi possível obter um monocristal destes compostos.

Na figura 1.4 é mostrado o espectro de FABMS do cluster $[\text{Au}_6\text{Pt}(\text{PPh}_3)_7](\text{BPh}_4)_2$. O pico em 3531,7 da figura 1.4(A) é o pico A expandido da figura 1.4(B). O espectro observado (linha sólida) e o simulado (linha pontilhada) estão em excelente concordância com a estrutura do cluster $[\text{Au}_6\text{PtP}_7\text{BC}_{150}\text{H}_{125}]^{+}$ ⁽⁶¹⁾.

Figura.1.4. Espectro de FAB-MS do $[\text{Au}_6\text{Pt}(\text{PPh}_3)_7](\text{BPh}_4)_2$ ^(8,61)

1.8.2. Ressonância magnética nuclear (RMN)

A RMN é um método que se baseia na absorção de energia na região de radiofrequência por parte dos núcleos de alguns átomos, quando submetidos a um campo magnético homogêneo e intenso⁽⁵⁹⁾. Uma rotação de partícula carregada gera um campo magnético. Assim, o núcleo age como uma barra de magneto. Quando um campo magnético externo, H_0 , é aplicado ao núcleo com spin nuclear, I , podem ocorrer $(2I+1)$ orientações relativas a este campo, isto é, se $I = \frac{1}{2}$. Então, o núcleo pode se alinhar com ou contra o campo magnético, ou seja, ocorrem duas orientações, em que o número quântico $m_I = \pm \frac{1}{2}$ ⁽⁶³⁾.

Em geral, para um dado valor de I , os valores permitidos de m_I são $I, I-1, I-2, \dots, I+1, -I$; ($m_I = 2I + 1$). Para $I = \frac{1}{2}$, o número quântico direcional m_I pode ser $-\frac{1}{2}$ ou $+\frac{1}{2}$. Pela aplicação de radiofrequência o núcleo pode ser excitado de $m_I = -\frac{1}{2}$ para $m_I = +\frac{1}{2}$. A frequência na qual isto ocorre é a frequência de ressonância e a posição de ressonância é chamada de deslocamento químico (δ) expressa em unidade ppm⁽⁶³⁾. A técnica de RMN com núcleos de ^{13}C , ^1H é bastante utilizada nos estudos de clusters metal-carbonil e metal- hidreto ou polihidretos. Esta técnica tem sido utilizada, por exemplo, em estudos de comportamento de clusters heteronucleares de alta nuclearidade, em solução.

A técnica de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ($\text{P}, I = \frac{1}{2}$), neste estudo, fornece informações sobre o número relativo de ligantes fosfínicos não equivalentes⁽²⁶⁾. Os clusters de Pd-Au_n apresentam espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ simples, como pode ser visto pelos dados apresentados na tabela 1.2⁽¹⁸⁾.

Tabela. 1.2. Dados de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de alguns clusters de Pd-Au_n

Cluster Pd-Au _n	$\delta \text{ } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^3\text{J}(\text{Hg-P})$
^a $[(\text{Hg})_2\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8]$	45,0	643
^b $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$	50,4	
^c $[\text{Pd}(\text{CO})(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$	44,59(s)	
^a $[\text{Pd}(\text{HgNO}_3)_2(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$	45,0(s)	
^c $[(\text{I})\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_7(\text{AuI})_2]$	45,0(s)	

a: em meio de acetona e temp. ambiente

b: em meio de CDCl_3 e temp. ambiente

c: em meio de CH_2Cl_2 e temp. ambiente

(s): singleto

Em solução e à temperatura ambiente, a maioria dos grupos PPh_3 ligados aos clusters Pd-Au_n apresenta comportamento fluxional exibindo apenas um pico de ressonância nos espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Em solução, ocorre um processo de troca intramolecular nos sítios de fósforos e, na escala de tempo de RMN (10^{-1} - 10^{-9} s), os fósforos são equivalentes. O processo fluxional que ocorre em clusters de ouro será discutido no item 1.9.

1.8.3. Espectroscopia de absorção no infravermelho

A espectroscopia de absorção no infravermelho é bastante útil na identificação de compostos, através da comparação com espectros existentes, para a confirmação de inserção ou não de ligantes, sendo também frequentemente utilizada no monitoramento de reações em solução.

Os espectros das isonitrilas no infravermelho são caracterizados pela forte absorção do grupo CN na região compreendida entre $2050 - 2200 \text{ cm}^{-1}$ e, no caso do CO a frequência de estiramento situa-se entre $1600 - 2150 \text{ cm}^{-1}$. Os valores das frequências dependem do modo de ligação dos ligantes (livres, terminais ou em pontes)^(13,19).

1.8.4. Difração de raios X em monocristais

Quando se tem um monocristal do composto tem-se a possibilidade de determinar a estrutura do cluster por difração de raios X. Todavia, a determinação pode apresentar dificuldades, tais como, manuseio da amostra e manutenção da amostra em solução⁽⁶⁴⁾.

Cristais dos clusters, às vezes, são obtidos a partir de solventes voláteis que são frequentemente retidos na rede cristalina. Remoção de cristais a partir da solução mãe provoca a dessolvatação, que pode, em questão de segundos, destruir a cristalinidade da amostra. Para eliminar estas dificuldades, técnicas de montagem especial de cristais têm sido desenvolvidas. Usualmente, os cristais são colocados em um tubo capilar contendo gotas da solução-mãe e então, selados.

1.8.5. Medida de Condutividade

A medida de condutividade fornece informação sobre a distribuição de cargas dos clusters e contra-íons. Na literatura, nota-se que o resultado da medida da condutividade equivalente à diluição infinita de qualquer íon em água, resulta em torno de $\Lambda_{\text{ion}} = 60 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ a 20°C , para cada espécie iônica ($\text{I}^{n\pm}$)⁽¹³⁾ com exceção dos íons H^+ e OH^- que apresentam mobilidades iônicas bem maiores.

Para um eletrólito M_nZ_m em solução aquosa, a contribuição à condutividade molar à diluição infinita, $\Lambda_{m,\infty}$, levando em conta as cargas dos íons e seus coeficientes estequiométricos seria em média igual a $(120 \text{ n.m}) \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ a 20°C , sendo M^{m+} o cátion e Z^{n-} o ânion.

Usando-se aproximação análoga para cluster é possível obter, nesta mesma temperatura, informações sobre a distribuição de cargas entre os mesmos e os contraíons, a partir do conhecimento do $\Lambda_{m,\infty}$.

Por exemplo, experimentalmente obteve-se para a solução aquosa do complexo $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ $\Lambda_{m,\infty} = 261 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$, que resulta em $mn = 2$, aproximadamente. Destes dados se conclui que sua fórmula de coordenação é $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ com $m = 1$ e $n = 2$ (eletrólito 1 : 2). Analogamente para o complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ se obteve $\Lambda_\infty = 390 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$. Neste caso, se conclui que $mn = 3$ com $m = 1$ e $n = 3$, portanto, a proporção de eletrólito 1 : 3 indica a fórmula de coordenação que foi apresentada⁽¹³⁾.

1.9. Comportamento dinâmico, em solução, dos clusters de ouro e fosfina.

Uma das propriedades mais interessantes dos clusters de ouro e fosfina é a fluxionalidade em solução à temperatura ambiente. Em contraste, com o esperado em estruturas no estado sólido, sítios distintos de P são às vezes observados como um único pico no espectro de RMN ^{31}P . A fluxionalidade corresponde à migração de ligantes sobre a superfície do cerne do cluster e/ou rearranjo dos mesmos⁽⁶⁵⁾. Este fenômeno é comumente observado em clusters que contêm metais do grupo 11 (Cu, Ag e Au), além de clusters metal-carbonil e boranos^(22,23). Em 1977, Brown et alii⁽⁶⁶⁾ descreveram o comportamento dinâmico, em solução, do cluster $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$ e, desde então, muitos compostos exibindo comportamento estereoquímico fluxional foram descobertos⁽⁶⁵⁻⁶⁸⁾.

Esta propriedade pode ser verificada através da técnica de espectroscopia de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Por exemplo, o espectro de RMN ^{31}P do cluster $[\text{Au}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$, em solvente orgânico, apresentou somente um singlete, indicando a equivalência de todos os sítios de fosfina. No entanto, foi observada a presença de duas linhas no espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, no estado sólido, para o mesmo cluster, pressupondo-se que há um processo dinâmico ocorrendo em solução^(22,58,69).

Para o estudo do comportamento fluxional de clusters de ouro e fosfina, duas técnicas são indicadas: RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e RMN ^{31}P COSY (Correlation Spectroscopy) 2D, com variação de temperatura.

Na figura 1.5(a) estão ilustrados os espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do cluster $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_6(\text{CN-i-Pr})_2]^{2+}$ a diferentes temperaturas. Na faixa de 210-170 K observa-se o desdobramento do pico em três picos de ressonância indicando a presença de três isômeros **A**, **B** e **C**, figura 1.5(b).

Existem exceções, como os clusters $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{AgNO}_3)(\text{AuPPh}_3)_6]$ e $[\text{Pt}(\text{AuCl})_3(\text{AuPPh}_3)_6]$, que não apresentam comportamento fluxional em solução. A razão da ausência deste comportamento ainda não está bem compreendida. Presume-se que o comportamento estereoquímico pode mudar quando a estrutura do cluster se torna mais complexa⁽⁷⁰⁾.

Figura 1.5(a). Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_6(\text{CN-i-Pr})_2]^{2+}$ em CH_2Cl_2 em várias temperaturas⁽⁷⁰⁾.

Figura 1.5(b). Os três isômeros A, B e C propostos para $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_6(\text{CN-i-Pr})_2]^{2+}$.

1.10. Objetivos

Este trabalho trata do estudo da interação das isonitrilas (RNC) com os clusters apresentados abaixo, visando:

- Sintetizar novos clusters a partir das reações $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ e $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ com as isonitrilas 2,6-dimetilfenil-isonitrila (DMPI) e para-diisocianobenzene (1,4-DINC)
- Caracterizar os compostos mediante a utilização de técnicas analíticas e físico-químicas.

No decorrer do trabalho, foi também incluída a síntese e a caracterização de um composto de paládio obtido, primeiramente, a partir de resíduos provenientes das sínteses dos clusters e dos compostos de paládio e, posteriormente, sintetizado no laboratório.

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2. PARTE EXPERIMENTAL:

As sínteses dos clusters foram realizadas com a utilização de técnicas especiais de atmosfera inerte (N_2 purificado) e linha de vácuo. Todas as manipulações foram executadas com o uso de balões tipo Schlenk, exceto na preparação dos complexos: $Na_2[PdCl_4]$, $[PdCl_2(PPh_3)_2]$, $[Pd(PPh_3)_4]$ e $AuPPh_3Cl$.

2.1 Reagentes e solventes

2.1.1. Reagente / Procedência

- **Au** _(s) – ouro, Degussa.
- **PdCl₂** – cloreto de paládio(II), Aldrich - 99,9% .
- **NaBH₄** – borohidreto de sódio, Aldrich - 98% .
- **AgNO₃** – nitrato de prata, Avi-Cenna do Brasil - 98%.
- **PPh₃** – trifenilfosfina, Aldrich - 99% - Recristalização em solução alcoólica concentrada .
- **DMPI** – 2,6 – dimetil-fenil-isonitrila, preparada no Laboratório da Universidade de Minnesota e gentilmente cedida pelo Prof. L. H. Pignolet.
- **1,2 - DINC** – para-diisocianobenzeno, Aldrich - não foi submetido a nenhum tratamento.
- **NaCl** – cloreto de sódio, Merck.
- **C₆H₁₀** – ciclohexeno, Aldrich
- **N₂H₄. H₂O** – hidrazina hidratada, Aldrich.

2.1.2. Solventes

Os solventes orgânicos utilizados nas sínteses, com exceção do n-pentano, foram tratados segundo métodos citados na literatura⁽⁷¹⁾.

Os solventes deuterados empregados no preparo das amostras para medidas de RMN ^{31}P , foram CDCl_3 e CD_2Cl_2 -Aldrich.

2.2. Sínteses dos precursores e dos clusters

Os clusters de alta nuclearidade foram sintetizados por combinação direta de compostos de paládio e nitrato de fosfina e ouro $(\text{AuPPh}_3\text{NO}_3)^{(73)}$, na presença de um agente redutor como borohidreto de sódio (NaBH_4). Os precursores empregados na síntese dos clusters de paládio foram: $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ e $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]^{(74)}$.

2.2.1. Síntese dos precursores

♦ Preparação do $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}^{(72)}$

Em uma cápsula de porcelana, o ouro metálico é dissolvido em água régia (proporção de 1 volume de HNO_3 para 3 de HCl). A solução é concentrada sob aquecimento ($\sim 150^\circ\text{C}$) até restarem apenas algumas gotas, em seguida,

adiciona-se HCl (volume igual ao inicial) e deixa-se evaporar a solução. Repete-se o procedimento da adição de HCl por mais duas vezes para eliminar o NO_3^- da solução e o resultado é um líquido concentrado denso e de cor alaranjada, de fórmula $(\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$. Na etapa seguinte, adiciona-se etanol

ao líquido concentrado de $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (17,6 mmol de Au, 10 mL de etanol). Em seguida, adiciona-se esta solução etanólica, gota a gota, à suspensão etanólica (0°C) de trifenilfosfina (17 mL EtOH/g de PPh_3).

Após a adição de PPh_3 deixa-se a suspensão sob agitação magnética contínua, por 60 minutos, à temperatura ambiente. Finalmente, o precipitado branco formado é coletado através de filtração a vácuo e lavado com 10 mL de éter dietílico (Et_2O). Após a secagem, recolhe-se o precipitado e dissolve-se em pequena quantidade de diclorometano (CH_2Cl_2) e, no final, adiciona-se Et_2O , lentamente, 3 vezes o volume de CH_2Cl_2 . Deixa-se a solução em repouso e pequenos cristais de AuPPh_3Cl em forma de agulhas são formados, (Fluxograma I). Rendimento: 81 %

Fluxograma I: Preparação do $\text{Au(PPh}_3\text{)Cl}$

♦ Preparação do $\text{Au(PPh}_3\text{)NO}_3$ ⁽⁷³⁾

A partir do $\text{Au}_{(s)}$ obteve-se o complexo $\text{Au(PPh}_3\text{)Cl}$, utilizado na síntese do outro precursor, $\text{Au(PPh}_3\text{)NO}_3$.

Para preparar o $\text{Au(PPh}_3\text{)NO}_3$, em um balão tipo Schlenk envolvido com papel alumínio, dissolvem-se 2g (4,04 mmols) de AuPPh_3Cl em 40 mL de CH_2Cl_2 e, em seguida, adiciona-se, sob agitação magnética, uma solução de 1,37 g (8,08 mmols) de AgNO_3 dissolvidos em 125 mL de metanol (MeOH). Forma-se imediatamente um sólido branco, o cloreto de prata (AgCl). Mantém-se a agitação por 60 minutos. Decorrido o tempo de agitação, filtra-se a solução a vácuo, em um tubo Schlenck com placa porosa contendo terra diatomácea. Lava-se o sólido retido (AgCl), na terra diatomácea, com 40 mL de CH_2Cl_2 . Para recrystalizar, evapora-se o filtrado sob pressão reduzida. Dissolve-se o precipitado formado em 50 mL de CH_2Cl_2 , repete-se o processo de filtração e evaporação do solvente. Dissolve-se o sólido resultante em uma quantidade mínima de CH_2Cl_2 e em seguida, adiciona-se lentamente 4 vezes o volume de CH_2Cl_2 em EtOH anidro. Deixa-se a solução evaporar, sob pressão reduzida, até se iniciar a precipitação do composto. Depois de 3-4 horas, filtra-se e lava-se com 2 porções de 10 mL de EtOH e Et_2O e seca-se pela passagem de ar através do sólido durante 1-2 minutos. O composto obtido é sensível à luz e ao calor, por isso, deve-se armazenar em frasco cor âmbar na geladeira (Fluxograma II).
Rendimento: 78 %

Fluxograma II. Síntese do $\text{Au(PPh}_3\text{)NO}_3$

♦ **Preparação do $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$** ⁽⁷⁴⁾

Para a síntese do $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ foi utilizado o composto $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ obtido pelo método descrito por Massabni et alii⁽⁷⁴⁾. A reação de obtenção de $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, envolve as seguintes etapas:

♦ **Preparação do $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$** ⁽⁷⁴⁾

Para preparar a solução de $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$, adicionam-se 0,397 g (6,7 mmols) de NaCl à suspensão de 0,603 g (3,4 mmols) de PdCl_2 em 5 mL de água destilada, em bquer de 30 mL. Em seguida, aquece-se, lentamente, a solução resultante sob agitação magnética em chapa de aquecimento, até quase a secura. Resfria-se o sistema, adiciona-se 5 mL de água e deixa-se evaporar até a secura total do resíduo. Após a solução ter se resfriado, adiciona-se etanol para dissolver o sólido formado, filtra-se a solução e recolhe-se o filtrado em um balão volumétrico de 100 mL e completa-se o volume com etanol. Guarda-se em frasco com tampa hermética (Fluxograma III).

Fluxograma III: Preparação do $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ **♦ Preparação do $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ⁽⁷⁴⁾**

Para se preparar o $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, dissolve-se 0,357 g (1,36 mmols) de PPh_3 em 10 mL de EtOH a 60-65°C e adiciona-se 10 mL da solução de $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ (0,34 mmols - preparada como descrito anteriormente), sob agitação magnética. Deixa-se sob agitação por cerca de 6 minutos e, em seguida, filtra-se a suspensão utilizando-se funil com placa de vidro sinterizado de porosidade 4. Lava-se o precipitado com porções de 10 mL de EtOH e 10 mL de Et_2O , e seca-se (Fluxograma IV). Rendimento: 89%

Fluxograma IV. Preparação do $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$

◆ **Preparação do $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ⁽⁷⁴⁾**

Existem diversos métodos de preparação do complexo $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$. No entanto, as preparações são feitas sob atmosfera inerte⁽⁷⁴⁻⁷⁶⁾. Este composto foi preparado seguindo o procedimento alternativo desenvolvido por Massabni et alii⁽⁷⁴⁾, sendo um método simples e rápido.

Coloca-se 10 mL de EtOH em um béquer de 30 mL e aquece-se até a temperatura de 60-65°C, sob agitação magnética. Em seguida, adiciona-se 0,150 g (0,21 mmols) de $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ e 0,220 g (0,84 mmol) de PPh_3 . Após a dissolução do PPh_3 , adiciona-se 0,05 mL de hidrazina hidratada ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$). A solução adquire coloração amarelo-esverdeada, indicativa de formação do composto zerovalente. Mantém-se a agitação por cerca de 2-3 minutos, filtra-se

a solução em placa de vidro sinterizado, lava-se o sólido com duas porções de 5 mL de Et₂O e seca-se bem o sólido durante 1-2 minutos. O produto é sensível ao ar (Fluxograma V). Rendimento: 81 %

Observação:

1. sólido amarelo-esverdeado

Fluxograma V. Preparação do [Pd(PPh₃)₄]

2.2.2. Síntese dos clusters

Os clusters $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ e $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ ^(35,48) foram sintetizados por procedimentos semelhantes, diferindo unicamente no precursor de paládio utilizado.

O cluster $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ foi obtido primeiramente por Ito et alii⁽⁴⁸⁾ pela reação de $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{NO}_3$ e $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, como produto secundário da obtenção do cluster $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$. Posteriormente, Ito et alii⁽³⁴⁾ obtiveram um melhor rendimento para esta síntese com acetato de paládio, $\text{Pd}(\text{Ac})_2$ e nitrato de fosfina e ouro, $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{NO}_3$, em diclorometano e em atmosfera de hidrogênio molecular com tempo de 17 horas de reação. Este mesmo cluster foi sintetizado mais tarde a partir dos precursores $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ e $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{NO}_3$ seguindo-se o procedimento de Felicíssimo et alii⁽³⁵⁾, com pequena alteração na proporção dos compostos utilizados em relação ao descrito na literatura.

◆ Síntese do $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ ⁽³⁵⁾

Adiciona-se 0,299g (0,427 mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ e 1,08g (2,073 mmols) de $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{NO}_3$ em 20 mL de CH_2Cl_2 , em um balão Schlenk de 100 mL. Em seguida, sob agitação magnética, adiciona-se uma solução de 0,039g (1,026 mmol) de borohidreto de sódio em 10 mL de MeOH; imediatamente o meio adquire coloração marrom. Mantém-se a agitação por 30 minutos sob N_2 . Decorrido o tempo de agitação, adiciona-se 0,10 mL de água (para extinguir a reação) e coloca-se a solução para evaporar sob pressão reduzida.

Após a remoção do solvente, adiciona-se ao resíduo 25 mL de MeOH e filtra-se a solução a vácuo, em um tubo Schlenck com placa porosa com terra diatomácea. O filtrado é seco sob pressão reduzida. Adiciona-se ao resíduo 20 mL de acetona e repete-se a filtração e a evaporação até a completa remoção do solvente. Dissolve-se o sólido formado com a adição de quantidade mínima de MeOH e adiciona-se, lentamente, 4 vezes o volume de MeOH em Et₂O. Cristais de coloração marrom são formados (Fluxograma VI). Rendimento: 68 %

Fluxograma VI. Síntese do $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$

♦ **Síntese do $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$**

Em um frasco Schlenck de 100 mL, dissolve-se 1,080g (2,073 mmols) de $\text{AuPPh}_3\text{NO}_3$ e 0,247g (0,353 mmol) de $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ em 50 mL de CH_2Cl_2 e, em seguida, adiciona-se, lentamente, sob agitação magnética, uma solução de 0,039 g (1,026 mmol) de borohidreto de sódio em 10 mL de MeOH; imediatamente o meio adquire coloração marrom escura. Mantém-se a agitação por 30 minutos sob N_2 . Decorrido o tempo de agitação, adiciona-se 0,10 mL de água e coloca-se a solução para evaporar sob pressão reduzida.

Após a remoção do solvente, adiciona-se ao resíduo 25 mL de MeOH e filtra-se a solução a vácuo, em um tubo Schlenck com placa porosa com terra diatomácea. O filtrado é seco à pressão reduzida. Adiciona-se ao resíduo 20 mL de acetona e repete-se a filtração e a evaporação até a completa remoção do solvente. Dissolve-se o sólido formado com a adição de quantidade mínima de MeOH e adiciona-se, lentamente, 6 vezes o volume de MeOH em Et_2O . Cristais de coloração marrom são formados. Rendimento. 44,5 %

2.3. Reação dos clusters sintetizados com 2,6 – dimetil-fenil-isonitrila (dmpi)

As reações dos clusters $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ e $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ com 2,6 – dimetil-fenil-isonitrila (dmpi) foram baseadas no procedimento descrito na tese de J. Hrasnsavljevic ⁽¹⁹⁾ que preparou derivados análogos usando clusters de Pt-Au_n. O rendimento de 28% do cluster $[\text{Pd}(\text{dmpi})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$, nesta síntese, só foi obtido após uma pequena modificação no procedimento original. O produto foi obtido quando se alterou a proporção molar dos compostos $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ e dmpi para 1:4 e posterior agitação por 4 – 5 horas. Além disso, em uma das etapas da reação, o hexano foi substituído por n-pentano. O procedimento original para a preparação do $[\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ e dmpi indicava a proporção de 1:1 e tempo de 5 min.

♦ Reação do cluster $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ com 2,6-dimetil-fenil-isonitrila (dmpi)

Adiciona-se 0,016g (0,12 mmol) de dmpi à solução de 0,16g (0,049 mmol) de $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$, em 5 mL de CH_2Cl_2 , sob agitação magnética constante e em banho de gelo seco e acetona. A solução se torna marrom-avermelhada. Mantém-se a agitação por 4 horas e meia. Decorrido este tempo de reação adiciona-se uma mistura de 50 mL de Et_2O e 5 mL de n-pentano. Observa-se formação imediata de um precipitado de coloração marrom-avermelhada. Filtra-se a solução a vácuo, em um tubo Schlenk com placa porosa em terra diatomácea. O filtrado de coloração amarelo-clara é descartado. Dissolve-se o sólido formado com a adição de quantidade mínima (~5 mL) de acetona e adiciona-se, lentamente, 6 vezes o volume de acetona em

Et₂O. Cristais de coloração marrom-avermelhada são formados (Fluxograma VII). Rendimento: 28 %

Observação:

1. Cristais marrom-avermelhado

Fluxograma VII: Síntese do $[Pd(dmp)_2(AuPPh_3)_6](NO_3)_2$

♦ **Reação do cluster $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ com 2,6-dimetil-fenil-isonitrila (dmpi)**

O procedimento desta reação é semelhante ao anterior e está representado no fluxograma VIII. As quantidades de reagentes de partida foram 0,075 g de $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ (0,019 mmols) e 0,008g de dmpi (0,061 mmols).

Fluxograma VIII. Síntese do $[\text{Pd}(\text{dmpi})(\text{Audmpi})(\text{AuPPh}_3)_7](\text{NO}_3)_2$

2.4. Aparelhagem e técnicas experimentais

Os clusters de partida e os novos compostos foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, difração de raios X, espectroscopia de absorção no infravermelho, espectrometria de massa com bombardeamento por átomos rápidos (FAB-MS), espectroscopia de absorção no UV/visível, medida de condutividade e análise elementar.

2.4.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear - RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

Os espectros de RMN foram obtidos utilizando-se um espectrômetro de ressonância magnética nuclear de 500 MHz da Central Analítica do IQUSP/SP.

As amostras analisadas foram preparadas em solventes CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 e CDCl_3 . Como referência externa foi usado o H_3PO_4 85% em D_2O . Os deslocamentos químicos foram analisados em relação ao H_3PO_4 .

2.4.2. Difração de raios X

A estrutura molecular e cristalina do cluster foi obtida em um difratômetro CCD plataforma SMART Siemens no Laboratório de Cristalografia da Universidade de Minnesota utilizando-se a radiação $\text{MoK}\alpha$, 0,71037 Å. O grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$ foi determinado utilizando-se o programa SHELXTL-Plus V5.0⁽⁷⁷⁾.

A estrutura molecular e cristalina do composto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$ foi obtida em um difratômetro Nonius CAD4 diffractometer no Laboratório de Cristalografia da IF/USP – S. Carlos.

2.4.3. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

Os espectros das amostras em pastilhas de KBr foram obtidos em um espectrofômetro da Perkin-Elmer modelo 1750 na Central Analítica do IQ/USP.

2.4.4. Espectrometria de Massa com Bombardeamento por Átomos Rápidos (FAB-MS)

Os espectros foram obtidos, em um espectrômetro de massa de foco duplo de alta resolução – modelo 7070 E-HF, no Laboratório de Espectrometria de Massa da Universidade de Minnesota, m-nitrobenzilalcool (MNBA) foi usado como matriz. Voltagem de aceleração de 3kV e fonte de Xe.

2.4.5. Espectroscopia de absorção no UV/visível

As medidas de absorção na região do ultravioleta-visível foram efetuadas no espectrofotômetro Shimadzu, modelo U 3000, em cubetas de quartzo de caminho óptico igual a 1 cm e abertura de fenda igual a 1,0 nm. Os espectros foram obtidos em solução dos clusters em CH_2Cl_2 (10^{-5} M), na região de 190 – 700 nm.

2.4.6. Medida de Condutividade

As medidas de condutividade foram realizadas em um condutivímetro DIGIMED DM-S6B, em meio de acetonitrila grau HPLC, a 25°C. Concentração das amostras 3×10^{-4} mol.L⁻¹.

2.4.7. Análise Elementar

A análise elementar dos clusters sintetizados foi realizada no Laboratório de Química Guelph, Guelph, Ont., Canadá e na Central Analítica do Instituto de Química da USP.

CAPÍTULO 3

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Somente a técnica de difração de raios X de monocristal fornece uma caracterização estrutural efetiva para os clusters heterometálicos de ouro. Outras técnicas, tais como espectroscopia UV/visível, IV, RMN e FABMS tem sido úteis tanto na identificação dos clusters em solução quanto no estado sólido. Neste capítulo, serão discutidos os resultados obtidos através destas técnicas para os clusters de Pd-Au_n contendo os ligantes PPh₃ e RNC e o NO₃⁻ como contraíon, sintetizados conforme procedimentos descritos no capítulo 2 .

3.1. [Pd(dmp_i)₂(AuPPh₃)₆](NO₃)₂

3.1.1 Análise elementar

Na tabela 3.1 são apresentados os dados relativos à determinação de % C, %H e %N para os clusters de Pd-Au₆.

Tabela.3.1. Análise elementar dos compostos de Pd-Au₆:

Cluster	% C		% H		% N	
	calc	exp	calc	exp	calc	exp
[Pd(PPh ₃)(AuPPh ₃) ₆](NO ₃) ₂	46,59	45,55	3,26	3,18	0,86	0,87
[Pd(dmp _i) ₂ (AuPPh ₃) ₆](NO ₃) ₂	46,59	40,50	3,35	3,0	1,72	1,05

Calc – Valor calculado

Exp – Valor obtido experimentalmente

Apesar da grande número de moléculas orgânicas presentes no cluster, a introdução de duas moléculas de dmpi (C_9H_9N - MM: 131,18) acrescentada a uma massa molecular de aproximadamente 4000 dos clusters precursores promove pouca diferença nos resultados de microanálise.

Conforme pode ser visto na tab.3.1, os dados de análise elementar dos clusters apresentam diferenças de percentagem elevadas entre os valores experimentais e calculados. Este fato é comum, quando se trata destes compostos de clusters e ocorre, provavelmente, devido à oxidação incompleta⁽⁷⁸⁾ do carbono ou mesmo sensibilidade dos compostos ao ar.

3.1.2. Espectros eletrônicos

Exceto o cluster octaédrico $Au_6[\{P(p\text{-toluyl})_3\}_6(BPh_4)_2]^{(22)}$, todos os demais clusters de ouro são coloridos⁽⁷⁹⁾. As características dos espectros eletrônicos de compostos altamente coloridos são distintas e podem ser úteis na caracterização destes clusters. Geralmente os clusters de 16 elétrons apresentam coloração tendendo do marrom-esverdeado para preto e os clusters de 18 elétrons apresentam tonalidade que vai do alaranjado ao marrom avermelhado⁽²⁹⁾.

Os clusters de ouro estabilizados por fosfinas apresentam bandas de absorção no UV/vis, devido à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo fenil na PPh_3 . A característica espectral é distinta entre clusters de 16 e 18 elétrons. Clusters de 16 elétrons apresentam bandas de absorção razoavelmente bem resolvidas, enquanto clusters de 18 elétrons apresentam bandas de absorção largas e ombros menos definidos^(75,79). Entretanto, a análise destes espectros não é um fator conclusivo na identificação de clusters de 16 ou 18 elétrons. Os clusters em estudo seguem este padrão estabelecido.

Tabela. 3.2. Dados de espectros eletrônicos dos clusters Pd-Au_n

Cluster	banda (λ_{max} , nm)
$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$	229, 268(sh), 312 e 338
$[\text{Pd}(\text{dmpi})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$	228, 268(sh), 312 e 334

Figura 3.1. Espectros eletrônicos dos clusters: a) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$
 b) $[\text{Pd}(\text{dmpi})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$. Solvente: CH_2Cl_2 .

3.1.3. Espectros de Ressonância Magnética Nuclear

Espectro de RMN- ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ dos clusters: $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ e $[\text{Pd}(\text{dmpi})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$.

O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do cluster $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ apresenta um multiplete (baixa intensidade) em δ 62,5 ($J_{\text{P-P}} = 31$ Hz) relativo ao sinal (P-Pd) que corresponde à presença de 6 unidades equivalentes de AuPPh_3 e um dubleto (alta intensidade) em δ 50,4 ($J_{\text{P-P}} = 31$ Hz) atribuído aos ligantes P-Au acoplados a um átomo de P ligado ao Pd (Figura 3.2-a)⁽³⁵⁾, no tempo/escala de RMN.

O cluster $[\text{Pd}(\text{dmpi})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ obtido a partir da reação do cluster com DMPI apresenta no espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ um singlete em δ 45,8, indicando a presença de um só tipo de fósforo (P), (Figura 3.2-b).

A introdução das isonitrilas ao cluster aumenta a densidade eletrônica que resulta em grande contribuição em termos de blindagem diamagnética e, conseqüentemente, deslocamento para campo mais alto. Em solução, ocorre a fluxionalidade deste cluster e na escala de tempo de RMN os sítios são equivalentes.

Os clusters de ouro se caracterizam por terem natureza não rígida em solução à temperatura ambiente, sendo esta uma das mais interessantes propriedades dos clusters metálicos que contém grupos AuPPh_3 .

Este fato pode ser constatado utilizando-se o abaixamento de temperatura para a obtenção dos espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Para se observar a possibilidade de ocorrência de isômeros foram obtidos espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do cluster

$[\text{Pd}(\text{dmpi})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ a baixas temperaturas (22, -40, -50 e -70°C). No espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ à temperatura de -70°C pode se constatar a presença de 4 picos (δ 48,9, 47,3, 42,6 e 40,7), sugerindo uma evidência de comportamento fluxional do cluster (figura 3.3).

Tabela 3.3: Valores de deslocamento químico (δ) e constante de acoplamento dos clusters Pd-Au₆.

Cluster PdAu ₆	δ	$^3\text{J}(\text{P-P})$
$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$	62,5 50,4	31
$[\text{Pd}(\text{dmpi})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$	45,8

Figura.3.2. Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: a) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$,
b) $[\text{Pd}(\text{dmp})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$. Solvente: CDCl_3

(a) δ 45,07 (b) δ 44,07 (c) δ 42,90

Figura.3.3. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}$ do cluster $[\text{Pd}(\text{dmp})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ obtidos respectivamente nas seguintes temperaturas. (a) 22°C, (b) -30°C, (c) -40°C. Solvente: acetona.

continuação

(d) -50°C e (e) -70°C.

3.1.4. Espectrometria de massa com bombardeamento por átomos rápidos – FAB-MS

Os espectros de massa dos clusters heteronucleares apresentam picos de fragmentos catiônicos relacionados à parte catiônica e contra-íon = $[M + X]^+$.

Tabela.3.4: Dados de FAB-MS do cluster $[Pd(dmpi)_2(AuPPh_3)_6](NO_3)_2$,

$(M)^+ = [Pd(dmpi)_2(AuPPh_3)_6]$ (3123,9)

Fragmentos Catiônicos	I _R	T/ (m/e)	E/ (m/e)
$(M-2 \text{ dmpi}-PPh_3)^+$	alta	2599,7	2599,9
$(M-2PPh_3)^+$	alta	2599,7	2599,9
$(M+NO_3-dmpi-PPh_3)^+$	alta	2792,8	2793,3
$(M-PPh_3)^+$	média	2862,0	2861,5
$(M-2 \text{ dmpi})^+$	média	2862,0	2861,5
$(M+NO_3-PPh_3)^+$	alta	2924,0	2924,6
$(M+NO_3-2 \text{ dmpi})^+$	alta	2924,0	2924,6
$(M-dmpi)^+$	média	2993,1	2992,9
$(M+NO_3-dmpi)^+$	baixa	3055,1	3056,2
$(M+NO_3)^+$	baixa	3185,9	3185,3
$(M)^+$		3123,9	_____

I_r: intensidade relativa; T: valor teórico; E: valor experimental

A análise por FABMS confirmou a composição do cluster $[Pd(dmpi)_2(AuPPh_3)_6](NO_3)_2$, cuja estrutura molecular e cristalina foi determinada por difração de raios X de monocristal.

Observou-se que os fragmentos $(M + \text{NO}_3)^+$ e $(M + \text{NO}_3 - 2 \text{ dmpi} + \text{PPh}_3)^+$ apresentam os mesmos valores (3185,9) atribuído ao pico de massa mais alto. Coincidentemente a massa de 2 dmpi é igual a 1 PPh_3 , apesar deste fato, os picos observados em 3056,2, 2992,9 e 2793,3 evidenciaram a presença do ligante dmpi, (Figura 3.4).

Figura.3.4. Espectro de FAB-MS do cluster $[\text{Pd}(\text{dmpi})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$.

3.1.5. Espectroscopia de absorção no infravermelho

É uma técnica auxiliar na detecção da presença ou ausência de ligantes, tais como: RNC, CO ou NO_3^- , coordenado ou não.

Espectros de absorção no infravermelho dos clusters $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ e $[\text{Pd}(\text{dmpi})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$

Os espectros de absorção no infravermelho dos clusters $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ e $[\text{Pd}(\text{dmpi})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ apresentam uma banda em 1383 cm^{-1} atribuída ao $\nu(\text{NO}_3)$ ⁽³⁴⁾ que confirma a presença do contra-íon nos compostos (Figura 3.5. a-b). As outras bandas presentes na figura 3.5 são atribuídas aos modos de vibração dos grupos fenílicos^(34, 80-82), (tabela 3.5).

No cluster $[\text{Pd}(\text{dmpi})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ a presença do ligante dmpi foi confirmada pela banda em 2093 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento do grupo $\nu(\text{PdC}\equiv\text{N})$, sendo que a referida banda não está presente no composto de partida⁽¹⁹⁾. O ligante dmpi livre apresenta banda em 2117 cm^{-1} ⁽¹⁹⁾.

Tabela 3.5. Atribuições tentativas para o espectro de absorção no IV do cluster: $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ e $[\text{Pd}(\text{dmp})_2(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$.

$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ $^+(\text{cm}^{-1})$	$[\text{Pd}(\text{dmp})_2(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ $^+(\text{cm}^{-1})$	Atribuições tentativas
525 (mF)	525 (mF)	δ (C–C) do anel
693 (mF)	693 (mF)	δ (C–H) _o
748 (m)	746 (m)	δ (C–H) _o
998 (f)	997 (f)	respiração do anel
1028 (mf)	1028 (mf)	δ (C–H)
1098 (F)	1097 (F)	δ (Ph–X)
1183 (mf)	1181 (mf)	ν (NO ₃)
1384 (mF)	1383 (mF)	ν_{as} (NO ₃)
1434 (F)	1435 (F)	ν_{as} (C–C)
1479 (m)	1479 (m)	ν_{s} (C–C)
—	2098 (F)	ν (PdC $\equiv$ N)
3050 (f)	3054 (f)	ν_{as} (C–H)
3436 (m)	3435 (m)	ν_{as} (OH) da água

MF: muito forte

F: forte mf: muito fraco

f: fraco m: médio

δ : deformação angular

ν_{as} : estiramento anti-simétrico

ν_{s} : estiramento simétrico

o: representam fora da fase

Ph-X: depende da massa do substituinte X.

(a)

(b)

Figura.3.5.: Espectro de absorção dos clusters no infravermelho:

a) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ e b) $[\text{Pd}(\text{dmp})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$

3.1.6. Difração de Raios X

Estrutura cristalina e molecular do cluster $[\text{Pd}(\text{dmp})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$

A reação do cluster $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ com 2,6 dimetil-fenil-isonitrila, como descrita no capítulo 2 originou um composto de fórmula $[\text{Pd}(\text{dmp})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ e massa molecular igual a 3248,3 como mostrou a análise por difração de raios X, portanto ocorreu a substituição nucleofílica de uma PPh_3 ligada ao Pd por 2 grupos dmp. A resolução e o refinamento da estrutura cristalina do $[\text{Pd}(\text{dmp})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ obtida por difração de raios X mostrou a presença de dois grupos RNC, ao invés de um. Nesta análise, observou-se um arranjo esférico, onde o átomo de Pd ocupa a posição central e diretamente ligado a ele estão os átomos de ouro com grupos fosfínicos e as duas isonitrilas.

A célula unitária do cristal é monoclinica com grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$, as dimensões de suas arestas são: $a = 25,2737(2) \text{ \AA}$, $b = 19,178(3) \text{ \AA}$, $c = 25,4434(4) \text{ \AA}$. Seu volume é de $12013,2(3) \text{ \AA}^3$ e sua densidade (ρ) é de $1,867 \text{ g.cm}^{-3}$. O ângulo β é igual a $103,065(1)^\circ$.

A figura 3.6. apresenta uma ilustração da estrutura molecular obtida para este cluster.

Figura 3.6 Estrutura molecular do cluster $[\text{Pd}(\text{dmpm})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$.

Os dados cristalográficos refinados e os detalhes das medidas obtidas para o cristal do cluster estão listados na tabela 3.6. Nas tabelas 3.7 e 3.9 encontram-se as distâncias e os ângulos de ligação para o cluster $[\text{Pd}(\text{dmpi})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ e na tabela 3.8 estão as distâncias de ligação dos clusters de Pd-Au_n . Na figura 3.7 está ilustrada a estrutura do cluster $[\text{Pd}(\text{dmpi})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ sem os anéis fenil, omitidos para melhor visualização. Posição fracional e parâmetros térmicos encontram-se no apêndice A.

Os dados cristalográficos corrobora os resultados obtidos através da técnica de FABMS. A medida de condutividade equivalente apresentou valor igual a $321 \text{ cm}^2 \cdot \text{mhos} \cdot \text{mol}^{-1}$ em solução de acetonitrila, indicando eletrólito na proporção de 1:2.

Tabela 3.6. Dados cristalográficos refinados para o cluster $[\text{Pd}(\text{dmpi})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$.

Fórmula empírica	C132 H125 Au6 N4 O8,5 P6Pd
peso fórmula	3248,33
grupo espacial	P2 ₁ /c
dimensões do cristal	0,13 x 0,12 x 0,10 mm
temperatura	– 100°C
radiação	MoK α , $\lambda = 0,71037 \text{ \AA}$
coeficiente de abs.	0,7584 cm^{-1}
fatores de transmissão(máx; min)	1,000 e 0,727

Tabela 3.7. Comprimentos de ligação [Å] para o cluster $[\text{Pd}(\text{dmp})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$. Desvios entre parênteses.

Pd(1)-Au(1)	2,6720 (6)	Au(2)-Au(4)	2,9784 (4)
Pd(1)-Au(2)	2,7114 (6)	Au(2)-P(2)	2,2940 (2)
Pd(1)-Au(3)	2,6674 (6)	Au(3)-P(3)	2,2930 (2)
Pd(1)-Au(4)	2,6451(6)	Au(3)-Au(5)	2,8702 (4)
Pd(1)-Au(5)	2,7198 (6)	Au(3)-Au(4)	2,9517 (4)
Pd(1)-Au(6)	2,6869 (6)	Au(4)-P(4)	2,2900 (2)
Pd(1)-C(1)	2,027 (7)	Au(4)-Au(5)	2,9282 (4)
Pd(1)-C(10)	2,007 (7)	Au(4)-Au(6)	2,8283 (4)
Au(1)-P(1)	2,276 (2)	Au(5)-P(5)	2,300(2)
Au(1)-Au(3)	2,8829 (4)	Au(5)-Au(6)	2,8004 (4)
Au(2)-Au(3)	2,8256 (4)	Au(6)-P(6)	2,2740 (2)

O aumento no número de coordenação (NC) do paládio resulta em uma fraca interação M-M refletida no aumento do comprimento de ligação entre metal-ligante. As distâncias médias Pd-Au e Au-Au aumentam com o aumento no número de coordenação (8, 9 e 10) do Pd, como por exemplo, nos clusters: $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{CO})(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$, $[(\text{I})\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_7(\text{AuI})_2]$ (vide tabela 3.8).

As distâncias de ligação Pd-Au (média 2,684 Å) do cluster $[(\text{dmpi})_2\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ estão dentro da faixa de valores observados em outros clusters Pd-Au contendo ligantes fosfinicos. As distâncias de ligação Au-Au são ligeiramente mais longas no cluster $[\text{Pd}(\text{dmpi})_2(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ do que as encontradas para $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$ (NC=8), (tabela.3.8).

As distâncias Pd-C(1) e Pd-C(10) encontradas foram 2,027 e 2,007 Å, respectivamente.

Tabela 3.8. Distância de ligação para alguns clusters de Pd-Au_n ^(14,15,27).

Cluster	Pd–Au (Å)	Au–Au (Å)	NC
$[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$	2,618 (2,611-2,624)	2,792 (2,765-2,804)	8
$[\text{Pd}(\text{dmpi})_2(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$	2,684 (2,667-2,719)	2,875 (2,800-2,978)	8
$[\text{Pd}(\text{CO})(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$	2,673 (2,628-2,727)	2,912 (2,804-3,091)	9
$[(\text{P}(\text{OCH}_3)\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_6(\text{AuP}(\text{OCH}_3)_2)]^{2+}$	2,709 (2,682-2,747)	2,901 (2,817-3,014)	9
$[(\text{I})\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_7(\text{AuI})_2]$	2,690 (2,650-2,720)	2,925(2,801-3,316)	10

Tabela 3.9. Ângulos das ligações [°] para o cluster $[\text{Pd}(\text{dmpi})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$. Desvios entre parênteses.

C(10) – Pd – C(1)	104,7 (3)
C(10) – Pd – Au(1)	102,9 (2)
C(10) – Pd – Au(2)	82,9 (2)
C(10) – Pd – Au(3)	145,4(2)
C(10) – Pd – Au(4)	97,5 (2)
C(10) – Pd – Au(5)	139,7 (2)
C(1) – Pd – Au(1)	75,9(2)
C(1) – Pd – Au(2)	138,7(2)
C(1) – Pd – Au(3)	103,5(2)
C(1) – Pd – Au(4)	147,2 (2)
C(1) – Pd – Au(5)	81,4(2)
C(1) – Pd – Au(6)	97,4 (2)

Au(1) – Pd – Au(2)	62,93 (2)
Au(1) – Pd – Au(5)	117,00 (2)
Au(1) – Pd – Au(6)	173,14 (2)
Au(2) – Pd – Au(5)	119, 60 (2)
Au(3) – Pd – Au(2)	63,37 (2)
Au(3) – Pd – Au(6)	118,23 (2)
Au(4) – Pd – Au(5)	66,14 (2)
Au(4) – Pd – Au(1)	122,44 (2)
Au(4) – Pd – Au(6)	64,06 (2)
Au(5) – Pd – Au(2)	67,55 (2)
Au(6) – Pd – Au(2)	123,71 (2)
Au(6) – Pd – Au(5)	62,386 (14)

Figura 3.7. Estrutura do cluster $[Pd(dmp)_2(AuPPh_3)_6](NO_3)_2$. Os anéis fenil foram omitidos para melhor visualização.

3.2. [Pd(dmpi)(Audmpi)(AuPPh₃)₇](NO₃)₂

A reação do cluster [Pd(AuPPh₃)₈](NO₃)₂ com dmpi resultou na adição de uma molécula de dmpi e substituição de um ligante PPh₃ ligado ao Au. Esta indicação foi feita através de dados analíticos e espectroscópicos, devido à impossibilidade de obtenção de cristais de boa qualidade para a análise de difração de raios X.

3.2.1. Análise elementar

Na tabela 3.10 estão apresentados os dados relativos à determinação de: % C, %H e %N para os clusters de Pd-Au₈.

Tabela 3.10: Análise elementar dos compostos de Pd-Au₈:

Cluster	% C		% H		% N	
	calc	exp	calc	exp	calc	exp
[Pd(AuPPh ₃) ₈](NO ₃) ₂	44,29	43,69	3,10	2,97	0,72	0,68
[Pd(dmpi)(Audmpi)(AuPPh ₃) ₇](NO ₃) ₂	44,28	47,02	3,15	3,37	1,43	1,65

Calc – Valor calculado

Exp – Valor obtido experimentalmente

Conforme pode ser visto na tabela 3.10, os dados de análise elementar foram inconclusivos como ocorre para alguns clusters de Pd-Au devido, provavelmente, à oxidação parcial⁽⁷⁸⁾ dos mesmos.

3.2.2. Espectros eletrônicos

Tabela 3.11 Dados de espectros eletrônicos dos cluster Pd-Au₈

Composto	banda (λ_{max} , nm)
$[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$	228, 266, 298 (sh), 252, 426 e 465
$[\text{Pd}(\text{dmpi})(\text{Audmpi})(\text{AuPPh}_3)_7]^{2+}$	229, 2298(sh), 267, 356, 426 e 463

Os dados dos espectros eletrônicos mostram a mudança de configuração toroidal (16-elétrons) para esferoidal (18-elétrons)⁽⁶⁵⁾.

Figura 3.8. Espectro eletrônico para os clusters Pd-Au₈. Solvente: CH₂Cl₂

3.2.3. Espectros de Ressonância Magnética Nuclear

Espectros de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ dos clusters $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ e $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ com dmpi.

Os espectros de RMN- ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ dos clusters $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ em soluções de CDCl_3 e CH_2Cl_2 e $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ com dmpi apresentaram um singlete (alta intensidade) em δ 50,4 e δ 40,6, respectivamente (tabela 3.12). A presença de apenas um pico nos espectros indica que os fósforos são equivalentes, (figura 3.9), na escala tempo de RMN.

Tabela 3.12: Valores de deslocamento químico (δ) dos clusters Pd-Au_n.

Cluster PdAu _n	δ
^a $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$	50,4
^b $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+ (27)}$	48,8
^b $[\text{Pd}(\text{dmpi})(\text{Audmpi})(\text{AuPPh}_3)_7]^{2+}$	40,6

Solventes: ^a CDCl_3 - H_3PO_4 , 85%

^b CH_2Cl_2 - H_3PO_4 , 85%

Figura 3.9. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: a) $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$, solvente: CDCl_3
b) $[\text{Pd}(\text{dmpi})(\text{Audmpi})(\text{AuPPh}_3)_7]^{2+}$, solvente: CH_2Cl_2

3.2.4. Espectroscopia de absorção no infravermelho.

Espectros de absorção no infravermelho dos clusters $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ e $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ com dmpi.

O espectro de absorção do produto obtido a partir da reação do cluster $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ com dmpi, na região do infravermelho apresenta duas bandas em 2086 cm^{-1} e outra em 2141 cm^{-1} , que são ausentes no composto de partida (figura 3.10). Estas bandas podem ser correspondentes ao estiramento dos grupos $\text{PdC}\equiv\text{N}$ e $\text{AuC}\equiv\text{N}$, respectivamente ^(19,32).

Kanters et alii ⁽³²⁾ observaram que a reação de $[\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ com RNC (R = i-pr, t-Bu) resultou na adição de um ligante isonitrila (RNC) ao átomo central Pt formando o composto $[\text{Pt}(\text{RNC})(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$. Entretanto, a adição de um excesso de RNC promoveu, além da adição, a substituição de um ligante de PPh_3 ligado ao Au formando o composto $[\text{Pt}(\text{RNC})(\text{AuRNC})(\text{AuPPh}_3)_7](\text{NO}_3)_2$. Para comparação, nas tabelas 3.13 e 3.14 encontram-se alguns dados de infravermelho para os clusters de Pd-Au e Pt-Au contendo isonitrila ⁽³²⁾.

(a)

(b)

Figura 3.10: Espectro de absorção no infravermelho dos clusters:

a) $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ e b) $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ com dmpi.

Tabela 3.13: Dados dos espectros de absorção no infravermelho para os clusters:

$[\text{Pt}(\text{L})(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{L})(\text{AuL})(\text{AuPPh}_3)_7]^{2+}$, onde: **L** = CN-i-Pr, CN-t-Bu, PPh_3 .

(L) ligado a Pt	(L) ligado ao Au	cm^{-1}	
		$\nu(\text{PtC}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{AuC}\equiv\text{N})$
CN-i-Pr	PPh_3	2104	-----
CN-i-Pr	CN-i-Pr	2108	2185
CN-t-Bu	PPh_3	2091	-----
CN-t-Bu	CN-t-Bu	2100	2174

Tabela 3.14: Dados do espectro de absorção no infravermelho para o cluster $[\text{Pd}(\text{L})(\text{AuL})(\text{AuPPh}_3)_7]^{2+}$, onde: **L** = dmpi.

(L) ligado ao Pd	(L) ligado ao Au	cm^{-1}	
		$\nu(\text{PdC}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{AuC}\equiv\text{N})$
dmpi	dmpi	2086	2141

Geralmente, a frequência de estiramento do CN ligado ao átomo central é mais baixa do que a frequência de estiramento do CN ligado ao átomo periférico, como foi observado para o composto $[\text{Pt}(\text{CNR})(\text{AuCNR})(\text{AuPPh}_3)_7](\text{NO}_3)_2$ ⁽³⁰⁾. A frequência de estiramento mais alto

para CN ligado ao Au pode ser devida principalmente à menor capacidade de retrodoação π^* do átomo de Au ⁽⁸⁸⁾.

A frequência $\nu(\text{CN})$ das moléculas RNC depende da coordenação do RNC ao átomo central. Geralmente, em compostos de platina e paládio observa-se uma variação da frequência $\Delta\nu(\text{CN})$ que varia de 112 - 125 cm^{-1} para Pt e de 85 a 110 cm^{-1} para Pd. A frequência de $\nu(\text{CN})$ livre varia de 2120 a 2180 cm^{-1} .

CN ligado ao metal: $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{R}$ (1750-2300 cm^{-1})

CN em ponte:

Entretanto, nos compostos carbonilados observa-se que a frequência de estiramento do (CO) coordenado ao átomo central é quase sempre mais baixa em relação ao ligante livre. Esta diferença é influenciada pela propriedade dos ligantes, pois o RNC é doador σ mais forte que o CO.

Para os compostos carbonilados, a faixa de varredura do espectro situa-se entre 2200 e 1600 cm^{-1} , onde estão os estiramentos relativos às carbonilas terminais e em ponte. No caso das isonitrilas, a região de absorção no IV situa-se entre 2300-1600 cm^{-1} , sendo que as isonitrilas aromáticas apresentam valores das frequências vibracionais mais baixos (de $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$) do que as alifáticas. Esta diferença reflete a conhecida habilidade do anel benzênico de estabilizar estruturas ^(9,17).

3.3. Solubilidade

Os clusters Pd-Au_n foram submetidos a testes de solubilidade e os resultados estão na tabela abaixo:

Tabela 3.15. Solubilidade dos clusters Pd-Au_n.

Cluster	Solúvel	Insolúvel
$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$	diclorometano, etanol, metanol e acetonitrila.	hidrocarbonetos saturados, éter dietílico e água.
$[\text{Pd}(\text{dmp})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$	diclorometano, etanol, metanol e acetonitrila.	hidrocarbonetos saturados, éter dietílico e água.
$[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$	Diclorometano, etanol, metanol e acetonitrila.	hidrocarbonetos saturados, éter dietílico e água.

3.4. Reação dos clusters $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ e $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ com para-diisocianobenzeno (1,4 DINC)

Conforme dados colhidos na literatura⁽¹⁹⁾, sabe-se que o cluster isoeletrônico e isoestrutural $[\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$ reage com 1,4 -DINC formando um cluster de alta nuclearidade: $[\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_8\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NCPt}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_4$.

Foram feitas diversas tentativas de reação dos clusters $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ e $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$, com 1,4-DINC adaptando-se o procedimento de Hrasnisavljevic⁽¹⁹⁾, em diversos tempos de reação (20 minutos até 10 horas) utilizando-se os solventes $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$, acetona/ Et_2O , $\text{MeOH}/\text{Et}_2\text{O}$, acetona/n-pentano, acetona/n-hexano, na etapa final da reação. No entanto, o produto obtido, geralmente, estava em forma de pasta oleosa aderido às paredes do Schlenk e, após a recristalização apresentava baixo rendimento (5 a 8 mg). Foram obtidos espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ que apresentaram alguns picos com alta intensidade de ruídos, não sendo possível identificar os mesmos.

Os clusters $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ e $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$, provavelmente, não apresentam boa reatividade com 1,4-DINC. Apesar dos clusters de Pd-Au e Pt-Au serem isoeletrônicos, a química da reação dos clusters de Pd-Au com as isonitrilas não é tão simples, o produto parece ser menos estável do que os clusters de Pt-Au. A química dos compostos de Pt é mais rica e os produtos derivados mais estáveis⁽²²⁾.

CAPÍTULO 4

SÍNTESE DO COMPOSTO $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$

4. SÍNTESE DO COMPOSTO $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$

Este capítulo trata da síntese, caracterização estrutural e teste de reatividade do cluster $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$.

Nas últimas décadas, ocorreu uma mudança considerável na utilização de metais de transição (Au, Pd, Pt) em compostos organometálicos, devido, não só ao advento de novas técnicas de caracterização, tais como a ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia de massa com bombardeamento rápido de átomos (FAB-MS), como também devido a recentes aplicações em catálise. Tais fatores tem estimulado a síntese e caracterização dos compostos organometálicos de metais de transição.

Uma grande quantidade de compostos com diferentes metais apresenta ainda muitas aplicações na área da Microeletrônica. É bem certo que estes novos compostos tem um grande potencial em aplicações práticas devido às suas propriedades físicas e químicas pouco usuais^(7,36,79).

A recuperação de metais nobres a partir de rejeitos coletados em laboratório tem sido uma preocupação constante, visando aspectos tanto econômicos quanto de proteção ambiental. Os rejeitos armazenados no laboratório contém misturas de paládio, ouro e solventes orgânicos (etanol, metanol, éter dietílico, acetona, diclorometano).

A importância da recuperação e reciclagem de metais (baixas ocorrências na crosta terrestre) está no fato de contribuir para a preservação de um recurso não renovável. Esta atividade representa uma medida de economia industrial, pois a energia gasta na recuperação de metais é quase sempre menor do que aquela utilizada na extração de suas fontes primárias, além de evitar o descarte indiscriminado de resíduos metálicos ao meio ambiente⁽⁸³⁾.

O composto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$ foi obtido, primeiramente, a partir de rejeitos de sínteses de cluster armazenados em laboratório, como proposta de

recuperação de metal em resíduos produzidos no laboratório de pesquisa, iniciada pela aluna Monica Soares de Campos⁽⁸⁴⁾. Objetivando a recuperação de ouro, chegou-se ao composto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$, mais tarde, este composto foi preparado a partir de PdCl_2 e PPh_3 em solvente orgânico⁽⁸⁵⁾.

4.1. Tratamento dos rejeitos de laboratório

Submeteu-se a tratamentos os resíduos provenientes das sínteses de compostos, tais como, $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$, $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{NO}_3$, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$, entre outros.

Os rejeitos são filtrados e o sólido armazenado. O filtrado é destilado, a temperatura controlada, para a remoção de solventes. Observou-se a formação de um precipitado. O precipitado foi filtrado em placa sinterizada, à pressão reduzida e, em seguida, dissolvido em uma quantidade mínima de CH_2Cl_2 , adicionando-se Et_2O (1:3, v/v). Obteve-se o AuPPh_3Cl puro.

Os solventes como acetona e etanol são coletados e armazenados como solventes de limpeza.

♦ Preparação do $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$ a partir de rejeitos armazenados no laboratório

Os rejeitos são filtrados para separar a parte sólida constituída de subprodutos insolúveis e outros derivados, eventualmente, formados durante o período de armazenamento.

O sólido é aquecido em chama direta para queima da matéria orgânica, o resíduo obtido é dissolvido em água régia. A solução resultante é filtrada e, em seguida, um pequeno volume de HCl é adicionado e a solução é concentrada sob aquecimento. O procedimento é repetido, por mais duas vezes para eliminar o íon NO_3^- da solução.

Na etapa seguinte, EtOH é adicionado e a solução filtrada em terra diatomácea. Ao filtrado é adicionada uma emulsão de trifenilfosfina/ EtOH e deixada sob agitação por 3 horas. Decorrido o tempo de reação, o precipitado

formado foi, então, dissolvido em uma pequena quantidade de acetona e filtrado em terra diatomácea.

Ao filtrado é adicionado, lentamente, Et_2O . A solução é deixada em repouso por um dia. Pequenos cristais são formados. Os cristais são dissolvidos em uma pequena quantidade de acetona e Et_2O é adicionado lentamente. Cristais de $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$ de coloração alaranjada são formados (fluxograma IX).

♦ Preparação do $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$ partir do PdCl_2 – 2º procedimento

Em um erlenmeyer, dissolve-se 0,50 g de PdCl_2 (28 mmol) em 0,20 mL de HCl e aquece-se a solução, sob agitação, até a completa dissolução do PdCl_2 . Deixa-se esfriar. Em seguida, a esta solução adiciona-se uma emulsão de PPh_3 de 2,3 g (8,8 mmol) em 50 mL de EtOH , sob agitação. Mantém-se a agitação por 5 horas. Decorrido este tempo, coleta-se o precipitado por filtração a vácuo. O filtrado é lavado com pequenas porções de Et_2O . Dissolve-se o sólido formado em acetona (30 mL) e filtra-se a solução. Ao filtrado adiciona-se, lentamente, 3 vezes o volume de acetona em Et_2O . Cristais de coloração alaranjada são formados (fluxograma X)

Fluxograma IX. Síntese de $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$ – primeiro procedimento.

Fluxograma X Síntese de $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$ – segundo procedimento.

4.2. Discussão de resultados

4.2.1 Análise elementar do composto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$

Na tabela 4.1 são apresentados os dados relativos a determinação de % C, %H e do composto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$. Conforme pode ser visto na tabela, os dados de análise elementar do composto apresentam boa concordância entre os valores experimentais e calculados.

Tab. 4.1. Análise elementar do composto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$.

Composto	% C		% H	
	calc	exp	calc	exp
$[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$	54,89	54,42	3,72	3,72

Calc – Valor calculado

Exp – Valor obtido experimentalmente

4.2.2. Solubilidade

O composto foi submetido a testes de solubilidade e os resultados estão na tabela abaixo:

Tab. 4.2. Solubilidade do composto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$.

Composto	Solúvel	Insolúvel
$[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$	diclorometano, acetonitrila, metanol, clorofórmio e acetona	hidrocarbonetos saturados, isopropanol e éter dietílico

4.2.3. Ressonância Magnética Nuclear

Espectro de RMN- ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do composto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$

O espectro de RMN- ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do composto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$ apresentou um singlete (alta intensidade) em δ 49. A presença de apenas um pico no espectro é devida aos fósforos equivalentes, (figura 4.1), na escala de tempo de RMN.

Foi obtido também o espectro de RMN- ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ a baixas temperaturas (30, -40e -50°C) com o objetivo de verificar possível fluxionalidade do composto. Neste caso, não houve mudanças perceptíveis no valor do deslocamento químico, quando comparado com o espectro obtido à temperatura ambiente, indicando que este composto não apresenta comportamento fluxional.

Figura 4.1. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$, em CDCl_3 (H_3PO_4 , 85%)

4.2.4. Estrutura cristalina e molecular do composto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$

Os cristais cúbicos de coloração alaranjada do composto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$, obtidos após a recristalização em solvente orgânico foram analisados por difração de raios X e apresentaram fórmula química com massa molecular igual a 1191,85.

A célula unitária do cristal é ortorrômbica com grupo espacial Pbca , $n^\circ.61$ e as dimensões de suas arestas são: $a = 19,009(2) \text{ \AA}$, $b = 22.283(2) \text{ \AA}$, $c = 23.726(2) \text{ \AA}$. Seu volume é de $10050(2) \text{ \AA}^3$ e sua densidade (ρ) é de $1,575 \text{ g.cm}^{-3}$.

O dados cristalográficos e os detalhes das medidas obtidos para o cristal estão listados na tabela 4.3 e nas tabelas 4.4 e 4.5 encontram-se as distâncias e ângulos de ligação mais relevantes para o composto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$.

Tabela 4.3. Dados cristalográficos refinados para o composto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$.

fórmula empírica	C ₅₄ H ₄₄ Cl ₅ O P ₃ Pd ₂
peso fórmula	1191,85
grupo espacial	Pbca, n°.61
dimensões do cristal	0,05 x 0,15 x 0,15 mm
radiação	(MoK α) 94,28 cm ⁻¹
temperatura	20°C
coeficiente de abs.	9,428 cm ⁻¹
fatores de transmissão(máx; min)	0,647 e 0,277
F(0 0 0)	4784
Limites de θ para col. de dados	3,58 - 65,00°
Índice de R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0457$, $wR_2 = 0,1149$
$h_{\min}$; $h_{\max}$; $k_{\min}$; $k_{\max}$; $l_{\min}$; $l_{\max}$	$0 \leq h \leq 22$, $0 \leq k \leq 26$, $0 \leq l \leq 27$
R	$R_1 = 0,0636$, $wR_2 = 0,1301$

Tabela 4.4. Comprimentos de ligação (Å) para o composto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$. Desvios entre parênteses.

Pd(1)–O	2,085(3)
Pd(1)–P(2)	2,284(2)
Pd(1)–P(1)	2,2994(14)
Pd(1)–Cl(1)	2,3279(14)
Pd(1)–Cl(2)	2,4590(14)
Pd(1)–Cl(3)	2,4663(14)
Pd(1)–Pd(2)	3,1251(6)
Pd(2)–P(3)	2,240(2)
Pd(2)–O	2,257(3)
Pd(2)–Cl(5)	2,303(2)
Pd(2)–Cl(4)	2,307(2)
Pd(2)–Cl(2)	2,3497(14)
Pd(2)–Cl(3)	2,3856(14)

Tabela 4.5: Ângulos de ligação ($^\circ$) para o composto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$. Desvios entre parênteses.

O–Pd(1)–P(2)	84,51(10)
O–Pd(1)–P(1)	94,76(10)
P(2)–Pd(1)–P(1)	99,39(5)
O–Pd(1)–Cl(1)	170,93(10)
P(2)–Pd(1)–Cl(1)	100,92(6)
P(1)–Pd(1)–Cl(1)	91,53(5)
O–Pd(1)–Cl(2)	79,03(10)
P(2)–Pd(1)–Cl(2)	161,35(5)
P(1)–Pd(1)–Cl(2)	90,71(5)
Cl(1)–Pd(1)–Cl(2)	94,39(5)
O–Pd(1)–Cl(3)	80,21(10)
P(2)–Pd(1)–Cl(3)	89,22(5)
P(1)–Pd(1)–Cl(3)	169,63(5)
Cl(1)–Pd(1)–Cl(3)	92,52(5)
Cl(2)–Pd(1)–Cl(3)	79,46(5)
O–Pd(1)–Pd(2)	46,20(9)
P(2)–Pd(1)–Pd(2)	113,66(4)
P(1)–Pd(1)–Pd(2)	121,58(4)
Cl(1)–Pd(1)–Pd(2)	92,52(5)
Cl(1)–Pd(1)–Pd(2)	124,74(4)
Cl(2)–Pd(1)–Pd(2)	47,96(3)
Cl(3)–Pd(1)–Pd(2)	48,78(3)
P(3)–Pd(2)–O	173,50(9)

P(3)–Pd(2)–Cl(5)	92,20(6)
O–Pd(2)–Cl(5)	89,66(9)
P(3)–Pd(2)–Cl(4)	90,19(6)
O–Pd(2)–Cl(4)	95,95(10)
Cl(5)–Pd(2)–Cl(4)	92,56(6)
P(3)–Pd(2)–Cl(2)	95,49(5)
O–Pd(2)–Cl(2)	78,18(9)
Cl(5)–Pd(2)–Cl(2)	93,08(6)
Cl(4)–Pd(2)–Cl(2)	171,82(6)
P(3)–Pd(2)–Cl(3)	99,21(5)
O–Pd(2)–Cl(3)	78,73(9)
Cl(5)–Pd(2)–Cl(3)	168,31(6)
Cl(4)–Pd(2)–Cl(3)	89,97(6)
Cl(2)–Pd(2)–Cl(3)	83,34(5)
P(3)–Pd(2)–Pd(1)	132,45(4)
O–Pd(2)–Pd(1)	41,81(8)
Cl(5)–Pd(2)–Pd(1)	118,53(5)
Cl(4)–Pd(2)–Pd(1)	120,90(4)
Cl(2)–Pd(2)–Pd(1)	51,01(4)
Cl(3)–Pd(2)–Pd(1)	51,04(3)
Pd(2)–Cl(2)–Pd(1)	81,03(3)
Pd(2)–Cl(3)–Pd(1)	80,18(4)
C(236)–O–Pd(1)	117,9 (3)
C(236)–O–Pd(2)	124,4 (3)
Pd(1)–O–Pd(2)	92,00(13)

O composto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$ apresenta uma estrutura muito particular. Existem cinco átomos de cloro, sendo que dois estão ligados em ponte aos átomos de Pd(1) e Pd(2). O Pd(1) está ligado a duas PPh_3 (P1 e P2) e a um átomo de cloro, Cl(1). O Pd(2) está ligado a dois átomos de cloro, Cl(1) e Cl(2) e a uma PPh_3 (P3). O átomo de oxigênio(O) está ligado em ponte entre os átomos de paládio, Pd(1) e Pd(2) e a um átomo de C(236) do anel fenílico da $\text{PPh}_3(\text{P2})$ ligada ao Pd(1)., conforme mostra a figura 4.2. A distância de ligação entre o Pd(1)–O é igual a 2,085(3)Å . Na literatura foi encontrada a distância de ligação Pd–O da ordem de 2,047Å para o complexo $\text{Pd}(\text{TMMP-O})_2$ ⁽⁸⁶⁾.

Figura 4.2: Estrutura cristalina e molecular do composto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$.

4.3. ENSAIO CATALÍTICO

O composto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$ foi testado como catalisador na reação de hidrogenação do ciclohexeno graças ao interesse da Profa. Dra. Marisa Tsao. O teste foi realizado no Instituto de Química da UFRGS.

4.3.1. Conduta experimental para o ensaio catalítico

A propriedade catalítica do composto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$ foi testada em reação de hidrogenação com o ciclohexeno que foi empregado como substrato orgânico, em presença de hidrogênio molecular. O reator batelada de volume interno de 130 mL, com agitação magnética com sistema de retirada de alíquotas é mostrado na figura 4.3.

No ensaio, a reação foi desenvolvida em um reator de aço inoxidável com capacidade interna de 100 mL, em atmosfera inerte de argônio, utilizando a técnica de tubo Schlenk. 0,021g do composto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$ foram dissolvidas em 20 mL de metanol. Esta solução foi transferida para o reator, seguida da adição de 1,6 mL do substrato (ciclohexeno). A mistura reagente foi mantida sob atmosfera de hidrogênio à pressão de 21 atm, agitação e aquecimento de aproximadamente 50°C durante 3 horas. Decorrido o tempo determinado para a reação, a solução resultante foi retirada do reator e analisada por cromatografia em fase gasosa em um cromatógrafo Varian Star modelo CX 3400 em coluna capilar DB-1 (fase não polar), nas seguintes condições: temperatura do detector = temp. injetor = 250°C, temperatura inicial a: 34°C, pressão na cabeça da coluna: 3 psi e taxa de aquecimento igual a 10°C/min.

Esse composto apresentou atividade catalítica nessa reação, sendo que a conversão do ciclohexeno para ciclohexano foi de 19,9 %. O resultado mostrou evidências de que o composto atua como catalisador no processo catalítico de hidrogenação de olefinas.

Figura 4.3: Reator batelada com agitação magnética utilizado no experimento de hidrogenação.

CONCLUSÕES FINAIS

Este trabalho tratou da preparação e a caracterização de novos clusters de paládio e ouro com a isonitrila 1,6 dimetil-fenil-isonitrila (dmpi). Também foi feito um estudo preliminar sobre o comportamento catalítico do novo composto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$ obtido, primeiramente, a partir de rejeitos de laboratório e posteriormente preparado em laboratório. Os resultados estão resumidos abaixo:

A reação do $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ com dmpi resultou em um deslocamento da PPh_3 ligada ao Pd e na adição de duas moléculas de dmpi (confirmação através da presença de uma banda do grupo CN no espectro IV). A estrutura molecular do novo cluster $[\text{Pd}(\text{dmpi})_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ foi determinada por difração de raios X em monocristal e confirmada pelo espectro de massa.

A reação do $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ com dmpi resultou na adição de duas moléculas de dmpi, sendo uma molécula de dmpi ligada ao Pd e a outra ligada ao átomo de Au com o deslocamento da PPh_3 . A presença de duas bandas no espectro de absorção no infravermelho, correspondentes aos estiramentos $\nu(\text{PdC}\equiv\text{N})$ e $\nu(\text{AuC}\equiv\text{N})$, confirma a presença das isonitrilas nestas posições. A fórmula molecular proposta é: $[\text{Pd}(\text{dmpi})(\text{Audmpi})(\text{AuPPh}_3)_7](\text{NO}_3)_2$. O singlete obtido no espectro de RMN confirma a presença de sítios de P equivalentes.

Com o tratamento dos rejeitos de sínteses de clusters no laboratório foi recuperada quantidade significativa de $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ utilizado na preparação do precursor $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{NO}_3$, além dos solventes como acetona e etanol que foram armazenados como solventes de limpeza. A reciclagem $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ e de

armazenados como solventes de limpeza. A reciclagem $\text{Au(PPh}_3\text{)Cl}$ e de solventes contribuiu para diminuir o custo das sínteses desenvolvidas no laboratório.

O resultado do teste catalítico com o composto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O(PPh}_3\text{)}_3]$ em reação de hidrogenação com o ciclohexeno mostrou evidências de que o cluster atua como catalisador no processo de hidrogenação de olefinas.

Finalmente, com base no trabalho apresentado, outras investigações poderão ser desenvolvidas:

Aplicações dos compostos: $[\text{Pd(dmp)}_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O(PPh}_3\text{)}_3]$ e outros, em processos catalíticos.

Estudo do comportamento eletroquímico (voltametria cíclica e espectroeletroquímica) dos clusters de Au e Pd.

Investigação da reatividade destes clusters frente a outros ligantes fosfínicos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Braunstein, P.; Oro, L. A.; Raithby, P. R.: *Metal Clusters in Chemistry*, Ed. Wiley-VCH, v.1 (1999).
2. Schmid, G.: *Angew Chem*. 90, 417 (1978) e referências nele contido.
3. Schmid, G.: *Structure and Bonding*, 62, 51 (1985).
4. King, R. B.: *Prog. Inorg. Chem.* 15, 287 (1972).
5. Vahrenkamp, H.: *Structure and Bonding* 32, 1 (1977).
6. Cotton, F. A.: *Inorg. Chem.* 3, 1217 (1964).
7. Felicíssimo, A. M. P: *Tese de Livre-Docência*, Instituto de Química, Univ. São Paulo, São Paulo, (1995).
8. Mingos, D. M. P.; Wales, D. J.: *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice Hall , Englewood Cliffs, NJ (1990).
9. Winter, M. J.: *D-block Chemistry* Oxford Science Pub., (1994).
10. Porterfield, W. W.: *Inorganic Chemistry*, 2^a Ed., Academic Press Inc., cap.13 (1993).
11. Tolman, C. A.: *Chem. Rev.* 77, 313 (1977).

12. Mingos, D. M. P.: *Inorg. Chem.*, 21, 466 (1982).
13. Kettle, S. F. A.: *Physical Inorganic Chemistry*, Spectrum, Oxford, (1996).
14. Craighead, K. L.; Felicíssimo, A. M. P.; Krogstad, D. A.; Nelson, L. T. J. and Pignolet, L. H.: *Inorg. Chim. Acta*, 212, 31 (1993).
15. Ito, L. N., Felicíssimo, A. M. P.; Pignolet, L. H.: *Inorg. Chem.*, 30, 988 (1991).
16. Felicíssimo, A. M. P.; Guesevskaia, E. V.: *Química Nova*, 17, 381 (1994).
17. Dunbar, K. R., Heintz, R. A.: *Prog. Inorg. Chem.*, 45, 283 (1997).
18. Kanters, R. P. F.; Schlebos, P. P. J.; Bour, J. J.; Wijnhoven, J.; van der Berg, E.; Steggerda, J. J.: *J. Organomet. Chem.*, 388, 233 (1990).
19. Hrasnisavljevic, J.: *Thesis of Master of Science*, University of Minnesota, Minneapolis, EUA, (1992).
20. Mingos, D. M.P., Watson, M.: *Adv. Inorg. Chem.*, 327 (1992).
21. Lewis, J.; Nyholm, R. S.: *Sci. Prog.* 52, 557 (1964).
22. Hall, K.P. and Mingos, D.M.P.: *Prog. Inorg. Chem.* 32, 239 (1982).
23. Steggerda, J. J.; Bour, J. J.; van der Velden, J. W. A.: *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 101, 164 (1982).

-
24. Kanters, R. P. F.; Schlebos, P. P. J.; Bour, J. J.; Bosman, W. P.; Smits, J. M. M.; Beurskens, P. T.; Steggerda, J. J.: *Inorg. Chem.* 29, 324 (1990).
25. Kappen, T. G. M. M.; Schlebos, P. P. J.; Bour, J. J.; Bosman, W. P.; Beurskens, G.; Smits, J. M. M.; Beurskens, P. T.; Steggerda, J. J.: *Inorg. Chem.* 34, 2121 (1995).
26. Mueting, A. M.; Bos, W.; Alexander, B. D.; Boyle, P. D.; Casalnuovo, J. A.; Balaban, S.; Ito, L. N.; Johnson, S. M. and Pignolet, L. H.: *N. J. Chem.* 12, 503 (1988).
27. Ito, L. N.; Johnson, B. J.; Mueting, A. M.; Pignolet, L. H.: *Inorg. Chem.*, 28, 2026 (1989).
28. Steggerda, J. J.: *Coments Inorg. Chem.*, 11, 113 (1991).
29. Mingos, D. M. P.: *Polyhedron*, 3, 1289 (1984).
30. Pignolet, L. H.; Aubart, M. A.; Craighead, K. L.; Gould, R. A. T.; Krogstad, D. A. and Wiley, J. S. *Coord. Chem. Rev.* 143, 219 (1995).
31. Ito, L. N.; Sweet, J. D.; Mueting, A. M.; Pignolet, L. H.; Schoondergang, M. F. J. and Steggerda, J. J.: *Inorg. Chem.*, 28, 3696 (1989).
32. Kanters, R. P. F.; Bour, J. J.; Schlebos, P. P. J.; Bosman, W. P.; Behm, H.; Steggerda, J. J.; Ito, L. N.; Pignolet, L. H.: *Inorg. Chem.* 28, 2591 (1989).

-
33. Bour, J. J.; Kanters, R. P. F.; Schlebos, P. P. J., Steggerda, J. J.: *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 107, 211 (1988).
34. Ito, L. N.; Sweet, J. D.; Mueting, A. M.; Pignolet, L. H.; Schoondergang, M. F. J.; Steggerda, J. J.: *Inorg. Chem.*, 28, 3696 (1989).
35. Quintilio, W. Sotelo, A.; Felicíssimo, A. M. P.: *Spectrosc. Lett.*, 27, 605 (1994).
36. Mingos, D. M. P.; Johnson, R. L.: *Struct. Bonding* 68, 29 (1987)
37. Stone, A. J.: *Inorg. Chem.*, 20, 563 (1981).
38. Aubart, M. A.; Pignolet, L. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 114, 7901 (1992).
39. Allison, E.G., Bond, G. C.: *Catal. Rev.*, 7, 233 (1972)
40. Evans, J., Jingxing, G.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 39 (1985).
41. Pignolet, L. H.; Aubart, M. A.; Craighead, K. L., Gould, R. A.T., Krogstad, D. A.; Wiley, J. S.: *Coord. Chem. Rev.* 143, 2191 (1995).
42. Aubart, M.A.; Chandler, B. D.; Gould, R. A. T.; Krogstad, D. A.; Schoondergang, M. F. J.; Pignolet, L. H.: *Inorg. Chem.*, 33, 3724 (1994).
43. Rubinstein, L. I.; Pignolet, L. H.: *Inorg. Chem.* 35, 6755 (1996).

44. Cotton, F. A. and Adams, R. D.: *Catalysis by Di and Polynuclear Metal Clusters Complexes*, cap 3, Wiley-VCH, NY (1998).
45. Strähle, J.: *J. Organomet. Chem.*, 488, 15 (1995).
46. Bacon, J. W., Chandler, B. D., Graf, I. V. G., Rubinstein, L. I., Pignolet, L. H.: *Abstr. Pap. Am. Chem. S 210: 603-Inorg. Part 1* (1995)
47. Graf, I. V. G.; Bacon, J.W.;Curley, M. E., Ito, L. N., Pignolet, L. H.: *Inorg. Chem.*, 35, 689 (1996).
48. Ito, L.N.; Johnson, B. J.; Mueting, A. M.; Pignolet, L. H.: *Inorg. Chem.*, 28, 2026 (1988).
49. Laupp, M and Strähle, J.: *Ang Chem. Int. Ed. Engl.*, 33(2) (1994).
50. Gould, R. A. T; Craighead, K. L.; Wiley, J. S. and Pignolet, L. H.: *Inorg. Chem.* 34, 2902 (1995).
51. Burrows, A. D.; Gosden, A. A.; Hill, C. M.; Mingos, D. M. P.: *J. Organomet. Chem.*, 452, 251 (1993)..
52. Harvey, P. D.; Eichhofer, A., Fenske, D.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*,3901 (1998).
53. Kanters, R. P. F.; Schlebos, P. P. J.; Bour, J. J.; Bosman, W. P.; Behm, H. J. and Steggerda, J. J.: *Inorg.Chem.* 27, 4034 (1988).

54. Bour, J. J.; Schlebos, P. P. J.; Kanters, R. P. F.; Schoondengang, M. F. J.; Addens, H.; Overweg, A. and Steggerda, J. J.: *Inorg. Chem.* 181, 195 (1991).
55. Ito, L. N.; Felicíssimo, A. M. P.; Pignolet, L. H.: *Inorg. Chem.* 30, 387 (1991).
56. Bour, J. J.; Schlebos, P.P. J.; Kanters, R. P. F.; Bosman, W. P.; Smits, J. M.M.; Beurskens, P. T. and Steggerda, J. J.: *Inorg. Chim.Acta*, 171, 177 (1990)
57. Kanters, R. P. F.; Schlebos, P.P.J.; Bour, J. J.; Bosman, H. P.; Smits, J. M.M.; Beurskens, P. T. and Steggerda, J. J.: *Inorg. Chem.* 29, 324 (1990)
58. Schoondergang, M. F. J.; Bour, J. J.; Schlebos, P. P. J.; Vermeer, A. W. P.; Bosman, W. P.; Smits, J. M. M.; Beurskens, P. T. e Steggerda, J. J.: *Inorg. Chem.*, 30, 4704 (1991).
59. Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T. C.: *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 3^a Ed., John Wiley & Sons, RJ (1979).
60. Miller, J. M.: *J. Organomet. Chem.* 249, 299 (1983).
61. Boyle, P. D., Johnson, B. J.; Alexander, B. D.; Casalnuovo, J. A.; Gannon, P. R., Johnson, S. M.; Larka, E. A.; Mueting, A. M. and Pignolet, L. H.: *Inorg. Chem.* 20, 1346 (1987).

-
62. Ebsworth, E. A. V.; Rankin, D. W. H. and Cradock, S.: *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, Blackwell, Sc. Pub., Oxford, 345 (1987).
63. Owen, S. M. & Brooker, A.T.: *A Guide to Modern Inorganic Chemistry*, Longman Sc.&Tech., NY, (1991).
64. Smits, J. M. M.; Beurskens, P. T. and Steggerda, J. J.: *J. Crystallogr. Spec. Res.* 13, 381 (1983).
65. Schoondergang, M. F. J.: *PhD Thesis*, Univ. Nijmegen, Holanda (1992).
66. Brown, C.; Heaton, B. T.; Chini, P.; Fumagalli, A., Longoni, G.: *J. Chem. Commun.*, 209 (1977).
67. Band, E.; Muetterties, E. L.: *Chem. Rev.* 78, 639 (1978).
68. Wales, D. J.; Mingos, D. M. P., Zhenyang, L.: *Inorg. Chem.*, 28, 2754 (1989).
69. Kanters, R.P.F.; Schlebos, P.P.J., Bour, J. J: *Inorg. Chem.* 30, 1709 (1991).
70. Bos, W., Kanters, R. P.F.; Halen, C. J. van; Bosman, W. P.; Behm, H.; Smits, J. M. M.; Beurskens, P. T., Bour, J. J.: *J. Organomet. Chem.* 307, 385 (1986).
71. Perrin, D. D.; Amarengo, W. L. F. and Perrin, D. P.: *Purification of Laboratory Chemicals*, N. Y., Pergamon Press, 3^a Ed., (1976).

72. Malvano, M. L.; *Atti Reale Accad. Nazl. Lincei*, 17, 857 (1908).
73. Malatesta, L. ; Naldini, L.; Simonetta, G.; Cariati, F.: *Coord. Chem. Rev.*, 1, 255 (1966).
74. Barbiéri, R. S.; Massabni, A.S. e Belloto, C. R.: *Química Nova*, 14(3), 212 (1991).
75. Coulson, D. R.: *Inorg. Synth.*, 13, 121 (1972).
76. Malatesta, L. & Angoletta, M.: *J. Chem. Soc.*, 1186 (1957).
77. SHELXTL – *Plus 5.0*, Siemens Industrial Automotion, Inc., Madison, WI.
78. Pignolet, L. H.: Comunicação pessoal
79. Schoondergang, M.F.J.; Bour, J. J.; van Strijdonck, G. P. F.; Schlebos, P.P. J.; Bosman, W. P.; Smits, J. M. M.; Beurskens, P. T. and Steggerda, J. J.: *Inorg. Chem.*, 30, 2048 (1991).
80. Clark, R. J. H.; Flint, C. D. and Hempleman, A. J.: *Spectrochim. Acta*, 43, 805 (1987).
81. Whiffen, D. H.: *J. Chem. Soc.*; 1350 (1956).
82. Sotelo, A. F.: *Dissertação de mestrado*, IQ/USP (1998).

83. Gaballah, I., Menad, N., Hartmann, D., Lyaudet, G., Michel, P.: *Resources conservation and recycling*, 1994; (1-2):107.
84. Campos, M.S.; Felicíssimo, A. M. P.: *Spectrosc. Lett.*, 33(4), 485 (2000).
85. Campos, M.S.; Takata, N. H.; Felicíssimo, A. M. P.; Castellano, E.: *Spectrosc. Lett.*, 33, 671(2000).
86. Sun, J. S.; Uzelmeier, C. E.; Ward, D. L. and Dunbar, K. R.: *Polyhedron*, 17, 2059 (1998).
87. Bochman, M.: *Organometallics 1: Complexes with Transition Metal-Carbon σ -Bonds*, Oxford Sci. Pub. (1994).
88. Malatesta, L.; Bonati, F.: *Isocyanide Complexes of Metals*, Wiley and Sons, London (1969).

APÊNDICE A

Tabela 1. Posição fracional selecionada ($\times 10^4$) e parâmetros térmicos ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) para $[\text{Pd}(\text{dmpi})_2(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$. Desvios entre parenteses.

átomo	x	y	z	^a U(eq)
Pd (1)	2913 (1)	5102 (1)	2210 (1)	21(1)
Au (1)	2650 (1)	4524 (1)	3071 (1)	28 (1)
Au (2)	2254 (1)	5848 (1)	2705 (1)	28 (1)
Au (3)	1884 (1)	4678(1)	2050 (1)	24 (1)
Au (4)	2237 (1)	5916 (1)	1531 (1)	25 (1)
Au (5)	2495 (1)	4501 (1)	1236 (1)	27 (1)
Au (6)	3271 (1)	5566 (1)	1356 (1)	28 (1)
P (1)	2698 (1)	3831 (1)	3807 (1)	30 (1)
P (2)	2034 (1)	6652 (1)	3288 (1)	31 (1)
P (3)	1038 (1)	4187 (1)	1781 (1)	30 (1)
P (4)	1711 (1)	6764 (1)	1036 (1)	26 (1)
P (5)	2499 (1)	3630 (1)	615 (1)	30 (1)
P (6)	3880 (1)	5992 (1)	902 (1)	35 (2)

^aU_{eq} = é definido como um terço do traço do tensor U_{ij} ortogonalizado

Tabela 2. Posição fracional selecionada e parâmetros térmicos ($\text{\AA}^2$) para o cluster $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$. Desvios entre parênteses

Átomos	X	Y	Z	U(eq)
Pd(1)	5317(1)	2031(1)	4249(1)	34(1)
Pd(2)	4307(1)	1616(1)	3286(1)	35(1)
P(2)	4926(1)	2157(1)	5159(1)	36(1)
P(3)	4250(1)	773(1)	2774(1)	40(1)
Cl(1)	6297(1)	1498(1)	4558(1)	40(1)
Cl(2)	4576(1)	1134(1)	4140(1)	42(1)
Cl(3)	5547(1)	1781(1)	3254(1)	40(1)
Cl(4)	4171(1)	2182(1)	2480(1)	50(1)
Cl(5)	3115(1)	1603(1)	3459(1)	53(1)
C(112)	5282(2)	2401(2)	6265(2)	47(2)
C(113)	5732(2)	2548(2)	6706(1)	56(1)
C(114)	6439(1)	2660(1)	6599(1)	57(2)
C(115)	6697(2)	2625(2)	6052(2)	52(2)
C(116)	6247(1)	2478(1)	5611(1)	44(1)
C(121)	4545(2)	1473(2)	5443(2)	45(1)
C(111)	5540(2)	2366(2)	5717(1)	39(1)
C(122)	4938(2)	947(2)	5416(2)	56(2)
C(123)	4666(3)	417(2)	5635(2)	70(2)
C(124)	4002(3)	412(2)	5879(2)	90(3)
C(125)	3609(2)	937(3)	5905(2)	107(4)
C(126)	3881(2)	1468(2)	5687(2)	71(2)

Átomos	X	Y	Z	U(eq)
C(131)	4233(2)	2716(2)	5190(2)	44(1)
C(132)	4329(2)	3244(2)	5493(2)	83(3)
C(134)	3184(2)	3585(2)	5200(3)	9(3)
C(135)	3088(2)	3057(2)	4898(2)	75(2)
C(136)	3613(2)	2622(2)	4893(2)	58(2)
C(211)	6138(2)	3493(2)	4620(2)	53(2)
C(212)	5675(2)	3893(3)	4875(2)	80(2)
C(213)	5928(4)	4327(3)	5244(3)	122(4)
C(214)	6644(4)	4362(3)	5358(3)	128(5)
C(215)	7107(3)	3962(3)	5103(3)	108(4)
C(216)	6854(2)	3528(3)	4735(2)	72(2)
C(221)	6510(2)	2951(2)	3586(2)	48(2)
C(222)	7083(2)	2575(2)	3675(2)	61(2)
C(223)	7667(2)	2611(2)	3324(2)	75(2)
C(224)	7678(2)	3022(3)	2884(2)	82(3)
C(225)	7104(3)	3398(2)	2795(2)	92(3)
C(226)	6521(2)	3362(2)	3146(2)	72(2)
C(231)	5038(2)	3332(2)	3803(2)	47(2)
C(232)	5013(2)	3939(2)	3669(2)	64(2)
C(233)	4402(3)	4186(1)	3447(2)	77(3)
C(234)	3814(2)	3826(2)	3360(2)	73(2)
C(235)	3839(2)	3219(2)	3495(2)	59(2)
C(236)	4450(2)	2973(1)	3716(2)	48(2)
C(311)	3631(2)	708(2)	2184(2)	48(2)
C(312)	3716(3)	213(2)	1834(2)	72(2)
C(313)	3231(3)	101(2)	1408(2)	88(3)

Átomos	X	Y	Z	U(eq)
C(314)	2661(3)	483(3)	1332(2)	76(3)
C(315)	2576(2)	978(2)	1682(2)	70(2)
C(316)	3061(2)	1091(2)	2108(2)	56(2)
C(321)	4026(2)	98(2)	3166(2)	55(2)
C(322)	3542(3)	126(2)	3604(2)	72(2)
C(323)	3322(3)	-398(3)	3896(2)	110(5)
C(324)	3585(4)	-949(2)	3695(3)	130(6)
C(325)	4069(4)	-977(2)	3257(3)	126(2)
C(236)	4290(3)	-453(2)	2992(2)	93(4)
C(331)	5102(2)	647(2)	2463(2)	56(2)
C(332)	5262(3)	923(2)	1953(2)	80(3)
C(333)	5939(4)	888(3)	1735(3)	131(7)
C(334)	6457(2)	576(3)	2027(4)	149(8)
C(335)	6298(3)	300(3)	2537(4)	141(7)
C(336)	5621(3)	336(3)	2755(2)	114(5)
O	4422(2)	2402(2)	3879(1)	31(1)