

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.26 São Paulo 2001

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702001000100007>

INVESTIGAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ALGUNS COMPOSTOS ORGANOPALÁDIO (II). DETERMINAÇÃO DOS PROCESSOS DE REDUÇÃO DO CENTRO METÁLICO EM CICLOPALADADOS.

Sandra Regina ANANIAS*

Antonio Eduardo MAURO*

Vânia Martins NOGUEIRA*

Paula Silvia HADDAD*

Eduardo Tonon de ALMEIDA**

RESUMO: Investigou-se o comportamento eletroquímico dos dímeros ciclopaladados $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-X})]_2$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (1), NCO (2), NCS (3), CN (4)] ($\text{dmba} = \text{N,N-dimetilbenzilamina}$) e do monômero $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2][\text{NO}_3]$ ($\text{MeCN} = \text{acetonitrila}$). Os resultados experimentais mostraram redução de Pd(II) para Pd(I) para os compostos 1-3, enquanto que somente para 1 observou-se a redução de Pd(I) para Pd(0) em uma única etapa. O complexo 5 mostrou redução de Pd(II) para Pd(0) . Observou-se que a estabilidade eletroquímica destes compostos diminuem na seguinte ordem: $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-CN})]_2$ (4) > $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-NCO})]_2$ (2) > $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-SCN})]_2$ (3) > $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2][\text{NO}_3]$ (5) > $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-Cl})]_2$ (1).

PALAVRAS-CHAVE: voltametria cíclica, ciclopaladado, pseudohalogênio

Introdução

A última década revelou um desenvolvimento marcante da Química de organometálicos, salientando-se, em particular, o interesse despertado pelos ciclometalados. Ao lado de uma química estrutural diversificada, a atenção sobre ciclometalados foi acentuada por auxiliar na elucidação de mecanismos de ativação da ligação C-H^4 por centros metálicos. Mais recentemente, o interesse

sobre esta classe de compostos intensificou-se pelas várias e significativas aplicações encontradas. Entre estas destacam-se seus usos em sínteses orgânicas¹⁵, catálise homogênea¹, drogas anti-tumorais⁸, fotoquímica¹⁴ e como materiais líquido-cristalinos³.

Particularmente, os ciclometalados diméricos, contendo haletos em ponte, são adequados para a síntese de novos compostos mediante reações com nucleófilos¹³, além de apresentarem inserções de alcenos⁹ e alcinos¹⁰ na ligação Pd-C. Considerando que são raras as investigações eletroquímicas de ciclopaladados encontradas na literatura, aliado ao nosso interesse nesta classe de compostos^{2,5,6,12}, investigou-se, no presente trabalho, o comportamento eletroquímico dos dímeros $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-X})]_2$ (dmba = N, N- dimetilbenzilamina, X = Cl (**1**), NCO (**2**), SCN (**3**), CN (**4**)) e do monômero $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2][\text{NO}_3]$ (**5**), através da voltametria cíclica e coulometria.

Experimental

Todas as reações foram realizadas à temperatura ambiente e os reagentes, todos de grau analítico, foram empregados sem purificação prévia.

Preparação dos Compostos

Os compostos do tipo $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-X})]_2$, X = Cl (**1**), NCO (**2**), SCN (**3**), CN (**4**)) foram preparados como descrito na literatura⁵.

Síntese do $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2][\text{NO}_3]$ (**5**)

A uma solução de 0,35 g (0,63mmols) de $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-Cl})]_2$ em 15 mL de diclorometano, protegida da luminosidade, foram adicionados 3 mL de acetonitrila e 0,21 (1,3 mmols) de AgNO_3 . A mistura foi agitada por 1h finda a qual isolou-se o precipitado de AgCl por filtração. Evaporou-se o solvente da solução amarela resultante até quase à secura e então se adicionou éter etílico e pentano. O precipitado amarelo formado foi isolado por filtração, lavado com éter etílico e seco sob vácuo. O composto foi recristalizado em diclorometano / éter etílico. O rendimento foi de 84 %. Análise elementar: Enc.: C, 41,40; H, 5,45; N, 15,40; calc.: C, 40,58; H, 4,73; N, 16,10.

Técnicas Experimentais

Os espectros no IV foram obtidos em um espectrofotômetro NICOLET FT-IR *IMPACT 400*, no intervalo de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ e com resolução de 4 cm^{-1} , em pastilhas de KBr.

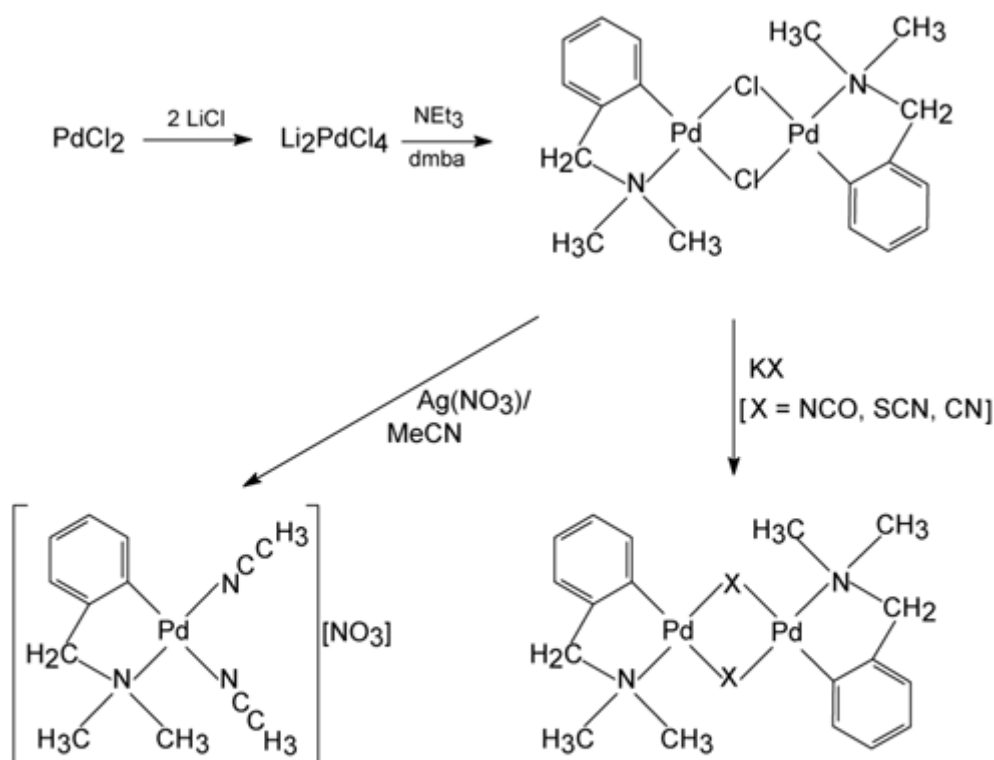
Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos em um espectrofotômetro BRUCKER AC-200. O solvente empregado foi o clorofórmio deuterado (CDCl_3) e como padrão interno o tetrametilsilano (TMS).

As medidas de voltametria cíclica e coulometria em potencial controlado foram realizadas em um potenciostato PAR 273 acoplado a um software modelo 270/250. Foram utilizados como eletrodos de trabalho um disco plano de Pt na voltametria cíclica e um disco de carbono vítreo na coulometria em potencial controlado (eletrólise); como eletrodo de referência (Ag^0/Ag^+) um fio de prata mergulhado em solução de Ag^+ (AgClO_4 1,0 mol.L⁻¹, 0,50 mol.L⁻¹ NaClO_4 , dimetilformamida) e um fio de platina helicoidal como eletrodo auxiliar. Como eletrólito de suporte empregou-se o NaClO_4 , que foi recristalizado em etanol e seco a 110° C por 24h. Dimetilformamida (HPLC) tratada para fins eletroquímicos foi o solvente empregado. Todas as soluções foram desaeradas com argônio. O intervalo de potencial investigado foi de -0,8 a +0,8 V.

Resultados e discussão

Espectros no IV e de RMN

Os íons pseudohalotos NCO, SCN e CN atuam como ligantes monodentados ou em ponte levando à formação de complexos com uma ampla diversificação estrutural. A partir do $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-Cl})]_2$ (**1**) foram obtidos os análogos **2**, **3**, e **4** contendo os pseudohalogênios em ponte entre os átomos de Pd, bem como o composto catiônico $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2][\text{NO}_3]$ (**5**). (esquema 1).



Esquema 1

As frequências vibracionais (cm^{-1}) mais importantes são dadas na [Tabela 1](#).

Tabela 1. Frequências vibracionais nos espectros no IV (cm^{-1}) para os compostos **1 – 5**

Composto	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CX})$	$\nu(\text{ONO})$	$\delta(\text{NX})$
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})]_2^{\text{a}}$				
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-NCO})]_2$	2175 vs	1287 w ^b		683 w, 596 w
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SCN})]_2$	2138 vs ^c	849 m ^c		442 w
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-CN})]_2$	2160 vs			
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2][\text{NO}_3]$	2308 w, 2249 w ^d		1387 vs, 860 m	

^a $\nu_{\text{Pd-Cl}} = 330 \text{ cm}^{-1}$; ^b NCO; ^c SCN; ^d CH_3CN

Os modos vibracionais característicos dos pseudohalogênios indicam a coordenação em ponte dos mesmos nos complexos **2-4**, enquanto para o $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2][\text{NO}_3]$ (**5**) os dados espectroscópicos indicam a presença de nitrato iônico⁷.

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C indicaram a formação dos produtos **1-4** como descrito na literatura⁵. O espectro de RMN de ^1H do composto **5** apresentou sinais de ressonância referentes aos grupos $[-\text{N}-\text{CH}_2]$, $[-\text{N}-(\text{CH}_3)_2]$ e $[-\text{NCCH}_3]$ em δ 3,91; 2,78 e 2,36, respectivamente. O espectro RMN de ^{13}C exibiu sinais de ressonância para $[\text{Pd}-\text{C}]$ em δ 146,9; 72,9 para $[-\text{N}-\text{CH}_2]$ e 51,6 para $[-\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ e $[-\text{NCCH}_3]$.

Voltametria Cíclica

As condições empregadas neste trabalho para investigação eletroquímica dos processos de redução e oxidação permitiram constatar a redução de Pd (II)– Pd (I) nos compostos **1-3**, seguida da redução de Pd (I) – Pd (0) em **1**, e a redução de Pd (II) – Pd (0) somente em **5**. As varreduras de potencial foram realizadas em várias velocidades, e nenhuma mudança significativa nos valores de potenciais foi observada.

Primeiramente investigou-se o comportamento eletroquímico da solução denominada branco, NaClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em dimetilformamida (DMF), no intervalo de $-0,8$ a $+0,8$ V, com eletrodo de Pt, não se notando qualquer reação eletroquímica. Posteriormente, realizaram-se as medidas da dmba, KNCO, KSCN, KCN e MeCN, utilizando-se as condições pré estabelecidas para a solução branco. Somente os ligantes dmba e SCN apresentaram um pico de oxidação irreversível em $E_{\text{p}_a}^1 = +0,64$ V e $+0,75$ V, respectivamente, indicando a formação de espécies eletroativas em solução.

No voltamograma cíclico (VC) do $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})]_2$ (**1**) há dois picos catódicos irreversíveis em $E_{\text{p}_c}^1 = 0,0$ V e $E_{\text{p}_c}^2 = -0,30$ V ([Figura 1](#)). Considerando os dados disponíveis na literatura para

$[\text{Pd}(\text{RCN})_4(\text{PF}_6)_2]$ e $[\text{Pd}(\text{diphos})(\text{RCN})_2]_2^+$ (RCN = isocianato, diphos = difosfina)¹¹, $E_{p_c}^1$ e $E_{p_c}^2$ são atribuídos à redução do átomo de paládio em duas etapas, cada uma envolvendo um elétron. Ou seja: inicialmente Pd (II) é reduzido a Pd (I) e posteriormente Pd (I) é reduzido a Pd (0). A eletrólise em potencial controlado, tanto em $E_{p_c}^1$ quanto em $E_{p_c}^2$, mostrou o consumo de dois elétrons em cada uma, o que está de acordo com a redução de Pd (II) a Pd (I) e de Pd (I) a Pd (0), respectivamente, em consequência da redução dos dois átomos de Pd da espécie investigada.

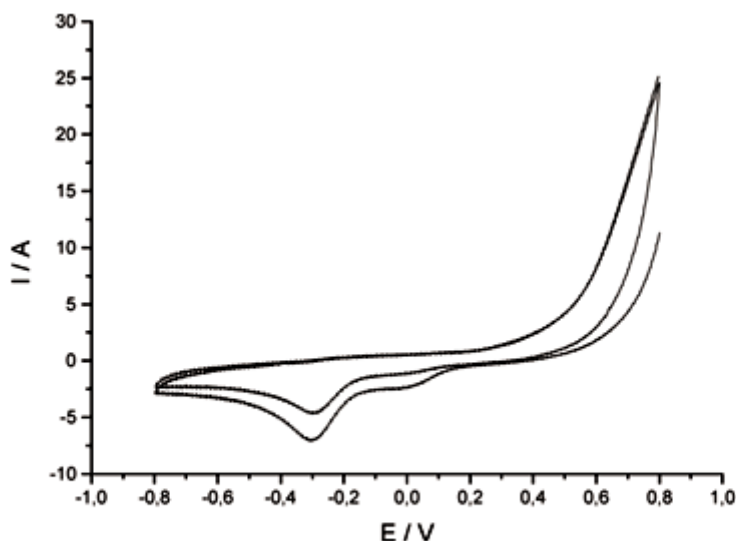


Figura 1. Voltamograma cíclico do $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$ (1) em dimetilformamida contendo $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ e $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ do complexo, $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$, a 25°C .

O VC do $[\text{Pd}(\text{dmba})(m\text{-NCO})_2]$ (2) apresentou um pico catódico irreversível em $E_{p_c}^1 = -0,41 \text{ V}$, referente à redução Pd (II) – Pd (I) e um pico anódico irreversível, em $E_{p_a}^1 = +0,69 \text{ V}$, correspondente à oxidação da dmba (Figura 2). A eletrólise sob potencial controlado em $E_{p_c}^1$ mostrou o envolvimento de dois elétrons, considerando um elétron para cada átomo de Pd.

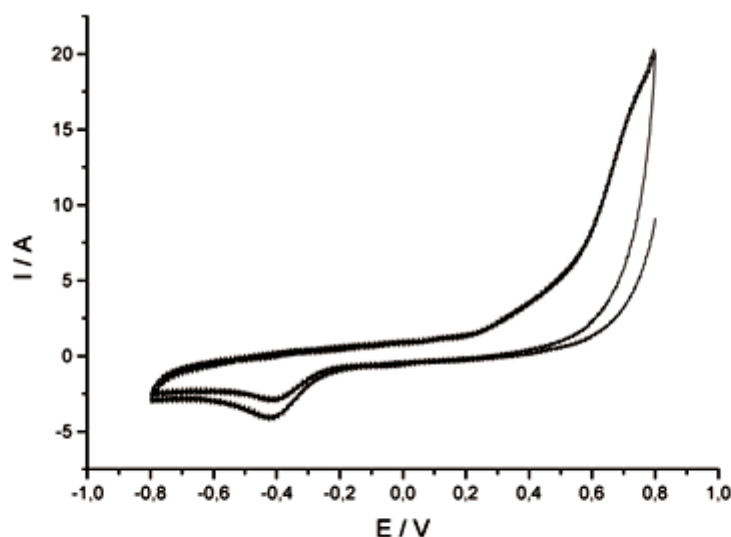


Figura 2. Voltamograma cíclico do $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-NCO})]_2$ (**2**) em dimetilformamida contendo $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ e $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ do complexo, $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$, a 25°C .

A comparação dos comportamentos eletroquímicos de **2** e **1** sugere que a redução de Pd (I) a Pd(0) em **2** ocorre em potencial mais negativo, ou seja, fora do intervalo explorado. Este fato é atribuído à presença do ligante NCO, o qual possui caráter s doador mais acentuado do que o Cl. É interessante observar que a oxidação da dmba só ocorre quando há, em solução, a espécie eletroativa de Pd (I); caso contrário, quando em solução houver paládio metálico, o pico de oxidação da dmba não é notado. Na presença de Pd (II) a dmba coordena-se fortemente ao centro metálico, de forma bidentada, originando um anel quelato estável de cinco membros. Entretanto na presença de Pd (I) a interação metal – dmba enfraquece ficando este ligante suscetível à oxidação eletroquímica. Vale ressaltar que no VC de **1** (Fig.1) não é observado a oxidação da dmba, face à sua descoordenação do centro metálico, e nesta situação o seu processo oxidativo acontece, provavelmente, próximo a 0,70 V.

Após a coulometria em potencial controlado realizada para o composto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-NCO})]_2$ (**2**) removeu-se o solvente à pressão reduzida até $\frac{3}{4}$ do seu volume. A seguir, adicionou-se éter etílico para precipitação do NaClO_4 e o produto eletrolisado foi extraído com diclorometano. Após a completa evaporação do solvente isolou-se um sólido amarelo.

O produto de eletroredução de **2** isolado após a eletrólise foi investigado pela espectroscopia vibracional no IV, pelo fato do grupo NCO apresentar estiramentos característicos e facilmente identificáveis. O espectro no IV mostrou a ausência das bandas características da dmba e do ânion perclorato e a presença daquelas referentes aos ligantes DMF e do NCO coordenado⁷ através do átomo de N: 2171, nCN; 1356, nCO e 623, dNCO. Considerando os dados espectrais, e que espécies de Pd (I) são paramagnéticas, sugere-se a formação de um composto¹¹ contendo a ligação Pd (I)-Pd (I), no qual há grupos NCO coordenados terminalmente; estando os sítios de coordenação remanescentes provavelmente ocupados por moléculas da DMF.

No VC de **3** há um pico catódico em $E_{p_c}^1 = -0,30 \text{ V}$, atribuído à redução Pd (II)- Pd (I), e um

anódico em $E_{p_a}^1 = +0,55$ V referente à oxidação da dmba (Figura 3). A eletrólise em $E_{p_c}^1$ indicou o consumo de dois elétrons, ou seja, um para cada átomo de paládio do composto. A redução Pd (I)-Pd (0) também se desloca para valores de potenciais mais negativos, em decorrência do SCN coordenado e novamente a espécie eletroativa de Pd (I) facilita a oxidação da dmba.

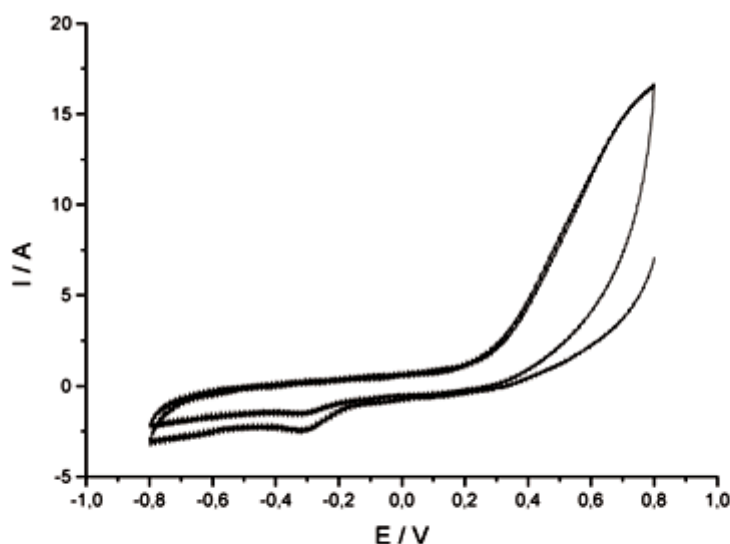


Figura 3. Voltamograma cíclico do $[Pd(dmab)(\mu-SCN)_2]$ (3) em dimetilformamida contendo $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ $NaClO_4$ e $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ do complexo, $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$, a 25°C .

O VC do $[Pd(dmab)(m-CN)_2]$ (4) não apresentou picos de redução ou oxidação nas condições de trabalho empregadas (Figura 4).

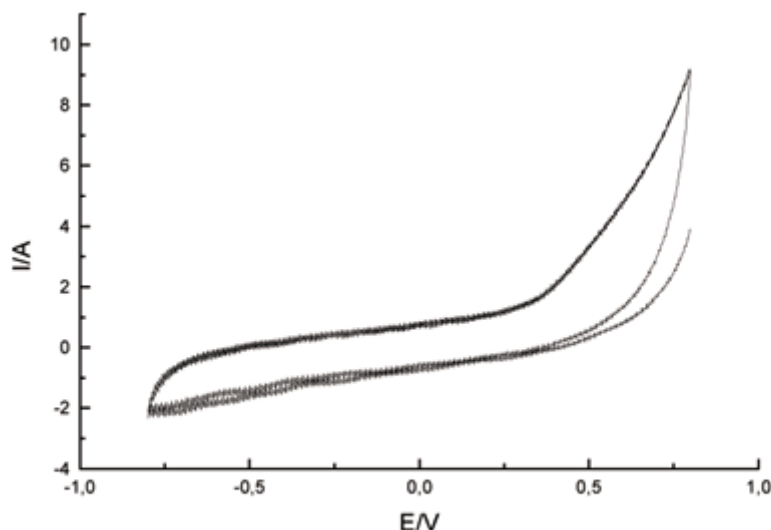


Figura 4. Voltamograma cíclico do $[Pd(dmab)(\mu-CN)_2]$ (4) em dimetilformamida contendo $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ $NaClO_4$ e $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ do complexo, $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$, a 25°C .

O VC do $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2][\text{NO}_3]$ (**5**) mostrou um único pico catódico irreversível, em $E_{p_c}^1 = -0,12 \text{ V}$ ([Figura 5](#)). A eletrólise em potencial controlado, neste pico, indicou o envolvimento de dois elétrons. Considerando que o composto é monomérico, o processo eletroquímico é atribuído à redução Pd (II)- Pd(0).

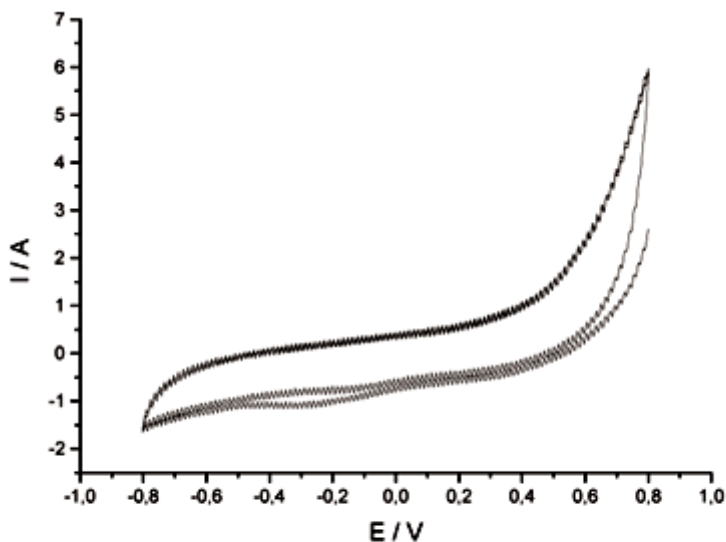


Figura 5. Voltamograma cíclico do $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2][\text{NO}_3]$ (**5**) em dimetilformamida contendo $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ e $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ do complexo, $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$, a 25°C .

Conclusão

Considerando os potenciais de redução $E_{p_c}^1$, ([Tabela 2](#)), sugere-se a seguinte ordem relativa de estabilidade eletroquímica para os compostos investigados: $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-CN})_2]$ (**4**) > $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-NCO})_2]$ (**2**) > $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-SCN})_2]$ (**3**) > $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2][\text{NO}_3]$ (**5**) > $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-Cl})_2]$ (**1**). O $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-Cl})_2]$ (**1**) apresenta a menor estabilidade eletroquímica, frente a redução, pois o Cl possui um caráter s doador mais fraco do que os íons pseudohaletos, acarretando portanto uma menor densidade eletrônica ao redor do centro metálico.

Tabela 2. Valores dos potenciais de redução e oxidação (E_{p_c} e E_{p_a}) dos compostos 1- 5.

Composto	Veloc.(mV/s)	$E_{p_c}^1$ (V)	$E_{p_c}^2$ (V)	E_{p_a} (V)
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$	50	0,00	-0,30	
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-NCO})_2]$	50	-0,41		+0,69
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SCN})_2]$	50	-0,30		+0,55
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-CN})_2]$	50			
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2][\text{NO}_3]$	50	-0,12		

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro.

ANANIAS, S.S. et al. Electrochemical investigation of some organopalladium(II) compounds. Determination of the metallic center reduction process in cyclopalladated complexes. *Ecl. Quím.* (São Paulo), v.26, p. , 2001.

ABSTRACT: The electrochemistry behaviour of compounds $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-X})]_2$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (1), NCO (2), NCS (3), CN (4)] and $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2][\text{NO}_3]$ (5) (dmba = N,N-dimethylbenzylamine, MeCN = acetonitrile) are reported. The experimental results showed the reduction of Pd (II) to Pd (I) for complexes 1- 3 while 1 was the only one to show the reduction of Pd (I) to Pd (0). It was observed that the electrochemical stability of these compounds decreased in the order: $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-CN})]_2$ (4) > $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-NCO})]_2$ (2) > $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-SCN})]_2$ (3) > $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2][\text{NO}_3]$ (5) > $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{m-Cl})]_2$ (1).

KEYWORDS: cyclic voltammetry; cyclopalladated; pseudohalogen.

Referências bibliográficas

- 1 BOSE A., SAHA C. R. Orthometallated palladium(II) complex-catalyzed reduction of nitroalkanes and nitriles. *J. Mol. Catal.*, v.49, p.271-83,1989. [[Links](#)]
- 2 CAIORES A. C.; MAURO A. E.; SANTOS R.H.A.; GAMBARDELLA M. T. P.; LECHAT J. R. Synthesis and crystal-structure of a novel cyclopalladated complex DI(m,N,S,h²-quinoline-2-thiolate)-bis[(N,N-dimethylbenzylamine-C(2),N) palladium(II)]. *Gaz. Chem. Ital.*, v.123, p.495, 1993. [[Links](#)]
- 3 CAVE G. W.V.; LYDOND. P.; ROUKE J.P. Cyclopalladated Schiff's base liquid crystals: the effect of the acac group on the thermal behaviour. *J. Organomet. Chem.*, v.555,p.81-8, 1998. [[Links](#)]
- 4 COPE A. C.; FRIEDRICH E. C. Eletrophilic aromatic substitution reactions by platinum(II) and palladium(II) chlorides on N,N-dimethylbenzylamines. *J. Am. Chem. Soc.*, v.90, p.909,1968. [[Links](#)]
- 5 LUCCA NETO V. A.; MAURO A. E.; CAIRES A. C.F.; ANANIAS S. R.; ALMEIDA E. T. Synthesis, characterization and thermal behavior of cyclopalladated compounds of the type $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}(\text{m-X})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NCO}, \text{SCN}, \text{CN}$). *Polyhedron*, v.18, p.413-7,1998. [[Links](#)]
- 6 MAURO A. E.; CAIRES A. C.; SANTOS R.H.A.; GAMBARDELLA M. T. P. Cycloaddition

reaction of the azido-bridged cyclometallated complex $[\text{Pd}(\text{dmba})\text{N}_3]_2$ with CS_2 . Crystal and molecular structure of DI(m,N,S-1,2,3,4-thiatriazole-5-thiolate)bis[(N,N-dimethylbenzylamine-C-2,N) palladium(II)]. *J. Coord. Chem.*, v.48, p.521-8,1999. [[Links](#)]

7 NAKAMOTO K. *Infrared and Raman spectroscopy of inorganic and coordination compounds*. New York: Wiley Interscience. 1986, p. 282. [[Links](#)]

8 NAVARRO-RANNINGER C.; LÓPEZ-SOLERA I.; GONZÁLES V. M.; PÉREZ J. M.; ALVAREZ-VALDÉZ A.; MARTÍN A.; RAITHBY P. R.; MASAGUER J. R.; ALONSO C. Cyclometallated complexes of platinum and palladium with N-(4-chlorophenyl)-alpha-benzoylbenzylideneamine. In vitro cytostatic activity, DNA modification, and interstrand cross-link studies. *Inorg. Chem.*, v.35, p.5181-7,1996. [[Links](#)]

9 RYABOV A. D.; SAKODINSKAYA J. K.; YATSIMIRSKY A. K. Kinetics and mechanism of vinylation of orthopalladated N,N-dialkylbenzylamines by para-substituted styrenes. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, v.2, p.1511-8,1983. [[Links](#)]

10 RYABOV A. D.; VAN ELDIK R.; LE BORGNE G.; PFEFFER M. Insertion of alkynes into the Pd-C bond of palladacycles. Mechanistic information from high-pressure kinetic and x-ray structural data. *Organometallics*, v.12, p.1386-93,1993. [[Links](#)]

11 TANASE T.; KAWAHARA K.; UKAJI H.; KOBAYASHI K.; YAMAZAKI H.; YAMAMOTO Y. Electrochemical preparation and characterization of binuclear palladium(II) complex containing aromatic isocyanide and chelating diphosphine ligands. *Inorg. Chem.*, v.32, p.3682-8,1993. [[Links](#)]

12 TOMITA K.; CAIRES A. C.; LUCCA NETO V. A.; MAURO A. E. Structure of a cyclopalladated complex $[\text{PdCl}(\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{N})]$. Resolutions of tertiary phosphines and arsines with orthometallated palladium(II)-amine complexes. *Acta Cryst.*, v.C50, p.1872-3, 1994. [[Links](#)]

13 VILA J. M.; GAYOSO M.; FERNANDEZ J.J.; ORTIGUEIRA J. M.; SUARES A. Reactivity of cyclometallated palladium(II) dimer complexes with diphosphines. *Polyhedron*, v.9, p.2741-5,1990. [[Links](#)]

14 WAKATSUKI Y.; YAMAZAKI H.; GRUSTCH P. A.; SANTHANAM M.; KUTAL C. Study of intramolecular sensitization and other excited-state pathways in orthometallated azobenzene complexes of palladium(II). *J. Am. Chem. Soc.*, v.107, p.8153-9,1987. [[Links](#)]

15 WILD, S.B. Resolutions of tertiary phosphines and arsines with orthometallated palladium(II)-amine complexes *Coord.Chem.Rev.*, v.166, p.291-311,1997. [[Links](#)]

Recebido em 21.2.2001.

Aceito em 29.3.2001.

* Instituto de Química - UNESP, C.P. 355, 14.800-900 Araraquara-SP-Brazil

** Universidade Católica de Brasília-UCB-Águas Claras -72.030-170-Taguatinga - Brasília-DF-Brazil