

## SÍNTESE E REATIVIDADE DE COMPLEXOS PLATINA-TRIFENILESTIBINA: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Roberto Santos Barbieri\*

Faculdade de Minas, 36880-000 Muriaé - MG, Universidade Vale do Rio Verde, 37410-000 Três Corações - MG, Brasil

Carlos Roberto Bellato

Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, 36570-000 Viçosa - MG, Brasil

Antonio Carlos Massabni

Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho", CP 355, 14801-970 Araraquara - SP, Brasil

Recebido em 10/12/04; aceito em 2/9/05; publicado na web em 16/2/06

SYNTHESIS AND REACTIVITY OF TRIPHENYLSTIBINE-PLATINUM COMPLEXES: A BIBLIOGRAPHIC REVISION. This article deals with synthesis and reactivity of complexes with triphenylstibine ( $\text{SbPh}_3$ ) as the ligand. A comparative study of analogous complexes of triphenylphosphine ( $\text{PPh}_3$ ) and triphenylarsine ( $\text{AsPh}_3$ ) with platinum in the oxidation states zero, two and four is included. The bibliographic revision includes publications since 1936, when the first Pt(II) complex with triphenylstibine was described.

Keywords: platinum; triphenylstibine; complexes.

## INTRODUÇÃO

Existe um interesse muito grande em relação aos complexos de platina contendo trifetilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ), enquanto que os complexos com trifenilarsina ( $\text{AsPh}_3$ ) são bem menos estudados e é relativamente pequeno o número de trabalhos sobre compostos de platina com trifenilestibina ( $\text{SbPh}_3$ ). Além disso, a maior parte dos artigos relativos a complexos de platina com  $\text{SbPh}_3$  foi produzida nos anos 70 e 80 do século passado.

Neste trabalho, é feita uma revisão bibliográfica sobre síntese e reatividade desta classe de compostos, que inclui alguns exemplos sintetizados pelos autores.

## COMPLEXOS DE PLATINA(II) COM TRIFENILESTIBINA

A primeira referência a um composto de platina com  $\text{SbPh}_3$  foi feita por Jensen, em 1936, que preparou o  $[\text{PtCl}_2(\text{SbPh}_3)_2]$  na reação de  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  com  $\text{SbPh}_3$ . Em seu artigo, Jensen descreveu a preparação de duas dezenas de compostos de platina(II) com fosfinas, arsinas e estibinas, que foram utilizadas em estudos de isomeria e medidas de momentos de dipolo<sup>1</sup>. A partir do  $[\text{PtCl}_2(\text{SbPh}_3)_2]$  foram preparados os derivados  $[\text{Pt}(\text{CNO})_2\text{L}_2]$  ( $\text{L} = \text{PBuPh}_2, \text{PBu}_2\text{Ph}, \text{PBu}_3, \text{SbPh}_3$ )<sup>2</sup>,  $[\text{Pt}(\text{NCO})\text{L}_2]$  ( $\text{L} = \text{piridina}, \alpha\text{- e } \beta\text{-picolina}, \text{bipiridina}, \text{AsPh}_3, \text{SbPh}_3$ )<sup>3</sup> e  $[\text{Pt}(\text{NO})_2(\text{SbPh}_3)_2]$ <sup>4</sup>, empregados em estudos de condutometria, espectroscopias UV-visível e no infravermelho e da natureza de ligações sigma e pi.

A reação de  $[\text{PtPh}_2(\text{dmsO})_2]$ , preparado a partir de  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  e  $\text{SnMe}_3\text{Ph}$  em dimetilsulfóxido (dmsO), com diversos ligantes possibilitou a obtenção de complexos do tipo  $[\text{PtPh}_2\text{L}_2]$  ( $\text{L} = \text{difenilfosfinoetano}, \text{bipiridina}, \text{PEt}_3, \text{PMePh}_2, \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3, \text{SbPh}_3$ )<sup>5</sup>.

Hulley *et al.*<sup>6</sup>, em 1970, estudaram algumas reações do complexo  $\text{H}[\text{PtCl}(\text{acac})_2]$  com vários ligantes e obtiveram complexos do tipo  $[\text{PtCl}(\text{acac})\text{L}]$  ( $\text{acac} = \text{acetilacetato}$ ;  $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3, \text{PEtPh}_2, \text{PEt}_2\text{Ph}, \text{PEt}_3, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3, \text{P}(\text{O}i\text{Pr})_3, \text{P}(\text{OMe})_3, \text{piridina}, \text{C}_2\text{H}_4$ ,

$\text{C}_3\text{H}_6$ , *cis*- e *trans*- $\text{C}_4\text{H}_8$ , 2,3-dimetil-2-butenol,  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ ,  $\text{SbPh}_3$ ).

Clark e colaboradores<sup>7</sup> estudaram o efeito *trans* em complexos do tipo  $[\text{PtCl}(\text{P-C})\text{L}]$  ( $\text{P-C} = \text{'Bu}_2\text{-PCMe}_2\text{CH}_2\text{-}$ ;  $\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PPr}_3, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3, \text{PMe'Bu}_3, \text{P'Bu}_3, \text{PMePh}_2, \text{PPh}_3, \text{P'BuPh}_2, \text{P}(\text{O}i\text{Pr})_3, \text{AsPh}_3, \text{CO}, \text{piridina}, \text{Me}_2\text{S}, \text{SbPh}_3$ ), os quais foram obtidos a partir do complexo dímero  $[\text{PtCl}(\text{P-C})_2]$  em reação com o ligante, em meio benzênico. Observou-se que a reação do dímero com  $\text{AsPh}_3$  levava à formação de *trans*- $[\text{PtCl}(\text{AsPh}_3)(\text{P-C})]$ , enquanto que na reação com  $\text{SbPh}_3$  formavam-se *cis*- e *trans*- $[\text{PtCl}(\text{P-C})(\text{SbPh}_3)]$ <sup>7</sup>. Os complexos com  $\text{SbPh}_3$  tratados com  $\text{NaBH}_4$  e  $\text{PBu}_3$  produziam o complexo binuclear  $[\text{Pt}(\text{H})(\mu\text{-H})(\text{PBu}_3)_2]$ <sup>8</sup>. A partir de  $[\text{PtCl}(\text{P-C})\text{L}]$  tratado com excesso de  $\text{SnCl}_2$ , em diclorometano, Goel e Goel<sup>9</sup> obtiveram  $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)(\text{P-C})\text{L}]$  ( $\text{L} = \text{AsPh}_3, \text{CO}, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3, \text{P'Bu}_2\text{Me}, \text{PPh}_2\text{Me}, \text{PPh}_3, \text{P}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3, \text{P}(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_3, \text{P}(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3, \text{P}(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3, \text{SbPh}_3$ ). Dados espectroscópicos de <sup>31</sup>P-RMN indicaram que o acoplamento  $J_{\text{Pt-P}}$  nesses complexos aumenta na série  $\text{P} > \text{As} > \text{Sb}$ , que corresponde às ordens de basicidade e de influência *trans* dos ligantes<sup>9</sup>.

O tratamento de  $[\text{PtCl}_2\text{L}_2]$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3, \text{SbPh}_3$ ) com  $\text{Ag}[\text{BF}_4]$  produz  $[\text{PtCl}_2\text{L}_2][\text{BF}_4]_2$ , o qual reage com monóxido de carbono para formar  $[\text{PtCl}(\text{CO})\text{L}_2][\text{BF}_4]$ . Se  $\text{L} = \text{AsPh}_3$ , o complexo carbonílico reage com metanol ou com etanol formando  $[\text{PtCl}(\text{AsPh}_3)(\text{COOR})]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ); quando  $\text{L} = \text{SbPh}_3$ , não ocorre reação<sup>10</sup>.

$[\text{NBu}_4]_2[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]_2$ , sob refluxo em etanol com excesso de  $\text{SbPh}_3$ , forma *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{SbPh}_3)_2]$  e, sob agitação em acetona, juntamente com quantidade estequiométrica de trifenilestibina, produz  $[\text{NBu}_4]_2[\text{cis-}[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{SbPh}_3)]]$ <sup>11</sup>. O complexo de platina contendo tetraidrotiofeno (tht) coordenado  $[\text{NBu}_4][\text{PtPh}_3\text{L}]$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3, \text{SbPh}_3$ )<sup>11</sup>.  $[\text{NBu}_4]_2[\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2]]$  tratado com nitrato ou clorato de prata gera  $[\text{NBu}_4]_2[\text{Ag}_2\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , um cluster tetranuclear que contém ligações Pt-Ag e Ag-Ag. O cluster reage com  $\text{AsPh}_3$  ou  $\text{SbPh}_3$ , provocando precipitação de cloreto de prata e formação de uma mistura de *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{L}_2]$  e  $[\text{NBu}_4]_2[\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2]]$ <sup>11</sup>. Da reação de  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  em tetraidrofurano com ligantes adequados, obtém-se  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{L}_2]$  ( $\text{L} = \text{NH}_3, \text{PPh}_3, \text{OPPh}_3, \text{AsPh}_3, \text{OAsPh}_3, \text{SbPh}_3$ )<sup>12</sup>.

\*e-mail: barbieri@faminas.edu.br

Eaborn *et al.*<sup>13</sup>, em 1976, e Eaborn *et al.*<sup>13</sup>, em 1978, estudaram a reatividade de compostos diméricos dos tipos  $[\text{PtCl}_2\text{R}_2\text{Cl}_2]$  e  $[\text{Pt}_2\text{Cl}_2(\text{COR})_2\text{L}_2]$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $p\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ,  $p\text{-Bu}^t\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $p\text{-Bu}^t\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$ ,  $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CO}$ ;  $\text{L} = \text{PEt}_3$ ,  $\text{PEt}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ) com diversos ligantes e prepararam o  $[\text{PtCl}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)(\text{PEt}_3)(\text{SbPh}_3)]$ , caracterizado por  $^{31}\text{P}$ -RMN.  $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_4][\text{BF}_4]$  reage com  $\text{SbPh}_3$  em nitrometano, para formar  $cis\text{-}[\text{PtCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{SbPh}_3)]$ .

Toniolo *et al.*<sup>14</sup>, em 1969, prepararam o  $[\text{Pt}(\text{H})(\text{PEt}_3)_2\text{L}]\text{ClO}_4$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{AsPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SbPh}_3$ ). Miyamoto e Sasaki<sup>15</sup>, em 1976, obtiveram o  $trans\text{-}[\text{Pt}(\text{H})\{\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\}_2\text{L}]\text{Z}$  ( $\text{L} = \text{NH}_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{AsPh}_3$ ,  $\text{SbPh}_3$ ;  $\text{Z} = \text{BPh}_4$ ,  $\text{ClO}_4$ , tosilato), e Kato e colaboradores<sup>16</sup>, em 1976, prepararam o  $[\text{PtCl}(\text{Y})\text{L}][\text{BPh}_4]$  ( $\text{Y} = \text{Ph}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\text{CHCOPh}$ ,  $n = 1, 2$ ;  $\text{L} = 4\text{-metilpirridina}$ ,  $3,5\text{-dimetilpirazol}$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ ,  $\text{PMePh}_2$ ,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{AsPh}_3$ ,  $\text{SbPh}_3$ ).

Alinson *et al.*<sup>17</sup>, em 1971, estudaram a reatividade do  $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2]$ , no qual o  $\text{S}_2\text{PPh}_2$  se liga ao metal pelos dois átomos de enxofre, com diversos ligantes em benzeno. Verificaram que para  $\text{L} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{PMePh}_2$  e  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  os produtos eram do tipo  $[\text{PtL}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2]$ , onde um dos ligantes sulfurado está coordenado apenas por um dos átomos de enxofre, ou do tipo  $[\text{PtL}_2(\text{S}_2\text{PPh}_2)](\text{S}_2\text{PPh}_2)$ . No caso de  $\text{L} = \text{AsPh}_3$  e  $\text{SbPh}_3$  formavam-se apenas complexos do primeiro tipo.

Da reação de  $\text{PtI}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$  ( $\text{C}_8\text{H}_8 = 1,3,5,7\text{-ciclooctatetraeno}$ ) com  $\text{SbPh}_3$ , Kistner *et al.*<sup>18</sup>, em 1969, obtiveram o  $[\text{PtI}_2(\text{SbPh}_3)_2]$  e, com  $\text{RMgI}$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $o\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ,  $m\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ,  $p\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ) prepararam  $[\text{R}_2\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_8)\text{PtR}_2]$  ou  $[\text{PtR}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$  que, tratados com  $\text{L} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{AsPh}_3$  e  $\text{SbPh}_3$  produziram  $[\text{PtR}_2\text{L}_2]$ . A estabilidade térmica dos complexos do tipo  $[\text{PtR}_2\text{L}_2]$  cresce na ordem  $\text{P} > \text{As} > \text{Sb}$ , com exceção do  $[\text{Pt}(o\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2(\text{SbPh}_3)_2]$ , que decompõe em temperatura inferior à de decomposição dos análogos com  $\text{AsPh}_3$  e  $\text{PPh}_3$ , devido à combinação de fatores estéricos do tamanho do  $\text{SbPh}_3$  e do grupo metila em posição *orto* no grupo *o*-tolila.

Complexos perfluoroalquilados de platina(II) foram preparados a partir da reação de  $[\text{PtMe}_2(\text{cod})]$  ( $\text{cod} = 1,5\text{-ciclooctadieno}$ ) com  $\text{CF}_3\text{I}$ . Assim, foram obtidos compostos do tipo  $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{cod})]$  que, por reação com  $\text{L} = \text{MeCN}$ ,  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{AsMe}_3$ , biperidina,  $\gamma$ -picolina,  $\text{AsPh}_3$ ,  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ ,  $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$  e  $\text{SbPh}_3$ , produziram  $cis\text{-}[\text{Pt}(\text{CF}_3)_2\text{L}_2]$ <sup>19</sup>.

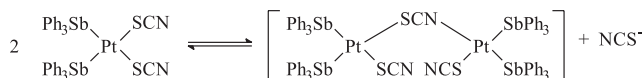
Payne e Sthephan<sup>20</sup>, em 1981, prepararam e estudaram por  $^{31}\text{P}$ -RMN complexos de platina com fosfinas quirais bidentadas, do tipo  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)(\text{quelante})\text{L}]\text{ClO}_4$  {quelante =  $\text{RNPPH}_2$ ;  $\text{L} = \text{acetona}$ ,  $p\text{-YC}_5\text{H}_4\text{N}$  ( $\text{Y} = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ,  $\text{H}$  e  $\text{NMe}_2$ ),  $\text{PEt}_3$ ,  $\text{PPr}_3$ ,  $\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ ,  $\text{PMePh}_2$ ,  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{Ph}_2$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{Ph}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ ,  $\text{PPh}_2\text{NET}_2$ ,  $\text{AsPh}_3$  e  $\text{SbPh}_3$ }.

Compostos do tipo  $[\text{Pt}(\text{X})(\text{Y})\text{L}_2]$  ( $\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{C}(\text{CN})_3$ ,  $\text{NCO}$ ,  $\text{SCN}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ ;  $\text{L} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{SbPh}_3$ ) foram estudados por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, tendo sido verificado que nos complexos  $[\text{PtX}_2(\text{SbPh}_3)_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{NCO}$ ,  $\text{NCS}$ ) as energias de ligação no nível eletrônico  $\text{Pt}(4f)$  são menores quando comparadas aos correspondentes compostos com  $\text{PPh}_3$ <sup>21</sup>. Grutsch *et al.*<sup>22</sup>, em 1973, fizeram medidas de energias de ligação de elétrons nos níveis  $\text{Sn}(4d)$  e  $3d_{(5/2)}$  em uma série de compostos de estanho e, entre eles, o  $[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{SbPh}_3)_2]$ . Para  $[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)\text{L}_2]$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{AsPh}_3$ ,  $\text{SbPh}_3$ ), os valores dessas energias não apresentaram diferenças significativas.

Gavrilova e colaboradores<sup>23</sup>, em 1971, estudaram os espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos  $[\text{Pt}(\text{H})(\text{X})(\text{PPh}_3)_2]$  e  $[\text{Pt}(\text{H})(\text{PPh}_3)_2\text{L}]\text{ClO}_4$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{ClO}_4$ ;  $\text{L} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{MeNH}_2$ ,  $\text{EtNH}_2$ ,  $\text{NHMe}_2$ , piridina, tiouréia) e verificaram que o estiramento  $\text{Pt-N}$  diminui com o aumento da influência *trans* do ligante *trans* à ligação  $\text{Pt-H}$ . A análise da série  $trans\text{-}[\text{Pt}(\text{H})(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{ClO}_4$  ( $\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{PPh}_3$ , piridina,  $\text{SbPh}_3$ ) obtida a partir do  $trans\text{-}[\text{Pt}(\text{H})(\text{X})(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{X} = \text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{ClO}_4$ ) permitiu determinar a série de influência *trans* com base em

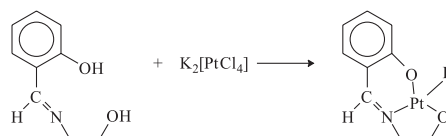
dados de infravermelho, tendo sido comprovado que a influência *trans* do ligante  $\text{PPh}_3$  é praticamente igual à do  $\text{SbPh}_3$ <sup>23</sup>. Janos e Goggin<sup>24</sup>, em 1984, estudaram setenta complexos do tipo  $cis\text{-}[\text{PtX}_2\text{L}_2]$  e, com base nas frequências de estiramento  $\text{Pt-C}$ , estabeleceram a série espectroquímica de influência *trans*  $\text{PPh}_3 > \text{SbPh}_3 > \text{AsPh}_3$ . A partir de medidas de pKa, Gavrilova e colaboradores<sup>23</sup> determinaram que complexos do tipo  $trans\text{-}[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_2\text{L}]\text{NO}_3$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{SbPh}_3$ ) o efeito *trans* para o  $\text{PPh}_3$  é maior que para o  $\text{SbPh}_3$ , implicando que os dois ligantes possuem grande habilidade como doador sigma e receptor pi, sendo que ambos efeitos são mais pronunciados para o ligante  $\text{PPh}_3$ .

McAuliffe *et al.*<sup>25</sup>, em 1977, prepararam uma série de compostos de paládio e platina com diversas estibinas. Os complexos  $[\text{MX}_2(\text{SbR}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{SCN}$ ,  $\text{NO}_2$ ;  $\text{R} = \text{Et}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $\text{Ph}$ , *o*-tolil, *m*-tolil, *p*-tolil) com ligantes mais volumosos como  $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  e  $\text{Sb}(o\text{-tolil})_3$  apresentam-se na forma *trans* e os demais, com ligantes menos volumosos, geralmente possuem a forma *cis*. Os complexos foram caracterizados por análise elemental e espectroscopia UV-visível e infravermelho, o que possibilitou o estabelecimento da série de influência *trans* para os ligantes. No caso do complexo de platina,  $\text{SbPh}_3$  e tiocianato, em solução, deve haver um rearranjo como indicado na Equação a seguir:



Appleton e colaboradores<sup>26</sup>, em 1972, estudaram por RMN uma série de compostos do tipo  $trans\text{-}[\text{Pt}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{L}][\text{PF}_6]$  ( $\text{L} = \text{NCCH}=\text{CH}_2$ ,  $p\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ,  $\text{HN}=\text{C}(\text{OMe})\text{C}_6\text{F}_5$ , piridina,  $p\text{-}\{\text{NH}=\text{C}(\text{OMe})\}_2\text{C}_6\text{F}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{EtNC}$ ,  $p\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{AsPh}_3$ ,  $\text{SbPh}_3$ ), tendo sido observada uma correlação linear entre  $J_{\text{Pt-CF}_3}$  e  $J_{\text{Pt-Me}}$ , exceto para os complexos com  $\text{SbPh}_3$  e  $\text{CO}$ . A discrepância observada nessa relação foi explicada em termos do efeito sinérgico das ligações  $\text{Pt-Sb}$  e  $\text{Pt-CO}$ . No entanto, o estudo dos complexos vinílicos  $trans\text{-}[\text{PtXR}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  e  $trans\text{-}[\text{PtXR}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{L}][\text{PF}_6]$ , onde  $\text{X} = \text{NCS}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{EtNC}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{AsPh}_3$ ,  $\text{SbPh}_3$ , e  $\text{R} = \text{-C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{H})\text{OMe}$ , também realizados por Appleton<sup>27</sup>, indicaram que os acoplamentos  $^3J_{\text{Pt-C-H}}$  e  $^3J_{\text{Pt-C-CF}_3}$  estavam linearmente correlacionados com o acoplamento  $^2J_{\text{Pt-Me}}$ , exceto para o complexo com  $\text{SbPh}_3$ , não tendo sido observada discrepância para o complexo com monóxido de carbono. Assim, efeitos sinérgicos não devem ser responsáveis pelos desvios observados e o valor do acoplamento  $^2J_{\text{Pt-Me}}$  é "anômalo por alguma razão desconhecida".

Da reação da base de Schiff marcada com  $^{15}\text{N}$ ,  $o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  com  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ , em proporção estequiométrica do ligante  $\text{L}$  ( $\text{L} = \text{PBU}_3$ ,  $\text{P}(\text{OEt})_3$ ,  $\text{P}(p\text{-MePh})_3$ ,  $\text{AsBu}_3$ ,  $\text{As}(p\text{-MePh})_3$ , dimetilsulfóxido, piperidina, piridina,  $\text{PhC}\equiv\text{C-}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ ,  $\text{SbPh}_3$ ), foram preparados complexos esquematizados na Equação a seguir:



Estudos de RMN desses complexos permitiram estabelecer as constantes de acoplamento  $^1J_{\text{Pt-N}}$  e os deslocamentos  $\delta^{195}_{\text{Pt}}$  e  $\delta^{15}_{\text{N}}$ , exceto para o complexo com  $\text{L} = \text{SbPh}_3$  que foi observado apenas o deslocamento  $\delta^{15}_{\text{N}28}$ .

A série de complexos  $[\text{Pt}(\text{Me})(\text{dppe})\text{L}][\text{BF}_4]$  ( $\text{dppe} = \text{difenilfosfinoetano}$ ;  $\text{L} = \text{MeCN}$ , piridina,  $\text{CO}$ ,  $\text{P}(\text{OPh})_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{AsPh}_3$ ,  $\text{SbPh}_3$ )

também foi estudada por RMN, para o estabelecimento da série de influência *trans*<sup>29</sup>. No caso do complexo com  $L = SbPh_3$ , o acoplamento  $^2J_{Pt-CH_3}$  não foi observado, sendo esse comportamento explicado em termos do acoplamento escalar entre os núcleos  $^{195}Pt$  e os dois núcleos quadrupolares do antimônio ( $^{121}Sb$ ,  $I = 5/2$  e  $^{123}Sb$ ,  $I = 7/2$ ) e da relaxação do núcleo de platina decorrente dessa interação<sup>29</sup>.

Medidas de espectroscopia Mössbauer do núcleo  $^{121}Sb$  em complexos quadrado-planos do tipo  $[MX_2L_2]$  ( $M = Pd, Pt$ ;  $L = Cl, I, NO_2$ ;  $L = SbPh_3, SbEt_3, Sb(C_6H_{11})_3, Sb(p-MeC_6H_4)_3, Sb(o-MeC_6H_4)_3$ ), em combinação com dados de infravermelho, permitiram concluir que os complexos são quase sempre *cis*, apesar do significativo impedimento estérico devido aos cones de ângulo das estibinas, além de possibilitarem o estabelecimento das séries de influência *cis* e *trans*<sup>30</sup>. Estudos, também por Mössbauer, do núcleo  $^{129}I$  de iodo-complexos, como no caso de compostos do tipo *cis*- $[PtI_2L_2]$  ( $L = PPh_3, AsPh_3, SbPh_3$ ), entre outros, possibilitaram estabelecer séries de influência *cis* e *trans* para os ligantes empregados<sup>31</sup>.

Séries de compostos também foram especificamente preparadas para estudos de cinética, equilíbrio e/ou isomerização de ligação. Para esses propósitos, foram preparados complexos com outros ligantes, como  $[PtCl_2(PEt_3)L]$  ( $L = PPh_3, PMePh_2, P^iPr_3, P(C_6H_{11})_3, AsPh_3, SbPh_3$ )<sup>32</sup>. Todos os produtos obtidos apresentaram a conformação *trans*, exceto o composto com  $L = SbPh_3$ , que apresentou configuração *cis*. A suspensão em diclorometano do complexo *trans*- $[PtCl_2(PEt_3)L]$  ( $L = PPh_3, PMePh_2, AsPh_3$ ) tratada com  $L$ , produz sua isomerização a *cis*- $[PtCl_2(PEt_3)L]$  com rendimentos acima de 95%. A suspensão etanólica de *cis*- $[PtCl_2(PEt_3)L]$  tratada com excesso de metil-lítio produz  $[PtMe_2(PEt_3)L]$ ; se  $L = PPh_3$ , o produto é constituído por uma mistura equimolecular dos isômeros *cis* e *trans* e, se  $L = AsPh_3$  ou  $SbPh_3$ , o produto é exclusivamente o isômero *cis*<sup>32</sup>.

Pearson *et al.*<sup>33</sup>, em 1968, fizeram medidas de constantes de velocidade de segunda ordem para a reação de um grande número de nucleófilos, inclusive  $SbPh_3$ , com iodometano e *trans*- $[PtCl_2(\text{piridina})_2]$  em etanol. O produto da reação do complexo piridínico com  $SbPh_3$  não foi isolado.

Foram feitos estudos sobre a isomerização de ligação do íon tiocianato em complexos do tipo  $[MX_2L_2]$  ( $M = Pd, Pt$ ;  $X = SCN^-, NCS^-$ ;  $L = \text{piridina}, 2,2'$ -bipiridina, 4-*n*-amilpiridina, 1,10-fenantrolina, tiouréia, etilenotioréia,  $PPh_3, AsPh_3$  e  $SbPh_3$ ), preparados a partir da reação de  $K_2[Pt(SCN)_4]$  com o ligante apropriado em meio de etanol<sup>34</sup>. Se  $L = SbPh_3$ , forma-se o tiocianato-complexo  $[Pt(SCN)_2(SbPh_3)_2]$ ; se  $L = PPh_3$ , é obtido o isotiocianato-complexo  $[Pt(NCS)_2(PPh_3)_2]$ . A explicação para a presença de diferentes modos de coordenação do íon tiocianato é dada em função de fatores eletrônicos e estéricos, os quais podem alterar a natureza da ligação metal-ligante<sup>34</sup>.

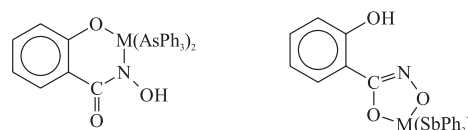
A carbonilação de compostos do tipo  $[PtX(R)L_2]$  ( $X = Cl, Br, I$ ;  $R = Ph, p-MeOC_6H_4, p-CF_3C_6H_4, p-O_2NC_6H_4, PhCH_2-$ ,  $Me$ ;  $L = PPh_3, P(C_6H_{11})_3, P(OPh)_3, P(p-CF_3C_6H_4)_3, P(p-Me_2NC_6H_4)_3, P(p-MeOC_6H_4)_3, P(p-MeC_6H_4)_3$ ) produzindo  $[PtX(COPh)L_2]$  foi estudada por Garrou e Heck, em 1976, e os dados cinéticos para absorção de monóxido de carbono indicaram que, para os complexos com  $AsPh_3$  e  $SbPh_3$ , a velocidade de absorção é cerca de 300 vezes maior que para o correspondente complexo com  $PPh_3$ <sup>35</sup>.

Foram preparados hidreto-complexos do tipo  $[Pt(H)\{P(C_6H_{11})_3\}_2L][PF_6]$  ( $L = PEt_3, PPh_2Me, PPhMe_2, PPh_2(C_6H_{11}), PPh(C_6H_{11})_2, P(C_6H_{11})_3, P^iPr_3, PBu_3, P(p-MeC_6H_4)_3, P(m-MeC_6H_4)_3, P(o-MeC_6H_4)_3, AsPh_3, SbPh_3$ ) por reação de  $L$  com  $[Pt(H)\{P(C_6H_{11})_3\}_2(\text{solvente})][PF_6]$  (solvente =  $Me_2O, MeOH$ ) para estudos de efeitos estéricos na química de hidretos de platina bivalente<sup>36</sup>.

A estrutura cristalina do complexo  $[PtCl_2(\text{tmcb})(SbPh_3)]$  (tmcb = tetrametilciclobutadieno) foi descrita por Heinemann e colaboradores<sup>37</sup>, em 1996. Logo em seguida, Wendt e Elding<sup>38</sup> descreveram as estruturas cristalinas de *cis*- $[PtCl_2(SbPh_3)_2]$  e *trans*- $[PtI_2(SbPh_3)_2]$ , demonstrando que a influência *trans* de  $SbPh_3$  é comparável àquela de  $PPh_3$ , contrariando o que vinha sendo descrito na literatura. Eles também descreveram o efeito *trans* e a influência *trans* de  $SbPh_3$  e  $PPh_3$  em complexos  $[PtI_3(EPh_3)]$  ( $E = P, Sb$ ) com piridina e piridinas substituídas. O maior efeito *trans* observado é explicado pelo fato de  $SbPh_3$  ser um doador  $\sigma$  mais fraco que  $PPh_3$ , enquanto o maior efeito *trans* é devido ao fato de  $SbPh_3$  ser um melhor receptor  $\pi$  que  $PPh_3$ .

Sharma e colaboradores<sup>39</sup>, em 2000, descreveram reações de dibromodifenilantimoniato(III) com  $PtCl_2$  e *cis*- $[PtCl_2(PPh_3)_2]$ , produzindo complexos de platina(II) contendo  $SbPh_3$ . A formação dos complexos *cis*- $[PtBr_2(SbPh_3)_2]$ , *trans*- $[PtBr(Ph)(SbPh_3)_2]$ ,  $[NMe_4][PtBr_3(SbPh_3)]$  e *cis*- $[PtBr_2(PPh_3)(SbPh_3)]$ , para os quais foram obtidas as estruturas cristalinas, é explicada em termos de um possível mecanismo de migração de um grupo fenila.

Henderson *et al.*<sup>40</sup>, em 2003, estudando isomerismos de coordenação em produtos de reação de  $K_2[PtCl_4]$ , ácido salicilidroxâmico e excesso de  $Me_3N$  com  $EPh_3$  ( $E = As, Sb$ ), verificaram que as estruturas dos complexos obtidos são dependentes de  $E$ , como nos compostos indicados a seguir:



## COMPLEXOS DE PLATINA(0) COM TRIFENILESTIBINA

Para compostos zerovalentes de platina com trifenilestibina, a primeira referência encontrada na literatura é de Takahashi e colaboradores<sup>41</sup>, de 1966. Estudando o comportamento catalítico de fosfinas de paládio e platina em reações de oxigenação, foi obtido o complexo  $[Pt(PPh_3)_3(SbPh_3)]$  a partir da reação de  $[Pt(PPh_3)_4]$  com  $SbPh_3$ . A partir de  $[Pd(PPh_3)_4]$ , em reação similar, foi obtido o complexo  $[Pd(PPh_3)_2(SbPh_3)_2]$ .

Garrou e Hartwell<sup>42</sup>, em 1976, ao estudarem compostos zerovalentes de níquel, paládio e platina com triarilestibinas, prepararam compostos do tipo  $[M(SbR_3)_4]$  ( $M = Ni, Pd, Pt$ ;  $R = Ph, p-MeC_6H_4, p-MeOC_6H_4$ ) e os complexos com ligantes mistos  $[M(PPh_3)_2(SbR_3)_2]$  ( $M = Pd, Pt$ ;  $R = Ph, p-MeC_6H_4$ )<sup>41</sup>. No entanto, falharam todas as tentativas que fizeram para obtenção de  $[Pt(SbPh_3)_4]$ .

Posteriormente, Scherer e colaboradores<sup>43</sup>, em 1982, prepararam complexos do tipo  $[PtL_3]$  ( $L = P(:NCMe_3)N(SiMe_3)(CMe_3)$ ) a partir de  $[Pt(\text{cod})_2]$  (cod = 1,5-ciclooctadieno). O tratamento de um mol de  $[PtL_3]$  com um mol de  $ER_3$  ( $E = As, Sb$ ;  $R = Me, Ph, OMe, OPh$ ) produz  $[PtL_2(ER_3)]$  e, com dois mols, produz  $[PtL(ER_3)_2]$ .

Na revisão até aqui apresentada, chama atenção que o interesse em preparar complexos de platina com  $SbPh_3$ , se deva à complementação de séries para fins de estudos condutimétricos, espectroscópicos e cinéticos, entre outros. Somente nos trabalhos de McAuliffe *et al.*<sup>25</sup>, de 1977, e de Garrou e Hartwell<sup>42</sup>, de 1976, é que se observa a preocupação exclusiva de preparar complexos de platina bivalente e zerovalente contendo  $SbPh_3$ .

Cabe ressaltar a tentativa frustrada de preparação de um composto binário de  $SbPh_3$  e  $Pt(0)$ , que resultou em um precipitado negro, identificado como platina metálica<sup>42</sup>.

Na tentativa de preparação de  $[\text{Pt}(\text{SbPh}_3)_4]$ , Barbiéri et al.<sup>44</sup>, em 1987, reagiram  $[\text{PtCl}_2(\text{SbPh}_3)_2]$  com excesso de  $\text{SbPh}_3$ , em atmosfera de argônio e com adição de  $\text{NaBH}_4$ , obtendo com alto rendimento um complexo formalmente com 16 elétrons, formulado como  $[\text{Pt}(\text{SbPh}_3)_3]$ <sup>44</sup>. Verificou-se que esse composto, pode ser preparado sem cuidados de atmosfera especial, sendo excepcionalmente estável ao ar, o que foi atribuído ao cone de ângulo maior do ligante  $\text{SbPh}_3$  em relação à  $\text{AsPh}_3$  e  $\text{PPh}_3$ .

No entanto, quando a tentativa de síntese de  $[\text{Pt}(\text{SbPh}_3)_3]$  foi conduzida sob atmosfera de nitrogênio à pressão ordinária, obteve-se o complexo  $[\{\text{Pt}(\text{SbPh}_3)_2\}_2\text{N}_2]$ , o primeiro exemplo de um dinitrogênio-complexo de platina, com o dinitrogênio em ponte, estável à temperatura ambiente<sup>44</sup>. Sob atmosfera de acetileno, foi preparado o complexo  $[\{\text{Pt}(\text{SbPh}_3)_2\}_2\text{C}_2]$ , com uma ponte de acetileno; enquanto que sob atmosfera de monóxido de carbono, foi preparado o composto  $[\text{Pt}(\text{CO})_2(\text{SbPh}_3)_2]$ .

Klein et al.<sup>45</sup>, em 1990, realizaram estudos de aniquilação de positrônios em complexos de metais da tríade do níquel, incluindo  $[\text{Pt}(\text{SbPh}_3)_3]$ , verificando que a probabilidade de formação e o tempo de vida do *orto*-positrônio são dependentes do estado de oxidação dos metais e das geometrias dos compostos.

Barbiéri et al.<sup>46</sup>, em 1996, estudaram os compostos  $[\text{PtCl}_2(\text{SbPh}_3)_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{SbPh}_3)_3]$ ,  $[\{\text{Pt}(\text{SbPh}_3)_2\}_2\text{N}_2]$ ,  $[\{\text{Pt}(\text{SbPh}_3)_2\}_2\text{C}_2]$  e  $[\text{Pt}(\text{CO})(\text{SbPh}_3)_2]$  por meio de análises termogravimétrica e térmica diferencial, indicando que o produto final de termodecomposição é uma liga platina-antimônio, cuja composição é dependente da proporção estequiométrica dos metais nos complexos.

Estudando a reatividade dos complexos  $[\{\text{Pt}(\text{SbPh}_3)_2\}_2\text{N}_2]$ ,  $[\{\text{Pt}(\text{SbPh}_3)_2\}_2\text{C}_2]$ , Barbiéri et al.<sup>47</sup>, em 2005, verificaram que eles se convertem espontaneamente em  $[\text{Pt}(\text{SbPh}_3)_3]$  no prazo de alguns dias, processo que é acelerado pela suspensão dos complexos em etanol ou benzeno ou por aquecimento até 100 °C durante 1 h. A reação com  $\text{HBr}$ , em meio de etanol ou benzeno, produz  $[\text{PtBr}_2(\text{SbPh}_3)_2]$ , enquanto que a reação com  $\text{Br}_2$ , nas mesmas condições, produz um composto dimérico  $[\text{PtBr}_3(\text{SbPh}_3)_2]_2$ , contendo pontes de bromo<sup>47</sup>.

## CONCLUSÃO

Mesmo considerando que a maior parte dos trabalhos indicados na presente revisão tenha sido publicada nos anos 70 e 80 do século passado, fica demonstrado que a química dos compostos de platina com trifenilestibina ( $\text{SbPh}_3$ ) não foi alvo, ainda, de estudos específicos e aprofundados. Ainda é importante considerar o fato de que nos estudos de compostos com  $\text{ER}_3$  ( $\text{E} = \text{P, As}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}$ ) como ligantes ancilares no átomo central de platina, estes ligantes podem conter outros grupos R alquila ou arila ou ser do tipo  $\text{ER}_2\text{R}'$ , enquanto que para  $\text{E} = \text{Sb}$ ,  $\text{R}$  é sempre o grupo fenila.

As observações de comportamentos físico-químicos diferenciados para os compostos de platina-trifenilestibina, quando comparados aos representantes das séries contendo níquel ou paládio, têm sido motivadoras para os autores retomarem os estudos destas substâncias.

## REFERÊNCIAS

- Jensen, K. A.; *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1936**, 229, 225.
- Beck, W.; Scharpp, K.; Oether, C.; *Chem. Ber.* **1974**, 107, 1380.
- Norbury, A. H.; Pinha, A. I. P.; *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1598.
- Westland, A. D.; *J. Chem. Soc. (A)* **1965**, 3060.
- Eaborn, C.; Kundu, K.; Pidcock, A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 933.
- Hulley, G.; Johnson, F. G.; Lewis, G.; *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1732.
- Clark, H. C.; Goel, A. B.; Goel, R. G.; Goel, S.; *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3220.
- Goel, A. B.; Goel, S.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1984**, 23, 375.
- Goel, A. B.; Goel, S.; *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 82, 41.
- Cherwinski, W. J.; Clark, H. C.; *Can. J. Chem.* **1969**, 47, 2665.
- Usón, R.; Forniés, J.; Espinet, R.; Navarro, R.; Martínez, F.; Tomás, M.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 789; Usón, R.; Forniés, J.; Martínez, F.; Tomás, M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 888; Usón, R.; Forniés, J.; Martínez, F.; Tomás, M.; Reoyo, I.; *Organometallics* **1983**, 2, 1386; Usón, R.; Forniés, J.; Menjón, B.; Cotton, F. A.; *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4651.
- Saez, I. M.; Lopez, G.; Garcia, G.; *Anales de la Universidad de Murcia. Ciencias.* **1976-1977**, 35, 157. (CA 96:85723t).
- Eaborn, C.; Pidcock, A.; Steele, B. R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 767; Eaborn, C.; Odell, K. J.; Pidcock, A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1288.
- Toniolo, L.; Giustiniani, M.; Belluco, U.; *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 2666.
- Miyamoto, T.; Sasaki, Y. A.; *Chem. Lett.* **1976**, 191.
- Kato, M.; Urabe, H.; Osawa, Y.; Saito, T.; Sasaki, Y.; *J. Organomet. Chem.* **1976**, 121, 81.
- Alinson, J. M. C.; Stephenson, T. A.; Gould, R. O.; *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 3690.
- Kistner, C. R.; Blackman, J. P.; Harris, W. C.; *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2165.
- Clark, H. C.; Manzer, L. E.; *J. Organomet. Chem.* **1973**, 59, 441.
- Payne, N. C.; Stephan, D. W.; *J. Organomet. Chem.* **1981**, 221, 203.
- Beck, W.; Holsboer, F.; *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1973**, 28, 511. (CA 81:8156y).
- Grutsch, P. A.; Zeller, W. V.; Fehlner, T. P.; *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1431.
- Gavrilova, I. V.; *Deposited Doc.* **1980** (CA 97:84075s); Gavrilova, I. V.; Gel'fman, M. I.; Ivannikova, N. V.; Kiseleva, N. V.; Razumovskii, V. V.; *Zh. Neorg. Khim.* **1973**, 18, 194. (CA 89202y); Gavrilova, I. V.; Gel'fman, M. I.; Ivannikova, N. V.; Razumovskii, V. V.; *Zh. Neorg. Khim.* **1971**, 16, 1124. (CA 74:150588g).
- Janos, M.; Goggin, P. L.; *Kem. Kozl.* **1984**, 61, 275. (CA 102:211900f).
- McAuliffe, C. A.; Niven, I. E.; Parish, R. V.; *Inorg. Chim. Acta* **1977**, 22, 239.
- Appleton, T. G.; Chisholm, M. H.; Clark, H. C.; Manzer, L. E.; *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1786.
- Appleton, T. G.; Chisholm, M. H.; Clark, H. C.; Manzer, L. E.; *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 2243.
- Motschi, H.; Pregosin, P. S.; *Inorg. Chim. Acta* **1980**, 40, 141.
- Appleton, T. G.; Bennett, M. A.; *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 738.
- McAuliffe, C. A.; Niven, I. E.; Parish, R. V.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1901.
- Dale, B. W.; Dickinson, R. J.; Parish, R. V.; *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 24, 286; Dickinson, R. J.; Parish, R. V.; Dale, B. W.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 895.
- Clark, H. C.; Goel, A. B.; Wong, C. S.; *J. Organomet. Chem.* **1980**, 190, C101.
- Pearson, R. G.; Sobel, H.; Songstad, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 319.
- Basolo, F.; Baddley, W. H.; Burmeister, J. L.; *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1202; Burmeister, J. L.; Basolo, F.; *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1587.
- Garrou, P. E.; Heck, R. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4115.
- Clark, H. C.; Dymarski, M. J.; Oliver, J. D.; *J. Organomet. Chem.* **1978**, 154, C40.
- Heinemann, F. W.; Gerisch, M.; Schenzel, K.; Steinborn, D.; *Z. Kristallogr.* **1996**, 221, 388.
- Wendt, O. F.; *Doctoral thesis*, University of Messina, Italy, 1997; Wendt, O. F.; Elding, L. I.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4725; Wendt, O. F.; Scodinu, A.; Elding, L. I.; *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 277, 237.
- Sharma, P.; Cabrera, A.; Sharma, M.; Alvarez, C.; Arias, J. L.; Gomez, R. M.; Hernandez, S.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2330.
- Henderson, W.; Evans, C.; Nocholson, B. K.; Fawcett, J.; *Dalton Trans.* **2005**, 13, 2691.
- Takahashi, S.; Sonogashira, K.; Hagihara, N.; *Nippon Kagaku Zasshi* **1966**, 87, 610. (CA 65:14485d).
- Garrou, P. E.; Hartwell, G. E.; *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 730.
- Scherer, O. J.; Konrad, R.; Krueger, C.; Tray, Y. H.; *Chem. Ber.* **1982**, 115, 414.
- Barbiéri, R. S.; Klein, S. I.; Massabni, A. C.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1617; Barbiéri, R. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1989.
- Klein, S. I.; Barbiéri, R. S.; Marques Netto, A.; Silva, M. E. S. R.; Machado, J. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1990**, 1, 81.
- Barbiéri, R. S.; Bellato, C. R.; Massabni, A. C.; *Termochim. Acta* **1995**, 259, 277.
- Barbiéri, R. S.; Bellato, C. R.; Massabni, A. C.; *Transition Met. Chem.* **2005**, 30, 217.