



UFRJ
UNIVERSIDADE FEDERAL
DO RIO DE JANEIRO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO MULTIDISCIPLINAR UFRJ-MACAÉ
INSTITUTO DE MULTIDISCIPLINAR DE QUÍMICA

MILENA DE AGUIAR PEREIRA

**PREVISÃO COMPUTACIONAL DO DESLOCAMENTO QUÍMICO DO
NÚCLEO DE Pt-195 EM COMPLEXOS DE Pt(II)-Sn(II) COM
POTENCIAL APLICAÇÃO CATALÍTICA**

MACAÉ

2023

MILENA DE AGUIAR PEREIRA

PREVISÃO COMPUTACIONAL DO DESLOCAMENTO QUÍMICO DO
NÚCLEO DE Pt-195 EM COMPLEXOS DE Pt(II)-Sn(II) COM POTENCIAL
APLICAÇÃO CATALÍTICA

Projeto Final de Curso (PFC) apresentado ao Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – Centro Multidisciplinar UFRJ-Macaé, como requisito para obtenção do título de bacharela em química.

Orientador: Prof. Dr. Diego Fernando da Silva Paschoal

MACAÉ

2023

CIP - Catalogação na Publicação

P436

Pereira, Milena de Aguiar

Previsão computacional do deslocamento químico do núcleo de Pt-195 em complexos de Pt(II)-Sn(II) com potencial aplicação catalítica /

Mariana de Azevedo Souza - Macaé, 2023.

54 f.

Orientador(a): Diego Fernando Da Silva Paschoal.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto Multidisciplinar de Química, Bacharel em Química, 2023.

1. Catalisadores. 2. RMN. 3. Protocolo de rede de computador.

I. Paschoal, Diego Fernando da Silva, orient. II. Título.

CDD 540

Milena de Aguiar Pereira

PREVISÃO COMPUTACIONAL DO DESLOCAMENTO QUÍMICO DO NÚCLEO DE Pt-195 EM COMPLEXOS DE Pt(II)-Sn(II) COM POTENCIAL APLICAÇÃO CATALÍTICA

Projeto Final de Curso (PFC) defendido e aprovado como requisito para obtenção do título de bacharela em química.

Macaé, 14 de julho de 2023.

Comissão Avaliadora:

Prof. Dr. Diego Fernando da Silva Paschoal (Presidente da Banca)

CM UFRJ-Macaé

<http://lattes.cnpq.br/2814348897103695>

Prof. Dr. Jorge Amim Junior

CM UFRJ-Macaé

<http://lattes.cnpq.br/1367177135743573>

Prof. Dr. Leandro Lara de Carvalho

CM UFRJ-Macaé

<http://lattes.cnpq.br/9677921464929562>

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me sustentado e por me amar muito mais do que mereço.

Agradeço aos meus pais, Sonia e Ualaston, por me apoiarem, por estarem ao meu lado em todos os momentos e pelo cuidado.

Agradeço ao meu irmão, Wallace, por querer sempre o meu melhor e pela amizade.

Agradeço ao meu orientador, Diego Paschoal, por todo conhecimento e orientações passados, pela paciência e por todo o suporte.

Agradeço à Larissa, que foi minha coorientadora no meu primeiro projeto de iniciação científica, por ter me ajudado muito.

Agradeço aos meus professores da graduação, pelos ensinamentos e conhecimentos passados.

Agradeço à agência de fomento à pesquisa FAPERJ e aos programas PIBIC-CNPq e PIBIC-UFRJ pelas bolsas de iniciação científica que tive durante à minha graduação e pelo suporte financeiro ao laboratório NQTCM.

Por fim, agradeço a todos que direta e indiretamente contribuíram para a minha formação.

“Àquele que é capaz de fazer infinitamente mais de tudo o que pedimos ou pensamos, de acordo com o seu poder que atua em nós, a Ele seja a glória, na igreja e em Cristo Jesus, por todas as gerações, para todo o sempre. Amém!” – Efésios 3:20-21

RESUMO

A química da platina (Pt) abrange diferentes propriedades, incluindo catalisadores homogêneos e heterogêneos e fármacos contra o câncer. Vários complexos de Pt foram sintetizados e estudados nos últimos anos. A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) apresenta-se como uma excelente alternativa para auxiliar na busca de novos fármacos e catalisadores, elucidar mecanismos de reação e caracterizar novos complexos de platina. O núcleo de Pt-195 possui diversas características favoráveis para a RMN, porém, do ponto de vista computacional, fatores como os efeitos do solvente, efeitos relativísticos e a influência geométrica e eletrônica dos ligantes na esfera de coordenação, afetam significativamente o estudo computacional dos parâmetros de RMN. Em 2016, Paschoal e colaboradores desenvolveram um protocolo computacional empírico, empregando um Hamiltoniano não relativístico, eficaz na previsão do deslocamento químico de Pt-195 ($\delta^{195}\text{Pt}$) em complexos Pt(II) por meio do desenvolvimento de um novo conjunto de bases Gaussianas relativísticas, NMR-DKH. O protocolo foi testado para um conjunto de 258 complexos de Pt(II) e através do protocolo computacional GIAO-PBE/NMR-DKH/IEFPCM(UFF)//B3LYP/LANL2DZ/def2-SVP/IEFPCM(UFF), aqui nomeado como P1, obteve um desvio relativo médio (DRM) de apenas 5% em relação aos dados experimentais. Assim, o presente trabalho apresenta um estudo do $\delta^{195}\text{Pt}$ em complexos de Pt(II)-Sn(II), com o objetivo de caracterizar a estrutura de compostos de Pt(II)-Sn(II) e diferenciar compostos com pequenas diferenças entre si. Para 2 complexos com dados experimentais de difração de raio-x, foi feita uma avaliação do protocolo empregado na otimização de geometria e, posteriormente, foi feita uma avaliação $\delta^{195}\text{Pt}$ com 9 protocolos diferentes, sendo que o protocolo P1 apresentou o melhor resultado. Com isso, para um conjunto de 100 complexos, o protocolo P1 foi aplicado e apresentou um R^2 de 0,8462 e um DRM de apenas 3,0%, se apresentando como uma excelente alternativa nos estudos de RMN de Pt-195 em complexos de Pt(II)-Sn(II), amplamente utilizados em indústrias como catalisadores.

Palavras-chave: catalisadores, complexos de Pt(II)-Sn(II), RMN, protocolo computacional, NMR-DKH.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática do efeito do catalisador na energia de ativação.....	11
Figura 2. Reação de hidrogenação do ácido acético catalisado por complexos de Pt-Sn suportados por sílica.....	13
Figura 3. Reação de carbonilação de um álcool benzílico catalisado por complexos de Pt-Sn.....	14
Figura 4. Reação de desidrogenação do propano catalisado por complexos de Pt-Sn suportados por alumina.....	14
Figura 5. Ciclo catalítico proposto para a hidroformilação de olefinas promovido pelo catalisador heterobimetálico Pt-Sn.....	15
Figura 6. Dois níveis de energia de prótons em um campo magnético de magnitude B_0 . N é a população de spins nos estados de energia superior (N_β) e inferior (N_α). A direção do campo magnético (B_0) é para cima, paralela à ordenada, e a intensidade do campo (B_0) aumenta para a direita.....	16
Figura 7. Complexos de Pt(II)-Sn(II) com dados experimentais de difração de raios X. (a) $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ e (b) <i>trans</i> - $[\text{Pt}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$	24
Figura 8. Estruturas otimizadas no nível teórico B3LYP/LANL2DZ/def2-SVP/IEF-PCM(UFF) para os complexos de Pt(II)-Sn(II) (a) Cpx01 – $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ e Cpx02 – <i>trans</i> - $[\text{Pt}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$	28
Figura 9. Correlação entre os valores calculados e experimentais do $\delta^{195}\text{Pt}$ nos 100 complexos de Pt(II)-Sn(II) estudados com o protocolo P1.....	31
Figura 10. Comparação entre os valores calculados (P1) e experimentais do $\delta^{195}\text{Pt}$ dos 100 complexos de Pt(II)-Sn(II) estudados.....	31
Figura 11. Comparação do deslocamento químico dos três compostos com perfil <i>trans</i> - $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-mL})(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ sendo L=Br, OCH ₃ e CH ₃	33
Figura 12. Comparação do deslocamento químico dos três compostos com perfil <i>trans</i> - $[\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{PL})_2]$ sendo L= Et ₃ , Ph ₂ CH ₂ Ph e Ph ₃	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Protocolos computacionais empregados na definição do modelo a ser empregado na previsão do $\delta^{195}\text{Pt}$ nos complexos de Pt(II)-Sn(II).....	25
Tabela 2. Valores das distâncias (em Å) e ângulos (em graus) de ligação envolvendo a esfera de coordenação da platina para os complexos Cpx01 – $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ e Cpx02 – <i>trans</i> - $[\text{Pt}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ obtidos no nível teórico B3LYP/LANL2DZ/def2-SVP/IEF-PCM(UFF).....	27
Tabela 3. Valores calculados para o $\delta^{195}\text{Pt}$ (ppm) para os complexos Cpx01 – $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ e Cpx02 – <i>trans</i> - $[\text{Pt}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ utilizando os protocolos P1 a P9.....	30

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

E_a – Energia de Ativação

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

DFT – Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, *Density Functional Theory*)

DKH - *Douglas-Kroll-Hess*

h – Constante de Planck

IEF-PCM – (do inglês, *Integral Equation Formalism for Polarizable Continuum Model*)

Pt – Platina

Sn – Estanho

UFF – (do inglês, *Universal Force Field*)

I – Número quântico de spin nuclear

ΔH – Variação da Energia Potencial

ΔE – Variação da Energia

B_0 – Campo Magnético

B_{ind} – Campo Magnético induzido

B – Campo real

IV – Infravermelho

UV – Ultravioleta

q – Parâmetro geométrico

SO – Spin-Órbita

ZORA – Aproximação Regular de Zero-Ordem (do inglês, *Zeroth-Order Regular Approximation*)

DKH2 – Douglas-Kroll-Hess de 2ª Ordem

TZ2P – Triplo-zeta duplamente polarizada

SEP – Superfície de Energia Potencial

ECP – Potencial de Carço Efetivo (do inglês, *Effective Core Potential*)

DRM – Desvio Relativo Médio

DAM – Desvio Absoluto Médio

LISTA DE SÍMBOLOS

N_{β} – População de spins no estado de energia superior

N_{α} – População de spins no estado de energia inferior

ν – Radiofrequência aplicada

ν_L – Frequência de Larmor

γ – Razão giromagnética

μ – Momento magnético

σ – Constante de blindagem

δ – Deslocamento químico

ν° – Frequência de um padrão de referência

σ° – Constante de blindagem do padrão de referência

m – Massa relativística

m_0 – Massa em repouso

v – Velocidade dos elétrons

c – Velocidade da luz

a_b – *Raio de Bohr*

$\delta^{195}\text{Pt}$ – Deslocamento químico do núcleo de ^{195}Pt

SUMÁRIO

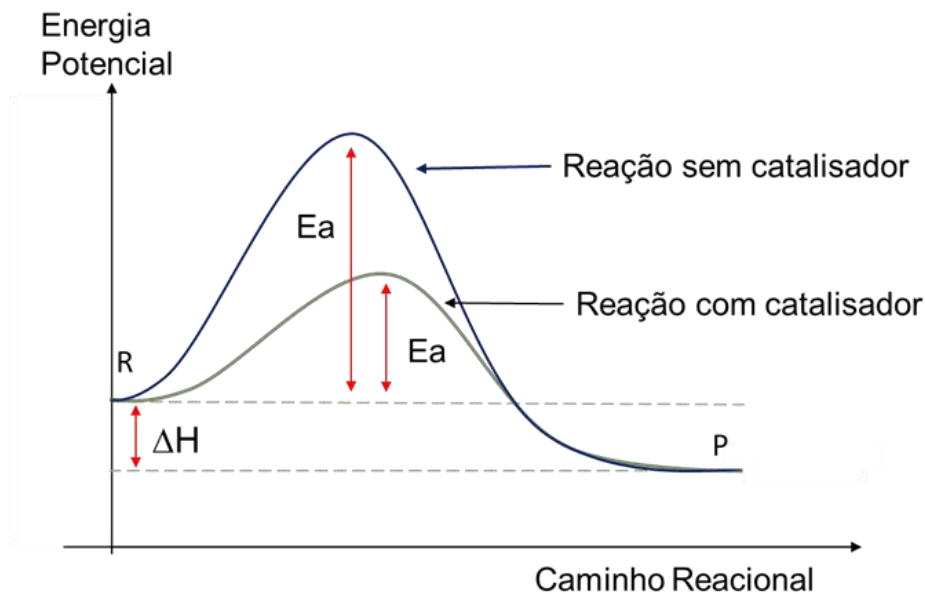
1 INTRODUÇÃO.....	11
1.1 CATALISADOR.....	11
1.2 COMPLEXOS DE Pt(II)-Sn(II) COM POTENCIAL APLICAÇÃO CATALÍTICA	13
1.3 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	16
1.4 QUÍMICA COMPUTACIONAL.....	19
2 OBJETIVOS.....	23
2.1 OBJETIVO GERAL.....	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
3 METODOLOGIA.....	24
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
4.1 ANÁLISE ESTRUTURAL.....	27
4.2 ESTUDO DO $\delta^{195}\text{Pt}$	28
4.2.1 Avaliação dos protocolos computacionais.....	28
4.2.2 Validação do protocolo computacional P1.....	30
5 CONCLUSÃO.....	35
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	36
APÊNDICE A.....	39
APÊNDICE B.....	52
APÊNDICE C.....	55
APÊNDICE D.....	56
APÊNDICE E.....	60

1 INTRODUÇÃO

1.1 CATALISADOR

O termo “catalisador”, definido por W. Ostwald em 1901, refere-se a uma substância que aumenta a velocidade de uma reação química e não aparece como produto final (TWIGG, 2018). Os catalisadores funcionam orientando a reação a acontecer em um caminho alternativo, em que a energia de ativação é menor e, por isso, a velocidade da reação é maior (Figura 1) (TWIGG, 2018). O uso destes tem como objetivos principais, tornar viáveis reações termodinamicamente favoráveis, mas onde o equilíbrio químico não se estabelece em tempo economicamente aceitável, reduzir o gasto de energia (reatores industriais operando em pressões e temperaturas menores), permitir maior seletividade nos produtos obtidos e produzir menor quantidade de resíduos (PEREIRA, 2006).

Figura 1. Representação esquemática do efeito do catalisador na energia de ativação



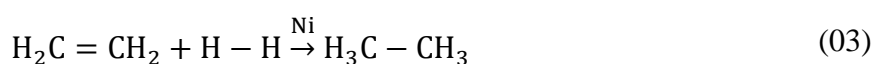
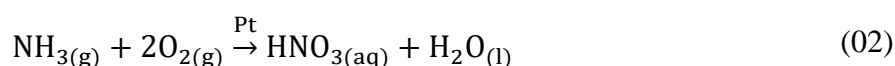
Fonte: Elaborado pela própria autora

Os catalisadores são classificados como homogêneos ou heterogêneos. Os catalisadores homogêneos são aqueles que estão na mesma fase que os reagentes. As vantagens que este tipo de catalisadores apresentam é que quase todas as moléculas de catalisador durante a ação catalítica são utilizadas, eles possuem uma alta seletividade em algumas reações, e o controle dos parâmetros reacionais temperatura e pressão são mais fáceis. As desvantagens deste tipo de

catalisadores são que os custos nos procedimentos de separação e recuperação do catalisador são elevados, há problemas de corrosão em algumas reações que utilizam solventes ácidos como catalisadores e existe possibilidade de contaminação do produto pelo catalisador ou pelos resíduos formados durante o processo (TWIGG, 2018). Já os catalisadores heterogêneos estão em fase diferente dos reagentes e produtos, normalmente eles funcionam com a adsorção de uma molécula em sua superfície. Uma das vantagens do catalisador heterogêneo é a maior facilidade em separar o catalisador do meio reacional, eliminação dos problemas de corrosão e de tratamento de efluentes. Por outro lado, possuem algumas desvantagens como a dificuldade em controlar a temperatura para reações muito exotérmicas e as limitações de transferência de massa dos reagentes e produtos, que podem ficar na interface das partículas ou dentro dos poros do catalisador (RICHARDSON, 2013).

O catalisador, normalmente, já é desenvolvido para a sua aplicação em uma reação específica. Durante o desenvolvimento do catalisador, as propriedades fundamentais que devem ser levadas em consideração são: a sua atividade, que está relacionada com a velocidade do catalisador; a seletividade, relacionada ao rendimento do produto desejado; e a sua estabilidade, que é a quantidade de reações que esse catalisador participa durante sua vida útil. Outras características importantes de um catalisador é o seu preço, sua morfologia, sua resistência mecânica, estabilidade térmica, regenerabilidade e reprodutibilidade (RICHARDSON, 2013).

A primeira patente de catalisadores foi publicada em 1834, em que a platina funcionava como catalisador na oxidação de enxofre a dióxido de enxofre, equação (01). Em 1839 a platina foi utilizada novamente como catalisador, na oxidação da amônia em ácido nítrico, equação (02) (RICHARDSON, 2013). Um grande avanço na área catalítica foi a utilização de níquel como catalisador na hidrogenação dos hidrocarbonetos, equação (03) (RICHARDSON, 2013).



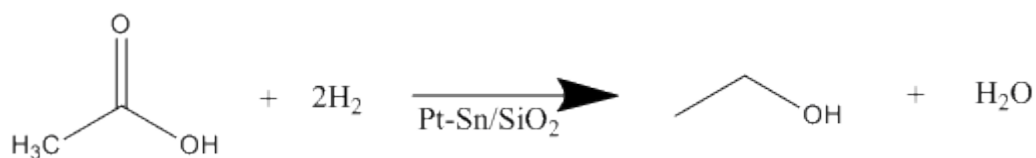
A catálise é de grande importância para as indústrias, sendo responsável por aproximadamente 85% dos processos industriais petroquímicos e químicos nas grandes indústrias. No Brasil, também possui grande relevância nas indústrias de refino do petróleo e

álcool. (DIAS et al, 2012). Alguns dos setores industriais que utilizam os catalisadores são: na química básica para as sínteses do ácido nítrico e sulfúrico; na indústria petroquímica, na síntese de intermediários químicos e de polímeros; na indústria do refino, em reações de tratamento da água e craqueamento catalítico; e no combate à poluição do meio ambiente, reduzindo a emissão de gases poluentes (NO_x, CO e hidrocarbonetos) gerados pela indústria do petróleo e pelos motores à combustão. (DIAS et al, 2012).

1.2 COMPLEXOS Pt(II)-Sn(II) COM POTENCIAL APLICAÇÃO CATALÍTICA

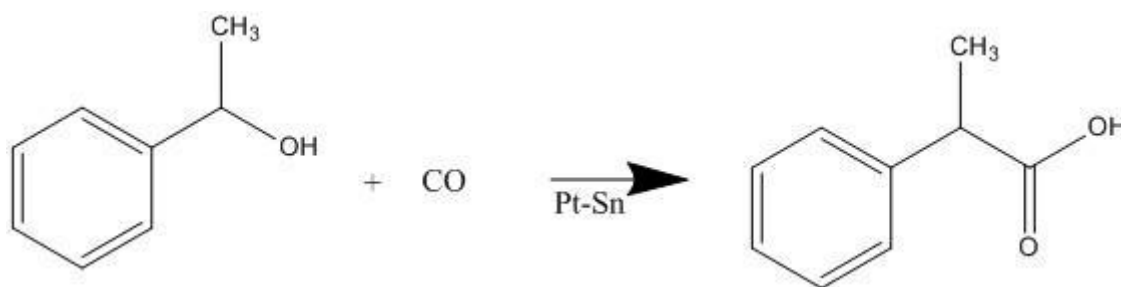
Os complexos de Pt(II)-Sn(II) são conhecidos como excelentes catalisadores homogêneos para reações de hidrogenação (Figura 2) (PREGOSIN e RÜEGGER, 1984), hidroformilação (Figura 5), carbonilação (Figura 3) e desidrogenação (Figura 4) (REBO et al., 1999). Como um exemplo de complexos de Pt(II)-Sn(II) utilizado como catalisador em reações de desidrogenação, pode-se citar os complexos de Pt-Sn suportados por alumina, que são utilizados na desidrogenação do propano (Figura 4), a alumina serve para aumentar a vida útil do catalisador, já que ela possui uma alta resistência mecânica (REBO et al., 1999). Além disso, os complexos de Pt(II)-Sn(II) têm sido muito usados em sistemas catalíticos com uma vantagem em relação aos catalisadores como o ródio e cobalto (REBO et al., 1999; BARIÁS et al., 1996). Um exemplo desse uso é na produção de etanol utilizando como reagente o ácido acético, onde o catalisador composto de platina e estanho faz com que a hidrogenação do ácido acético ocorra de forma mais direta e com alta seletividade (Figura 2) (CHEN, 2011).

Figura 2. Reação de hidrogenação do ácido acético catalisado por complexos de Pt-Sn suportados por sílica



Fonte: Elaborado pela própria autora

Figura 3. Reação de carbonilação de um álcool benzílico catalisado por complexos de Pt-Sn



Fonte: Elaborado pela própria autora

Figura 4. Reação de desidrogenação do propano catalisado por complexos de Pt-Sn suportados por alumina



Fonte: Elaborado pela própria autora

Em 1964, os complexos pentacoordenados de Pt e Sn começaram a ser estudados. O principal complexo a ser estudado foi o complexo $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$, devido à sua característica estrutural com o átomo central de Pt rodeado por cinco ligantes SnCl_3 . O complexo é uma das poucas espécies capazes de catalisar reações de hidrogenação de etileno e acetileno em condições brandas e pode ser o catalisador ou precursor da catálise no acoplamento de haletos de vinila e na hidrogenação de estireno (CHEN, 2011; NELSON e ALCOCK, 1982). Em 1984, Pregosin e Ruegger também estudaram sais de Pt e Pd com excesso de cloreto de estanho(II) e a partir de seus espectros de RMN foi possível identificar novos complexos com ligantes SnCl_3 reconhecidos como catalisadores de hidrogenação homogênea.

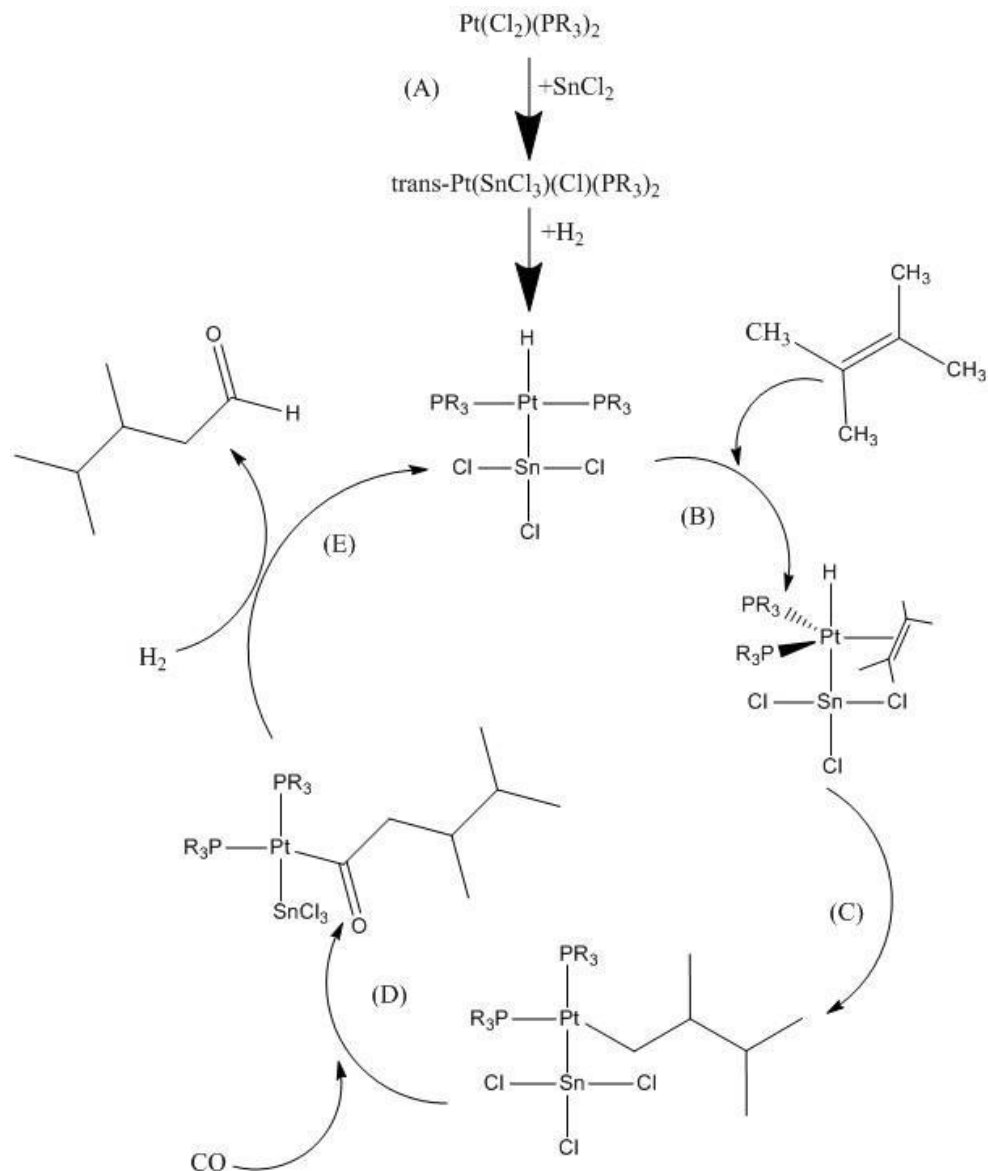
O método de preparação e os precursores escolhidos para a formação do complexo de Pt-Sn como catalisador vai determinar as características desse catalisador produzido, incluindo fatores como o tamanho da ligação Pt-Sn e o grau de redução do estanho. A preparação mais convencional envolve os precursores H_2PtCl_6 , $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ e SnCl_2 . Um outro precursor utilizado para a formação de um catalisador de complexo de Pt-Sn em um suporte é algum composto bimetálico Pt-Sn. Um exemplo disso é a utilização do complexo $[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ em sílica ou alumina, que é usado como catalisador em reações de hidroformilação e ativação de dióxido de carbono. (LLORCA, 1996)

Uma das aplicações mais importantes de catalisadores homogêneos nas indústrias é em hidroformilação de olefinas (MEESSEN, 1997). Os compostos bimetálicos se destacam nesse

contexto por representarem um caminho versátil na produção de importantes álcoois e aldeídos, que são difíceis de se obter em rotas convencionais (ROCHA, 2004). Dentre esses compostos bimetalícos, destacam-se os complexos de Pt(II)-Sn(II) (MEESSEN, 1997). Um exemplo de catalisador de composto Pt-Sn é o que utiliza como precursor o composto do tipo *cis*-Pt(Cl)₂(L)₂ (L= fosfinas quirais ou aquirais) combinado com SnCl₂. Esse tipo de catalisador tem se mostrado altamente ativo e seletivo na reação de hidroformilação de olefinas primárias para gerar aldeídos que possuem grande relevância na indústria farmacêutica (ROCHA, 2004).

A Figura 5 contém a representação de um ciclo catalítico para mostrar como o catalisador de Pt-Sn age na reação de hidroformilação de olefina (ROCHA, 2004).

Figura 5. Ciclo catalítico proposto para a hidroformilação de olefinas promovido pelo catalisador heterobimetálico Pt-Sn



Fonte: Adaptada de Meessem (1998)

O ciclo catalítico da Figura 5 possui cinco etapas (A-E). Formação do catalisador através da inserção de SnCl_2 na ligação Pt-Cl (A), coordenação e inserção da olefina na ligação Pt-H (B e C), carbonilação do intermediário Pt-alkil formado (D) e hidrogenólise do intermediário Pt-acil resultante, o que leva a formação do aldeído e a regeneração das espécies iniciais de Pt-H (passo E) (ROCHA, 2004).

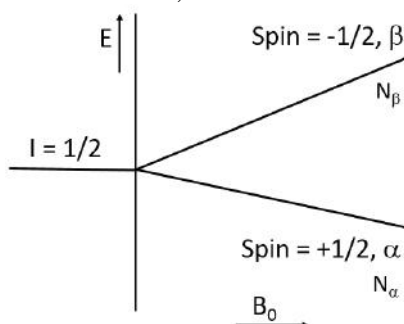
Sabendo do grande potencial catalítico dos compostos de Pt(II)-Sn(II), há um grande interesse no estudo da estrutura e do mecanismo de catálise desses complexos. Uma técnica fundamental para esse estudo é a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), onde destaca-se o uso da RMN de Pt-195 como uma importante ferramenta para o estudo dos complexos de Pt(II)-Sn(II).

1.3 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é definida como o estudo das propriedades de moléculas que contêm núcleos magnéticos, que quando expostos a um campo magnético externo e homogêneo, absorvem radiações eletromagnéticas na região de radiofrequência (SILVERSTEIN et al., 2006).

Quando um campo magnético relativamente forte é aplicado, ocorre a remoção da degenerescência dos estados energéticos dos núcleos, de acordo com a orientação do seu spin nuclear (I), este fenômeno é conhecido como Efeito Zeeman. O spin nuclear é uma das propriedades do núcleo que determina o número de orientações que um núcleo irá assumir em um campo magnético externo e homogêneo de acordo com a fórmula “ $2I + 1$ ” (SILVERSTEIN et al., 2006). Na Figura 6 é apresentado um exemplo levando-se em consideração um núcleo com um spin nuclear I igual a $1/2$.

Figura 6. Dois níveis de energia de prótons em um campo magnético de magnitude B_0 . N é a população de spins nos estados de energia superior (N_β) e inferior (N_α). A direção do campo magnético (B_0) é para cima, paralela à ordenada, e a intensidade do campo (B_0) aumenta para a direita



Fonte: Adaptada de Silverstein (2006)

Pode-se observar na Figura 6 que há dois níveis energias. Pela condição de frequência de Bohr, a variação de energia (ΔE) entre esses dois níveis é dada pela equação (04) (SILVERSTEIN et al., 2006; , ATKINS et al., 2008).

$$\Delta E = h\nu \quad (04)$$

Onde h é a constante de Planck e ν é a radiofrequência aplicada. Segundo o Teorema de Larmor, quando uma partícula é exposta a um campo magnético, ela realiza um movimento de precessão com a frequência denominada frequência de Larmor (ν_L), equação (05).

$$\nu_L = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (05)$$

Onde γ é uma constante chamada de razão giromagnética, que está relacionada ao momento magnético μ e ao spin nuclear I de acordo com a eq. (06), sendo característica de cada núcleo e um dos fatores mais importante da RMN. Já B_0 representa a força do campo magnético (SILVERSTEIN et al., 2006; ATKINS et al., 2008).

$$\mu = \gamma I \quad (06)$$

Quando a frequência aplicada é igual a frequência de Larmor ($\nu = \nu_L$), diz-se que o sistema entrou em ressonância (ATKINS et al., 2008) e a separação de energia entre os estados é dada pela equação (07).

$$\Delta E = \hbar\gamma B_0 \quad (07)$$

Conclui-se, através da eq. (07), que a variação de energia entre os níveis é proporcional somente à B_0 , já que h , γ e π são constantes. Quando o sistema entra em ressonância, a energia é absorvida pelo núcleo, que alcança o nível mais alto de energia, resultando em um espectro (SILVERSTEIN et al., 2006).

O campo real sentido pelo núcleo (B) é diferente do campo aplicado (B_0) (18). De acordo com a Lei de Biot-Savart, a corrente elétrica gera um campo magnético. Então, os elétrons em volta do núcleo, sob influência do campo magnético, induzem a formação de um campo magnético (B_{ind}) oposto ao campo aplicado, sendo assim, os elétrons em volta do núcleo criam

um efeito de blindagem sobre o núcleo em questão (SILVERSTEIN et al., 2006). O campo induzido pode ser relacionado com o campo aplicado de acordo com a equação (08).

$$B_{\text{ind}} = -\sigma \times B_0 \quad (08)$$

Onde σ é a constante de blindagem do núcleo. A capacidade do campo aplicado em induzir os elétrons a gerar um campo oposto ao campo aplicado, modificando a força do campo magnético sentido pelo núcleo, depende da estrutura eletrônica em volta do núcleo em questão, sendo assim, núcleos em diferentes grupos químicos possuem diferentes constantes de blindagem. A constante de blindagem pode ser definida como a soma de três contribuições, a constante de blindagem local, que compreende os elétrons do átomo que contém o núcleo de interesse, a constante de blindagem do grupo vizinho, que é a contribuição dos elétrons dos outros átomos da molécula, e a constante de blindagem do solvente, que é a contribuição das moléculas do solvente.

O campo real (B) sentido pelo núcleo será a soma do campo aplicado com o campo induzido (ATKINS et al., 2008), equação (09).

$$B = B_0 + B_{\text{ind}} \quad (09)$$

Relacionado a eq. (08) com a eq. (09), tem-se que (ATKINS et al., 2008):

$$B = B_0(1 - \sigma) \quad (10)$$

Assim, a frequência de Larmor nuclear pode ser dada pela equação (11) (ATKINS et al., 2008).

$$\nu_L = \frac{\gamma B}{2\pi} = (1 - \sigma) \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (11)$$

De acordo com a eq. (11), a frequência altera de acordo com o ambiente do núcleo. Logo, núcleos de um mesmo elemento, que estejam em ambientes químicos diferentes, entram em ressonância em frequências diferentes.

A frequência de ressonância é expressa em termos do deslocamento químico (δ), com o intuito de se parametrizar esses valores a depender da frequência do campo magnética aplicado

em cada aparelho, por exemplo, RMN de 400MHz, de 500 MHz, etc. O deslocamento químico é a diferença entre a frequência de ressonância do núcleo em questão (ν) e a frequência de um padrão de referência (ν°) (ATKINS et al., 2008), equação (12).

$$\delta = \frac{\nu - \nu^\circ}{\nu^\circ} \times 10^6 \quad (12)$$

O deslocamento químico é relacionado com a constante de blindagem através da equação (13) (ATKINS et al., 2008).

$$\delta = (\sigma^\circ - \sigma) \times 10^6 \quad (13)$$

Em que σ° é a constante de blindagem do padrão de referência. Como pode-se observar na eq. (13), quanto menor for a constante de blindagem do núcleo, maior será o deslocamento químico, então o núcleo que possui um alto deslocamento químico é fortemente desblindado. A determinação do deslocamento químico ajuda a identificar um composto presente em uma amostra, e uma vantagem dessa escala é que o deslocamento químico torna-se independente do campo aplicado (ATKINS et al., 2008).

Dada a importância dos complexos de Pt(II)-Sn(II) na catálise homogênea, a espectroscopia de RMN é uma ferramenta analítica inestimável para o estudo desses complexos (Bühl M, 2008), principalmente pela presença do núcleo de Pt-195, que possui características de RMN bastante atrativas. O núcleo de Pt-195 é o único isótopo ativo da platina em RMN e possui propriedades favoráveis à sua utilização (número quântico de spin nuclear $I = 1/2$, razão giromagnética (γ) igual a $5,768 \times 10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$; frequência 64,5MHz a 7,05 T, abundância natural de 33,8%, sensibilidade relativa 0,00994 ($^1\text{H}:1.00$), sensibilidade absoluta 0,00336). Além disso, o seu deslocamento químico (δ) possui uma alta sensibilidade à conformação, ao estado de oxidação e à composição molecular (BARKHUYSEN, 2011). O núcleo Pt-195 possui uma ampla faixa de variação de valores de deslocamento químico, aproximadamente de 15.000 ppm, variando de +8000 a -7000 ppm, em relação ao composto de referência $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ em D_2O (PREGOSIN, 1986; STILL e KUMAR; 2007; PREGOSIN e SZE, 1978; PRIQUELER et al., 2006).

1.4 QUÍMICA COMPUTACIONAL

Considerando a aplicação da RMN no estudo dos complexos de Pt(II)-Sn(II), a Química Computacional pode contribuir fortemente na interpretação dos espectros de RMN e, conseqüentemente, elucidação de estruturas e estudos de mecanismos de reações.

A Química Computacional é razoavelmente barata, rápida e mais segura quando se comparada com a área experimental. Com a Química Computacional, é possível calcular diversas propriedades, como geometria molecular, energia de moléculas e estados de transição, reatividade química, espectros de IV, UV e RMN, interação do substrato com a enzima e propriedades físicas de substâncias (LEWARS, 2016).

Um conceito importante da Química Computacional é a superfície de energia potencial (SEP), que relaciona a energia da molécula com sua geometria. Para encontrar o ponto mínimo da SEP ou onde o ponto estacionário é mínimo, ou seja, o ponto de menor energia na região da SEP, calcula-se o ponto onde a derivada da energia potencial (E) com relação ao parâmetro geométrico (q) é igual a zero ($\partial E/\partial q = 0$), para todo q, e a segunda derivada é maior que zero ($\partial^2 E/\partial^2 q > 0$), para todo q. A otimização de geometria da molécula é realizada visando a busca pelo ponto de mínimo na SEP, que é caracterizado pela presença apenas de frequências reais no cálculo de frequências harmônicas (LEWARS, 2016).

Outro relevante conceito da Química Computacional é a relatividade, que deve ser levada em consideração para cálculos que envolvem átomos pesados. A relatividade mostra que a massa de uma partícula aumenta quando esta apresenta sua velocidade próxima à velocidade da luz (LEWARS, 2016). O aumento da massa devido ao aumento da velocidade é dado pela equação (14). (LEVINE, 2012).

$$m = \frac{m_0}{\left[1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2\right]^{1/2}} \quad (14)$$

Em que m é a massa relativística, m_0 é a massa em repouso, v é a velocidade dos elétrons e c é a velocidade da luz. Em elementos pesados, os elétrons mais internos se movem com a velocidade próxima à velocidade da luz ($v_{1s} \sim Z$), o que causa o aumento de sua massa e isso afeta a química desses elementos (LEWARS, 2016), causando uma diminuição no raio de Bohr. Esse efeito descrito chama-se efeito relativístico direto. O aumento da massa gerando uma redução no raio de Bohr pode ser descrito pela equação (15) (LEVINE, 2012).

$$a_b = \frac{\hbar^2}{mc^2} \quad (15)$$

Sendo a_b o raio de Bohr, e \hbar é a constante reduzida de Plank.

A previsão teórica do deslocamento químico da Pt-195 ($\delta^{195}\text{Pt}$) pode ser de grande valia para os experimentalistas no estudo dos complexos Pt(II)-Sn(II). Contudo, não é uma técnica trivial, sendo influenciada por fatores que afetam a previsão computacional, tais como os efeitos do solvente e a forte influência geométrica e eletrônica dos ligantes na esfera de coordenação (STERZEL e AUTSCHBACH, 2006; GILBERT e ZIEGLER, 1999; TRUFLANDIER, 2010; AUTSCHBACH e GUENNIC, 2004). Além disso, a presença de metais pesados, tais como Pt e Sn, implica a necessidade de se incluir os efeitos relativísticos, que afetam significativamente a espectroscopia de RMN de compostos contendo elementos pesados (NOVOTNÝ, 2017), representando um grande desafio computacional.

Na literatura, são encontrados alguns estudos teóricos envolvendo a RMN do núcleo de Pt-195 em complexos de platina(II). Em 1999, Gilbert e Ziegler realizaram o cálculo do deslocamento químico do núcleo de Pt-195 para uma série de complexos de Pt(II). Os cálculos foram realizados no nível DFT e apresentaram um bom acordo com os dados experimentais, utilizando tanto o método de Pauli quanto o de ZORA para as correções relativísticas. Os dois pontos destacados neste trabalho foi sobre a necessidade de se incorporar correções relativísticas com a inclusão do acoplamento spin-órbita e a importância do tamanho do acoplamento magnético na determinação do deslocamento químico da Pt-195. Em 2011, Truflandier et al. calculou o deslocamento químico do núcleo de Pt-195 para derivados de cisplatina em solução aquosa. O erro relativo médio do resultado foi abaixo de 5%, em comparação com os dados experimentais. Os cálculos foram realizados no nível DFT, incluindo correções relativísticas por meio da aproximação regular de ordem zero (ZORA) com acoplamento spin-órbita (SO). O resultado alcançado foi de grande precisão pelo tratamento correto dos efeitos relativísticos. Em 2014, Tsipis e Karapetsas, obtiveram o protocolo computacional GIAO-PBE0/SARC-ZORA(Pt)U6-31+G(d)(E) (E = elemento do grupo principal), sem incluir efeito relativístico e efeito spin-órbita, para o cálculo do deslocamento químico do núcleo de Pt-195 para 42 compostos com o perfil *cis*-(amina)₂PtX₂ (X = Cl, Br, I) e 12 compostos *cis*-diacetilbis(amina)platina(II). O protocolo computacional apresentou uma boa performance, estendendo sua aplicabilidade para uma gama mais vasta de complexos de Pt(II) com geometria quadrado planar. O desvio relativo médio em relação aos valores experimentais foi cerca de 0,9-0,6%. Em 2019, Semenov et. al avaliou a influência do efeito

relativístico, do efeito do solvente e das correções vibracionais para o cálculo do deslocamento químico do núcleo de Pt-195 em 16 compostos derivados da cisplatina e transplatina, otimizando as estruturas no nível DFT/dyall.ae2z. De acordo com os resultados, o efeito relativístico apresentou a maior influência, representando cerca de 40% do valor total, e, a nível de DFT, a escolha do funcional apropriado foi de extrema importância, representando cerca de 30% do valor total.

Existem poucos estudos na literatura que envolvam estudos de parâmetros de RMN do núcleo Pt-195 em complexos Pt(II)-Sn(II). Em 2016, Paschoal et al. desenvolveram um protocolo computacional eficaz para prever o $\delta^{195}\text{Pt}$ em complexos de Pt(II). Para recuperar parte dos efeitos relativísticos, os autores desenvolveram um conjunto de funções de base gaussianas de qualidade triplo-zeta duplamente polarizadas (TZ2P) e relativisticamente contraídas com o método Douglas-Kroll-Hess de 2ª Ordem (DKH2), tais funções de base foram nomeadas como NMR-DKH. Posteriormente, o deslocamento químico do núcleo de Pt-195 foi calculado utilizando um modelo empírico obtido por regressão linear das constantes de blindagem calculadas em relação aos deslocamentos químicos experimentais. O protocolo (GIAO-PBE/NMR-DKH/IEF-PCM(UFF)//B3LYP/LANL2DZ/def2-SVP/IEF-PCM(UFF)) foi testado para um conjunto de 258 complexos Pt(II) e um desvio relativo médio de apenas 5% e um desvio absoluto médio de 168 ppm em relação aos dados experimentais foi obtido. Entre os 258 complexos selecionados, apenas dois são complexos Pt(II)-Sn(II). O *trans*-[PtCl(SnCl₃)(PEt₃)₂], com um desvio relativo de 0,4% e um desvio absoluto de 100 ppm, e o *trans*-[PtH(SnCl₃)(PEt₃)₂] com um desvio relativo de 0,5% e um desvio absoluto de 126 ppm. Assim, existe uma lacuna com relação a um estudo mais amplo envolvendo o $\delta^{195}\text{Pt}$ em complexos de Pt(II)-Sn(II).

Considerando todas as características que afetam o RMN de Pt-195, a previsão teórica do deslocamento químico de Pt-195 torna-se uma tarefa extremamente difícil, em que vários fatores no protocolo do cálculo devem ser levados em conta, tais como a correlação eletrônica, os efeitos dos solventes e os efeitos relativísticos. Desta forma, o presente trabalho apresenta uma aplicação do protocolo empírico não relativístico desenvolvido e anteriormente mencionado (Paschoal et al., 2016), estudando a caracterização estrutural dos complexos de Pt(II)-Sn(II), avaliando e validando o protocolo computacional desenvolvido para prever o $\delta^{195}\text{Pt}$ para um conjunto de novos complexos com a inclusão de outro metal na sua estrutura.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral o estudo do deslocamento químico de Pt-195 ($\delta^{195}\text{Pt}$) em complexos de Pt(II)-Sn(II) visando a caracterização estrutural destes complexos, que têm grande importância em catálise.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos, o presente estudo busca:

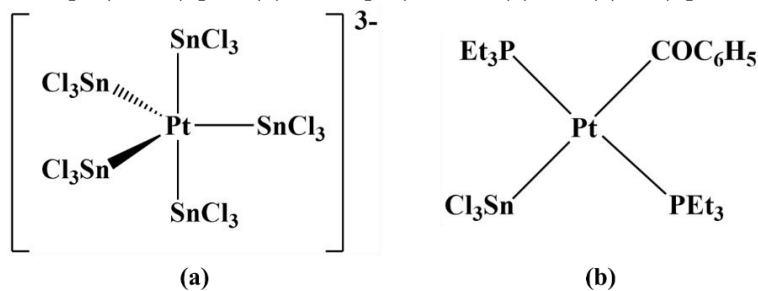
- i. Avaliar o papel da função de base, do funcional DFT e dos efeitos relativísticos na previsão do $\delta^{195}\text{Pt}$ em complexos de Pt(II)-Sn(II);
- ii. Aplicar um protocolo empírico não relativístico desenvolvido por Paschoal et al. (2016) na previsão do $\delta^{195}\text{Pt}$ em complexos de Pt(II)-Sn(II).

3 METODOLOGIA

Inicialmente, um conjunto de 100 complexos de Pt(II)-Sn(II), que apresentam dados experimentais para o deslocamento químico de Pt-195 ($\delta^{195}\text{Pt}$), foram selecionados. A geometria dos complexos foi otimizada e caracterizada como ponto de mínimo na superfície de energia potencial (SEP) por meio de cálculos de frequências harmônicas utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) com o funcional de densidade híbrido B3LYP, utilizando o potencial de caroço efetivo (ECP, do inglês *Effective Core Potential*) LANL2DZ, que apresenta uma função de base duplo-zeta de valência, para descrever o átomo de Pt e as funções de base def2-SVP para descrever os átomos ligantes. É importante destacar que a função de base def2-SVP para o Sn apresenta um ECP para os elétrons de caroço. O efeito do solvente nos cálculos de otimização de geometria e RMN foram incluídos através da aproximação IEF-PCM (do inglês *Integral Equation Formalism for Polarizable Continuum Model*) com os raios ajustados para UFF (do inglês *Universal Force Field*) e os mesmos solventes utilizados nas medidas experimentais de RMN foram considerados. O protocolo computacional empregado na otimização da geometria pode ser descrito como B3LYP/LANL2DZ/def2-SVP/IEF-PCM(UFF), que é o mesmo utilizado no trabalho de Paschoal et al. (2016). Todos os cálculos de otimização de geometria foram realizados no programa GAUSSIAN 16 Rev. C.01.

Visando avaliar a qualidade das geometrias obtidas, para dois complexos de Pt(II)-Sn(II) selecionados, $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ - Cpx39, e *trans*- $[\text{Pt}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ - Cpx61 (Figura 7), que existem dados experimentais de difração de raios X disponíveis na literatura, foi realizada uma comparação dos parâmetros estruturais calculados com os experimentais.

Figura 7. Complexos de Pt(II)-Sn(II) com dados experimentais de difração de raios X. (a) $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ e (b) *trans*- $[\text{Pt}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$.



Fonte: Elaborada pela própria autora.

Posteriormente, uma avaliação do protocolo computacional a ser empregado no estudo do $\delta^{195}\text{Pt}$ foi realizada utilizando os complexos Cpx39 e Cpx61 como modelos. Para isso, os protocolos computacionais encontrados na Tabela 1 foram aplicados.

Tabela 1. Protocolos computacionais empregados na definição do modelo a ser empregado na previsão do $\delta^{195}\text{Pt}$ nos complexos de Pt(II)-Sn(II).

	Protocolo Computacional	Programa
P1	GIAO-PBE/NMR-DKH/IEF-PCM(UFF)	GAUSSIAN 16 Rev. C.01 ^a
P2	GIAO-PBE-SC-ZORA/SARC-ZORA-TZVPP/ZORA-def2-TZVPP/CPCM	ORCA 5.0.4 ^b
P3	GIAO-OPBE-SC-ZORA/SARC-ZORA-TZVPP/ZORA-def2-TZVPP/CPCM	ORCA 5.0.4 ^b
P4	GIAO-PBE0-SC-ZORA/SARC-ZORA-TZVPP/ZORA-def2-TZVPP/CPCM	ORCA 5.0.4 ^b
P5	GIAO-LC-PBE-SC-ZORA/SARC-ZORA-TZVPP/ZORA-def2-TZVPP/CPCM	ORCA 5.0.4 ^b
P6	GIAO-PBE-SC-ZORA/jorge-TZP-ZORA/CPCM	ORCA 5.0.4 ^b
P7	GIAO-OPBE-SC-ZORA/jorge-TZP-ZORA/CPCM	ORCA 5.0.4 ^b
P8	GIAO-PBE0-SC-ZORA/jorge-TZP-ZORA/CPCM	ORCA 5.0.4 ^b
P9	GIAO-LC-PBE-SC-ZORA/jorge-TZP-ZORA/CPCM	ORCA 5.0.4 ^b

Fonte: Elaborada pela própria autora.

O protocolo P1, o mesmo empregado no estudo de 258 complexos de Pt(II) por Paschoal et al. (2016), é um protocolo empírico não relativístico onde o $\delta^{195}\text{Pt}$ é obtido a partir da equação (16).

$$\delta^{195}\text{Pt} = -0,9250 \times \sigma^{195}\text{Pt} - 2065,7558 \quad (16)$$

Onde $\sigma^{195}\text{Pt}$ é a constante de blindagem do núcleo de Pt-195 calculada com o protocolo P1 utilizando a aproximação GIAO (do inglês, *Gauge Independent Atomic Orbital*) no programa GAUSSIAN 16 Rev. C.01.

Os protocolos P2 a P9 foram propostos utilizando os dois conjuntos de funções de base disponíveis para cálculos *quasi* relativísticos escalares com a aproximação ZORA (do inglês, *Zeroth-Order Regular Approximation*): o conjunto envolvendo as funções de base SARC-ZORA-TZVPP disponíveis para os átomos de Pt e Sn com as funções de base ZORA-def2-TZVPP disponíveis para os átomos de H-Kr, e as funções de base jorge-TZP-ZORA disponíveis para os átomos de H-Ac. Além disso, uma avaliação do funcional DFT empregado com essas funções de base foi realizada com os funcionais GGA PBE e OPBE, híbrido PBE0 e com correção de longo alcance LC-PBE. O $\delta^{195}\text{Pt}$ para os protocolos P2 a P9 foi calculado de acordo com equação (17).

$$\delta^{195}\text{Pt} = \sigma^{195}\text{Pt}_{\text{ref.}} - \sigma^{195}\text{Pt}_{\text{calc.}} \quad (17)$$

Onde $\sigma^{195}\text{Pt}_{\text{ref.}}$ é a constante de blindagem do núcleo de Pt-195 para a referência interna, $[\text{PtCl}_6]^{-2}$ em D_2O , e $\sigma^{195}\text{Pt}_{\text{calc.}}$ é a constante de blindagem do núcleo de Pt-195 para o complexo de interesse. Estes cálculos foram realizados utilizando a aproximação GIAO, considerando a aproximação RIJCOSX com as funções de base auxiliares geradas de forma automática (AutoAux) no programa ORCA 5.0.4.

Por fim, o $\delta^{195}\text{Pt}$ para os 100 complexos de Pt(II)-Sn(II) selecionados foi calculado usando o protocolo computacional P1, GIAO-PBE/NMR-DKH/IEF-PCM(UFF)//B3LYP/LANL2DZ/def2-SVP/IEF-PCM(UFF), usando a equação (16).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE ESTRUTURAL

As geometrias dos complexos Cpx39 – $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ e Cpx61 – *trans*- $[\text{Pt}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ foram otimizadas e caracterizadas como ponto mínimo na SEP por meio de cálculos de frequências harmônicas no nível teórico B3LYP/LANL2DZ/def2-SVP/IEF-PCM(UFF) a fim de avaliar o método de descrição da estrutura dos complexos. As estruturas otimizadas dos complexos são apresentadas na Figura 8.

A avaliação da qualidade do protocolo computacional empregado na otimização das estruturas dos complexos Cpx39 e Cpx61 foi baseada na comparação entre os valores experimentais (difração de raios X) e calculados para as distâncias e ângulos de ligação envolvendo a esfera de coordenação da platina (Tabela 2).

Tabela 2. Valores das distâncias (em Å) e ângulos (em graus) de ligação envolvendo a esfera de coordenação da platina para os complexos Cpx39 – $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ e Cpx61 – *trans*- $[\text{Pt}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ obtidos no nível teórico B3LYP/LANL2DZ/def2-SVP/IEF-PCM(UFF).

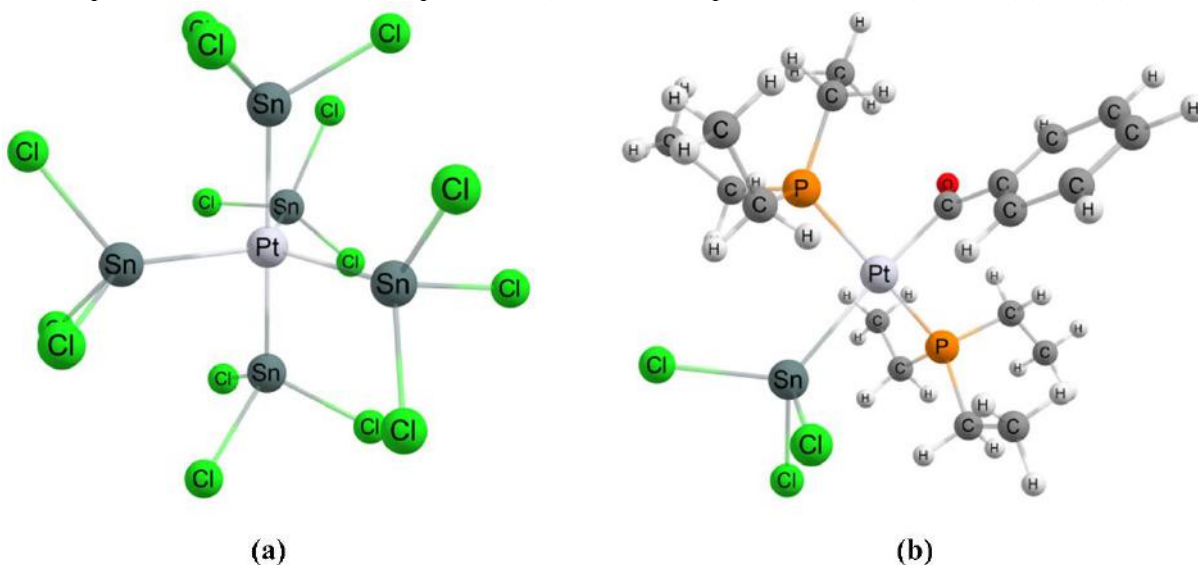
Cpx39 – $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$	Calc.	Expt.	DR^a
Pt-Sn (axial)	2,64	2,55	3,7%
Pt-Sn (equatorial)	2,70	2,57	5,0%
Sn-Pt-Sn (axial)	179,5	180,0	0,3%
Sn-Pt-Sn (equatorial)	120,0	120,0	0,0%
DRM			2,2%
Cpx61 – <i>trans</i>-$[\text{Pt}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$	Calc.	Expt.	DR^a
Pt-Sn	2,79	2,63	6,1%
Pt-P	2,40	2,32	3,4%
Pt-C	2,04	2,05	0,5%
P-Pt-P	173,8	170,8	1,8%
C-Pt-Sn	171,9	173,1	0,7%
P-Pt-C	90,9	90,3	0,7%
P-Pt-Sn	90,3	92,2	2,1%
DRM			2,2%

^aDR = desvio relativo. Fonte: Elaborada pela própria autora.

O complexo Cpx39 possui apenas ligações Pt-Sn em sua estrutura, as distâncias de ligação calculadas Pt-Sn(axial) e Pt-Sn(equatorial) apresentaram um desvio relativo (DR) de

3,7% e 5,0%, respectivamente, resultando em um desvio relativo médio (DRM) de 4,4% em relação aos valores experimentais. Considerando os ângulos de ligação, os ângulos Sn-Pt-Sn(equatorial) e Sn-Pt-Sn(axial) apresentaram um DR de apenas 0,3% e 0,0%, respectivamente, sendo bem menos sensíveis ao modelo teórico empregado. Para o complexo Cpx61, que possui ligações Pt-Sn, Pt-C e Pt-P em sua estrutura, foram obtidos DR de 5,8%, 0,3% e 3,3%, respectivamente, resultando em um DRM de 3,1% para as distâncias de ligação, enquanto para os ângulos de ligação (P-Pt-P, C-Pt-Sn, P-Pt-C e P-Pt-Sn), um DRM de apenas 1,3% foi encontrado. Considerando todos os parâmetros estruturais avaliados, um DRM de 2,2% foi encontrado para cada complexo estudado, mostrando que o nível teórico empregado nas otimizações de geometria apresenta uma boa descrição da estrutura dos complexos de Pt(II)-Sn(II). É importante ressaltar que erros apresentados são esperados, uma vez que é feita a comparação entre os cálculos dos complexos em solução (modelo contínuo) com os dados experimentais dos complexos no estado sólido.

Figura 8. Estruturas otimizadas no nível teórico B3LYP/LANL2DZ/def2-SVP/IEF-PCM(UFF) para os complexos de Pt(II)-Sn(II) (a) Cpx39 – $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ e Cpx61 – *trans*- $[\text{Pt}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$.



Fonte: Elaborada pela própria autora.

4.2 ESTUDO DO $\delta^{195}\text{Pt}$

4.2.1 Avaliação dos protocolos computacionais

Inicialmente, os protocolos computacionais P1 a P9 (Tabela 1) foram avaliados na previsão teórica do $\delta^{195}\text{Pt}$ nos complexos de Pt(II)-Sn(II). Inicialmente, uma avaliação do papel

do funcional DFT e das funções de base na descrição do $\delta^{195}\text{Pt}$ foi realizada, protocolos P2 a P9. Os resultados calculados (Tabela 3) mostram que o $\delta^{195}\text{Pt}$ é muito sensível ao funcional DFT e ao conjunto de funções de base utilizados, apresentando uma variação no DR de 1,1% (OPBE) a 63,7% (LC-PBE) para o Cpx39 e de 13,0% (PBE) a 84,3% (LC-PBE) quando as funções de base SARC-ZORA-TZVPP/ZORA-def2-TZVPP são empregadas. Já para as funções de base jorge-TZP-ZORA, um DR variando de 4,5% (LC-PBE) a 46,5% (PBE) e de 3,3% (PBE0) a 33,4% (LC-PBE) para os Cpx39 e Cpx61, respectivamente. Estes resultados mostram que uma boa descrição do $\delta^{195}\text{Pt}$ não foi obtida para os dois complexos num mesmo protocolo computacional, com o menor DA para o Cpx39 sendo obtido com o protocolo P3 (1,1%) e para o Cpx61 com o protocolo P8. Além disso, os resultados mostram que para as funções de base SARC-ZORA-TZVPP/ZORA-def2-TZVPP os funcionais GGA (PBE e OPBE) apresentam a melhor descrição do $\delta^{195}\text{Pt}$, enquanto para as funções de base jorge-TZP-ZORA o funcional híbrido PBE0 apresenta os melhores resultados, indicando que a escolha do protocolo computacional está associada ao conjunto Funcional-DFT/Funções-de-base, não podendo ser avaliados de forma separada.

Quando o protocolo P1 é considerado, observa-se um desvio absoluto (DA)/desvio relativo (DR) de apenas 22 ppm/0,4% e 72 ppm/1,6% em relação aos valores experimentais para os complexos Cpx39 e Cpx61, respectivamente, mostrando um excelente acordo com os valores experimentais. Embora o P1 não considere os efeitos relativísticos no Hamiltoniano, o modelo de regressão linear empregado na construção do modelo associado ao conjunto de funções de base relativísticas NMR-DKH parece recuperar pelo menos parcialmente parte dos efeitos relativísticos. Tal resultado corrobora com o bom acordo que já havia sido encontrado por Paschoal et al. (2016) na descrição do $\delta^{195}\text{Pt}$ de dos complexos de Pt(II)-Sn(II) *trans*-[PtCl(SnCl₃)(PEt₃)₂] e *trans*-[PtH(SnCl₃)(PEt₃)₂], que apresentaram DA de 100 ppm e 126 ppm, respectivamente.

Logo, considerando que o protocolo P1 – GIAO-PBE/NMR-DKH/IEF-PCM(UFF)//B3LYP/LANL2DZ/def2-SVP/IEF-PCM(UFF) se apresenta como a melhor escolha para a descrição do $\delta^{195}\text{Pt}$ nos complexos de Pt(II)-Sn(II), o mesmo foi empregado no estudo dos 100 complexos de Pt(II)-Sn(II) selecionados visando a sua validação para um amplo conjunto de complexos.

Tabela 3. Valores calculados para o $\delta^{195}\text{Pt}$ (ppm) para os complexos Cpx39 – $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ e Cpx61 – $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ utilizando os protocolos P1 a P9.

	Cpx39 – $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$			Cpx61 – $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$			
	$\delta^{195}\text{Pt}$	DA	DR	$\delta^{195}\text{Pt}$	DA	DR	DRM
P1	-5916	22	0,4%	-4460	72	1,6%	1,0%
P2	-5794	100	1,7%	-5120	588	13,0%	7,3%
P3	-5959	65	1,1%	-5133	601	13,3%	7,2%
P4	-7595	1701	28,9%	-6636	2104	46,4%	37,6%
P5	-9650	3756	63,7%	-8354	3822	84,3%	74,0%
P6	-3153	2741	46,5%	-3608	924	20,4%	33,4%
P7	-3358	2536	43,0%	-3615	917	20,2%	31,6%
P8	-4343	1551	26,3%	-4684	152	3,3%	14,8%
P9	-5629	265	4,5%	-6045	1513	33,4%	18,9%
Expt.	-5894			-4532			

P1 = GIAO-PBE/NMR-DKH/IEF-PCM(UFF);

P2 = GIAO-PBE-SC-ZORA/SARC-ZORA-TZVPP/ZORA-def2-TZVPP/CPCM;

P3 = GIAO-OPBE-SC-ZORA/SARC-ZORA-TZVPP/ZORA-def2-TZVPP/CPCM;

P4 = GIAO-PBE0-SC-ZORA/SARC-ZORA-TZVPP/ZORA-def2-TZVPP/CPCM;

P5 = GIAO-LC-PBE-SC-ZORA/SARC-ZORA-TZVPP/ZORA-def2-TZVPP/CPCM;

P6 = GIAO-PBE-SC-ZORA/jorge-TZP-ZORA/CPCM;

P7 = GIAO-OPBE-SC-ZORA/jorge-TZP-ZORA/CPCM;

P8 = GIAO-PBE0-SC-ZORA/jorge-TZP-ZORA/CPCM;

P9 = GIAO-LC-PBE-SC-ZORA/jorge-TZP-ZORA/CPCM.

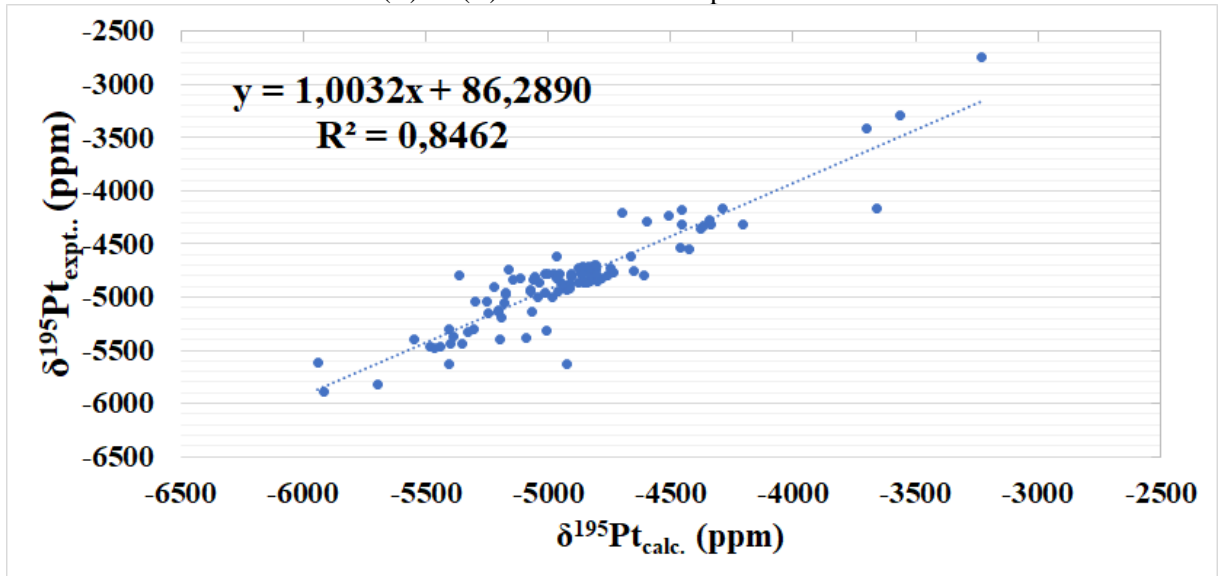
Fonte: Elaborada pela própria autora.

4.2.2 Validação do protocolo computacional P1

O $\delta^{195}\text{Pt}$ dos 100 complexos de Pt(II)-Sn(II) selecionados foram calculados de acordo com equação (16): $\delta^{195}\text{Pt}$ (ppm) = $-0,9250 \times \sigma^{195}\text{Pt}$ (ppm) – 2065,7558, onde a constante de blindagem ($\sigma^{195}\text{Pt}$) foi calculada usando o nível teórico GIAO-PBEPBE/NMR-DKH/IEF-PCM(UFF). Os valores calculados para o $\delta^{195}\text{Pt}$ de cada complexo são apresentados no Apêndice A. Os valores experimentais dos $\delta^{195}\text{Pt}$ dos complexos selecionados variam entre -2748 ppm e -5894 ppm, ou seja, englobam uma ampla faixa de variação do deslocamento químico. Os resultados calculados com o protocolo P1 mostram uma boa correlação entre os

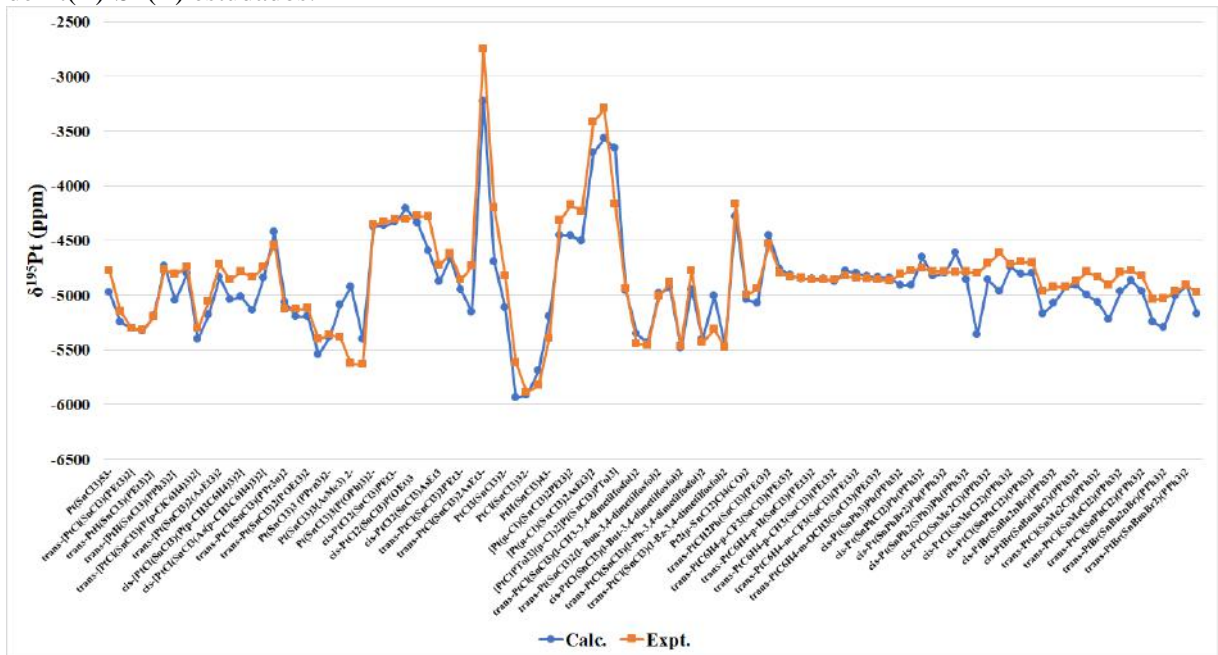
valores calculados e experimentais (Figura 9). O coeficiente de determinação (R^2) de 0,8462, o coeficiente angular de 1,0032 e o coeficiente linear de 86,2890 mostram que o modelo apresenta uma boa qualidade de predição.

Figura 9. Correlação entre os valores calculados e experimentais do $\delta^{195}\text{Pt}$ nos 100 complexos de Pt(II)-Sn(II) estudados com o protocolo P1.



Fonte: Elaborada pela própria autora.

Figura 10. Comparação entre os valores calculados (P1) e experimentais do $\delta^{195}\text{Pt}$ dos 100 complexos de Pt(II)-Sn(II) estudados.



Fonte: Elaborada pela própria autora.

Quando uma comparação direta entre os valores calculados e experimentais do $\delta^{195}\text{Pt}$ dos 100 complexos estudados é realizada (Figura 10), no geral, observa-se um bom acordo entre os valores, principalmente com as tendências sendo descritas de forma adequada. Considerando os 100 complexos estudados, um desvio absoluto médio (DAM) de 140 ppm foi encontrado, o que corresponde a um desvio relativo médio (DRM) de apenas 3,0%.

Para uma melhor avaliação do protocolo computacional empregado no estudo do $\delta^{195}\text{Pt}$ dos complexos de Pt(II)-Sn(II), o conjunto de 100 complexos estudados foi dividido em grupos de acordo com as características que apresentam em comum.

Inicialmente, uma avaliação foi realizada de acordo com a carga apresentada pelos complexos, 0, -1, -2 e -3 (Apêndice B). Quando a carga varia de 0 a -2, observa um aumento do DRM, sendo de 3,1% (carga 0 – n = 28), 3,4% (carga -1 – n = 16) e 9,0% (carga -2 – n = 5). Os valores dos $\delta^{195}\text{Pt}$ calculados para os complexos com carga -2 se apresentam, no geral, mais positivos em relação ao valor experimental, indicando que o núcleo de Pt-195 está mais desblindado nos cálculos. Assim, o maior DRM observado no estudo dos complexos com carga -2 pode ser atribuído, pelo menos em parte, ao efeito do contração, que não foi levado em consideração nos cálculos. Já a diferença observada nos DRM entre os complexos com carga 0 e -1 foi bem pequena, com boa parte do desvio sendo atribuída aos complexos *cis*-[Pt(SnPh₂(SCH₂Ph))(Ph)(PPh₃)₂] e [Pt(SnCl₃)₃(P(OPh)₃)₂]⁻, que apresentaram DR de 11,8% e 12,5%, respectivamente. O maior DR apresentado por estes dois complexos pode ser atribuído a fatores estruturais, uma vez que ambos apresentam ligantes bem volumosos e rotacionáveis.

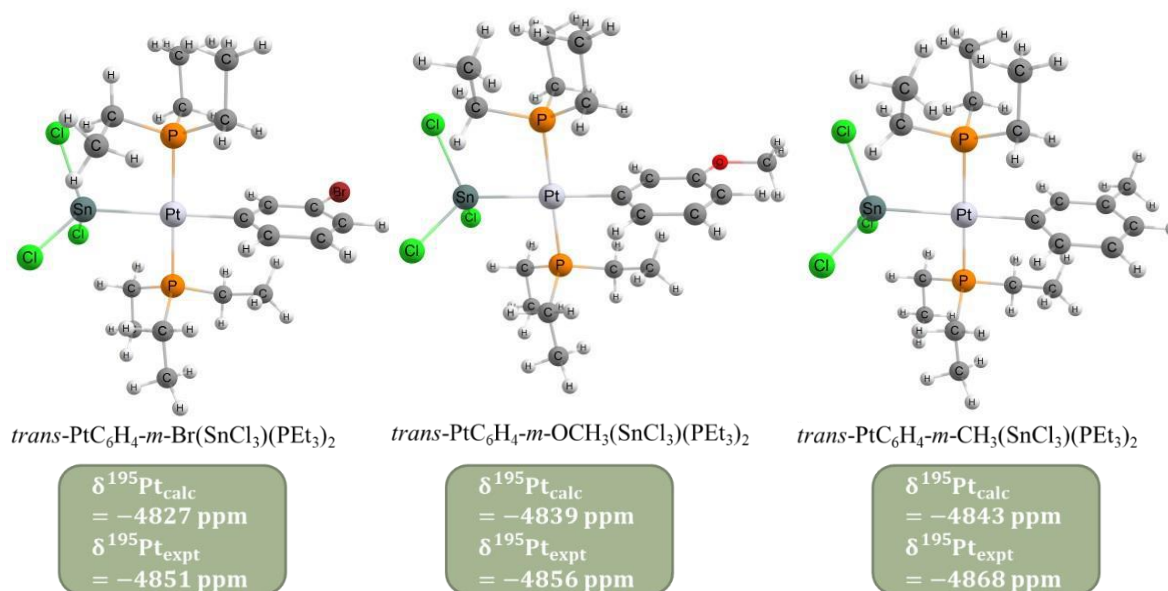
Quando os complexos com duas platinas (Apêndice C) são considerados (n = 7), um DRM de 7,6% foi encontrado. O maior DRM observado neste caso pode ser explicado pela presença de dois átomos de platina, gerando uma maior influência dos efeitos relativísticos. Além disso, no desenvolvimento do protocolo P1 não foram incluídos complexos bimetálicos de Pt, logo o modelo tende a apresentar maiores erros para estes casos.

Os complexos também foram analisados com relação ao número de ligantes SnCl₃⁻, que variou de 1 a 5 ligantes (Apêndice D). No geral, observou-se um aumento do DRM com o aumento do número de ligantes SnCl₃⁻, com exceção do complexo com 5 ligantes. O aumento do DRM pode ser atribuído ao aumento da carga negativa que, no geral, está associada com o aumento do número de ligantes SnCl₃⁻, além da maior influência dos efeitos relativísticos com o maior número de ligações entre Pt-Sn, ou seja, entre dois núcleos pesados. Para os complexos com um ligante SnCl₃⁻ (n = 39), um DRM de 2,2% foi encontrado, aumentando para 3,1% quando dois ligantes são considerados (n = 19), para 4,8% com três ligantes (n = 6), e para 4,0% com quatro ligantes (n = 3).

Por fim, nove complexos estudados apresentam número de coordenação (NC) 5, com uma geometria bipiramidal trigonal (Apêndice E). Considerando apenas estes complexos, um DRM de 3,7% foi encontrado. O protocolo P1 foi desenvolvido considerando apenas complexos de Pt(II) com número de coordenação 4, geometria quadrado planar, assim, apesar do DRM para estes nove complexos com NC 5 ser maior do que o observado na média dos 100 complexos, este resultado é considerado satisfatório e ainda mostra a capacidade do protocolo de descrever o $\delta^{195}\text{Pt}$ em complexos de Pt(II) com diferentes geometrias.

Por fim, alguns complexos que apresentam estruturas semelhantes foram selecionados de forma a se avaliar a aplicabilidade do protocolo P1 em distinguir pequenas mudanças estruturais. Na Figura 11 são apresentados complexos com fórmula $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-m-L})(\text{SnCl}_3)(\text{PET}_3)_2]$ com L = Br, OCH₃ e CH₃, onde o $\delta^{195}\text{Pt}$ experimental varia de -4851 ppm (L = Br) a -4868 ppm (L = CH₃) e os valores calculados apresentaram variação entre -4827 ppm (L = Br) a -4843 ppm (L = CH₃). A variação observada entre os valores experimentais foi de apenas 17 ppm, enquanto entre os valores calculados foi de apenas 16 ppm. Além disso, as tendências experimentais foram corretamente descritas.

Figura 11. Comparação do deslocamento químico dos três compostos com perfil $\text{trans-PtC}_6\text{H}_4\text{-m-L}(\text{SnCl}_3)(\text{PET}_3)_2$ sendo L=Br, OCH₃ e CH₃.

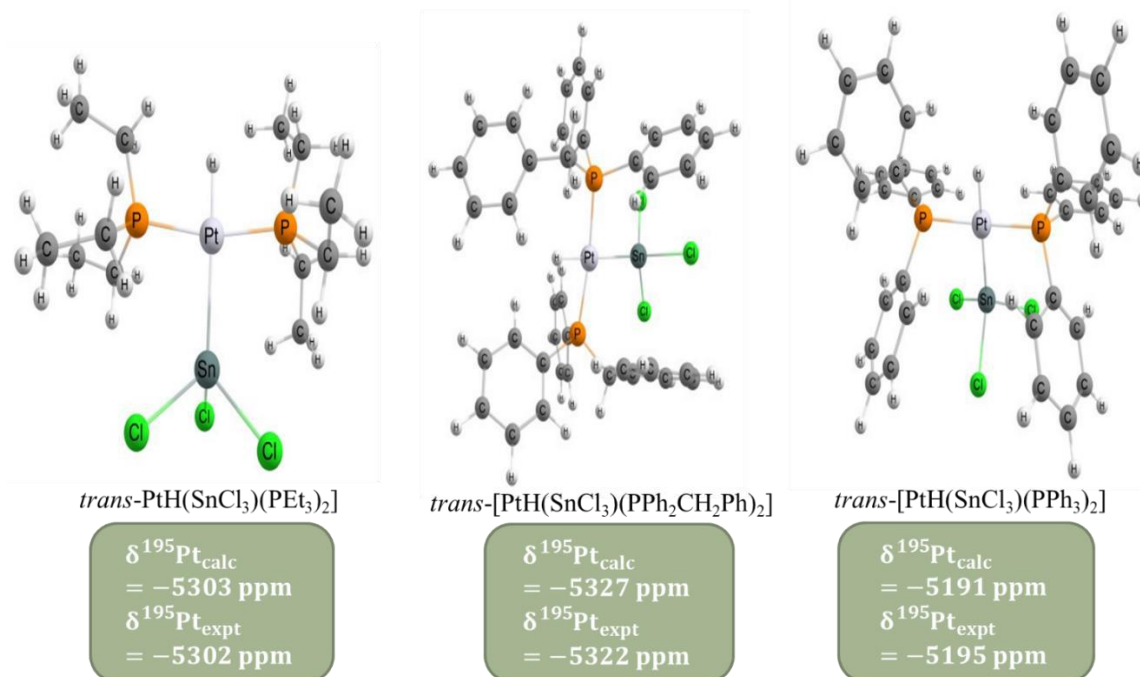


Fonte: Elaborada pela própria autora.

Uma comparação para os complexos com fórmula $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{PL})_2]$ sendo L= Et₃, Ph₂CH₂Ph e Ph₃ também é apresentada (Figura 12). Logo, os complexos diferem apenas

pelos grupos ligados aos átomos de fósforo, gerando uma variação no deslocamento químico experimental de -5302 ppm ($L = Et_3$) a -5195 ppm ($L = Ph_3$). Os valores calculados descreveram com precisão as tendências experimentais, com maior DA observado sendo de apenas 5 ppm para o complexo com $L = Ph_2CH_2Ph$.

Figura 12. Comparação do deslocamento químico dos três compostos com perfil *trans*-PtH(SnCl₃)(PL)₂ sendo L= Et₃, Ph₂CH₂Ph e Ph₃.



Logo, os resultados obtidos mostram que o protocolo computacional GIAO-PBE/NMR-DKH/IEF-PCM(UFF)//B3LYP/LANL2DZ/def2-SVP/IEF-PCM(UFF) descreve de forma satisfatória o $\delta^{195}Pt$ em complexos de Pt(II)-Sn(II), é capaz de distinguir até pequenas mudanças nos ligantes, sendo uma excelente alternativa para o estudo do RMN de Pt-195 destes complexos.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi realizado um estudo do deslocamento químico do núcleo de Pt-195 em complexos de Pt(II)-Sn(II). Inicialmente, para dois complexos foi realizada uma análise do nível teórico empregado na obtenção das estruturas otimizadas. Os resultados mostram que o nível B3LYP/LANL2DZ/def2-SVP/IEF-PCM(UFF) apresentou uma boa descrição da estrutura dos complexos $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ e *trans*- $[\text{Pt}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$, com um DRM abaixo de 5%.

Posteriormente, uma análise do funcional DFT e do conjunto de funções de base empregado na previsão do $\delta^{195}\text{Pt}$ foi realizada. Além disso, o protocolo empírico não relativístico desenvolvido por Paschoal et al. (2016) também foi testado. Os resultados mostraram que o protocolo GIAO-PBE/NMR-DKH/IEF-PCM(UFF), com o $\delta^{195}\text{Pt}$ (ppm) = $-0,9250 \times \sigma^{195}\text{Pt}$ (ppm) - 2065,7558, nomeado como P1, apresentou a melhor descrição para os dois complexos selecionados.

Por fim, o protocolo P1 foi aplicado no estudo do $\delta^{195}\text{Pt}$ de um conjunto de 100 complexos de Pt(II)-Sn(II). Os resultados calculados mostraram um R^2 de 0,8462, um DAM de 140 ppm e um DRM de apenas 3,0%. Além disso, o protocolo P1 foi capaz de descrever pequenas mudanças observadas nos ligantes coordenados ao núcleo de Pt, sendo eficaz para ajudar na previsão da geometria do complexo formado.

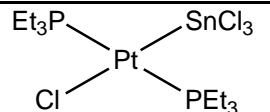
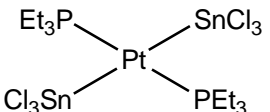
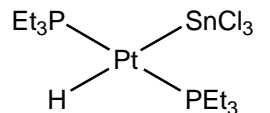
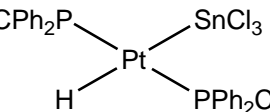
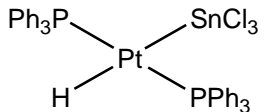
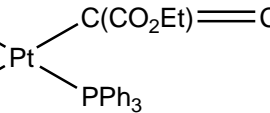
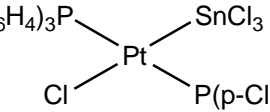
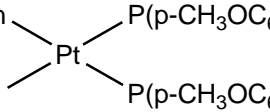
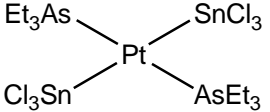
Assim, o protocolo P1 é uma excelente alternativa visando o uso do $\delta^{195}\text{Pt}$ na busca por novos complexos de Pt(II)-Sn(II) com potencial aplicação catalítica, através da ajuda aos experimentalistas na identificação da estrutura do composto pelo cálculo computacional do $\delta^{195}\text{Pt}$, podendo então comparar o $\delta^{195}\text{Pt}$ calculado e experimental e identificar ou confirmar qual foi o composto sintetizado.

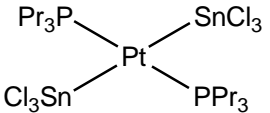
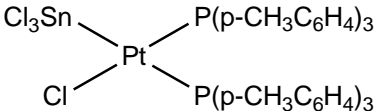
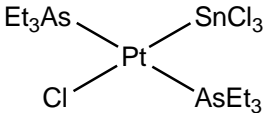
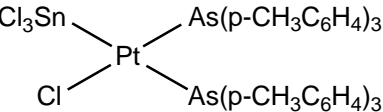
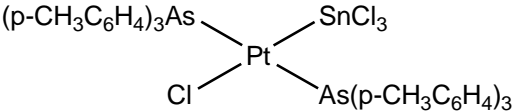
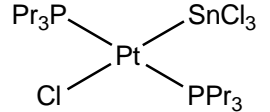
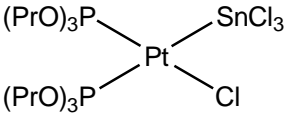
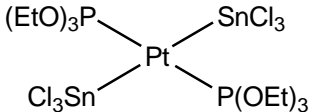
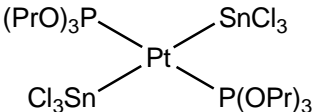
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

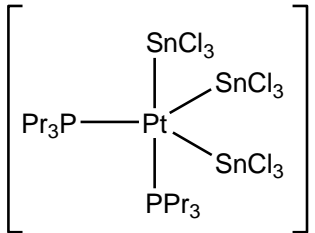
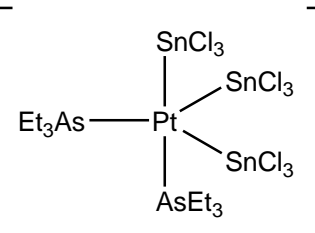
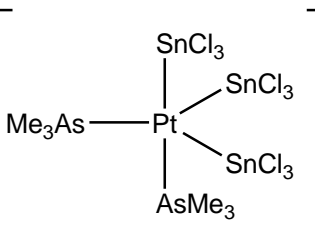
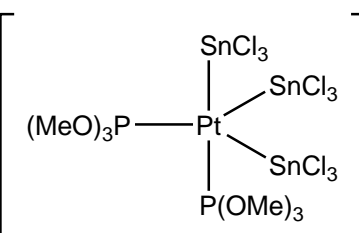
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. *Físico-Química-Vol. 2*. 8° ed. Brasil: LTC, **2008**.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J.; FRIEDMAN, R. *Quanta, Matter and Change*. 1° ed. Estados Unidos: Oxford University Press, **2008**.
- ALBINATI, A.; PREGOSIN, P. S.; RÜEGGER, H. *Inorg Chem*. **1984**;23(20):3223-3229.
- AUTSCHBACH J, GUENNIC B L. *Chem. Eur. J*. **2004**, 10, 2581-2589.
- BARIÅS, O.A.; HOLMEN, A.; BLEKKAN, E. A. *J Catal*. **1996**;158(1):1-12.
- BÜHL, M. *Annu Reports NMR Spectrosc*. **2008**; 64(08):77-126.
- BARKHUYSEN, S. **2011**. Tese de Doutorado. Stellenbosch: Stellenbosch University.
- CHEN L, Us TX. (12) United States Patent (45) Date of Patent: (*) Notice: **2011**;2(12).
- COELHO, L.; et al. *Química Nova*, Brasil, 22(3), 396-404, **1998**.
- DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. *Revista Virtual de Química*, v. 4, n. 6, p. 840-871, **2012**.
- GILBERT, T. M.; ZIEGLER, T. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 7535-7543
- GOODFELLOW, R. J.; Herbert I 1982;65:161-162.
- HOLT, M. S.; MACDOUGALL J.; NELSON, J. H.; MATHEY, F. *Inorg Chem*. **1984**;23(4):449-453.
- HUGHES, R. *J Chem Inf Model*. **2008**;53(9):287.
- LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*. 7a Ed. New York. Editora Pearson, **2012**.
- LEWARS, E. *Computational Chemistry* 3° ed. Springer Cham, **2016**.
- LLORCA, J.; et al. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Espanha, 118, 101-111, **1996**.
- MEESEN, P.; et al. *Journal of Organometallic Chemistry*, Alemanha, 551, 165-170, maio, **1998**.
- MUCHINSKY, P. M. *Psychol Appl to Work An Introd to Ind Organ Psychol Tenth Ed Paul*. **2012**;53(9):1689-1699.
- NEESE, F.; WENNMOHS, F.; BECKER, U.; RIPLINGER, C. *Journal of Chemical Physics*, v. 152, 224108, **2020**.
- NELSON, J. H.; ALCOCK N. W. *Inorg Chem*. **1982**;21(3):1196-1200.

- NOVOTNÝ, J.; VÍCHA, J.; BORA, P. L.; et al. *J Chem Theory Comput.* **2017**;13(8):3586-3601.
- PASCHOAL, D.; GUERRA, C. F.; OLIVEIRA, M. A. L.; RAMALHO, T. C.; DOS SANTOS, H. F. *Journal of Computational Chemistry*, v. 37, p. 2360-2373, **2016**.
- PEREIRA, M. M. *Química - Divisão Catálise e Materiais Porosos*, v.100, **2006**. p.27-29.
- PREGOSIN, P. S.; RÜEGGER, H. *Inorganica Chim Acta.* **1984**;86(1):55-60.
- PREGOSIN, P. S.; SZE, S. N. *Helv Chim Acta.* **1978**;61(5):1848-1855.
- PREGOSIN, P. S. *Platinum NMR Spectroscopy*. Vol 17.; **1986**.
- PRIQUELER, J. R. L.; BUTLER, I. S.; ROCHON, F.D. *Appl Spectrosc Rev.* **2006**;41(3):185-226.
- REBO, H. P.; BLEKKAN, E.A.; BEDNÂFOVÂ, L; HOLMEN, A. *Stud Surf Sci Catal.* **1999**;126:333-340.
- RICHARDSON, J. T. *Principles of catalyst development.* **2013**.
- ROCHA, W. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, Brasil, 677, **2004**, 133-143.
- SEMENOV, V. A.; et al. *Phys. Chem. A* **2019**, 123, 4908–4920.
- SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F.; KIEMLE, D. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7° ed. Brasil: LTC, **2006**.
- STARZEWSKI, K.; PREGOSIN, P. S. *Angew Chemie Int Ed English.* **1980**;19(4):316-317.
- STARZEWSKI, K.; PREGOSIN, P. S.; RÜEGGER, H. *Helv Chim Acta.* **1982**;65(3):785-797.
- STERZEL, M.; AUTSCHBACH, J. **2006**;45(8):3316-3324.
- STILL, B. M.; KUMAR, P. G. A.; ALDRICH-WRIGHT, J. R.; PRICE, W. S. **2007**.
- TRUFLANDIER, L. A.; et al. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 1723–1732.
- TRUFLANDIER, L. A.; AUTSCHBACH, J. **2010**; (13):3472-3483.
- TSIPIS, A. C.; KARAPETSAS, I. N. *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 5409.
- TWIGG, V. *Catalyst handbook*. Routledge, **2018**.

APÊNDICE A - Fórmula, estrutura e deslocamento químico experimental dos 100 compostos Pt(II)-Sn(II).

Cpx	Fórmula	Estrutura 2D	$\delta^{195}\text{Pt}$		Solvente
			Expt.	Calc.	
1	<i>trans</i> -[PtCl(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]		-4780	-4976	CD ₂ Cl ₂
2	<i>trans</i> -[Pt(SnCl ₃) ₂ (PEt ₃) ₂]		-5152	-5244	CH ₂ Cl ₂
3	<i>trans</i> -[PtH(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]		-5302	-5303	CD ₂ Cl ₂
4	<i>trans</i> -[PtH(SnCl ₃)(PPh ₂ CH ₂ Ph) ₂]		-5322	-5327	CD ₂ Cl ₂
5	<i>trans</i> -[PtH(SnCl ₃)(PPh ₃) ₂]		-5195	-5191	CD ₂ Cl ₂
6	<i>trans</i> -[Pt(C(CO ₂ Et)=CHCO ₂ Et)(SnCl ₃)(PPh ₃) ₂]		-4771	-4733	CD ₂ Cl ₂
7	<i>trans</i> -[PtCl(SnCl ₃)(P(<i>p</i> -ClC ₆ H ₄) ₃) ₂]		-4812	-5052	CHCl ₃
8	<i>cis</i> -[PtCl(SnCl ₃)(P(<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄) ₃) ₂]		-4742	-4804	CHCl ₃
9	<i>trans</i> -[Pt(SnCl ₃) ₂ (AsEt ₃) ₂]		-5305	-5404	CH ₂ Cl ₂

10	<i>trans</i> -[Pt(SnCl ₃) ₂ (PPr ₃) ₂]		-5061	-5179	CH ₂ Cl ₂
11	<i>cis</i> -[PtCl(SnCl ₃)(P(<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄) ₃) ₂]		-4718	-4833	CHCl ₃
12	<i>trans</i> -[PtCl(SnCl ₃)(AsEt ₃) ₂]		-4857	-5039	CH ₂ Cl ₂
13	<i>cis</i> -[PtCl(SnCl ₃)(As(<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄) ₃) ₂]		-4785	-5015	CHCl ₃
14	<i>trans</i> -[PtCl(SnCl ₃)(As(<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄) ₃) ₂]		-4835	-5142	CHCl ₃
15	<i>trans</i> -[PtCl(SnCl ₃)(PPr ₃ ⁿ) ₂]		-4746	-4844	CH ₂ Cl ₂
16	<i>cis</i> -[PtCl(SnCl ₃)(P(OPr ⁱ) ₃) ₂]		-4551	-4425	CH ₂ Cl ₂
17	<i>trans</i> -[Pt(SnCl ₃) ₂ (POEt ₃) ₂]		-5132	-5066	CH ₂ Cl ₂
18	<i>trans</i> -[Pt(SnCl ₃) ₂ (POPr ⁱ) ₃] ₂]		-5136	-5200	CH ₂ Cl ₂

19	$[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(\text{PPr}^n_3)_2]^-$		-5120	-5202	CH_3OH
20	$[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(\text{AsEt}_3)_2]^-$		-5400	-5547	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
21	$[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(\text{AsMe}_3)_2]^-$		-5363	-5389	CHCl_3
22	$[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]^-$		-5390	-5092	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

23	$[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]^-$		-5629	-4923	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
24	$[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_4(\text{PEt}_3)]^{2-}$		-5633	-5407	CH_2Cl_2
25	<i>cis</i> - $[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)]^-$		-4359	-4375	CH_2Cl_2
26	<i>cis</i> - $[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)(\text{Ptol}_3)]^-$		-4329	-4366	CH_2Cl_2
27	<i>cis</i> - $[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)(\text{P}(\text{OEt})_3)]^-$		-4310	-4334	CH_2Cl_2

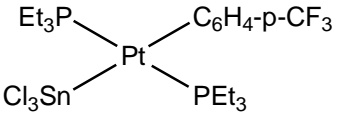
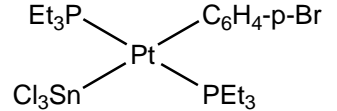
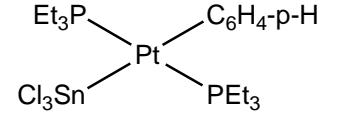
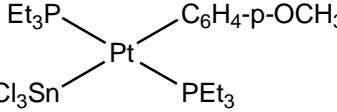
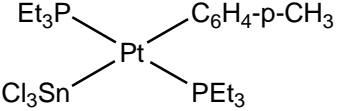
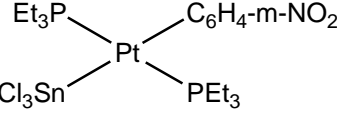
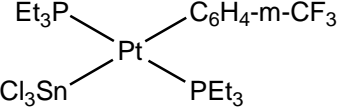
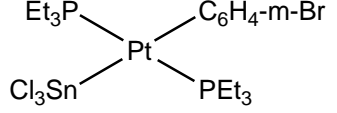
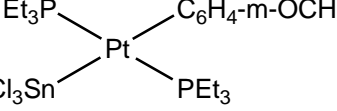
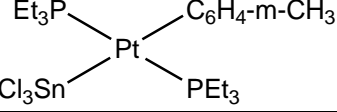
28	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (SnCl ₃)(P(OPh) ₃)]	$\left[\begin{array}{c} \text{(PhO)}_3\text{P} \quad \text{SnCl}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{Pt} \\ \quad \quad \quad / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \quad \quad \text{Cl} \end{array} \right]^-$	-4311	-4207	CH ₂ Cl ₂
29	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (SnCl ₃)(AsEt ₃)]	$\left[\begin{array}{c} \text{Et}_3\text{As} \quad \text{SnCl}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{Pt} \\ \quad \quad \quad / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \quad \quad \text{Cl} \end{array} \right]^-$	-4275	-4343	CH ₂ Cl ₂
30	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (SnCl ₃)(AsPh ₃)]	$\left[\begin{array}{c} \text{Ph}_3\text{As} \quad \text{SnCl}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{Pt} \\ \quad \quad \quad / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \quad \quad \text{Cl} \end{array} \right]^-$	-4284	-4595	CH ₂ Cl ₂
31	<i>trans</i> -[PtCl(SnCl ₃) ₂ (PEt ₃)] ⁻	$\left[\begin{array}{c} \text{Et}_3\text{P} \quad \text{SnCl}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{Pt} \\ \quad \quad \quad / \quad \diagdown \\ \text{Cl}_3\text{Sn} \quad \quad \quad \text{Cl} \end{array} \right]^-$	-4728	-4875	CH ₂ Cl ₂
32	<i>trans</i> -[PtCl(SnCl ₃) ₂ (PTol ₃)] ⁻	$\left[\begin{array}{c} \text{Tol}_3\text{P} \quad \text{SnCl}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{Pt} \\ \quad \quad \quad / \quad \diagdown \\ \text{Cl}_3\text{Sn} \quad \quad \quad \text{Cl} \end{array} \right]^-$	-4617	-4661	CH ₂ Cl ₂
33	<i>trans</i> -[PtCl(SnCl ₃) ₂ (AsEt ₃)] ⁻	$\left[\begin{array}{c} \text{Et}_3\text{As} \quad \text{SnCl}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{Pt} \\ \quad \quad \quad / \quad \diagdown \\ \text{Cl}_3\text{Sn} \quad \quad \quad \text{Cl} \end{array} \right]^-$	-4857	-4948	CH ₂ Cl ₂

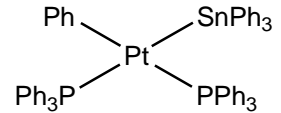
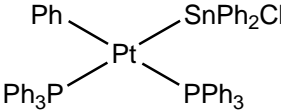
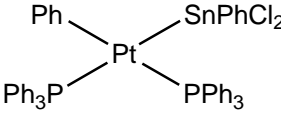
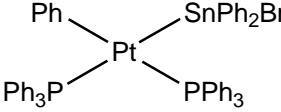
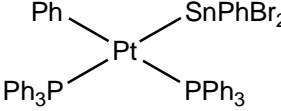
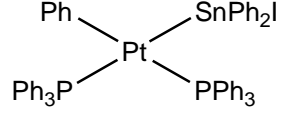
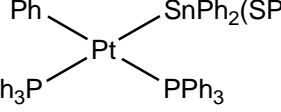
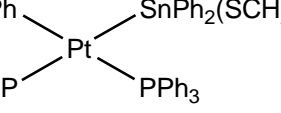
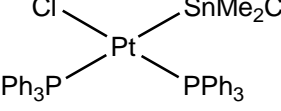
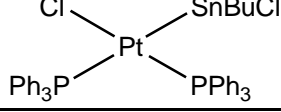
34	<i>cis</i> -[PtCl(SnCl ₃) ₂ (AsEt ₃)] ⁻	$\left[\begin{array}{ccc} \text{Cl}_3\text{Sn} & & \text{SnCl}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{Pt} & \\ & / & \diagdown \\ \text{Et}_3\text{As} & & \text{Cl} \end{array} \right]^{-}$	-4738	-5159	CH ₂ Cl ₂
35	[PtCl ₃ (SnCl ₃)] ²⁻	$\left[\begin{array}{ccc} \text{Cl} & & \text{SnCl}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{Pt} & \\ & / & \diagdown \\ \text{Cl} & & \text{Cl} \end{array} \right]^{2-}$	-2748	-3230	CH ₂ Cl ₂
36	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (SnCl ₃) ₂] ²⁻	$\left[\begin{array}{ccc} \text{Cl}_3\text{Sn} & & \text{SnCl}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{Pt} & \\ & / & \diagdown \\ \text{Cl} & & \text{Cl} \end{array} \right]^{2-}$	-4202	-4698	CH ₂ Cl ₂
37	[PtCl(SnCl ₃) ₃] ²⁻	$\left[\begin{array}{ccc} \text{Cl}_3\text{Sn} & & \text{SnCl}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{Pt} & \\ & / & \diagdown \\ \text{Cl}_3\text{Sn} & & \text{Cl} \end{array} \right]^{2-}$	-4829	-5116	CH ₂ Cl ₂
38	[Pt(SnCl ₃) ₄] ²⁻	$\left[\begin{array}{ccc} \text{Cl}_3\text{Sn} & & \text{SnCl}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{Pt} & \\ & / & \diagdown \\ \text{Cl}_3\text{Sn} & & \text{SnCl}_3 \end{array} \right]^{2-}$	-5615	-5940	CH ₂ Cl ₂

39	$[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$	$\left[\begin{array}{c} \text{SnCl}_3 \\ \\ \text{Cl}_3\text{Sn}-\text{Pt} \\ \\ \text{SnCl}_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{SnCl}_3 \\ \text{SnCl}_3 \end{array} \right]^{3-}$	-5894	-5916	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
40	$[\text{PtH}(\text{SnCl}_3)_4]^{3-}$	$\left[\begin{array}{c} \text{SnCl}_3 \\ \\ \text{H}-\text{Pt} \\ \\ \text{SnCl}_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{SnCl}_3 \\ \text{SnCl}_3 \end{array} \right]^{3-}$	-5824	-5695	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
41	$[\text{PtH}(\text{SnCl}_3)_2(\text{PEt}_3)_2]^-$	$\left[\begin{array}{c} \text{PEt}_3 \\ \\ \text{H}-\text{Pt} \\ \\ \text{PEt}_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{SnCl}_3 \\ \text{SnCl}_3 \end{array} \right]^-$	-5396	-5200	CH_2Cl_2
42	$[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{SnCl}_3)_2(\text{PEt}_3)]_2$	$\begin{array}{c} \text{Cl}_3\text{Sn} \quad \text{Cl} \quad \text{PEt}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Pt} \quad \text{Cl} \quad \text{Pt} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Et}_3\text{P} \quad \text{Cl} \quad \text{SnCl}_3 \end{array}$	-4320	-4454	CH_2Cl_2
43	$[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{SnCl}_3)_2(\text{PTol}_3)]_2$	$\begin{array}{c} \text{Cl}_3\text{Sn} \quad \text{Cl} \quad \text{PTol}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Pt} \quad \text{Cl} \quad \text{Pt} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Tol}_3\text{P} \quad \text{Cl} \quad \text{SnCl}_3 \end{array}$	-4178	-4454	CH_2Cl_2
44	$[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{SnCl}_3)_2(\text{AsEt}_3)]_2$	$\begin{array}{c} \text{Cl}_3\text{Sn} \quad \text{Cl} \quad \text{AsEt}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Pt} \quad \text{Cl} \quad \text{Pt} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Et}_3\text{As} \quad \text{Cl} \quad \text{SnCl}_3 \end{array}$	-4231	-4506	CH_2Cl_2

45	$[\text{PtCl}(\text{PEt}_3)](\mu\text{-Cl})_2[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)]$		-3419	-3699	CH_2Cl_2
46	$[\text{PtCl}(\text{PTol}_3)](\mu\text{-Cl})_2[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)(\text{PTol}_3)]$		-3293	-3566	CH_2Cl_2
47	$[\text{PtCl}(\text{AsEt}_3)](\mu\text{-Cl})_2[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)(\text{AsEt}_3)]$		-4170	-3658	CH_2Cl_2
48	<i>trans</i> - $[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(1\text{-CH}_3\text{-3,4-dimetilfosfol})_2]$		-4940	-4960	CH_2Cl_2
49	<i>trans</i> - $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2(1\text{-CH}_3\text{-3,4-dimetilfosfol})_2]$		-5442	-5353	CH_2Cl_2
50	<i>trans</i> - $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2(1\text{-Bu}^n\text{-3,4-dimetilfosfol})_2]$		-5463	-5438	CH_2Cl_2
51	<i>trans</i> - $[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(1\text{-Bu}^l\text{-3,4-dimetilfosfol})_2]$		-5006	-4981	CH_2Cl_2
52	<i>cis</i> - $[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(1\text{-Bu}^l\text{-3,4-dimetilfosfol})_2]$		-4885	-4936	CH_2Cl_2
53	<i>trans</i> - $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2(1\text{-Bu}^l\text{-3,4-dimetilfosfol})_2]$		-5470	-5482	CH_2Cl_2

54	<i>trans</i> -[PtCl(SnCl ₃)(1-Ph-3,4-dimetilfosfol) ₂]	<p>Structure: A central Pt atom is coordinated to a Cl atom (top-left), a SnCl₃ group (top-right), and two 1-Ph-3,4-dimetilfosfol ligands (bottom-left and bottom-right).</p>	-4775	-4953	CH ₂ Cl ₂
55	<i>trans</i> -[Pt(SnCl ₃) ₂ (1-Ph-3,4-dimetilfosfol) ₂]	<p>Structure: A central Pt atom is coordinated to two SnCl₃ groups (top-left and top-right) and two 1-Ph-3,4-dimetilfosfol ligands (bottom-left and bottom-right).</p>	-5436	-5401	CH ₂ Cl ₂
56	<i>trans</i> -[PtCl(SnCl ₃)(1-Bz-3,4-dimetilfosfol) ₂]	<p>Structure: A central Pt atom is coordinated to a Cl atom (top-left), a SnCl₃ group (top-right), and two 1-Bz-3,4-dimetilfosfol ligands (bottom-left and bottom-right).</p>	-5312	-5005	CH ₂ Cl ₂
57	<i>trans</i> -[Pt(SnCl ₃) ₂ (1-Bz-3,4-dimetilfosfol) ₂]	<p>Structure: A central Pt atom is coordinated to two SnCl₃ groups (top-left and top-right) and two 1-Bz-3,4-dimetilfosfol ligands (bottom-left and bottom-right).</p>	-5480	-5461	CH ₂ Cl ₂
58	[Pt ₂ (μ-SnCl ₂)Cl ₄ (CO) ₂]	<p>Structure: Two Pt atoms are bridged by a SnCl₂ group (top) and two Cl atoms (middle). Each Pt atom is also coordinated to a Cl atom (outer) and a CO₂ group (outer).</p>	-4165	-4286	CH ₂ Cl ₂
59	<i>trans</i> -[Pt(CH ₃)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]	<p>Structure: A central Pt atom is coordinated to a CH₃ group (top-left), a SnCl₃ group (top-right), and two PEt₃ ligands (bottom-left and bottom-right).</p>	-5003	-5044	CH ₂ Cl ₂
60	<i>trans</i> -[Pt(CH ₂ Ph)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]	<p>Structure: A central Pt atom is coordinated to a PhH₂C group (top-left), a SnCl₃ group (top-right), and two PEt₃ ligands (bottom-left and bottom-right).</p>	-4945	-5074	CH ₂ Cl ₂
61	<i>trans</i> -[Pt(COC ₆ H ₅)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]	<p>Structure: A central Pt atom is coordinated to a C₆H₅OC group (top-left), a SnCl₃ group (top-right), and two PEt₃ ligands (bottom-left and bottom-right).</p>	-4532	-4460	CH ₂ Cl ₂
62	<i>trans</i> -[Pt(C ₆ H ₄ - <i>p</i> -NO ₂)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]	<p>Structure: A central Pt atom is coordinated to a C₆H₄-<i>p</i>-NO₂ group (top-left), a SnCl₃ group (top-right), and two PEt₃ ligands (bottom-left and bottom-right).</p>	-4800	-4759	CH ₂ Cl ₂

63	<i>trans</i> -[Pt(C ₆ H ₄ - <i>p</i> -CF ₃)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]		-4832	-4823	CH ₂ Cl ₂
64	<i>trans</i> -[Pt(C ₆ H ₄ - <i>p</i> -Br)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]		-4844	-4850	CH ₂ Cl ₂
65	<i>trans</i> -[Pt(C ₆ H ₄ - <i>p</i> -H)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]		-4857	-4853	CH ₂ Cl ₂
66	<i>trans</i> -[Pt(C ₆ H ₄ - <i>p</i> -OCH ₃)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]		-4862	-4853	CH ₂ Cl ₂
67	<i>trans</i> -[Pt(C ₆ H ₄ - <i>p</i> -CH ₃)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]		-4864	-4878	CH ₂ Cl ₂
68	<i>trans</i> -[Pt(C ₆ H ₄ - <i>m</i> -NO ₂)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]		-4829	-4779	CH ₂ Cl ₂
69	<i>trans</i> -[Pt(C ₆ H ₄ - <i>m</i> -CF ₃)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]		-4844	-4799	CH ₂ Cl ₂
70	<i>trans</i> -[Pt(C ₆ H ₄ - <i>m</i> -Br)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]		-4851	-4827	CH ₂ Cl ₂
71	<i>trans</i> -[Pt(C ₆ H ₄ - <i>m</i> -OCH ₃)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]		-4856	-4839	CH ₂ Cl ₂
72	<i>trans</i> -[Pt(C ₆ H ₄ - <i>m</i> -CH ₃)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]		-4868	-4843	CH ₂ Cl ₂

73	<i>cis</i> -[Pt(SnPh ₃)Ph(PPh ₃) ₂]		-4808	-4907	CH ₂ Cl ₂
74	<i>cis</i> -[Pt(SnPh ₂ Ph)Ph(PPh ₃) ₂]		-4780	-4908	CH ₂ Cl ₂
75	<i>cis</i> -[Pt(SnPhCl ₂)Ph(PPh ₃) ₂]		-4756	-4651	CH ₂ Cl ₂
76	<i>cis</i> -[Pt(SnPh ₂ Br)Ph(PPh ₃) ₂]		-4785	-4829	CH ₂ Cl ₂
77	<i>cis</i> -[Pt(SnPhBr ₂)Ph(PPh ₃) ₂]		-4788	-4804	CH ₂ Cl ₂
78	<i>cis</i> -[Pt(SnPh ₂ I)Ph(PPh ₃) ₂]		-4797	-4610	CH ₂ Cl ₂
79	<i>cis</i> -[Pt(SnPh ₂ (SPh))Ph(PPh ₃) ₂]		-4784	-4862	CH ₂ Cl ₂
80	<i>cis</i> -[Pt(SnPh ₂ (SCH ₂ Ph))Ph(PPh ₃) ₂]		-4799	-5364	CH ₂ Cl ₂
81	<i>cis</i> -[PtCl(SnMe ₂ Cl)(PPh ₃) ₂]		-4715	-4857	CH ₂ Cl ₂
82	<i>cis</i> -[PtCl(SnBu ₂ ^t Cl)(PPh ₃) ₂]		-4615	-4966	CH ₂ Cl ₂

83	<i>cis</i> -[PtCl(SnMeCl ₂)(PPh ₃) ₂]		-4722	-4743	CH ₂ Cl ₂
84	<i>cis</i> -[PtCl(SnBu ⁿ Cl ₂)(PPh ₃) ₂]		-4699	-4809	CH ₂ Cl ₂
85	<i>cis</i> -[PtCl(SnPhCl ₂)(PPh ₃) ₂]		-4704	-4806	CH ₂ Cl ₂
86	<i>cis</i> -[PtBr(SnMe ₂ Br)(PPh ₃) ₂]		-4963	-5170	CH ₂ Cl ₂
87	<i>cis</i> -[PtBr(SnBu ₂ ⁿ Br)(PPh ₃) ₂]		-4929	-5070	CH ₂ Cl ₂
88	<i>cis</i> -[PtBr(SnMeBr ₂)(PPh ₃) ₂]		-4928	-4926	CH ₂ Cl ₂
89	<i>cis</i> -[PtBr(SnBu ⁿ Br ₂)(PPh ₃) ₂]		-4880	-4913	CH ₂ Cl ₂
90	<i>cis</i> -[PtBr(SnPhBr ₂)(PPh ₃) ₂]		-4788	-5003	CH ₂ Cl ₂
91	<i>trans</i> -[PtCl(SnMe ₂ Cl)(PPh ₃) ₂]		-4837	-5062	CH ₂ Cl ₂
92	<i>trans</i> -[PtCl(SnBu ₂ ⁿ Cl)(PPh ₃) ₂]		-4907	-5221	CH ₂ Cl ₂

93	<i>trans</i> -[PtCl(SnMeCl ₂)(PPh ₃) ₂]		-4790	-4965	CH ₂ Cl ₂
94	<i>trans</i> -[PtCl(SnBu ⁿ Cl ₂)(PPh ₃) ₂]		-4779	-4865	CH ₂ Cl ₂
95	<i>trans</i> -[PtCl(SnPhCl ₂)(PPh ₃) ₂]		-4827	-4966	CH ₂ Cl ₂
96	<i>trans</i> -[PtBr(SnMe ₂ Br)(PPh ₃) ₂]		-5040	-5251	CH ₂ Cl ₂
97	<i>trans</i> -[PtBr(SnBu ₂ ⁿ Br)(PPh ₃) ₂]		-5035	-5300	CH ₂ Cl ₂
98	<i>trans</i> -[PtBr(SnMeBr ₂)(PPh ₃) ₂]		-4963	-5010	CH ₂ Cl ₂
99	<i>trans</i> -[PtBr(SnBu ⁿ Br ₂)(PPh ₃) ₂]		-4913	-4913	CH ₂ Cl ₂
100	<i>trans</i> -[PtBr(SnPhBr ₂)(PPh ₃) ₂]		-4977	-5174	CH ₂ Cl ₂

Os valores experimentais do $\delta^{195}\text{Pt}$ foram obtidos de Pregosin (1986).

APÊNDICE B – Valores calculados do $\delta^{195}\text{Pt}$ (ppm) para a divisão dos complexos de Pt(II)-Sn(II) de acordo com a carga.

Cpx	Fórmula	Expt.	Calc.	DA	DR
Carga 0					
73	<i>cis</i> -[Pt(SnPh ₃)Ph(PPh ₃) ₂]	-4808	-4907	99	2,1%
74	<i>cis</i> -[Pt(SnPh ₂ Ph)Ph(PPh ₃) ₂]	-4780	-4908	128	2,7%
75	<i>cis</i> -[Pt(SnPhCl ₂)Ph(PPh ₃) ₂]	-4786	-4651	135	2,8%
76	<i>cis</i> -[Pt(SnPh ₂ Br)Ph(PPh ₃) ₂]	-4785	-4829	44	0,9%
77	<i>cis</i> -[Pt(SnPhBr ₂)Ph(PPh ₃) ₂]	-4788	-4804	16	0,3%
78	<i>cis</i> -[Pt(SnPh ₂ I)Ph(PPh ₃) ₂]	-4797	-4610	187	3,9%
79	<i>cis</i> -[Pt(SnPh ₂ (SPh))Ph(PPh ₃) ₂]	-4784	-4862	78	1,6%
80	<i>cis</i> -[Pt(SnPh ₂ (SCH ₂ Ph))Ph(PPh ₃) ₂]	-4799	-5364	565	11,8%
81	<i>cis</i> -[PtCl(SnMe ₂ Cl)(PPh ₃) ₂]	-4715	-4857	142	3,0%
82	<i>cis</i> -[PtCl(SnBu ₂ ^l Cl)(PPh ₃) ₂]	-4615	-4966	351	7,6%
83	<i>cis</i> -[PtCl(SnMeCl ₂)(PPh ₃) ₂]	-4722	-4743	21	0,4%
84	<i>cis</i> -[PtCl(SnBu ⁿ Cl ₂)(PPh ₃) ₂]	-4699	-4809	110	2,3%
85	<i>cis</i> -[PtCl(SnPhCl ₂)(PPh ₃) ₂]	-4704	-4806	102	2,2%
86	<i>cis</i> -[PtBr(SnMe ₂ Br)(PPh ₃) ₂]	-4963	-5170	207	4,2%
87	<i>cis</i> -[PtBr(SnBu ₂ ⁿ Br)(PPh ₃) ₂]	-4929	-5070	141	2,9%
88	<i>cis</i> -[PtBr(SnMeBr ₂)(PPh ₃) ₂]	-4928	-4926	2	0,0%
89	<i>cis</i> -[PtBr(SnBu ⁿ Br ₂)(PPh ₃) ₂]	-4880	-4913	33	0,7%
90	<i>cis</i> -[PtBr(SnPhBr ₂)(PPh ₃) ₂]	-4788	-5003	215	4,5%
91	<i>trans</i> -[PtCl(SnMe ₂ Cl)(PPh ₃) ₂]	-4837	-5062	225	4,7%
92	<i>trans</i> -[PtCl(SnBu ₂ ⁿ Cl)(PPh ₃) ₂]	-4907	-5221	314	6,4%

93	<i>trans</i> -[PtCl(SnMeCl ₂)(PPh ₃) ₂]	-4790	-4965	175	3,7%
94	<i>trans</i> -[PtCl(SnMe ⁿ Cl ₂)(PPh ₃) ₂]	-4779	-4865	86	1,8%
95	<i>trans</i> -[PtCl(SnPhCl ₂)(PPh ₃) ₂]	-4827	-4966	139	2,9%
96	<i>trans</i> -[PtBr(SnMe ₂ Br)(PPh ₃) ₂]	-5040	-5251	211	4,2%
97	<i>trans</i> -[PtBr(SnBu ₂ ⁿ Br)(PPh ₃) ₂]	-5035	-5300	265	5,3%
98	<i>trans</i> -[PtBr(SnMeBr ₂)(PPh ₃) ₂]	-4963	-5010	47	0,9%
99	<i>trans</i> -[PtBr(SnBu ⁿ Br ₂)(PPh ₃) ₂]	-4913	-4913	0	0,0%
100	<i>trans</i> -[PtBr(SnPhBr ₂)(PPh ₃) ₂]	-4977	-5174	197	4,0%
				151	3,1%

Carga -1

19	[Pt(SnCl ₃) ₃ (PPr ⁿ ₃) ₂] ⁻	-5120	-5202	82	1,6%
20	[Pt(SnCl ₃) ₃ (AsEt ₃) ₂] ⁻	-5400	-5547	147	2,7%
21	[Pt(SnCl ₃) ₃ (AsMe ₃) ₂] ⁻	-5363	-5389	26	0,5%
22	[Pt(SnCl ₃) ₃ (P(OMe) ₃) ₂] ⁻	-5390	-5092	298	5,5%
23	[Pt(SnCl ₃) ₃ (P(OPh) ₃) ₂] ⁻	-5629	-4923	706	12,5%
25	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (SnCl ₃)(PEt ₃)] ⁻	-4359	-4375	16	0,4%
26	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (SnCl ₃)(PTol ₃)] ⁻	-4329	-4366	37	0,9%
27	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (SnCl ₃)(POEt ₃)] ⁻	-4310	-4334	24	0,6%
28	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (SnCl ₃)(POPh ₃)] ⁻	-4311	-4207	104	2,4%
29	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (SnCl ₃)(AsEt ₃)] ⁻	-4275	-4343	68	1,6%
30	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (SnCl ₃)(AsPh ₃)] ⁻	-4284	-4595	311	7,3%
31	<i>trans</i> -[PtCl(SnCl ₃) ₂ (PEt ₃)] ⁻	-4728	-4875	147	3,1%
32	<i>trans</i> -[PtCl(SnCl ₃) ₂ (PTol ₃)] ⁻	-4617	-4661	44	1,0%
33	<i>trans</i> -[PtCl(SnCl ₃) ₂ (AsEt ₃)] ⁻	-4857	-4948	91	1,9%

34	<i>cis</i> -[PtCl(SnCl ₃) ₂ (AsEt ₃)] ⁻	-4738	-5159	421	8,9%
41	[PtH(SnCl ₃) ₂ (PEt ₃) ₂] ⁻	-5396	-5200	196	3,6%
				170	3,4%
Carga -2					
24	[Pt(SnCl ₃) ₄ (PEt ₃) ₂] ²⁻	-5633	-5407	226	4,0%
35	[PtCl ₃ (SnCl ₃) ₂] ²⁻	-2748	-3230	482	17,5%
36	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (SnCl ₃) ₂] ²⁻	-4202	-4698	496	11,8%
37	[PtCl(SnCl ₃) ₃] ²⁻	-4829	-5116	287	5,9%
38	[Pt(SnCl ₃) ₄] ²⁻	-5615	-5940	325	5,8%
				363	9,0%

Os valores experimentais do $\delta^{195}\text{Pt}$ foram obtidos de Pregosin (1986).

APÊNDICE C - Valores calculados do $\delta^{195}\text{Pt}$ (ppm) para os complexos bimetálicos.

Cpx	Fórmula	Expt.	Calc.	DA	DR
42	$[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{SnCl}_3)_2(\text{PEt}_3)]_2$	-4320	-4688	368	8,5%
43	$[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{SnCl}_3)_2(\text{PTol}_3)]_2$	-4178	-4454	276	6,6%
44	$[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{SnCl}_3)_2(\text{AsEt}_3)]_2$	-4231	-4506	275	6,5%
45	$[\text{PtCl}(\text{PEt}_3)](\mu\text{-Cl})_2[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)]$	-3419	-3699	280	8,2%
46	$[\text{PtCl}(\text{PTol}_3)](\mu\text{-Cl})_2[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)(\text{PTol}_3)]$	-3293	-3566	273	8,3%
47	$[\text{PtCl}(\text{AsEt}_3)](\mu\text{-Cl})_2[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)(\text{AsEt}_3)]$	-4170	-3658	512	12,3%
58	$[\text{Pt}_2(\mu\text{-SnCl}_2)\text{Cl}_4(\text{CO})_2]$	-4165	-4286	121	2,9%
				301	7,6%

Os valores experimentais do $\delta^{195}\text{Pt}$ foram obtidos de Pregosin (1986).

APÊNDICE D - Valores calculados do $\delta^{195}\text{Pt}$ (ppm) para os complexos divididos de acordo com o número de ligantes SnCl_3^- .

Cpx	Fórmula	Expt.	Calc.	DA	DR
1 ligante SnCl_3^-					
1	<i>trans</i> -[PtCl(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]	-4780	-4976	196	4,1%
3	<i>trans</i> -PtH(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]	-5302	-5303	1	0,0%
4	<i>trans</i> -[PtH(SnCl ₃)(PPh ₂ CH ₂ Ph) ₂]	-5322	-5327	5	0,1%
5	<i>trans</i> -[PtH(SnCl ₃)(PPh ₃) ₂]	-5195	-5191	4	0,1%
6	<i>trans</i> -[Pt(C(CO ₂ Et)=CHCO ₂ Et)(SnCl ₃)(PPh ₃) ₂]	-4771	-4733	38	0,8%
7	<i>trans</i> -[PtCl(SnCl ₃)(P(<i>p</i> -ClC ₆ H ₄) ₃) ₂]	-4812	-5052	240	5,0%
8	<i>cis</i> -[PtCl(SnCl ₃)(P(<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄) ₃) ₂]	-4742	-4804	62	1,3%
11	<i>cis</i> -[PtCl(SnCl ₃)(P(<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄) ₃) ₂]	-4718	-4833	115	2,4%
12	<i>trans</i> -[PtCl(SnCl ₃)(AsEt ₃) ₂]	-4857	-5039	182	3,7%
13	<i>cis</i> -[PtCl(SnCl ₃)(As(<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄) ₃) ₂]	-4785	-5015	230	4,8%
14	<i>trans</i> -[PtCl(SnCl ₃)(As(<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄) ₃) ₂]	-4835	-5142	307	6,3%
15	<i>trans</i> -[PtCl(SnCl ₃)(PPr ⁿ) ₂]	-4746	-4844	98	2,1%
16	<i>cis</i> -[PtCl(SnCl ₃)(P(OPr ⁱ) ₃) ₂]	-4551	-4425	126	2,8%
25	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (SnCl ₃)(PEt ₃)] ⁻	-4359	-4375	16	0,4%
26	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (SnCl ₃)(Ptol ₃)] ⁻	-4329	-4366	37	0,9%
27	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (SnCl ₃)(P(OEt) ₃)] ⁻	-4310	-4334	24	0,6%
28	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (SnCl ₃)(P(OPh) ₃)] ⁻	-4311	-4207	104	2,4%
29	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (SnCl ₃)(AsEt ₃)] ⁻	-4275	-4343	68	1,6%
30	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (SnCl ₃)(AsPh ₃)] ⁻	-4284	-4595	311	7,3%
35	[PtCl ₃ (SnCl ₃) ²⁻	-2748	-3230	482	17,5%

48	<i>trans</i> -[PtCl(SnCl ₃)(1-CH ₃ -3,4-dimetilfosfol) ₂]	-4940	-4960	20	0,4%
51	<i>trans</i> -[PtCl(SnCl ₃)(1-Bu ^t -3,4-dimetilfosfol) ₂]	-5006	-4981	25	0,5%
52	<i>cis</i> -[PtCl(SnCl ₃)(1-Bu ^t -3,4-dimetilfosfol) ₂]	-4885	-4936	51	1,0%
54	<i>trans</i> -[PtCl(SnCl ₃)(1-Ph-3,4-dimetilfosfol) ₂]	-4775	-4953	178	3,7%
56	<i>trans</i> -[PtCl(SnCl ₃)(1-Bz-3,4-dimetilfosfol) ₂]	-5312	-5005	307	5,8%
59	<i>trans</i> -[Pt(CH ₃)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]	-5003	-5044	41	0,8%
60	<i>trans</i> -[Pt(CH ₂ Ph)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]	-4945	-5074	129	2,6%
61	<i>trans</i> -[Pt(COC ₆ H ₅)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]	-4532	-4460	72	1,6%
62	<i>trans</i> -[Pt(C ₆ H ₄ - <i>p</i> -NO ₂)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]	-4800	-4759	41	0,9%
63	<i>trans</i> -[Pt(C ₆ H ₄ - <i>p</i> -CF ₃)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]	-4832	-4823	9	0,2%
64	<i>trans</i> -[Pt(C ₆ H ₄ - <i>p</i> -Br)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]	-4844	-4850	6	0,1%
65	<i>trans</i> -[Pt(C ₆ H ₄ - <i>p</i> -H)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]	-4857	-4853	4	0,1%
66	<i>trans</i> -[Pt(C ₆ H ₄ - <i>p</i> -OCH ₃)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]	-4862	-4853	9	0,2%
67	<i>trans</i> -[Pt(C ₆ H ₄ - <i>p</i> -CH ₃)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]	-4864	-4878	14	0,3%
68	<i>trans</i> -[Pt(C ₆ H ₄ - <i>m</i> -NO ₂)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]	-4829	-4779	50	1,0%
69	<i>trans</i> -[Pt(C ₆ H ₄ - <i>m</i> -CF ₃)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]	-4844	-4799	45	0,9%
70	<i>trans</i> -[Pt(C ₆ H ₄ - <i>m</i> -Br)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]	-4851	-4827	24	0,5%
71	<i>trans</i> -[Pt(C ₆ H ₄ - <i>m</i> -OCH ₃)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]	-4856	-4839	17	0,4%
72	<i>trans</i> -[Pt(C ₆ H ₄ - <i>m</i> -CH ₃)(SnCl ₃)(PEt ₃) ₂]	-4868	-4843	25	0,5%
				95	2,2%
2 ligantes SnCl₃⁻					
2	<i>trans</i> -[Pt(SnCl ₃) ₂ (PEt ₃) ₂]	-5152	-5244	92	1,8%
9	<i>trans</i> -[Pt(SnCl ₃) ₂ (AsEt ₃) ₂]	-5305	-5404	99	1,9%
10	<i>trans</i> -[Pt(SnCl ₃) ₂ (PPr ₃) ₂]	-5061	-5179	118	2,3%

17	<i>trans</i> -[Pt(SnCl ₃) ₂ (POEt ₃) ₂]	-5132	-5066	66	1,3%
18	<i>trans</i> -[Pt(SnCl ₃) ₂ (POPr ⁱ ₃) ₂]	-5136	-5200	64	1,2%
31	<i>trans</i> -[PtCl(SnCl ₃) ₂ (PEt ₃)] ⁻	-4728	-4875	147	3,1%
32	<i>trans</i> -[PtCl(SnCl ₃) ₂ (PTol ₃)] ⁻	-4617	-4661	44	1,0%
33	<i>trans</i> -[PtCl(SnCl ₃) ₂ (AsEt ₃)] ⁻	-4857	-4958	101	2,1%
34	<i>cis</i> -[PtCl(SnCl ₃) ₂ (AsEt ₃)] ⁻	-4738	-5159	421	8,9%
36	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (SnCl ₃) ₂] ²⁻	-5309	-4698	611	11,5%
41	[PtH(SnCl ₃) ₂ (PEt ₃) ₂] ⁻	-5396	-5200	196	3,6%
42	[Pt(μ-Cl)(SnCl ₃) ₂ (PEt ₃) ₂]	-4320	-4454	134	3,1%
43	[Pt(μ-Cl)(SnCl ₃) ₂ (PTol ₃) ₂]	-4178	-4454	276	6,6%
44	[Pt(μ-Cl)(SnCl ₃) ₂ (AsEt ₃) ₂]	-4231	-4506	275	6,5%
49	<i>trans</i> -[Pt(SnCl ₃) ₂ (1-CH ₃ -3,4-dimetilfosfol) ₂]	-5442	-5353	89	1,6%
50	<i>trans</i> -[Pt(SnCl ₃) ₂ (1-Bu ⁿ -3,4-dimetilfosfol) ₂]	-5463	-5438	25	0,5%
53	<i>trans</i> -[Pt(SnCl ₃) ₂ (1-Bu ^t -3,4-dimetilfosfol) ₂]	-5470	-5482	12	0,2%
55	<i>trans</i> -[Pt(SnCl ₃) ₂ (1-Ph-3,4-dimetilfosfol) ₂]	-5436	-5401	35	0,6%
57	<i>trans</i> -[Pt(SnCl ₃) ₂ (1-Bz-3,4-dimetilfosfol) ₂]	-5480	-5461	19	0,3%
				149	3,1%

3 ligantes SnCl₃⁻

19	[Pt(SnCl ₃) ₃ (PPr ⁿ ₃) ₂] ⁻	-5120	-5202	82	1,6%
20	[Pt(SnCl ₃) ₃ (AsEt ₃) ₂] ⁻	-5400	-5547	147	2,7%
21	[Pt(SnCl ₃) ₃ (AsMe ₃) ₂] ⁻	-5363	-5389	26	0,5%
22	[Pt(SnCl ₃) ₃ (P(OMe) ₃) ₂] ⁻	-5390	-5092	298	5,5%
23	[Pt(SnCl ₃) ₃ (P(OPh) ₃) ₂] ⁻	-5629	-4923	706	12,5%
37	[PtCl(SnCl ₃) ₃] ²⁻	-4829	-5116	287	5,9%

					258	4,8%
4 ligantes SnCl₃⁻						
24	[Pt(SnCl ₃) ₄ (PEt ₃)] ²⁻	-5633	-5407	226	4,0%	
38	[Pt(SnCl ₃) ₄] ²⁻	-5615	-5940	325	5,8%	
40	[PtH(SnCl ₃) ₄] ³⁻	-5824	-5695	129	2,2%	
					227	4,0%
5 ligantes SnCl₃⁻						
39	[Pt(SnCl ₃) ₅] ³⁻	-5894	-5916	22	0,4%	
					22	0,4%

Os valores experimentais do $\delta^{195}\text{Pt}$ foram obtidos de Pregosin (1986).

APÊNDICE E - Valores calculados do $\delta^{195}\text{Pt}$ (ppm) para os complexos que apresentam número de coordenação 5.

Cpx	Fórmula	Expt.	Calc.	DA	DR
19	$[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(\text{PPr}^n_3)_2]^-$	-5120	-5202	82	1,6%
20	$[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(\text{AsEt}_3)_2]^-$	-5400	-5547	147	2,7%
21	$[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(\text{AsMe}_3)_2]^-$	-5363	-5389	26	0,5%
22	$[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]^-$	-5390	-5092	298	5,5%
23	$[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]^-$	-5629	-4923	706	12,5%
24	$[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_4(\text{PEt}_3)]^{2-}$	-5633	-5407	226	4,0%
39	$[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$	-5894	-5916	22	0,4%
40	$[\text{PtH}(\text{SnCl}_3)_4]^{3-}$	-5824	-5695	129	2,2%
41	$[\text{PtH}(\text{SnCl}_3)_2(\text{PEt}_3)_2]^-$	-5396	-5200	196	3,6%
				204	3,7%

Os valores experimentais do $\delta^{195}\text{Pt}$ foram obtidos de Pregosin (1986).