

UFG
IQ

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

**Síntese e caracterização de complexos de
platina (II) com *N*-benzoil-*N'*-piridinil-
guanidinas.**

RUBIANE MARTA MAYER FERREIRA

RUBIANE MARTA MAYER FERREIRA

ORIENTADOR: Prof. Dr. APARECIDO RIBEIRO DE SOUZA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

2011

GOIÂNIA- 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

**Síntese e caracterização de complexos de platina (II)
com *N*-benzoil-*N'*-piridinil-guanidinas.**

RUBIANE MARTA MAYER FERREIRA

ORIENTADOR: Prof. Dr. APARECIDO RIBEIRO DE SOUZA.

GOIÂNIA- 2011



**Termo de Ciência e de Autorização para
Disponibilizar as Teses e Dissertações
Eletrônicas (TEDE) na Biblioteca Digital da
UFG**



Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás-UFG a disponibilizar gratuitamente através da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações – BDTD/UFG, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: ☒ **Dissertação** ☐ **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação

Autor(a):	RUBIANE MARTA MAYER FERREIRA		
E-mail:	mayerquimica@gmail.com		
Seu e-mail pode ser disponibilizado na página?	☒ Sim ☐ Não		
Vínculo Empregatício do autor	Bolsista		
Agência de fomento:	CAPES/Reuni		Sigla:
País:	BRASIL	UF:	GO
CNPJ:			
Título:	Síntese e caracterização de complexos de platina(II) com <i>N</i>-benzoil-<i>N'</i>-piridinil-guanidinas.		
Palavras-chave:	Platina; Guanidina; Estruturas cristalográficas; Ressonância Magnética Nuclear		
Título em outra língua:	Synthesis and characterization of complex platinum (II) with N-benzoyl-N'-pyridinyl-guanidines.		
Palavras-chave em outra língua:	Platinum(II); Guanidine; Crystallographic Structure; Nuclear Magnetic Resonance.		
Área de concentração:	Química		
Data defesa: (dd/mm/aaaa)	26/08/2011		
Programa de Pós-Graduação:	INSTITUTO DE QUÍMICA (IQ/UFG)		
Orientador(a):	APARECIDO RIBEIRO DE SOUZA		
E-mail:	ardsouza@quimica.ufg.br		

3. Informações de acesso ao documento:

Liberação para disponibilização?¹ ☒ total ☐ parcial

Em caso de disponibilização parcial, assinale as permissões:

☐ Capítulos. Especifique: _____

☐ Outras restrições: _____

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

O Sistema da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações garante aos autores, que os arquivos contendo eletronicamente as teses e ou dissertações, antes de sua disponibilização, receberão procedimentos de segurança, criptografia (para não permitir cópia e extração de conteúdo, permitindo apenas impressão fraca) usando o padrão do Acrobat.

Rubiane Marta Mayer Ferreira

Data: 28 / 02 / 2012

Assinatura do(a) autor(a)

¹ Em caso de restrição, esta poderá ser mantida por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Todo resumo e metadados ficarão sempre disponibilizados.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

**Síntese e caracterização de complexos de platina (II)
com *N*-benzoil-*N'*-piridinil-guanidinas.**

RUBIANE MARTA MAYER FERREIRA

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás como exigência parcial, para obtenção do título de Mestre em Química.

ORIENTADOR: Prof. Dr. APARECIDO RIBEIRO DE SOUZA.

GOIÂNIA- 2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
GPT/BC/UFG

F383s Ferreira, Rubiane Marta Mayer.
 Síntese e Caracterização de Complexos de Platina (II)
 com *N*-Benzoil-*N'*-Piridinil-Guanidinas
 [manuscrito] / Rubiane Marta Mayer Ferreira. - 2011.
 XIV, 105 f. : il., figs, tabs.

 Orientador: Prof. Dr. Aparecido Ribeiro de Souza.
 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás,
 Instituto de Química, 2011.

 Bibliografia.

 Inclui listas de esquemas, figuras, tabelas, abreviaturas e
 símbolos.

 Apêndices.

 1. Platina. 2. Guanidina. 3. Estruturas cristalográficas. 4.
 Ressonância Magnética Nuclear. I. Título.

CDU: 547.495.9

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora de Dissertação de Mestrado em Química,
apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, em
26/08/2011.

Comissão Julgadora:



Prof. Dr. Aparecido Ribeiro de Souza – IQ/UFG



Profa. Dr. Luciano Moraes Lião – IQ/UFG



Profa. Dra. Claudia Cristina Gatto – IQ/UnB

DEDICATÓRIA

*Ao meu adorável e amado esposo,
Ricardo Justino, pela dedicação, persistência e
companheirismo.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu amado esposo Ricardo Justino, pelo companheirismo, dedicação, pela alegria, e paciência. Obrigada por você ser tão completo na minha vida.

A minha mãe pela dedicação a minha criação e formação. Sei que sempre poderei contar com a senhora. E a minha família.

A minha grande amiga Silvia Renata pela sinceridade e apoio em todos os momentos.

A minha madrinha Cida pelo carinho de mãe e por sempre ter torcido por mim.

Ao Professor Dr. Aparecido Ribeiro de Souza pela competência, excelente orientação e pela paciência no meu processo de aprendizagem.

Ao Professor Dr. José Ricardo Sabino pela colaboração com as análises de Raios-X, que forneceram resultados cruciais para o desenvolvimento do meu trabalho.

Às Professoras Dras. Lucilia Kato e Cecília Maria Alves de Oliveira pelos momentos de discussão e por compartilhar materiais necessários para o desenvolvimento do meu trabalho.

Ao Professor Dr. Luciano de Moraes Lião pela dedicação na realização das análises de RMN e pela ajuda na interpretação dos espectros. Muito abrigada!

Ao Professor Fabiano Molinos pelos momentos de discussão e atenção.

Aos colegas do Laboratório pelo apoio prestado, em especial a colega Luisa pelas sábias palavras nos momentos difíceis.

A todos do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear em especial ao técnico Eudécio pela ajuda com as análises.

Ao pessoal Central Analítica por tentar fazer milagres com a pequena quantidade de amostras.

A CAPES pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

	LISTA DE ESQUEMAS	V
	LISTA DE FIGURAS	VI
	LISTA DE TABELAS	IX
	LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XI
	RESUMO	XIII
	ABSTRACT	XIV
1.	INTRODUÇÃO	1
1.1.	Considerações gerais sobre os complexos de Platina (II)	1
1.2.	Complexos organoplatínicos.	10
2.	OBJETIVOS	13
2.1.	Objetivos Gerais.	13
2.2.	Objetivos Específicos.	13
3.	EXPERIMENTAL	15
3.1.	Materiais.	15
3.2.	Caracterização.	15
3.3.	Preparação dos compostos.	16
3.3.1.	Preparação da <i>N</i> -benzoil- <i>N'</i> -(2-piridinil)tiouréia.	16
3.3.2.	Preparação das <i>N</i> -benzoil- <i>N'</i> -(2-piridinil)guanidinas.	17
3.3.3.	Preparação do sal de platina (K_2PtCl_4).	18
3.3.4.	Preparação dos complexos de platina.	18
3.3.4.1.	Preparação dos complexos de platina a temperatura ambiente.	18
3.3.4.1.1.	Complexos $Pt(bmpg)_2Cl_2$ e $Pt(bmpg)Cl_2$.	18
3.3.4.1.2.	Complexos $Pt(bhpg)_2Cl_2$ e $Pt(bhpg)Cl$.	19

3.3.4.2.	Preparação do complexo de platina sob refluxo.	19
3.3.4.2.1.	Complexo $\text{Pt}_2(\text{bmpg})_2\text{Cl}_2$.	19
3.3.4.2.2.	Complexo $\text{Pt}(\text{bhpq})\text{Cl}$.	20
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÕES	21
4.1.	Aspectos gerais sobre a síntese e composição das guanidinas e dos complexos.	21
4.2.	Elucidação estrutural dos complexos de platina.	28
4.2.1.	Determinação estrutural por difração de raios-X para os complexos $\text{Pt}_2(\text{bmpg})_2\text{Cl}_2$ e $\text{Pt}(\text{bhpq})\text{Cl}$.	28
4.2.2.	Espectro vibracional.	36
4.2.3	Análise de RMN de ^1H , ^{13}C , HSQC ^1H - ^{13}C , HMBC ^1H - ^{13}C e HMBC ^1H - ^{15}N .	38
4.2.3.1.	Guanidinas.	38
4.2.3.1.1.	Guanidina bhpq	38
4.2.3.1.2.	Guanidina bmpg	43
4.2.3.2.	Complexos.	49
4.2.3.2.1.	Complexo $\text{Pt}_2(\text{bmpg})_2\text{Cl}_2$	49
4.2.3.2.2.	Complexo $\text{Pt}(\text{bhpq})\text{Cl}$	53
4.2.3.2.3.	Complexo $\text{Pt}(\text{bhpq})_2\text{Cl}_2$	57
4.2.3.2.4.	Complexo $\text{Pt}(\text{bmpg})_2\text{Cl}_2$	60
4.2.3.2.5	Complexo $\text{Pt}(\text{bmpg})\text{Cl}_2$	62
5.0.	CONCLUSÕES	67
6.0.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
	APÊNDICE DE TABELAS	75
	APÊNDICE DE FIGURAS	77

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1	Rota sintética da <i>N</i> -benzoil- <i>N'</i> -piridinil-tiouréia.	16
Esquema 2	Rota sintética das <i>N</i> -benzoil- <i>N'</i> -piridinil-guanidinas.	17
Esquema 3	Preparação dos complexos de platina e seus respectivos rendimentos.	22

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Isômeros da diaminodicloropaltina.	1
Figura 2	Esquema do mecanismo de ação da cisplatina.	3
Figura 3	Complexos promissores de ródio (1), rutênio (2) e ouro (3)	4
Figura 4	Compostos platínicos com diferentes classes de ligantes, que induzem distintas formas de coordenação.	5
Figura 5	Estrutura geral da guanidina (a) e íon guanídio (b).	6
Figura 6	Representação estrutural de complexos quelatos estáveis com guanidinas neutras.	7
Figura 7	Complexos de cobre(II) com as guanidinas <i>N</i> -benzoil- <i>N'</i> -(2-hidroxietil)- <i>N''</i> -(2-piridinil)-guanidina (bhpg) (10), e <i>N</i> -benzoil- <i>N'</i> -(4-metilfenil)- <i>N''</i> -(2-piridinil)-guanidina (bmpg) (11).	7
Figura 8	Exemplos de guanidinas com atividades antitumorais.	8
Figura 9	Estrutura do 2-guanidinobenzimidazole.	9
Figura 10	Estrutura do sal de Zeize.	10
Figura 11	Complexos π -olefínicos com atividade antitumoral.	11
Figura 12	Exemplos de complexos π de platina, (16, 17 e 18) que induziram o crescimento dos filamentos em cultura de células de <i>E. coli</i> .	11
Figura 13	Complexos organometálicos com ligantes biorrelevantes.	12
Figura 14	Estruturas dos ligantes <i>N</i> -benzoil- <i>N'</i> -piridinil-guanidinas.	13
Figura 15	Estruturas dos complexos sintetizados.	14
Figura 16	Curva termogravimétrica do complexo Pt₂(bmpg)₂Cl₂ (10-1000 °C, atm. N ₂ , 10 °C/min.).	24
Figura 17	Curva termogravimétrica do complexo Pt(bhpg)₂Cl₂.3H₂O (10-	25

	1000 °C, atm. N ₂ , 10 °C/min.).	
Figura 18	Curva termogravimétrica do complexo Pt(bhpg)Cl (10-1000 °C, atm. N ₂ , 10 °C/min.).	25
Figura 19	Curva termogravimétrica do complexo Pt(bmpg)₂Cl₂ (10-1000 °C, atm. N ₂ , 10 °C/min.).	26
Figura 20	Curva termogravimétrica do complexo Pt(bmpg)Cl₂ (10-1000 °C, atm. N ₂ , 10 °C/min.).	27
Figura 21	a) Representação ORTEP da estrutura cristalográfica do complexo Pt₂(bmpg)₂Cl₂ (50% de probabilidade); b) estrutura do complexo Pt₂(bmpg)₂Cl₂ . A estrutura do solvente acetato de etila foi omitida por questão de clareza (ver página 31).	28
Figura 22	Interações de hidrogênio entre a molécula de acetato de etila e do cloreto com os hidrogênios N-H.	31
Figura 23	a) Representação ORTEP da estrutura cristalográfica do complexo Pt(bhpg)Cl (50% de probabilidade); b) estrutura numerada do complexo Pt(bhpg)Cl .	32
Figura 24	Representação das ligações C-N para determinação do parâmetro estrutural ρ .	34
Figura 25	Espectro de RMN de ¹ H da guanidina bhpg (DMSO-d ₆ , 500 MHz).	40
Figura 26	Correlações de HMBC ¹ H- ¹³ C da guanidina bhpg .	41
Figura 27	Estrutura numerada da <i>N</i> -benzoil- <i>N'</i> -(2-hidroxietil)- <i>N''</i> -(2-piridinil)-guanidina (bhpg) e as correlações HMBC ¹ H- ¹⁵ N.	42
Figura 28	Espectro de RMN de ¹ H da guanidina bmpg (CDCl ₃ , 500 MHz).	45
Figura 29	Correlações de HMBC ¹ H- ¹³ C da guanidina bmpg .	46
Figura 30	Estrutura numerada da <i>N</i> -benzoil- <i>N'</i> -(4-metilfenil)- <i>N''</i> -(2-piridinil)-guanidina (bmpg) e as correlações de HMBC ¹ H- ¹⁵ N.	47
Figura 31	Proposta estrutural para o tautômero minoritário bmpg' .	48
Figura 32	Espectro RMN ¹ H do complexo Pt₂(bmpg)₂Cl₂ (DMSO-d ₆ , 500 MHz).	51

Figura 33	Correlações de HMBC ^1H - ^{13}C do complexo Pt₂(bmpg)₂Cl₂ .	52
Figura 34	Correlações de HMBC ^1H - ^{15}N do complexo Pt₂(bmpg)₂Cl₂ .	53
Figura 35	Espectro de RMN de ^1H do complexo Pt(bhpg)Cl (DMSO-d ₆ , 500 MHz).	54
Figura 36	Correlações de HMBC ^1H - ^{13}C do complexo Pt(bhpg)Cl .	55
Figura 37	Correlações de HMBC ^1H - ^{15}N do complexo Pt(bhpg)Cl .	56
Figura 38	Espectro de RMN de ^1H do complexo Pt(bhpg)₂Cl₂ (DMSO-d ₆ , 500 MHz).	58
Figura 39	Correlações de RMN de HMBC ^1H - ^{15}N do complexo Pt(bhpg)₂Cl₂ .	59
Figura 40	Proposta estrutural do complexo Pt(bhpg)₂Cl₂ .	59
Figura 41	Espectro de RMN de ^1H do complexo Pt(bmpg)₂Cl₂ (CDCl ₃ , 500MHz).	61
Figura 42	Proposta estrutural para o complexo Pt(bmpg)₂Cl₂ .	61
Figura 43	Espectro RMN de ^1H do complexo Pt(bmpg)Cl₂ (DMSO-d ₆ , 500 MHz).	62
Figura 44	Proposta estrutural para o complexo Pt(bmpg)Cl₂ .	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Representação da atividade antitumoral da cisplatina em sistema animal ^a .	2
Tabela 2	Condições e reagentes utilizados na preparação das guanidinas.	17
Tabela 3	Características dos complexos sintetizados.	22
Tabela 4	Análise elementar, C, H, N e Pt, dos complexos sintetizados.	23
Tabela 5	Alguns parâmetros geométricos, comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°) do complexo Pt₂(bmpg)₂Cl₂ .	30
Tabela 6	Alguns parâmetros geométricos, comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°) do complexo Pt(bhpg)Cl .	33
Tabela 7	Comprimento das ligações C=N e C-N e parâmetro estrutural, ρ , para os complexos Pt₂(bmpg)₂Cl₂ , Pt(bhpg)Cl , Cu(bmpg)₂ e Cu[(bhpg)Cl]Cl.H₂O .	35
Tabela 8	Bandas e atribuições dos espectros na região de infravermelho para os ligantes e seus respectivos complexos (discos de KBr, 4000- 400 cm ⁻¹).	37
Tabela 9	Dados de RMN de ¹ H, HSQC ¹ H- ¹³ C, HMBC ¹ H- ¹³ C e HMBC ¹ H- ¹⁵ N da guanidina bhpg (DMSO-d ₆).	39
Tabela 10	Dados de RMN de ¹ H, HSQC ¹ H- ¹³ C e HMBC ¹ H- ¹⁵ N do tautômero minoritário bhpg' (DMSO-d ₆).	42
Tabela 11	Dados de RMN de ¹ H, ¹³ C, HSQC ¹ H- ¹³ C, HMBC ¹ H- ¹³ C e HMBC ¹ H- ¹⁵ N da guanidina bmpg (CDCl ₃).	44
Tabela 12	Dados de RMN de ¹ H, HSQC ¹ H- ¹³ C e HMBC ¹ H- ¹⁵ N do tautômero minoritário bmpg' (CDCl ₃).	47

Tabela 13	Dados de RMN de ^1H , ^{13}C , HSQC ^1H - ^{13}C , HMBC ^1H - ^{13}C e HMBC ^1H - ^{15}N do complexo Pt₂(bmpg)₂Cl₂ (DMSO-d ₆).	50
Tabela 14	Deslocamentos químicos de ^1H e HSQC ^1H - ^{13}C , HMBC ^1H - ^{13}C e HMBC ^1H - ^{15}N do composto Pt(bhpg)Cl . (DMSO-d ₆ , 500 MHz, 175 MHz, 50,7 MHz).	54
Tabela 15	Deslocamentos químicos de RMN de ^1H e correlações de HMBC ^1H - ^{15}N do composto Pt(bhpg)₂Cl₂ . (DMSO-d ₆ , 500 e 50,7 MHz).	57
Tabela 16	Deslocamentos químicos de RMN de ^1H , ^{13}C e correlações de HMBC ^1H - ^{15}N do composto Pt(bmpg)₂Cl₂ . (DMSO-d ₆ , 500 e 50,7 MHz).	60
Tabela 17	Dados de RMN de ^1H , ^{13}C , HSQC ^1H - ^{13}C , HMBC ^1H - ^{13}C e HMBC ^1H - ^{15}N do complexo Pt(bmpg)Cl₂ (DMSO-d ₆ , 500MHz, 175 MHz, 50,7 MHz) .	63
Tabela 18	Dados espectrais de deslocamento de ^{15}N dos compostos estudados, (DMSO-d ₆ , 50,7 MHz).	65

LISTA DE ABREVIACÕES E SBOLOS

δ_N	Deslocamento químico de Nitrogênio-15 (em ppm)
δ_H	Deslocamento químico de Hidrogênio-1 (em ppm)
δ_C	Deslocamento químico de Carbono-13 (em ppm)
TMS	Tetrametilsilano
Hz	Hertz
MHz	Megahertz
ppm	Partes por milhão
J	Constante de acoplamento
d	Dubleto
s	singleto
dd	Duplo-dubleto
ddd	Duplo-duplo-dubleto
td	triplete de dubletos
m	Multiplete
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
IV	Espectroscopia no Infravermelho
DTGA	Análise Termogravimétrica
HMBC	Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation
HSQC	Heteronuclear Single-Quantum Correlation

bmpg	<i>N</i> -benzoil- <i>N'</i> -(4-metilfenil)- <i>N''</i> -(2-piridinil)-guanidina
bhpg	<i>N</i> -benzoil- <i>N'</i> -(2-hidroxietil)- <i>N''</i> -(2-piridinil)-guanidina
KBr	Brometo de potássio
MeOH	Metanol
ν	Estiramento
(w)	Fraca
(m)	Média
(s)	Forte
ORTEP	Ing. Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program (programa de ilustração gráfica de elipsóides térmicos do Laboratório Oak Ridge).

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados cinco novos complexos de platina (II) com guanidinas, **Pt₂(bmpg)₂Cl₂**, **Pt(bmpg)Cl₂**, **Pt(bmpg)₂Cl₂**, **Pt(bhpg)₂Cl₂** e **Pt(bhpg)Cl** (**bhpg** = [*N*-benzoil-*N'*-(2-hidroxietil)-*N''*-(2-piridinil)-guanidina] e **bmpg** = [*N*-benzoil-*N'*-(4-metilfenil)-*N''*-(2-piridinil)-guanidina]), sob diferentes condições de reação. Os compostos foram caracterizados por análise elementar (C, H e N), Análise Termogravimétrica (TGA) e espectroscopias de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H, ¹³C, HMBC ¹H-¹⁵N, HMBC ¹H-¹³C e HSQC ¹H-¹³C e na região do Infravermelho (IV). Para os complexos **Pt₂(bmpg)₂Cl₂** e **Pt(bhpg)Cl**, as estruturas cristalográficas foram resolvidas por difração de raios-X de monocristais. As estruturas cristalográficas dos complexos **Pt₂(bmpg)₂Cl₂** e **Pt(bhpg)Cl**, revelaram uma coordenação tridentada do ligante ao metal com a participação do nitrogênio do centro CN₃, guanidínico, do nitrogênio piridínico e do carbono aromático de um anel benzênico adjacente. Para os demais complexos as estruturas moleculares foram sugeridas baseadas nos dados de infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear. Em todos os complexos as bandas em torno de 1619-1637 cm⁻¹ foram atribuídas ao estiramento ν(C=N), sugerindo a participação desse grupo na coordenação com centro metálico. Para os complexos **Pt₂(bmpg)₂Cl₂**, **Pt(bmpg)Cl₂** e **Pt(bhpg)Cl**, as bandas em torno de 1531-1572 cm⁻¹, atribuídas ao estiramento ν(C=C) do anel aromático, em comparação aos ligantes (1562-1568 cm⁻¹), sofreram um deslocamento significativo sugerindo a participação desse grupo na coordenação com o íon metálico. Através das atribuições de RMN de ¹H, ¹³C e ¹⁵N de todos os complexos, comparado com das guanidinas livres, permitiu sugerir a participação do grupo CN₃ na coordenação ao metal. Além disso, para o complexo **Pt(bmpg)Cl₂**, por meios das correlações de RMN HSQC ¹H-¹³C e HMBC ¹H-¹³C, sugeriu-se a coordenação ao carbono aromático completando a tetracoordenação com dois íons cloretos em *cis*.

ABSTRAT

In this work five new complexes of platinum (II) **Pt₂(bmpg)₂Cl₂**, **Pt(bmpg)Cl₂**, **Pt(bmpg)₂Cl₂**, **Pt(bhpg)₂Cl₂** and **Pt(bhpg)Cl** (**bhpg** = [*N*-benzoyl-*N'*-(2-hydroxyethyl)-*N''*-(2-pyridinyl)-guanidine] and **bmpg** = [*N*-benzoyl-*N'*-(4-methylphenyl)-*N''*-(2-pyridinyl)-guanidine] were synthesized under different reaction conditions. All compounds were characterized by elemental analysis (C, H and N), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) ¹H, ¹³C, HMBC ¹H-¹⁵N, HMBC ¹H-¹³C and HSQC ¹H-¹³C and infrared spectroscopy (IR). For **Pt₂(bmpg)₂Cl₂** and **Pt(bhpg)Cl**, the crystallographic structures were determinate by X-ray diffraction to single crystals. The crystallographic structure of the complex **Pt₂(bmpg)₂Cl₂** and **Pt(bhpg)Cl**, revealed a trident ligand coordination to the metal with the participation of the nitrogen center of the CN₃, guanidine, pyridine nitrogen and the aromatic carbon adjacent to a benzene ring. The molecular structure for the other complex were suggested by infrared and RMN spectra. In stretching ν(C=N) all complex bands around 1619-1637 cm⁻¹ assigned to suggesting the participation of this group in coordination with the metal center. For complex **Pt₂(bmpg)₂Cl₂**, **Pt(bmpg)Cl₂** and **Pt(bhpg)Cl**, the bands around 1531-1572 cm⁻¹ to stretching ν(C=C) aromatic ring, compared to ligands assigned (1562-1568 cm⁻¹), experienced a significant shift suggesting the participation of this group in coordination with the metal ion. Through the assignments of NMR ¹H, ¹³C and ¹⁵N of all the complexes, compared with the free guanidines, suggests the participation of the group coordinating the metal CN₃. In addition to the complex **Pt(bmpg)Cl₂**, through the correlations of NMR HSQC ¹H-¹³C and HMBC ¹H-¹³C, it was suggested coordination aromatic carbon tetracoordenação completing the two chloride ions in *cis*.

1. Introdução

1.1. Considerações gerais sobre os complexos de Platina(II)

O estudo de complexos metálicos na quimioterapia do câncer teve grande impulso depois da descoberta das propriedades antitumorais da *cis*-[diaminodicloroplatina(II)], *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂], comumente chamada *cisplatina*, sendo uma das substâncias mais utilizadas em protocolos anti-câncer nos dias de hoje. Esse complexo foi primeiramente sintetizado por Michel Peyrone em 1845, mas somente 50 anos depois Alfred Werner propôs uma geometria quadrado planar com a possibilidade de dois isômeros *cis* e *trans* (**Figura 1**) (Alderden *et al*, 2006).

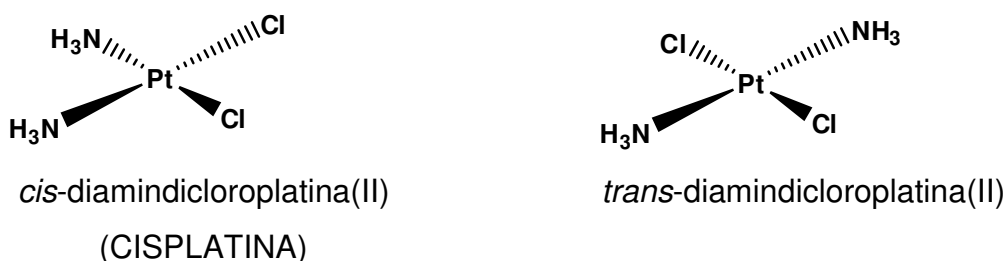


Figura 1: Isômeros da diaminodicloroplatina.

Entretanto, as propriedades antitumorais desse complexo só foram descobertas mais de um século após a sua descrição, no final da década de 60 por Barnet Rosenberg, ao estudar o efeito do campo elétrico no crescimento de cultura de células de *Escherichia coli* (Bertini *et al*, 1994). Porém, apenas 10 anos após a descoberta da sua ação, em 1978, a cisplatina foi aprovada pelo FDA (Food and Drug Administration) para comercialização no mercado Americano (Aletras *et al*, 1995).

O carcinoma testicular, que era quase sempre letal, tornou-se curável em mais de 85% dos casos quando submetido ao tratamento com esse composto (Najjar, 1992). Atualmente a cisplatina é usada em vários outros tipos de neoplasias, sobretudo em associação com outras drogas, em vários esquemas terapêuticos (Dietrich, *et al*, 2008). Na **Tabela 1** encontram-se resumidos os resultados da atividade antitumoral da cisplatina em sistemas animais.

Tabela 1: Representação da atividade antitumoral da cisplatina em sistema animal^a.

Tumor	Melhores resultados	Índice ^b
Sarcoma-180 avançado (sólido)	100% de cura	++
Câncer de pele B-16 (sólido)	8 - 10 % cura	++
Câncer de pulmão primário (sólido)	100 % inibição	+
Leucemia L1210 (disseminado)	4 - 10 % cura	++
Carcinoma mamário	77 % regressão total	

^a Adaptado da referência Farrel (1989).

^b ++ = significativamente ativo; + = atividade mínima.

A descoberta das propriedades antitumorais da cisplatina constituiu um marco na história da Química Medicinal, a qual inicialmente dedicava-se quase que exclusivamente ao estudo de compostos orgânicos e produtos naturais. Depois dessa descoberta, abriu-se uma nova perspectiva com a inclusão de complexos metálicos como possíveis agentes terapêuticos. Desde então, vários trabalhos têm se dedicado a investigar o mecanismo de ação da cisplatina em biomoléculas (Jamieson, 1999), em células (Krause-Heuer, 2009) e no organismo (Farrel, 1989).

Existem evidências de que drogas de platina exercem seus efeitos citotóxicos através da formação do aduto Pt-DNA induzindo a apoptose, porém a relativa contribuição dos diferentes adutos é ainda desconhecida (Klein e Hambley, 2009). No entanto, sabe-se que a cisplatina sofre ataques de proteínas presentes no plasma sanguíneo, como as que possuem grupos tiois, promovendo a desativação de boa parte da cisplatina administrada além dos efeitos graves colaterais. A cisplatina que permanece intacta entra nas células do tumor, principalmente por difusão através da membrana celular. Como a concentração de cloreto intracelular é relativamente baixa, os cloretos são substituídos por água formando uma espécie positivamente carregada, essa espécie reage com uma das bases do DNA (geralmente guanina) formando o aduto, causando uma distorção significativa, que

podem ser reconhecidas e reparadas por proteínas de ligação do DNA, ou iniciar a apoptose (**Figura 2**). Resultados recentes sugerem que a cisplatina pode ser transportada ativamente através das membranas celulares por proteínas Cu transportadoras (Alderden *et al*, 2006). Portanto, entender o mecanismo de ação da cisplatina, tem aberto caminhos para o desenvolvimento de análogos de platina mais ativos e menos tóxicos (Fontes e Almeida, 1997).

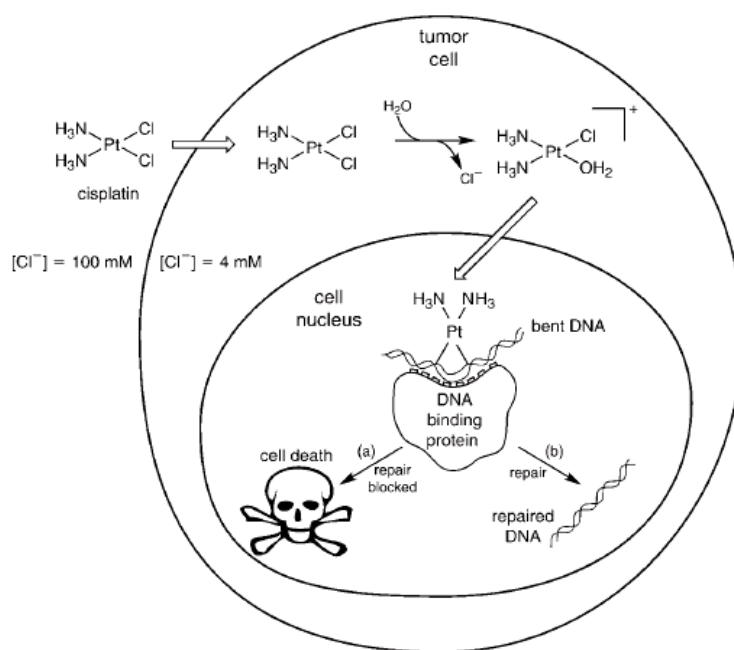
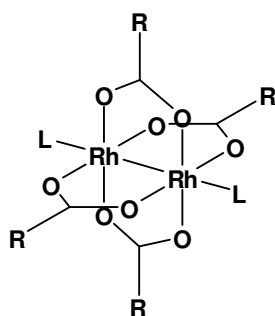


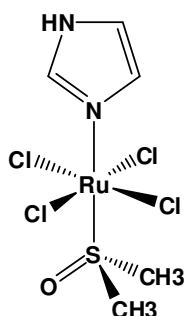
Figura 2: Mecanismo de ação da cisplatina (adaptado da referência Alderden *et al*, 2006).

Apesar da ação da cisplatina, seu uso implica em graves efeitos colaterais como neuro-toxidez, nefro-toxidez e toxidez ao trato intestinal (Fontes e Almeida, 1997), além do surgimento de resistência celular, baixa solubilidade em água e o estreito espectro de atividade (Ligia, 2007). Esses obstáculos têm levado ao estudo de outros derivados platínicos, bem como de novos derivados com outros metais. Dentre estes, podem ser citados complexos de ródio (1), rutênio (2) e ouro (3), apresentados na **Figura 3**, sendo que os dois primeiros parecem ser os mais promissores (Najjar, 1992).



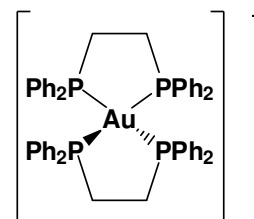
(1)

Carboxilato de Ródio(II)



(2)

trans-tetracloro-imidazol(*S*-
dimetilsulfoxido) de rutênio(III)
NAMI-A

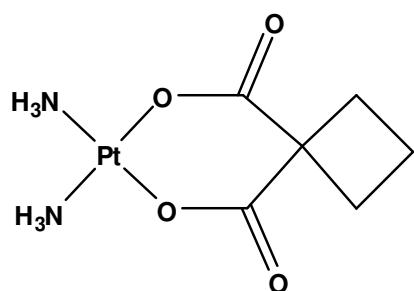


(3)

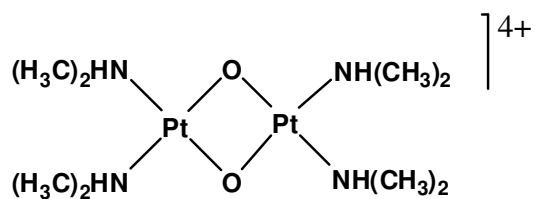
Íon *bis*(difosfanil) de
ouro(I)

Figura 3: Complexos promissores de ródio (1), rutênio (2) e ouro (3)

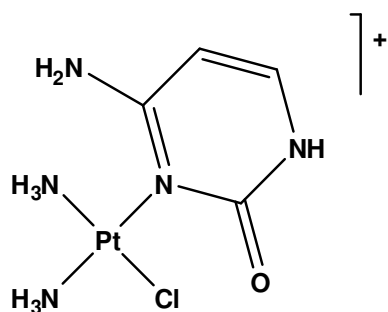
Com o objetivo de se obter compostos platínicos mais eficazes e menos tóxicos, diferentes classes de ligantes, que induzem distintas formas de coordenação, têm sido estudados: ácidos dicarboxílicos (coordenado pelo *O*-carboxílico) (4) (Aletras *et al*, 1995), tetraminas (duas platinas coordenadas por *N*-amina) (5) (Cubo *et al*, 2009), triaminas (platina coordenada a três *N*-doadores) (6) (Hollis *et al*, 1989), tiossemicarbazonas (coordenação pelo N e S) (7) (Demertiz *et al*, 2009), guanidinas (coordenação pelos *N*-guanidínico) (8) (Dinger *et al*, 1998), entre outros. Ainda existem compostos denominados *bis*(platina) (9), que são compostos binucleares de platina com duas unidades $[Pt(aminas)_n]^{2+}$ ligadas através de uma diamina com cadeia carbônica de comprimento variável (**Figura 4**). Tais sistemas têm apresentado bons resultados antitumorais por um mecanismo, provavelmente, diferente dos complexos monoméricos (Fontes e Almeida, 1997).



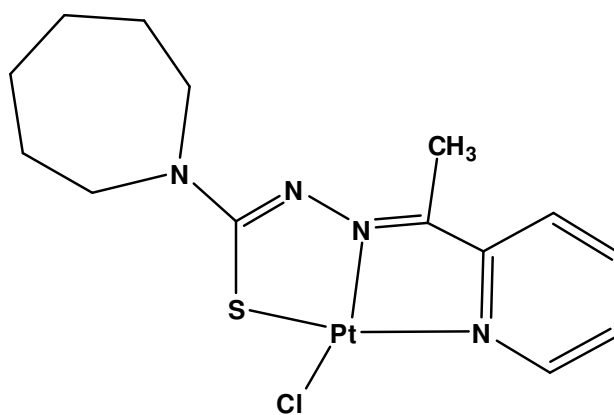
(4)



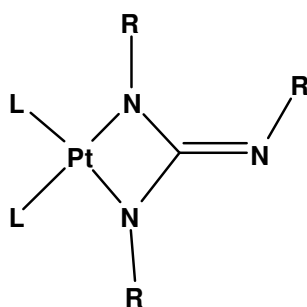
(5)



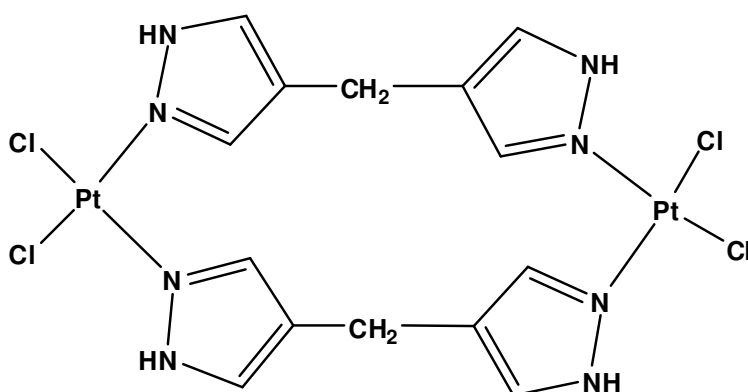
(6)



(7)



(8)



(9)

Figura 4: Compostos platínicos com diferentes classes de ligantes, que induzem distintas formas de coordenação.

A variada atividade antitumoral demonstrada por compostos de platina(II), de configuração d^8 , quadrado planares, têm estimulado o estudo de novos ligantes que induzem formas de coordenação distintas. Nos últimos 20 anos tem-se observado um crescimento no número de publicações onde ligantes versáteis, tais como guanidinas têm sido usadas na química de coordenação. (Bailey *et al*, 1997; Coles, 2006).

As guanidinas são espécies orgânicas que possuem uma alta basicidade ($pK_a = 13,6$), associada com a delocalização dos elétrons π através da simétrica unidade CN_3 no cátion guanídio (**Figura 5**) (Raczynska *et al*, 2003). Sua flexibilidade estérica e eletrônica possibilita a formação de uma gama de complexos com distintas formas de coordenação (Castillo-Blum, S. E. e Barba-Behrens, 2000; Bailey e Pace, 2001; Dorokhtei *et al*, 2003).

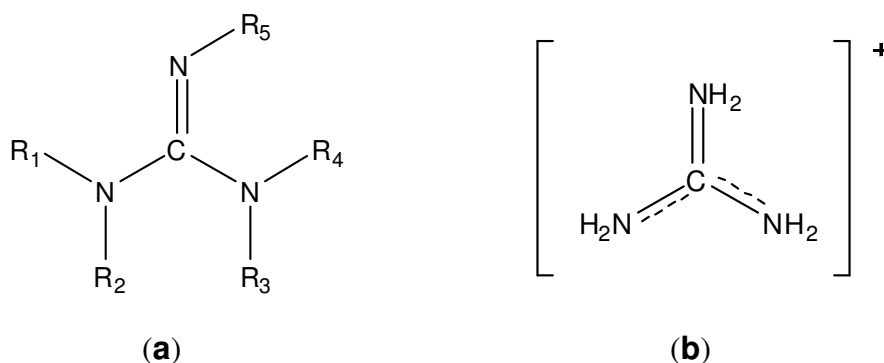


Figura 5: Estrutura geral da guanidina (a) e íon guanídio (b).

Coles e colaboradores (2006) e Bailey e Pace (2001), descreveram o uso de guanidinas neutras como ligantes em uma gama de compostos metálicos, mostrando a formação de complexos quelatos estáveis onde a coordenação ao íon metálico ocorre através do *N*-imínico (**Figura 6**).

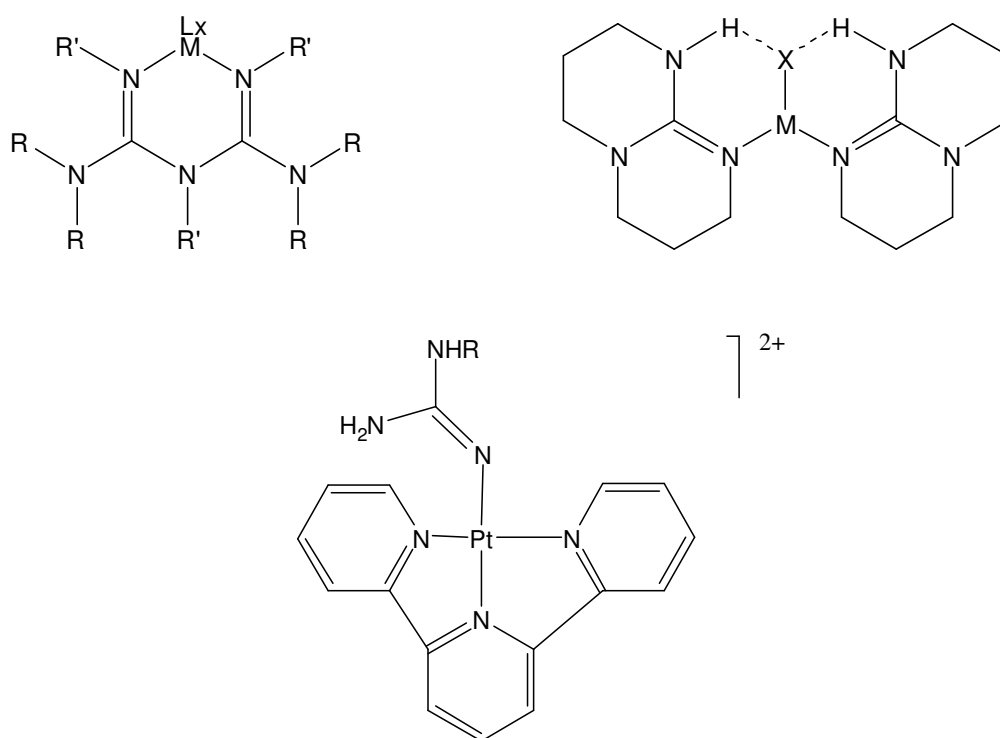


Figura 6: Representação estrutural de complexos quelatos estáveis com guanidinas neutras.

Quintino (2007) apresenta complexos de cobre(II) com guanidinas *N*-benzoil-*N'*-(2-hidroxietil)-*N''*-(2-piridinil)-guanidina (**bhpg**) (**10**), e *N*-benzoil-*N'*-(4-metilfenil)-*N''*-(2-piridinil)-guanidina (**bmpg**) (**11**), formando anéis quelatos de seis membros com o íon cobre (II), mostrando que a coordenação tende a acontecer no nitrogênio imínico da guanidina (**Figura 7**).

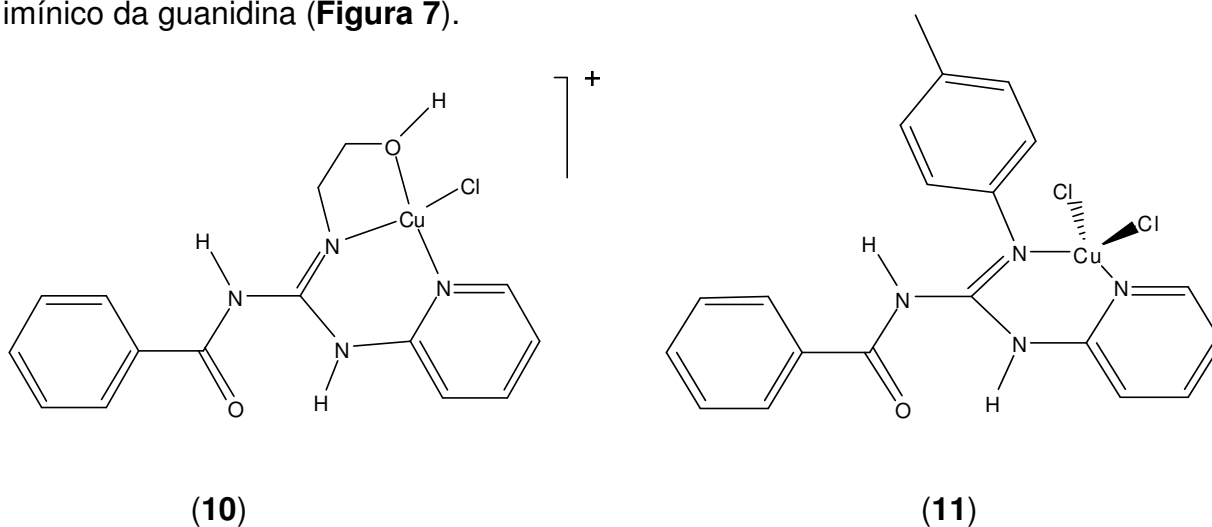


Figura 7: Complexos de cobre(II) com as guanidinas *N*-benzoil-*N'*-(2-hidroxietil)-*N''*-(2-piridinil)-guanidina (**bhpg**) (**10**), e *N*-benzoil-*N'*-(4-metilfenil)-*N''*-(2-piridinil)-guanidina (**bmpg**) (**11**).

Guanidinas e seus derivados são de importância biológica significativa, por estarem presentes como subestruturas no aminoácido arginina, base pirimidina do DNA e muitas outras moléculas biologicamente significantes (Raczynska *et al*, 2003).

As guanidinas também têm ganhado a atenção dos pesquisadores, por apresentarem propriedades antitumorais promissoras. Os compostos *meta*-iodobenzilguanidina (MIBG) (**12**) e metilglioal *bis*(guanilhidrazona) (MGBG) (**13**), **Figura 8**, são alguns exemplos de guanidinas com atividades antitumorais (Ekelund *et al*, 2001).

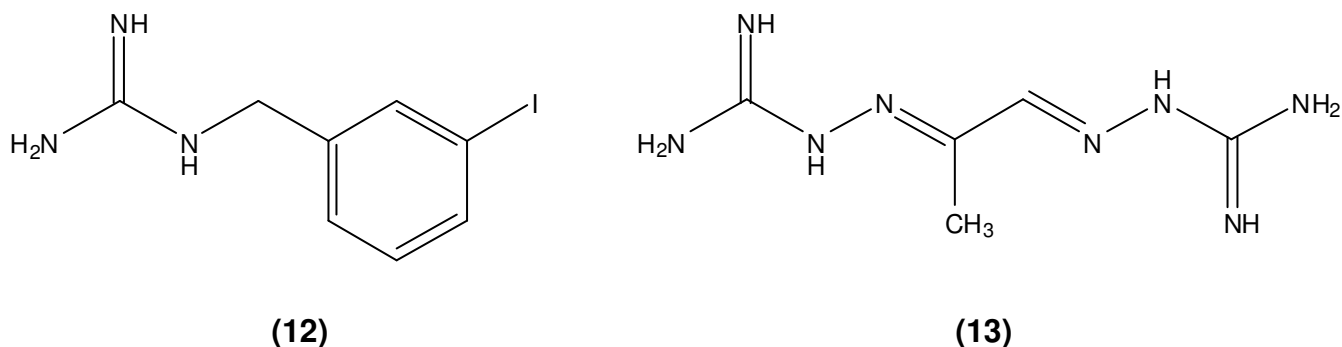
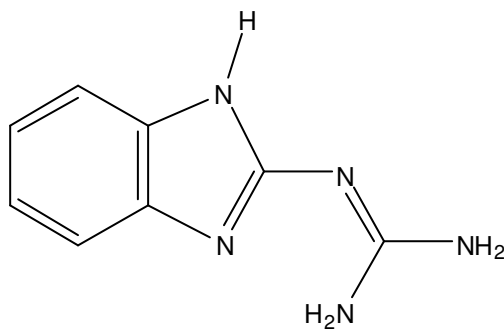


Figura 8: Exemplos de guanidinas com atividades antitumorais.

A interação de íons metálicos com ligantes biologicamente ativos como o 2-guanidinobenzimidazol, também têm atraído o interesse de pesquisadores nos últimos anos. O 2-guanidinobenzimidazol (**2gb**, **14**), **Figura 9**, e seus derivados exibem propriedades biológicas como, por exemplo, agente bloqueador dos canais de sódio da pele, diminuição da secreção do suco gástrico e possui propriedades hiperglicêmicas e hipertensivas. Poucos compostos biologicamente ativos atuam via quelação, mas pouco se conhece sobre a influência da ligação com o metal na atividade biológica (Castillo- Blum e Barba-Behresn, 2000).



(14)

Figura 9: Estrutura do 2-guanidinobenzimidazole.

Além das propriedades antitumorais, as guanidinas possuem amplo leque de atividades biológicas destacando as atividades anti-bacteriana, anti-diabética, anti-histamínica, antiinflamatória e cardiovascular (Cunha, 2000). Além disso, as guanidinas e derivados possuem propriedades de inibição da síntese de DNA, desnaturação de proteínas e modificação do potencial eletrostático de superfície da mitocôndria e em catálise (Raczynska *et al*, 2003).

1.2. Complexos Organoplatínicos

Os compostos organometálicos são considerados um grupo particular de compostos de coordenação, sendo observada uma diversidade de formas de coordenação metal-carbono (M-C), possibilitando rearranjos dos ligantes sobre o metal e sobre os próprios ligantes, enriquecendo o comportamento químico desses compostos (Farias, 2009).

O primeiro composto organometálico do bloco d sintetizado em laboratório foi $K[Pt(C_2H_4)(Cl_3)]$ (**15**), **Figura 10**, em 1827, conhecido como sal de Zeise, mas sua estrutura só foi resolvida em 1971. A ligação C=C é perpendicular ao plano formado pelo íon metálico e os íons cloretos. A síntese do sal de Zeise estimulou estudos para obtenção de novos compostos dessa natureza (Farias, 2009).

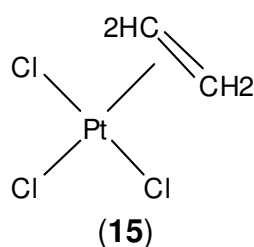


Figura 10: Estrutura do sal de Zeise.

Os complexos organometálicos possuem uma diversidade de aplicações, com destaque para organometálicos do grupo da platina que apresentam propriedades antitumorais (Haiduc e Silvestru, 1990), sistemas de bioimagens (Koo *et al*, 2009) e aplicação em catálise (Butsch *et al*, 2009).

Haiduc e Silvestru (1990) descreveram o uso de complexos de platina com ligantes π -olefinas, onde a coordenação ocorre no grupo olefínico e no átomo de nitrogênio (**Figura 11**). Esses complexos mostraram atividade contra células leucêmicas L1210.

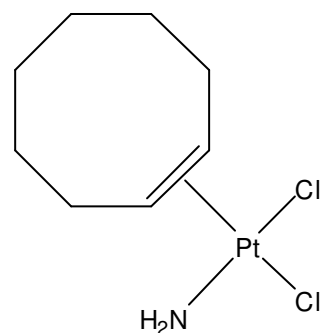
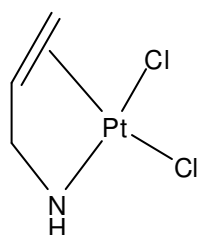
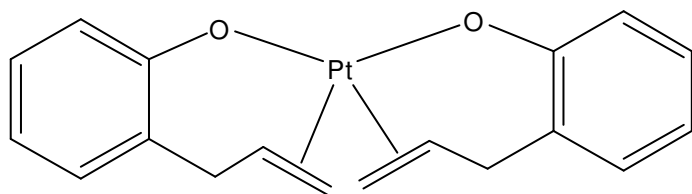
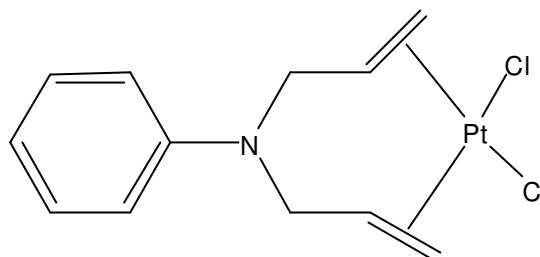


Figura 11: Complexos π olefínicos com atividade antitumoral.

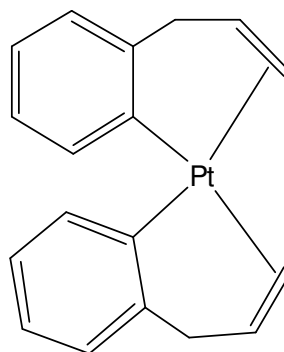
Outra série de complexos π de platina, (**16**, **17** e **18**), **Figura 12**, foram testados em cultura de células de *E. coli*, que em baixas concentrações induziram o crescimento dos filamentos, similar ao efeito provocado pela cisplatina, só que em altas concentrações (Haiduc e Silvestru, 1990).



(16)



(17)



(18)

Figura 12: Exemplos de complexos π de platina, (**16**, **17** e **18**) que induziram o crescimento dos filamentos em cultura de células de *E. coli*.

A interação de compostos organometálicos com ácidos nucleicos também tem sido estudada, sendo que uma alta seletividade da ligação de centros organometálicos com guanina e citosina foi determinada (Butsch *et al*, 2009).

Butsch e colaboradores (2009) testaram as aplicações antitumorais de complexos organoplatínicos e organopaládios de estrutura geral [(COD)M(R)] onde (R = metil ou neopentil (2,2-dimetilpropanil); M = Pd ou Pt e COD = 1,5-ciclo-octadieno (**Figura 13**). Testes preliminares revelaram atividades promissoras dos organoplatínicos frente a HT-29 e a carcinoma de cólon MCF-7 de células de cancro de mama, mostrando que os fragmentos do complexo COD ligam-se eficazmente nas nucleobases citosina e uracila. Esses resultados aumentam as perspectivas na introdução de ligantes biorrelevantes no desenvolvimento de moléculas precursoras.

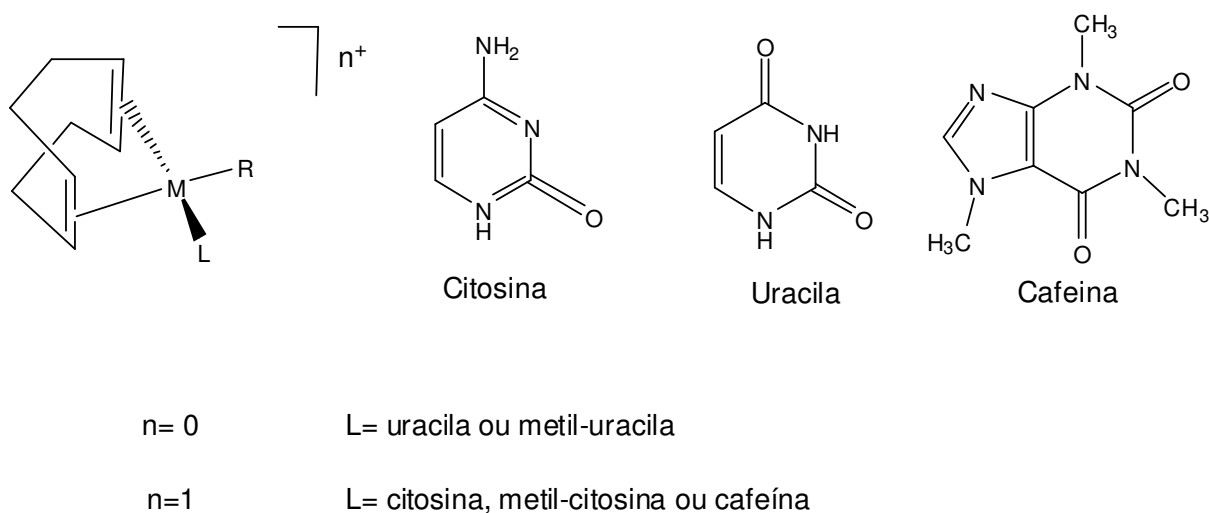


Figura 13: Complexos organometálicos com ligantes biorrelevantes.

2. Objetivos

2.1. Objetivos gerais

Observando as propriedades antitumorais apresentadas por complexos de platina e os compostos de guanidinas o objetivo desse trabalho é sintetizar duas guanidinas e estudar sua coordenação com átomo de platina(II).

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar duas guanidinas: *N*-benzoil-piridinilguanidinas: *N*-benzoil-*N'*-(2-hidroxi-etil)-*N''*-(2-piridinil)-guanidina (**bhpg**), e *N*-benzoil-*N'*-(4-metilfenil)-*N''*-(2-piridinil)-guanidina (**bmpg**) **Figura 14**.

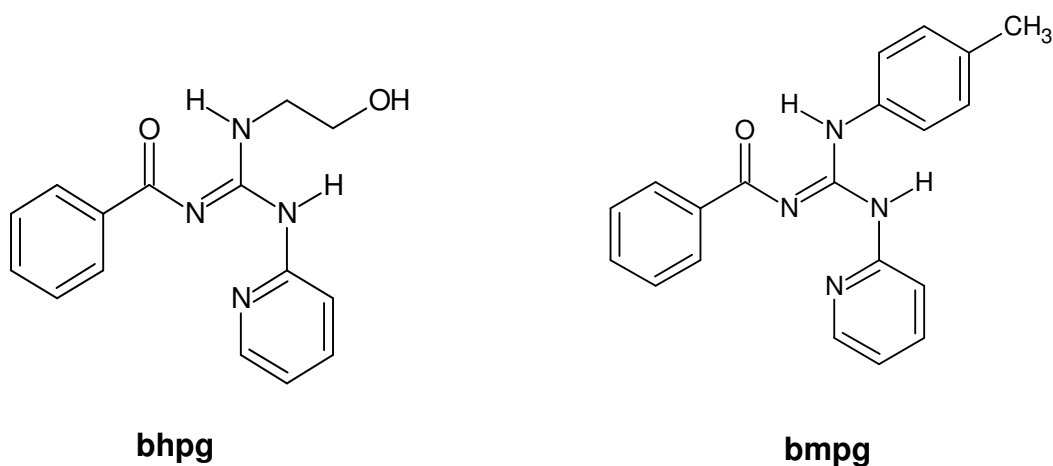
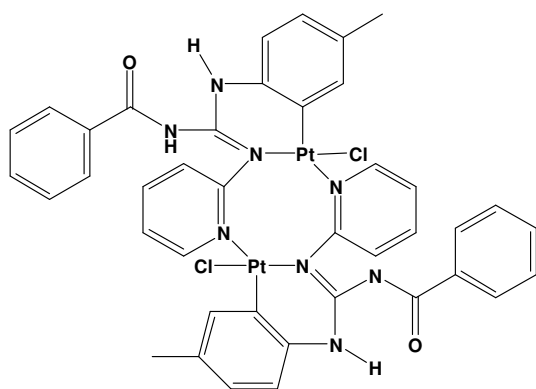
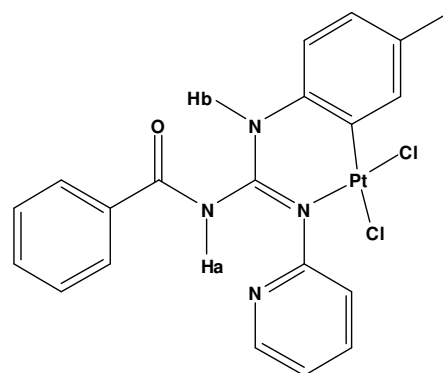


Figura 14: Estruturas dos ligantes *N*-benzoil-*N'*-piridinil-guanidinas.

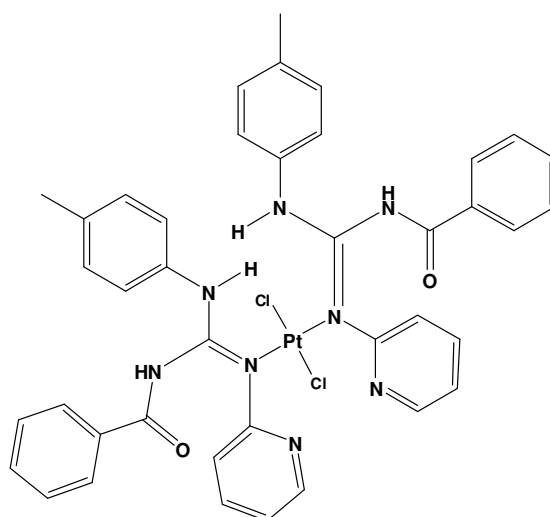
- Sintetizar complexos de platina(II) coordenados a duas *N*-benzoil-*N'*-piridinil-guanidinas, **bhpg** e **bmpg**, utilizando duas condições de reação: a temperatura ambiente e sob refluxo, para a obtenção dos complexos apresentados na **Figura 15**.
- Caracterizar estruturalmente os compostos sintetizados por análise de difratometria de Raios-X.
- Caracterizar estruturalmente os compostos por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).



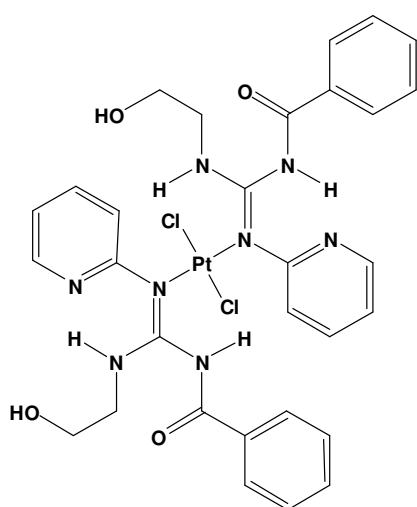
[Pt₂(bmpg)₂Cl₂]



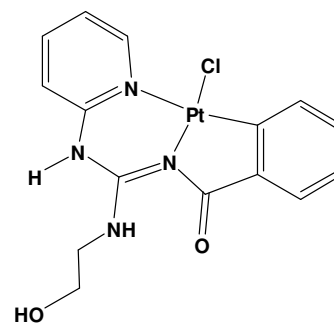
[Pt(bmpg)Cl₂]



[Pt(bmpg)₂Cl₂]



[Pt(bhpg)₂Cl₂]



[Pt(bhpg)Cl]

Figura 15: Estruturas dos complexos sintetizados.

3. Experimental

3.1. Materiais

Os reagentes de partida foram utilizados sem prévia purificação. As *N*-benzoil-tiouréias, *N*-benzoil-guanidinas e os complexos de platina foram purificados por cromatografia em coluna utilizando sílica gel-60 como fase estacionária. As eluições foram realizadas em ordem crescente de polaridade.

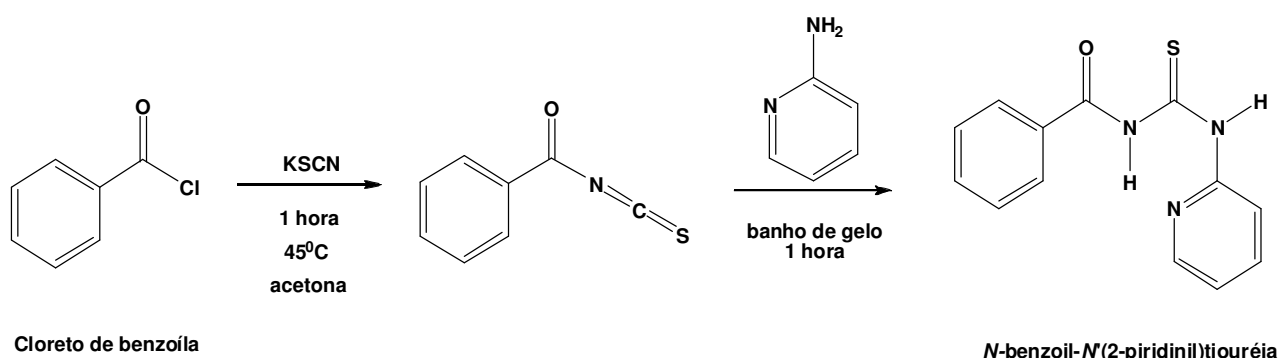
3.2. Caracterização

As *N*-benzoilguanidinas e os complexos *N*-benzoilguanidinas foram caracterizados utilizando análise elementar e diferentes técnicas espectroscópicas. As análises elementares de C, H e N foram realizadas em um equipamento CHNS-O FLASH 2000, THERMO SCIENTIFIC com padrão BBOT. As análises térmicas foram realizadas em um equipamento SHIMADZU, modelo DTG-60H, em cadinho de alumina, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, no intervalo de temperatura 10 a 1000 °C, com fluxo de nitrogênio. Os espectros na região do infravermelho foram registrados num equipamento da PERKIN ELMER, na região de 4000 a 400 cm⁻¹, em disco de KBr. As análises na região do infravermelho em baixas frequências (700 a 100 cm⁻¹) foram feitas com discos de polietilenoglicol. Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H e de ¹³C e HMBC ¹H-¹⁵N foram obtidos em um equipamento BRUKER AVANCE III 11,75 T de 500 MHz para Hidrogênio, 125 MHz para ¹³C e 50,7 MHz para ¹⁵N, sendo que os deslocamentos foram dados em ppm, tendo como padrão interno o tetrametilsilano TMS (δ = 0,0 ppm), e os solventes utilizados foram clorofórmio e DMSO deuterados. Os dados cristalográficos foram coletados pelo difratômetro CAD4 utilizando radiação de CuK α , à temperatura ambiente, no laboratório de cristalografia do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.

3.3. Preparação dos compostos

3.3.1. Preparação da *N*-benzoil-*N'*-(2-piridinil)tiouréia

A *N*-benzoil-*N'*-(2-piridinil)tiouréia foi sintetizada seguindo a metodologia descrita por Murtaza *et al* (2009), onde 1,74 mL (0,015 mol) de cloreto de benzoíla foi adicionado a 0,016 mol de tiocianato de potássio em 15 mL de acetona e deixada sob agitação por 1 h a 45 °C (**Esquema 1**).

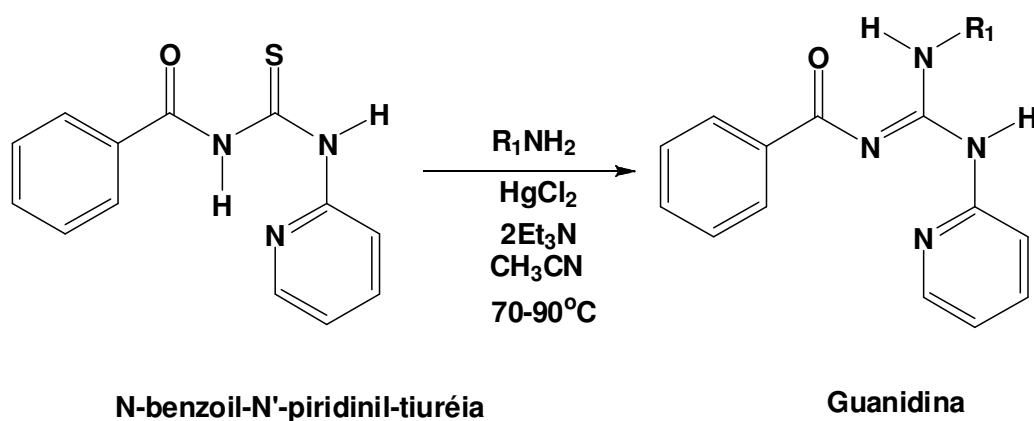


Esquema 1: Rota sintética da *N*-benzoil-*N'*-(2-piridinil)tiouréia.

A mistura foi deixada sob repouso até atingir temperatura ambiente. Sob agitação e banho de gelo, adicionou-se 0,015 mol da 2-aminopiridina e deixou-se reagir por 1 hora. Após esse período, o solvente foi evaporado a pressão reduzida. A *N*-benzoil-*N'*-(2-piridinil)tiouréia foi ressolubilizada em clorofórmio para posterior extração com solução saturada de cloreto de sódio (NaCl). A fase orgânica foi seca com sulfato de potássio, filtrada e evaporada. Foi obtido um sólido amarelo com 70% de rendimento. Análise elementar de C₁₃H₁₁N₃OS: experimental (%) C 60,84, H 4,23, N 16,44; calculado (%) C 60,68, H 4,31 e N 16,33. IV (KBr, ν cm⁻¹): 3281 e 3175 (N – H), 3019 (C – H aromático), 1677 (C=O), 1546 (C=C aromático), 1370 (C=S). RMN ¹H (δ , CDCl₃, 500 MHz): δ 13,09 (1H, s, N-H), δ 9,14 (1H, s, N-H), δ 8,8 (1H; d; 8,5 Hz), δ 8,4 (1H; d; 4,7 Hz), δ 7,84 (2H; d; 7,2 Hz), δ 7,75 (1H; ddd; 2,2; 7,2; 8,5 Hz), δ 7,62 (1H; m), δ 7,51 (2H, m), δ 7,15 (1H; dd; 5,1; 7,2 Hz).

3.3.2. Preparação das *N*-benzoil-*N'*-(2-piridinil)guanidinas

As guanidinas foram sintetizadas seguindo a metodologia descrita por Quintino (2007), onde a *N*-benzoil-*N'*-(2-piridinil)tiouréia foi colocada para reagir com diferentes aminas sob determinadas condições (**Esquema 2**), sendo que as reações foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada para indicar o término da reação.



Esquema 2: Rota sintética das *N*-benzoil-*N'*-piridinil-guanidinas.

O sólido obtido foi filtrado em celite e posteriormente purificado por cromatografia em coluna, eluída com hexano: AcOEt em gradiente crescente de polaridade. As condições e reagentes utilizados na preparação das guanidinas, bem como os respectivos rendimentos estão descritas na **Tabela 2**.

Tabela 2: Condições e reagentes utilizados na preparação das guanidinas.

Guanidina	Et ₃ N (mmol)	HgCl ₂ (mmol)	Amina (R ₁)	Temp. (°C)	Tempo (h)	Rendimento (%)
Bmpg	4	4	<i>p</i> -toluidina (2mmol)	75 °C	5 horas	78
Bhpg	8	4	etanoamina (4,1mmol)	70 °C	6 horas	81

3.3.3. Preparação do sal de platina (K_2PtCl_4)

Uma solução aquosa de cloreto de potássio foi adicionada sob a solução aquosa do ácido hexacloroplatinato (H_2PtCl_6) na proporção 1:2,5 (H_2PtCl_6 : KCl), observando uma mudança na coloração (vermelho para amarelo) e formação de um precipitado. O sólido foi separado, lavado três vezes com água gelada e seco em estufa por 24 horas a 80 °C obtendo o composto K_2PtCl_6 com 90% de rendimento. O composto K_2PtCl_6 foi solubilizado em água quente e reduzido com solução de hidrazina (N_2H_4) 1%, adicionada gota a gota até a coloração da solução mudar de amarelo para vermelho, indicando a redução da platina(IV) para (II) obtendo o composto K_2PtCl_4 com rendimento 77% (sólido vermelho).

3.3.4. Preparação dos complexos de platina

3.3.4.1. Preparação dos complexos de platina a temperatura ambiente

3.3.4.1.1. Complexos $[Pt(bmpg)_2Cl_2]$ e $[Pt(bmpg)Cl_2]$

Uma solução de cloreto de platina(II) (1mmol) em metanol/ H_2O (1:1) foi adicionada a uma solução de guanidina **bmpg** (1mmol) em clorofórmio/metanol (1:0,5). A mistura foi mantida sob agitação por 72 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, o sólido foi extraído com clorofórmio, seco a vácuo, e purificado por coluna cromatográfica, eluída com Hexano:AcOEt e $CHCl_3$:MeOH e gradiente crescente de polaridade. Obteve-se um sólido amarelo para o complexo $[Pt(C_{20}H_{18}N_4O)_2Cl_2]$ com 34,5% rendimento e amarelo acastanhado para o complexo $[Pt(C_{20}H_{18}N_4O)Cl_2]$ com 60,5% de rendimento. Para $C_{40}H_{36}PtN_8O_2Cl_2$: análise elementar: experimental: C 52,08%, H 3,81%, N 11,74%, calculado: C 51,84 %, H 3,92%, N 12,09%. IV (KBr, $\nu\text{ cm}^{-1}$): 3252 (w), 3059 (w), 2921 (w), 1624 (s), 1599 (s), 1568 (s). (1H. Para $C_{20}H_{18}N_4PtOCl_2$: análise elementar: experimental: C 35,99%, H 2,95%, N 8,33%, calculado: C 36,93%, H 3,72%, N 8,61%. IV (KBr, $\nu\text{ cm}^{-1}$): 3252 (w), 3059 (w), 2921 (w), 1637(m), 1616 (m), 1531 (w).

3.3.4.1.2. Complexos [Pt(bhpg)₂Cl₂] e [Pt(bhpg)Cl]

Uma solução de cloreto de platina(II) (1mmol) em metanol/H₂O (1:1) foi adicionada a uma solução de guanidina **bhpg** (1mmol) em clorofórmio/ metanol (1:0,5). A mistura foi mantida sob agitação por 72 horas a temperatura ambiente posteriormente o sólido foi extraído com clorofórmio, seco a vácuo, e purificado por coluna cromatográfica, eluída com Hexano:AcOEt e CHCl₃:MeOH e gradiente crescente de polaridade. Obteve-se dois produtos, um sólido amarelo chamado de [Pt(C₁₅H₁₅N₄O₂)₂Cl₂] com 21,0% de rendimento e um sólido marrom acastanhado chamado de [Pt(C₁₅H₁₅N₄O₂)Cl] com 53,4% de rendimento. Para C₃₀H₃₂N₈PtO₄Cl₂: análise elementar: experimental: C 40,22%, H 3,44%, N 12,09%, calculado: C 40,55%, H 4,31%, N 12,61%. IV (KBr, ν cm⁻¹): 3248 (m), 3071 (m), 1623 (s), 1559 (m), 1585 (s). RMN ¹H: .Para C₁₅H₁₅N₄O₂PtCl: análise elementar: experimental: C 35,09%, H 2,92%, N 10,91%, calculado: C 35,06%, H 2,94%, N 10,90%. IV (KBr, ν cm⁻¹): 3476 (m), 3233 (w), 2915 (w), 1632 (m), 1616 (s), 1544 (w). RMN ¹H: 9,44 ppm (1H, N-H), 7,87 ppm (1H), 7,62 ppm (1H), 7,51 ppm (3H), 7,45 ppm (1H), 3,59 ppm (4H). RMN ¹³C: 167,2; 148,9; 140,0; 133,2; 131,4; 128,7; 60,0 ppm.

3.3.4.2. Preparação do complexo de platina sob refluxo

3.3.4.2.1. Complexo [Pt₂(bmpg)₂Cl₂]

Uma solução do sal de platina K₂PtCl₄ (1 mmol) em metanol/H₂O (1:1) foi adicionada a solução da guanidina **bmpg** (1mmol) em clorofórmio/metanol (1:0,5). A mistura foi mantida sob agitação e refluxo por 12 horas a 60 °C. Posteriormente o sólido foi extraído com clorofórmio, seco a vácuo, e purificado por coluna cromatográfica, eluída com Hexano:AcOEt e CHCl₃:MeOH em gradiente crescente de polaridade. Obteve-se um sólido marrom denominado [Pt₂(C₂₀H₁₆N₄O)₂Cl₂] com rendimento de 65%. O sólido foi cristalizado, por evaporação lenta, da fração cromatográfica. Análise elementar para C₄₀H₃₂N₈Pt₂O₂Cl₂: experimental: C 41,55%, H 3,29%, N 9,45%, calculado: C 42,82%, H 3,23%, N 9,99%. IV (KBr, ν cm⁻¹): 3419

(w), 3052 (w), 2919 (m), 1619 (s), 1600 (s), 1572 (m). RMN ^1H : 11,16ppm (1H, N-H), 9,34ppm (1H, N-H), 8,19ppm (1H), 7,84ppm (2H), 7,81ppm (1H), 7,62ppm (1H), 7,28ppm (1H), 7,02ppm (1H), 6,84ppm (1H), 6,80ppm (2H), 2,21pp (3H). RMN ^{13}C : 167,8; 165,0; 157,6; 151,2; 140,0; 139,0; 135,0; 134,0; 133,0; 128,8; 128,5; 123,4; 127,5; 126,3; 116,0; 20,8 ppm.

3.3.4.2.2. Complexo [Pt(bhpg)Cl]

Uma solução do sal de platina K_2PtCl_4 (1 mmol) em metanol/ H_2O (1:1) foi adicionada a solução da guanidina **bhpg** (1mmol) em clorofórmio/metanol (1:0,5). A mistura foi mantida sob agitação e refluxo por 12 horas a 60 °C. Posteriormente o sólido foi extraído com clorofórmio, seco a vácuo, e purificado por coluna cromatográfica, eluída com Hexano:AcOEt e CHCl_3 :MeOH em gradiente crescente de polaridade. Obteve-se um sólido marrom acastanhado denominado **[Pt(C₁₅H₁₅N₄O₂)Cl]** com rendimento de 63%. O sólido foi cristalizado, por evaporação lenta, da fração cromatográfica. Análise elementar para **C₁₅H₁₅N₄PtO₂Cl**: experimental: C 35,09%, H 2,92%, N 10,91%, calculado: C 35,06%, H 2,94%, N 10,90%. IV (KBr, $\nu\text{ cm}^{-1}$): 3476 (m), 3233 (w), 2915 (w), 1632 (m), 1616 (s), 1544 (w). RMN ^1H : 9,44 ppm (1H, N-H), 7,87 ppm (1H), 7,62 ppm (1H), 7,51 ppm (3H), 7,45 ppm (1H), 3,59 ppm (4H). RMN ^{13}C : 167,2; 148,9; 140,0; 133,2; 131,4; 128,7; 60,0 ppm.

4. Resultados e Discussões

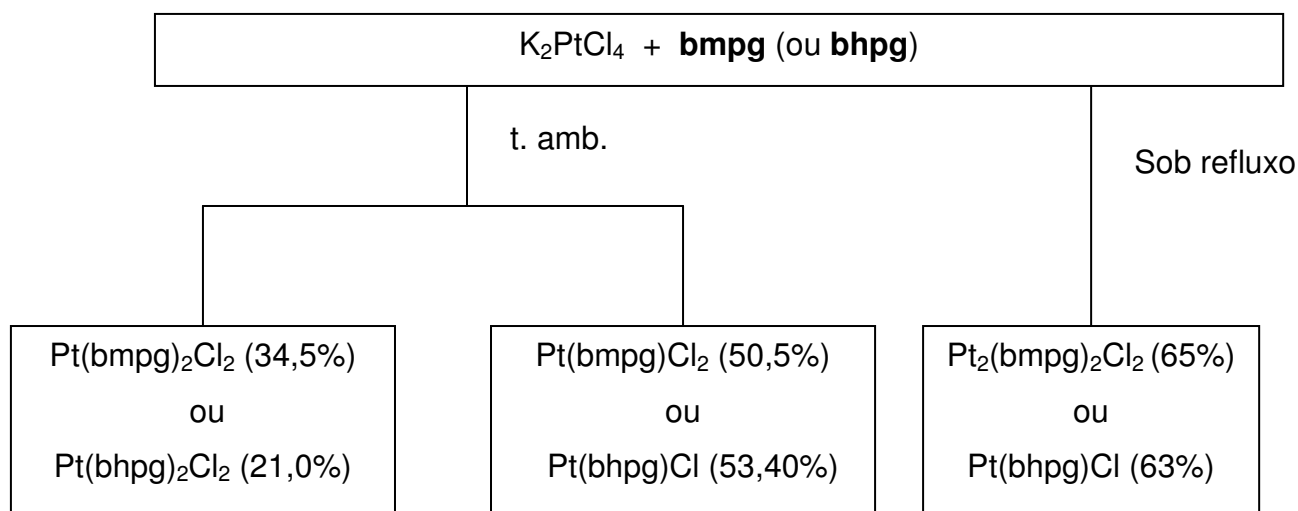
4.1. Aspectos gerais sobre a síntese e composição das guanidinas e dos complexos

Neste trabalho, primeiramente, foram sintetizadas duas guanidinas com estruturas apresentadas na **Figura 14, pag. 13**, sendo que estas foram preparadas como descrito na literatura Quintino (2007).

A presença de grupos doadores adicionais (piridina), no geral, pode resultar na formação de ligantes bidentados e tridentados, onde a ligação se dá pelo nitrogênio da guanidina e pelo átomo doador adicional (Bailey e Pace, 2001). As guanidinas sintetizadas **bmpg** e **bhpg** possuem 5 e 6 sítios de coordenação, respectivamente, o que torna bastante trabalhosa a sugestão do modo de coordenação dos compostos sem dados de cristalografia de raios-X.

Os compostos foram separados por cromatografia em coluna e analisados pelas técnicas de Análise Elementar (CHN), espectroscopias de Ressonância Magnética Nuclear (^1H , ^{13}C , HMBC ^1H - ^{13}C , HMBC ^1H - ^{15}N , HSQC ^1H - ^{13}C) e na região do Infravermelho e Análise Termogravimétrica.

Na reação de formação dos complexos de platina com as respectivas guanidinas, **bhpg** e **bmpg**, foram obtidos 3 compostos derivados da guanidina **bmpg**, sendo destes dois obtidos a temperatura ambiente, **Pt(bmpg)₂Cl₂** e **Pt(bmpg)Cl₂**, e um sob refluxo **Pt₂(bmpg)₂Cl₂**. Para guanidina **bhpg**, foram obtidos dois complexos **Pt(bhpg)₂Cl₂** e **Pt(bhpg)Cl** à temperatura ambiente, e o complexo **Pt(bhpg)Cl**, obtido em maior rendimento sob refluxo. (**Esquema 3**).



Esquema 3: Preparação dos complexos de platina e seus respectivos rendimentos.

Embora tenham sido feitas várias tentativas de cristalização dos complexos obtidos, foram obtidos somente monocristais dos complexos **$Pt_2(bmpg)_2Cl_2$** e **$Pt(bhpg)Cl$** , que possibilitaram a determinação estrutural por cristalografia de Raios-X. Para os demais compostos, isolados na forma de pó, não foi possível fazer uma completa determinação estrutural (**Tabela 3**). No entanto, dados de CHN, RMN, IV e TGA, possibilitaram uma sugestão de coordenação em cada caso.

Tabela 3: Características dos complexos sintetizados.

Complexos	$Pt_2(bmpg)_2Cl_2$	$Pt(bmpg)_2Cl_2$	$Pt(bmpg)Cl_2$	$Pt(bhpg)_2Cl_2$	$Pt(bhpg)Cl$
Forma	monocristalino	pó	pó	pó	monocristalino
Solubilidade em Clorofórmio	solúvel	solúvel	parcialmente solúvel	solúvel	parcialmente solúvel
Solubilidade em DMSO	solúvel	solúvel	solúvel	solúvel	solúvel
Solubilidade em (DMSO/H ₂ O)	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1,5

Os dados de Análise Elementar (C, H e N) e de TGA (% de platina) dos complexos estão apresentados na **Tabela 4**, e por análise destes dados foi sugerido à formação de compostos com diferentes estequiometrias. Para os complexos obtidos a temperatura ambiente, a primeira fração cromatográfica, que é minoritária, sugere estequiometria metal:guanidina 1:2, com 34,5 e 21% de rendimento para os complexos **Pt(bmpg)₂Cl₂** e **Pt(bhpg)₂Cl₂**, respectivamente. A segunda fração, que é majoritária, sugere estequiometria 1:1 com rendimento de 50,5% e 53,4% para os complexos **Pt(bmpg)Cl₂** e **Pt(bhpg)Cl**, respectivamente. Para os complexos obtidos sob refluxo, observou-se uma estequiometria metal:guanidina 1:1, com rendimento de 65% para o complexo **Pt₂(bmpg)₂Cl₂** e 63% para o complexo **Pt(bhpg)Cl**.

Tabela 4: Análise elementar C, H, N e Pt dos complexos sintetizados.

Substância	Experimental (%)				Calculado (%)			
	C	H	N	Pt ^a	C	H	N	Pt
Pt ₂ (C ₂₀ H ₁₈ N ₄ O) ₂ Cl ₂ Pt₂(bmpg)₂Cl₂	41,55	3,29	9,45	34,98	42,82	3,23	9,99	34,77
Pt(C ₂₀ H ₁₈ N ₄ O) ₂ Cl ₂ Pt(bmpg)₂Cl₂	52,08	3,81	11,74	21,76	51,84	3,92	12,09	21,17
Pt(C ₂₀ H ₁₈ N ₄ O)Cl ₂ ·3H ₂ O Pt(bmpg)Cl₂	35,99	2,95	8,33	32,33	36,93	3,72	8,61	32,70
Pt(C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O) ₂ Cl ₂ ·3H ₂ O Pt(bhpg)₂Cl₂	40,22	3,44	12,09	22,34	40,55	4,31	12,61	21,95
Pt(C ₁₅ H ₁₅ N ₄ O) ₂ Cl Pt(bhpg)Cl	35,09	2,92	10,91	38,91	35,06	2,94	10,90	39,22

Pt^a: a porcentagem de platina foi determinada por Análise Termogravimétrica.

Da mesma forma, os resultados para os teores de platina (**Tabela 4**) estão em acordo com a estequiometria sugerida por análise elementar (C, H e N), uma vez que os teores de platina estão bastante próximos aqueles propostos.

Na análise termogravimétrica, em alguns casos, foi possível também, sugerir a perda de intermediários, como H₂O, guanidina e cloreto.

Na curva termogravimétrica do complexo **Pt₂(bmpg)₂Cl₂**, **Figura 16**, observou-se, na faixa de temperatura 46 a 695 °C, uma perda de massa de 65,02%

que pode ser atribuída a decomposição térmica do complexo. A massa residual de 34,98 % indica a presença de platina (calculado 34,77%).

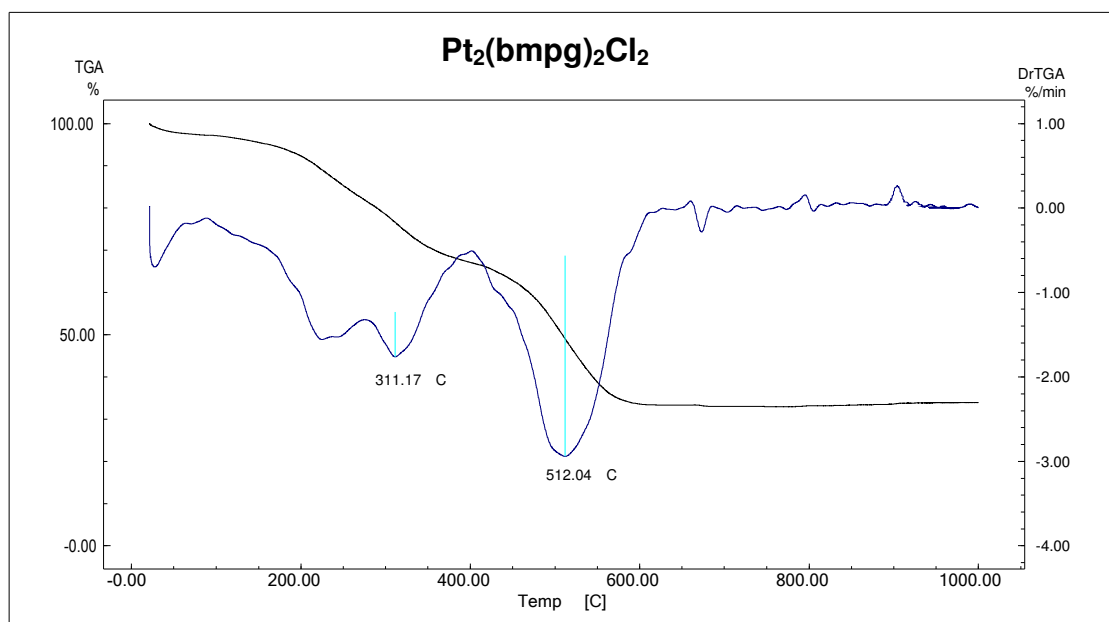


Figura 16: Curva termogravimétrica do complexo $\text{Pt}_2(\text{bmpg})_2\text{Cl}_2$ (10-1000 °C, atm. N_2 , 10°C/min.).

Na curva termogravimétrica do complexo $\text{Pt}(\text{bhpq})_2\text{Cl}_2$, apresentada na **Figura 17**, observou-se três eventos de perda de massa, sendo que o primeiro evento, na faixa de temperatura 60 a 125 °C pode ser atribuído a perda de água (calculado 6,01 %, obtido 6,22%). O segundo evento, na faixa 144 a 387 °C pode ser atribuído a perda da guanidina **bhpq** (calculado 64,46 %, obtido 63,75 %). O terceiro evento pode ser atribuído a liberação dos cloretos na faixa de temperatura 554 a 739 °C (calculado 7,98 %, obtido 7,70 %). A massa residual de 22,34 % indica a presença de platina (calculado 21,95%).

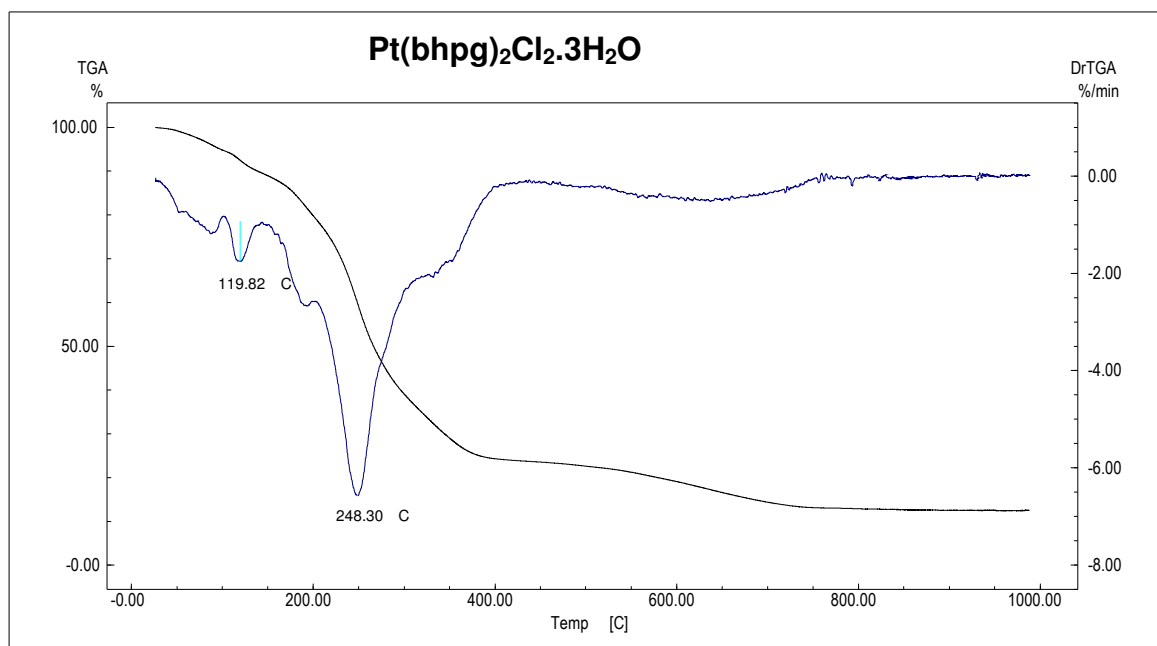


Figura 17: Curva termogravimétrica do complexo **Pt(bhpg)₂Cl₂.3H₂O** (10-1000 °C, atm. N₂, 10 °C/min.).

Na curva termogravimétrica do complexo **Pt(bhpg)Cl**, apresentada na **Figura 18**, observou-se, na faixa de temperatura 100 a 990 °C, uma perda de massa que pode ser atribuída a decomposição térmica do complexo. A massa residual de 38,91% indica a presença de platina (calculado 39,22%).

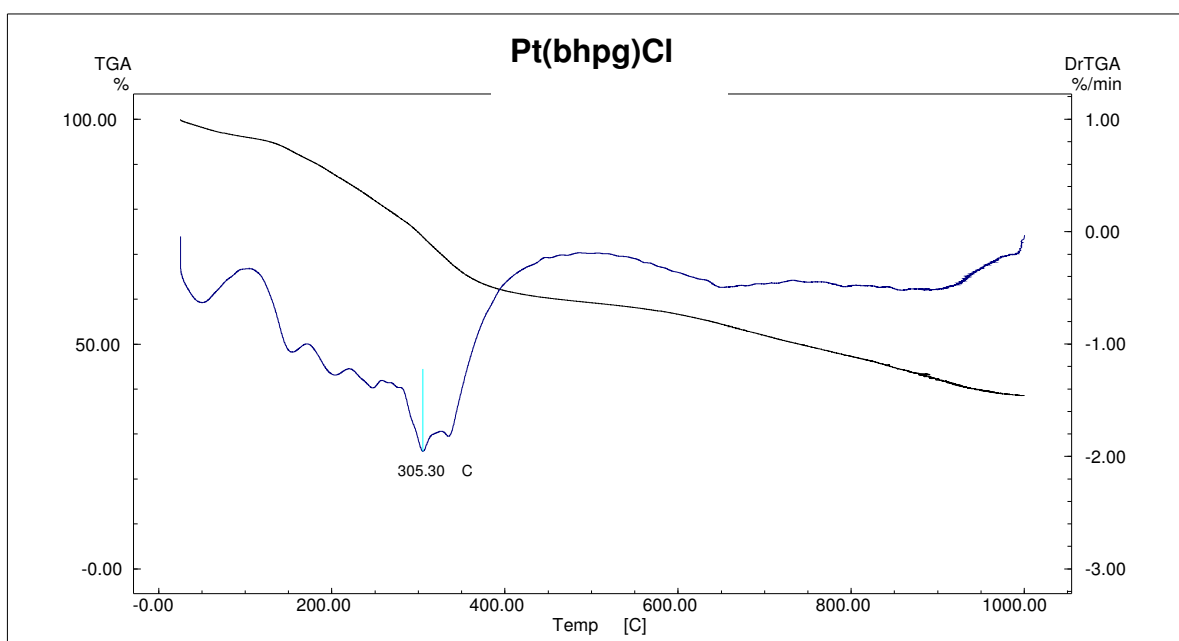


Figura 18: Curva termogravimétrica do complexo **Pt(bhpg)Cl** (10-1000 °C, atm. N₂, 10 °C/min.).

Na curva termogravimétrica do complexo **Pt(bmpg)₂Cl₂**, apresentada na **Figura 19** observou-se, na faixa de temperatura 105 °C à 779 °C, uma perda de massa que pode ser atribuída a decomposição térmica do complexo. A massa residual de 21,76% indica a presença de platina (calculado 21,17%).

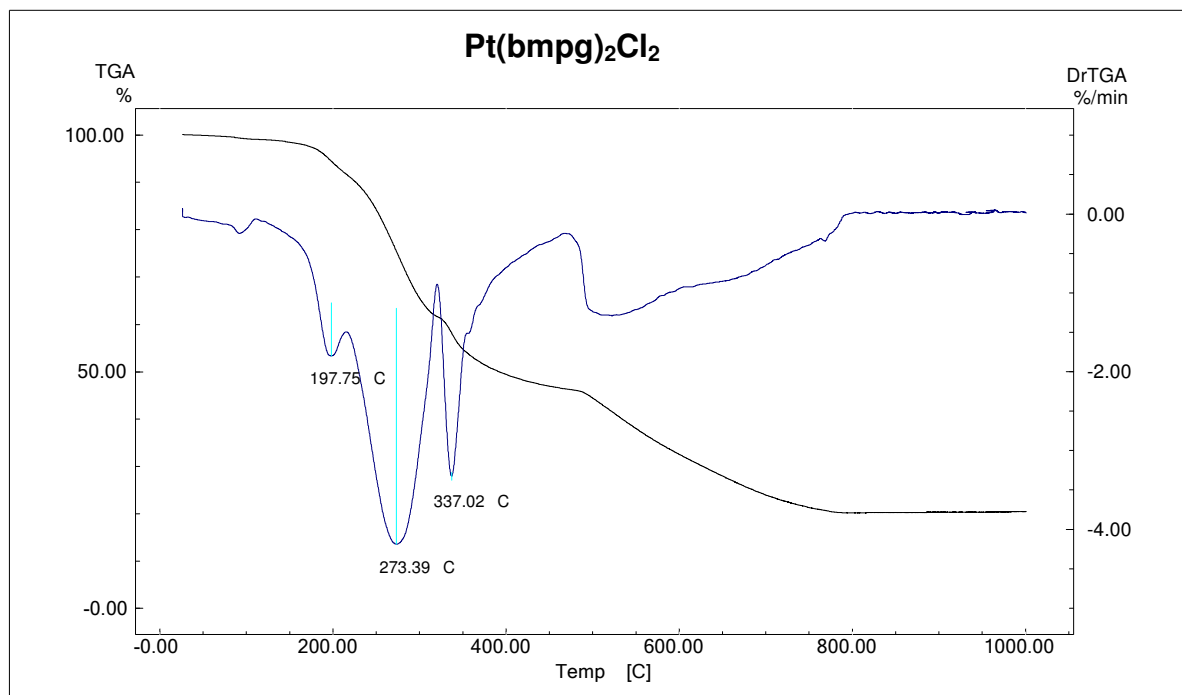


Figura 19: Curva termogravimétrica do complexo **Pt(bmpg)₂Cl₂** (10-1000 °C, atm. N₂, 10°C/min.).

Para o complexo **Pt(bmpg)Cl₂**, a curva termogravimétrica, **Figura 20**, possui o perfil semelhante ao do complexo **Pt(bmpg)₂Cl₂** apresentando uma massa residual de 32,33% (calculado 32,70%) indicando a presença de platina.

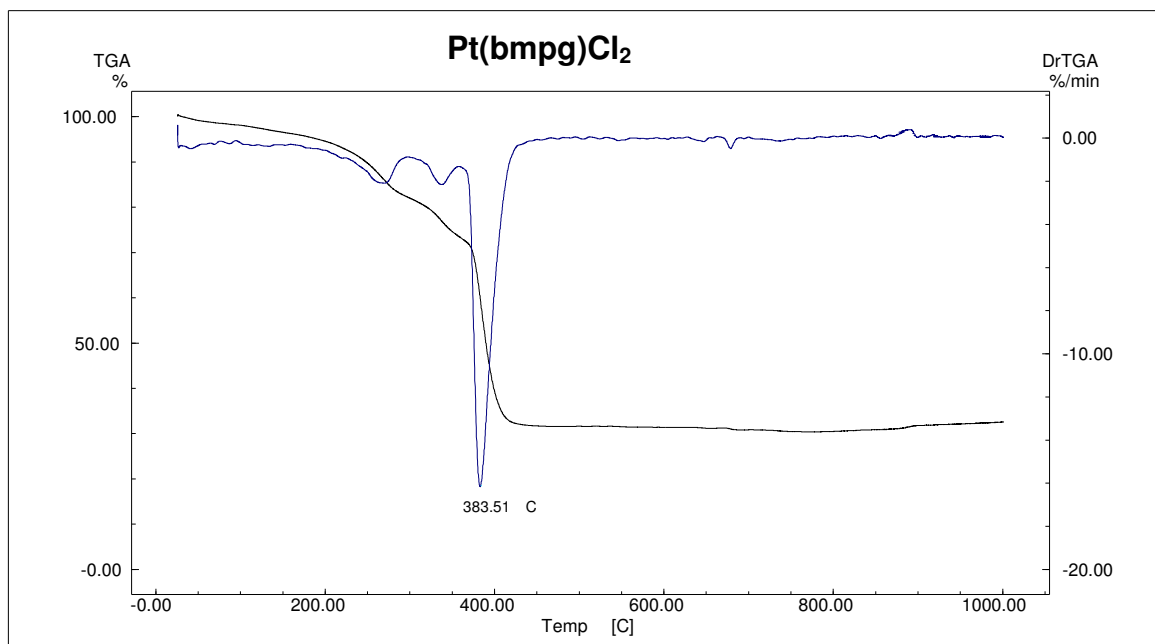


Figura 20: Curva termogravimétrica do complexo **Pt(bmpg)Cl₂** (10-1000 °C, atm. N₂, 10°C/min.).

4.2. Elucidação estrutural dos complexos de platina

4.2.1. Determinação estrutural por difração de raios-X em monocristais para os complexos $[\text{Pt}_2(\text{bmpg})_2\text{Cl}_2]$ e $[\text{Pt}(\text{bhpq})\text{Cl}]$

Os complexos $\text{Pt}_2(\text{bmpg})_2\text{Cl}_2$ e $\text{Pt}(\text{bhpq})\text{Cl}$ foram isolados na forma de monocristais por evaporação lenta da solução cromatográfica (acetato de etila: clorofórmio: metanol) e as estruturas resolvidas por difratometria de raios-X (**Figura 21** e **23**). Alguns parâmetros geométricos, comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações, do complexo $\text{Pt}_2(\text{bmpg})_2\text{Cl}_2$ estão apresentados na **Tabela 5**.

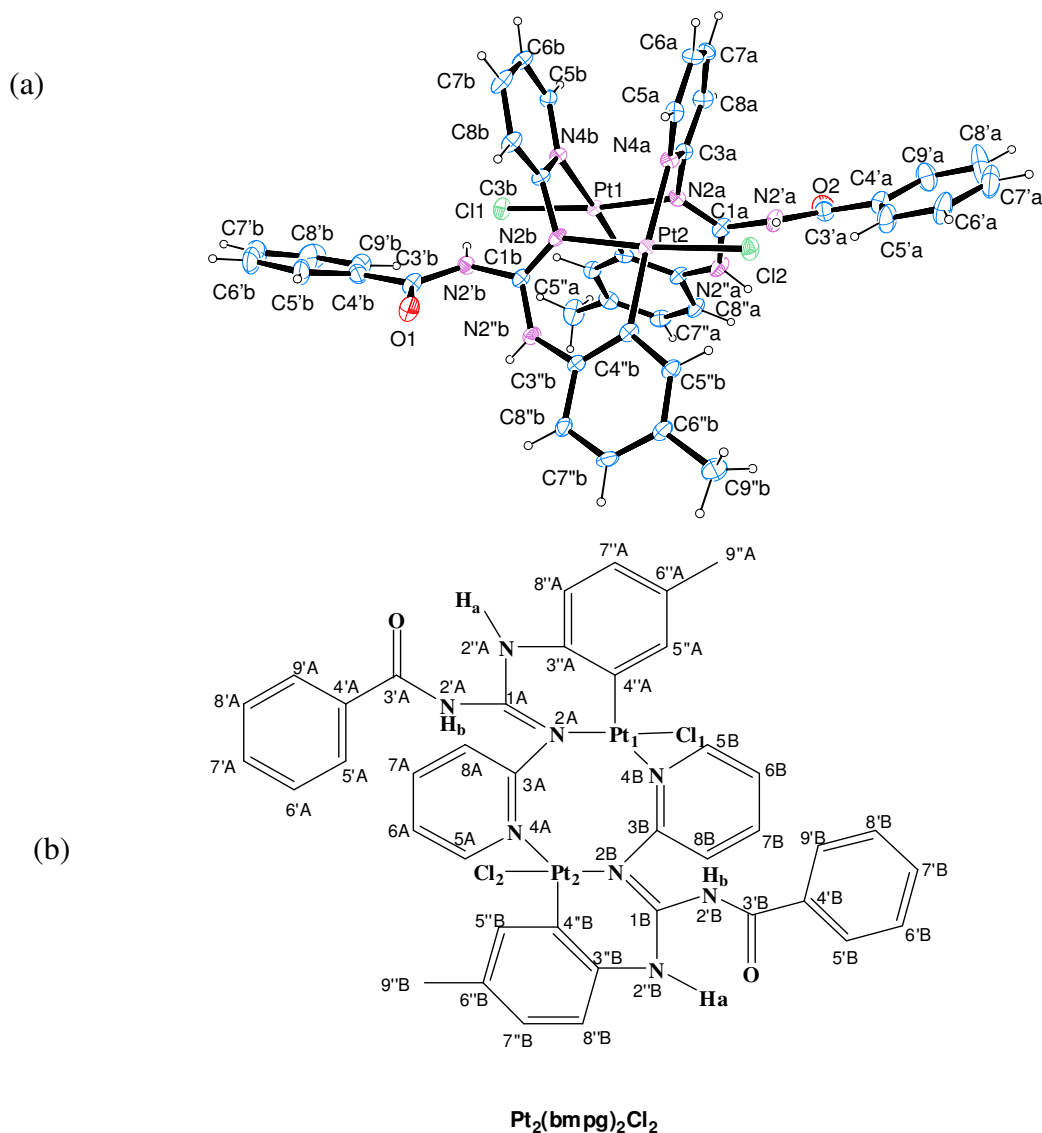


Figura 21: a) Representação ORTEP da estrutura cristalográfica do complexo $\text{Pt}_2(\text{bmpg})_2\text{Cl}_2$; b) estrutura do complexo $\text{Pt}_2(\text{bmpg})_2\text{Cl}_2$. A estrutura do solvente acetato de etila foi omitida por questão de clareza (ver página 31).

Conforme observado, o complexo **Pt₂(bmpg)₂Cl₂** possui uma estrutura dimérica com dois centros metálicos coordenados a duas guanidinas e dois cloretos numa coordenação “inusitada”. Cada íon de platina(II) está coordenado a um átomo de nitrogênio guanidínico, um átomo de carbono do grupo toluidina de um ligante e um átomo de nitrogênio piridínico do outro ligante, completando a tetracoordenação com um íon cloreto. O mesmo acontece com o outro íon de platina(II) formando anéis quelatos de seis e oito membros. O sistema cristalino do complexo é triclinico, onde o átomo de platina está num ambiente quadrado planar distorcido. O comprimento da ligação C1-N2 [1,254 (13) Å] é significativamente menor que as ligações C1-N2' [1,399 (12) Å] e C1-N2'' [1,331 (13) Å], o que permite sugerir que a dupla ligação está localizada no C1-N2. Essa observação está de acordo com os dados de Ressonância Magnética Nuclear que estão descritos na página 50.

A coordenação do átomo de platina ao carbono aromático C-4'' (**Figura 21, pag. 28**) possui comprimento Pt-C4'' de 2,002 (10) Å e Pt-C4''B de 2,013 (9) Å, comparável a sistemas olefínicos (2,016 Å), o que sugere uma ligação por retrodoação (Caubet *et al*, 2003). Uma pequena variação nos comprimentos das ligações e uma pequena distorção na orientação dos substituintes são observadas devido às interações estéricas e as ligações de hidrogênio.

Tabela 5: Alguns parâmetros geométricos, comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°) do complexo **Pt₂(bmpg)₂Cl₂**.

Pt₂(C₂₀H₁₇N₄O)₂Cl₂	Comprimento (Å)		Ângulo (°)
Pt(1) -C(4''A) ^a	2,002(10)	C(4''A)-Pt(1)-N(2A)	90,4(4)
Pt(1) -N(2A)	2,060(8)	C(4''A)-Pt(1)-N(4B)	177,0(3)
Pt(1) -N(4B)	2,132(8)	N(2A)-Pt(1)-N(4B)	92,4(3)
Pt(1) -Cl(1A)	2,316(3)	C(4A'')-Pt(1)-Cl(1A)	94,1(3)
Pt(2) -C(4''B) ^a	2,013(9)	N(2A)-Pt(1)-Cl(1A)	175,2(2)
Pt(2) -N(2B)	2,053(8)	N(4B)-Pt(1)-Cl(1A)	83,2(2)
Pt(2) -N(4A)	2,135(7)	N(4A)-Pt(1)-Cl(1B)	83,0(2)
Pt(2) -Cl(1B)	2,321(3)	N(2B)-Pt(2)-N(4A)	91,5(3)
N(2A) -C(1A)	1,254(13)	C(1A)-N(2A)-C(3A)	119,6(8)
N(1A) -C(3A)	1,430(11)	C(1A)-N(2A)-Pt(1)	127,0(7)
N(2'A) -C(1A)	1,399(12)	C(3A)-N(2A)-Pt(1)	113,2(6)
N(2''A) -C(1A)	1,331(13)	C(1A)-N(2''A)-C(3''A)	128,4(9)
N(2''A) -C(4''A)	1,426(12)	N(2A)-C(1A)-N(2''A)	123,6(9)
N(2B) -C(1B)	1,289(14)	N(2A)-C(1A)-N(2'A)	120,9(9)
N(2B) -C(3B)	1,409(11)	N(2''A)-C(1A)-N(2'A)	115,5(9)
N(2'B) -C(3'B)	1,359(15)	C(4''A)-C(3''A)-N(2''A)	122,9(8)
N(2'B) -C(1B)	1,380(14)		
N(2''B) -C(1B)	1,363(13)		
N(3''B) -C(3''B)	1,377(13)		
N(4a) -C(3A)	1,344(11)		
N(4b) -C(3B)	1,348(11)		
N(2''A) -C(4''A)	1,426(12)		
N(2B) -C(1B)	1,289(14)		

^a guanidinas A e B.

Os planos formados pelo centro CN_3 das guanidinas no complexo $Pt_2(bmpg)_2Cl_2$, se interceptam formando um ângulo de $49,03^\circ$, sendo que no espaço entre esses planos encontra-se uma molécula do solvente (acetato de etila) (**Figura 22**), com uma forte interação de hidrogênio intermolecular do tipo $N2''-H(guanidina) \cdots C=O(acetato)$ de $2,98 \text{ \AA}$. A molécula também possui interações de hidrogênio intramolecular do tipo $N2'-H(guanidina) \cdots Cl$ ($3,34 \text{ \AA}$ para A e $3,25 \text{ \AA}$ para B) e $N2''-H(guanidina) \cdots O=C$ de $2,77 \text{ \AA}$.

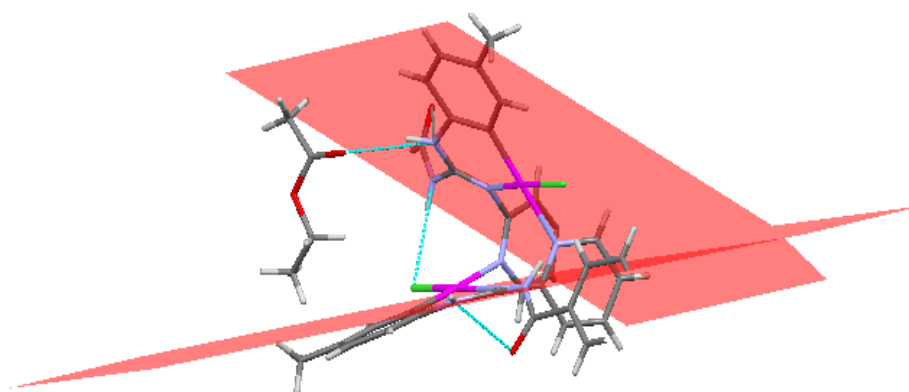
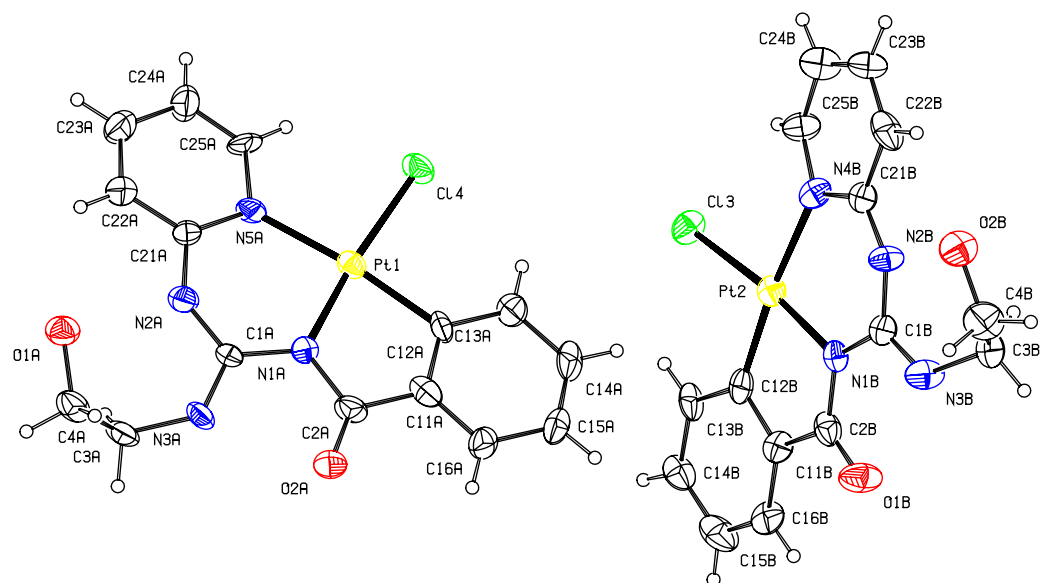


Figura 22: Interações de hidrogênio entre a molécula de acetato de etila e do cloreto com os hidrogênios N-H.

A estrutura cristalográfica do complexo $Pt(bhpg)Cl$ está apresentada na **Figura 23**. Alguns parâmetros geométricos, comprimentos ($\text{\AA}$) e ângulos ($^\circ$) de ligações, do complexo $Pt(bhpg)Cl$ estão apresentados na **Tabela 6**.

(a)



(b)

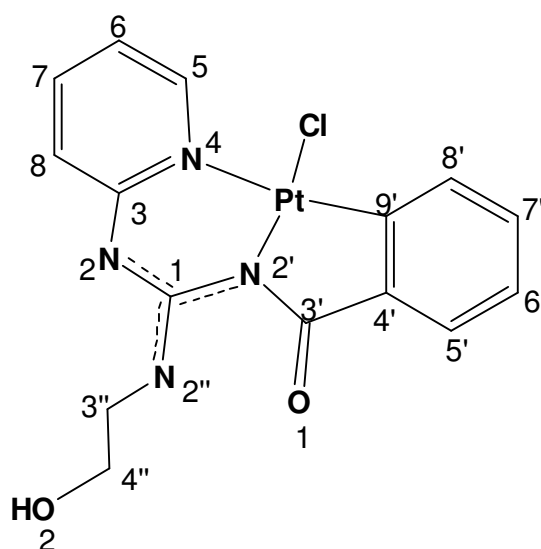


Figura 23: a) Representação ORTEP da estrutura cristalográfica do complexo **Pt(bhpg)Cl** (50% de probabilidade); b) estrutura numerada do complexo **Pt(bhpg)Cl**.

Tabela 6: Alguns parâmetros geométricos, comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°) selecionados para o complexo **Pt(bhpg)Cl**.

Pt(bhpg)Cl			
Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
Pt (1A)-N(2'A)	1,99(17)	N(2'A)-Pt(1A)-C(9'A)	81,1(7)
Pt(1A)-C(9'A)	2,02(2)	N(2'A)-Pt(1A)-N(4A)	92,9(6)
Pt(1A)-N(4A)	2,10(17)	C(9'A)-Pt(1A)-N(4A)	173,6(7)
Pt(1A)-Cl(1A)	2,32(5)	N(2'A)-Pt(1A)-Cl(1A)	173,3(5)
Pt(1B)-C(9'B)	1,95(2)	C(9'A)-Pt(1A)-Cl(1A)	93,1(6)
Pt(1B)-N(2'B)	2,02(17)	N(4A)-Pt(1A)-Cl(1A)	93,0(4)
Pt(1B)-N(4B)	2,11(19)	C(9'B)-Pt(1B)-N(2'B)	80,8(8)
Pt(1B)-Cl(1B)	2,33(6)	C(9'B)-Pt(1B)-N(4B)	174,0(8)
N(4B)-C(5B)	1,35(3)	N(2'B)-Pt(1B)-N(4B)	94,0(7)
N(2A)-C(1A)	1,34(3)	C(9'B)-Pt(1B)-Cl(1B)	93,3(7)
N(2A)-C(3A)	1,39(3)	N(2'B)-Pt(1B)-Cl(1B)	173,5(5)
N(2'A)-C(1A)	1,41(2)	N(4B)-Pt(1B)-Cl(1B)	92,0(5)
N(2''A)-C(1A)	1,31(2)	N(2A)-C(1A)-N(2'A)	121,5(17)
N(2'B)-C(1B)	1,37(3)	N(2''A)-C(1A)-N(2A)	121,5(18)
N(2''B)-C(1B)	1,30(3)	N(2''A)-C(1A)-N(2'A)	117,0(18)
N(2B)-C(1B)	1,34(3)		

Neste complexo, o íon metálico está coordenado ao nitrogênio piridínico (N-4), a um átomo de nitrogênio da guanidina (N-2'), a um átomo de carbono do anel aromático (C-9'), formando anéis quelatos de seis e cinco membros, resultando em uma tetracoordenação com um íon cloreto. O sistema cristalino é monoclinico, sendo que o átomo de platina apresenta um poliedro de coordenação quadrado planar distorcido com ângulos de ligações 173,6 (7) ° (C(9'A)-Pt(1A)-N(4A)) e 93,1(6)° (C(9'A)-Pt(1A)-Cl(1A)). O comprimento das ligações N(2)-C(1A) 1,34(3); N(2'A)-C(1A) 1,41(2) Å; N(2''A)-C(1A) 1,31(2) Å não variam muito devido a delocalização dos elétrons π nos átomos de nitrogênios guanidínicos (denominada conjugação Y). Não

foi possível determinar a localização da dupla, até o momento, devido a problemas no processo de cristalização do cristal.

A estabilização da ligação com o carbono C-9'' com a distância das ligações de Pt(1A)-C(9''A) e Pt(1B)-C(9''B) de 2,02(2) e 1,95(2) Å, respectivamente, deve ocorrer, provavelmente, por retrodoação (Farias, 2009).

Os comprimentos das ligações C=N, C-N de (1,26 Å, 1,34 Å e 1,36 Å) e Pt-N (2,13 a 1,92) para o complexo **Pt₂(bmpg)₂Cl₂** e C=N, C-N (1,31 Å, 1,34 Å e 1,41 Å) e Pt-N (1,99; 2,01; 2,02 e 2,11) para o complexo **Pt(bhpg)Cl**, são comparáveis com os descritos por Bailey e Pace, (2001) e Ratilla e colaboradores (1990).

Ambas as estruturas cristalinas A e B do complexo **Pt(bhpg)Cl**, possuem interação de hidrogênio intermolecular do tipo O-H...Cl com 3,183 Å e 3,106 Å para A e B, respectivamente. Possuem também interações intramolecular do tipo C=O...H-N-2 (centro guanidínico) com 2,699 Å e 2,732 Å para A e B, respectivamente, e interações do tipo O-H...N-2''(centro guanidínico) com 2,53 Å e 2,54 Å para A e B, respectivamente.

De acordo com Raab e colaboradores (2003), é possível acrescentar, em ambos os complexos **Pt₂(bmpg)₂Cl₂** e **Pt(bhpg)Cl**, um parâmetro estrutural ρ , definido como a razão entre o comprimento da dupla ligação C=N (a) e os comprimentos C-NR₂ (b) e (c) no fragmento guanidina (**Figura 24**). Quanto mais próximos forem os comprimentos das ligações a, b e c, mais perto de 1,00 será o valor de ρ , o que implica em um efeito de ressonância mais pronunciado por protonação parcial da guanidina. Enquanto que uma maior diferença nos comprimentos das ligações a, b e c, o valor de ρ tende a diminuir, indicando que a dupla ligação está mais localizada.

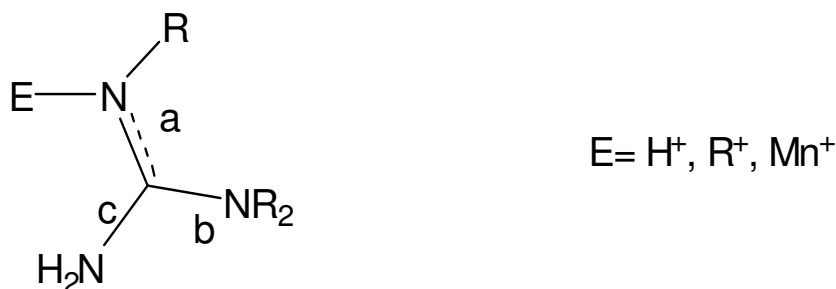


Figura 24: Representação das ligações C-N para determinação do parâmetro estrutural ρ .

Raab e colaboradores (2003), ainda destacam que para guanidinas neutras, o parâmetro estrutural ρ é em média 0,93, sendo que esse valor tende a aumentar para aproximadamente 0,96 após a coordenação com o íon metálico.

Na **Tabela 7** estão apresentados alguns valores dos parâmetros estruturais (ρ) para os complexos **Pt₂(bmpg)₂Cl₂** e **Pt(bhpg)Cl** sintetizados neste trabalho, bem como, os valores de ρ para os complexos de cobre(II) com as mesmas guanidinas sintetizados por Quintino (2007).

Tabela 7: Comprimento das ligações C=N e C-N e parâmetro estrutural, ρ , para os complexos **Pt₂(bmpg)₂Cl₂**, **Pt(bhpg)Cl**, **Cu(bmpg)₂** e **Cu[(bhpg)Cl]Cl.H₂O**.

Complexos	Comprimentos das ligações, Å			Parâmetro estrutural, ρ
	C=N (a)	C-N (b)	C-N (c)	$\rho = 2a/(b+c)$
Pt₂(bmpg)₂Cl₂ ,	1,25	1,39	1,33	0,918
Pt(bhpg)Cl A	1,31	1,41	1,34	0,953
Pt(bhpg)Cl B	1,30	1,37	1,34	0,959
Cu(bmpg)₂^a	1,29	1,35	1,39	0,941
Cu[(bhpg)Cl]Cl.H₂O^a	1,27	1,35	1,41	0,924

^a dados apresentados por Quintino (2007).

O valor de ρ para os complexos de platina, são comparáveis com os apresentados pelos complexos de cobre (II) com os mesmos ligantes. O complexo **Pt₂(bmpg)₂Cl₂** apresentou um menor valor de ρ de 0,918, indicando que a dupla está mais localizada no C1-N2, o que também é observado nos dados de difração de Raios-X, onde a dupla ligação participa da coordenação com o átomo do metal. O complexo **Pt(bhpg)Cl** apresentou um valor de ρ maior, 0,953 e 0,959 (estruturas **A** e **B**, respectivamente), indicando uma maior delocalização da dupla ligação. Esses dados corroboram com os dados de RMN.

Para os complexos **Pt(bhpg)₂Cl₂**, **Pt(bmpg)₂Cl₂**, e **Pt(bmpg)Cl₂**, propõem-se que o metal esteja coordenado a dois átomos doadores da guanidina e a dois íons cloretos.

4.2.2. Espectro vibracional

Na **Tabela 8** estão apresentadas as atribuições das principais bandas das guanidinas e seus complexos com platina. Observa-se um conjunto de bandas atribuídas as vibrações $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{N}-\text{H})$ e $\nu(\text{C}=\text{O})$, características do ligante guanidina relativamente deslocadas. A banda atribuída ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$ desloca para número de onda maior em todos os complexos, como indicativo da possível participação desses grupos na coordenação com o íon metálico. O deslocamento para número de ondas maiores significa que esta ligação no complexo é mais forte comparada com o ligante livre. Exemplo desse fenômeno é observado no espectro na região do infravermelho do complexo **Pt₂(bmpg)₂Cl₂** onde, a banda de absorção $\nu(\text{C}=\text{N})$ desloca (1619 cm^{-1}) em relação ao ligante (1593 cm^{-1}), após a coordenação do átomo de nitrogênio imínico com o átomo de platina, e a banda absorção $\text{C}=\text{O}$ do complexo “diminui” ($\nu\ 1600\text{ cm}^{-1}$). Como a dupla ligação no complexo está mais localizada no C1-N2 (comprimento $1,25\text{ \AA}$), não participando de forma efetiva da conjugação, deixando-a com um maior caráter de dupla, deslocará para número de ondas maiores que no ligante livre **bmpg** (comprimento $1,32\text{ \AA}$). Já a banda de estiramento $\text{C}=\text{O}$ diminui com relação ao ligante, devido a maior conjugação $\text{C3}'=\text{O}$ e $\text{C1}-\text{N2}'$, aumentando o caráter simples da ligação. O mesmo fenômeno é observado para os outros complexos (**Apêndice 2, pags. 77-80**). Esta observação já havia sido comprovada anteriormente na discussão dos dados cristalográficos. A atribuição das bandas de estiramento $\text{N}-\text{H}$ e $\text{C}=\text{N}$ são condizentes com os dados descritos em Dorokteis e colaboradores (2003) e Riera e colaboradores (2007).

Contudo a atribuição nessa região é bastante difícil devido os estiramento ($\text{C}=\text{N}$) e $\nu(\text{C}=\text{C})$ $\nu(\text{C}=\text{O})$ apresentar absorções na mesma região do espectro.

Tabela 8: Bandas e atribuições dos espectros na região de infravermelho para os ligantes e seus respectivos complexos (discos de KBr, 4000- 400 cm^{-1}).

Compostos	Número de onda (cm^{-1})							
	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{H})$ alifático	$\nu(\text{C}-\text{H})$ aromático	$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromático	$\nu(\text{Pt}-\text{N})^{\text{a/b}}$	$\nu(\text{Pt}-\text{Cl})^{\text{a/b}}$
bhpg	1600 (s)	3224 (w)	1608 (s)	2925 (w) 2862 (w)	3088 (w) 3061 (w)	1562 (s)	-	-
[Pt(bhpg)₂Cl₂]	1623 (s)	3248(m)	1585 (s)	2928(w) 2853(w)	3071 (m)	1560 (m)	529 (s) 507(m)	218 (s)
[Pt(bhpg)Cl]	1632(m)	3476(m) 3414(w)	1616 (s)	2915 (w) 2846 (w)	3233 (w)	1544(w)	-	-
bmpg	1593 (s)	3065 (m)	1618 (s)	2965 (w)	3027 (m)	1568 (s)	-	-
[Pt₂(bmpg)₂Cl₂]	1619 (s)	3241(w)	1600(s)	2919(m) 2850(m)	3052(w)	1572(m)	531(m)	353(m)
[Pt(bmpg)₂Cl₂]	1624 (s)	3252(w)	1599 (s)	2921(w) 2863(w)	3059(w) 3027(w)	1568(s)	-	-
[Pt(bmpg)Cl₂]	1637(m)	3101(w)	1616 (m)	2921(w) 2853(w)	3065(w)	1531(w)	-	218(s) 171(m)

^a Pastilha de polietilenoglicol, região 700- 100 cm^{-1} .

^b Não foi possível realizar as demais análise de IV distante devido a defeitos no equipamento.

Para os complexos **Pt₂(bmpg)₂Cl₂**, **Pt(bhpg)Cl** e **Pt(bmpg)Cl₂**, também foram observados deslocamento significativo das bandas atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel aromático com relação ao ligante livre, indicando a possível participação desse grupo na coordenação com íon metálico, o mesmo não foi observado para os complexos **Pt(bhpg)₂Cl₂** e **Pt(bmpg)₂Cl₂**. Essa observação é condizente com a proposta de coordenação para estes complexos onde o íon metálico está coordenado apenas no átomo de nitrogênio imínico.

Foi observado nos espectros na região de infravermelho dos complexos **Pt₂(bmpg)₂Cl₂** e **Pt(bhpg)₂Cl₂**, na região de baixa frequência, banda na região de 353 - 217 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação Pt-Cl e banda na região de 531- 507 referente ao estiramento da ligação Pt-N. Esse dados são comparáveis com os valores apresentados em Farrel (1989) e Guerra (2006). Não foi possível realizar a análise para os demais complexos devido a problemas apresentados no equipamento.

4.2.3. Análise de RMN de ^1H , de ^{13}C , HSQC ^1H - ^{13}C , HMBC ^1H - ^{13}C e HMBC ^1H - ^{15}N .

As análises de RMN de ^1H , de ^{13}C HMBC ^1H - ^{15}N foram realizadas para as guanidinas e seus respectivos complexos de platina para auxiliar na caracterização dos complexos anteriormente descritos, já que a estrutura dos ligantes **bmpg** e **bhpg** e dos complexos **Pt₂(bmpg)₂Cl₂** e **Pt(bhpg)Cl** foram determinadas por difratometria de raios-X e, em termos comparativos, pode-se fazer as atribuições e propor prováveis sítios coordenantes utilizando-se estas técnicas.

4.2.3.1. Guanidinas

4.2.3.1.1. Guanidina bhpg

As atribuições dos deslocamentos químicos do espectro de RMN de ^1H e as correlações observadas nos experimentos de HSQC ^1H - ^{13}C , HMBC ^1H - ^{13}C e HMBC ^1H - ^{15}N da guanidina **bhpg** encontram apresentadas na **Tabela 9**.

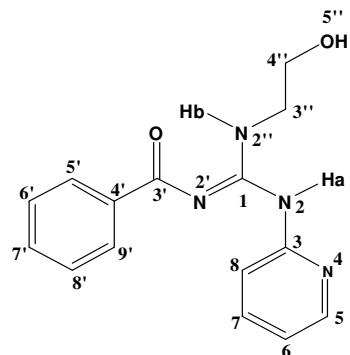


Tabela 9: Dados de RMN de ^1H , HSQC ^1H - ^{13}C , HMBC ^1H - ^{13}C e HMBC ^1H - ^{15}N da guanidina **bhpq** (DMSO- d_6).

Número	δ ^1H (mult., J Hz)	HSQC ^1H - ^{13}C	HMBC ^1H - ^{13}C	HMBC ^1H - ^{15}N
a	13,46 (1H; N-H)	-	114,2; 146,7; 152,9; 159,7	N-2'' (99,4), N-4 (266,0) e ligado N-2 (113,6)
b	10,80 (1H; N-H)	-	44,0; 177,9	N-2' (175,0), N-4 (266,0) e ligado N-2'' (99,4)
1	-	159,7	-	-
3	-	152,9	-	-
5	8,26 (1H; ddd; 0,9; 1,9; 5,2)	146,7	114,2; 119,1; 140,0; 152,9	N-4 (266,0)
6	7,01 (1H; ddd; 0,9; 5,2; 7,4)	119,1	114,2; 146,7	-
7	7,69 (1H; ddd; 1,9; 7,4; 8,3)	140,0	146,7; 152,9	-
8	6,94 (1H; dt; 0,9; 8,2)	114,2	119,1	N-2 (113,6) e N-4 (266,0)
3'	-	177,9	-	-
4'	-	138,9	-	-
5' e 9'	8,21 (2H; m)	129,1	128,4; 131,8; 177,9	-
6' e 8'	7,43 (2H; m)	128,4	129,1; 138,9	-
7'	7,47 (1H; m)	131,8	128,4	-
3''	3,87 (2H; m)	44,0	60,0; 159,7	N-2'' (99,4)
4''	3,93 (2H; m)	60,0	44,0	-

O espectro de RMN de ^1H da guanidina **bhpg** (**Figura 25**), apresentou um sinal em δ_{H} 13,46 atribuído ao H-a, um sinal de hidrogênio em δ_{H} 10,80 atribuído ao H-b. Os sinais em δ_{H} 8,26; 7,01; 7,69 e 6,98 foram atribuídos aos hidrogênios H-5, H-6, H-7 e H-8 do anel piridínico, respectivamente. Os sinais de hidrogênios em δ_{H} 3,87 e 3,93 foram atribuídos aos hidrogênios H-3'' e H-4'', respectivamente. Os outros sinais de hidrogênio estão apresentados na **Tabela 9**.

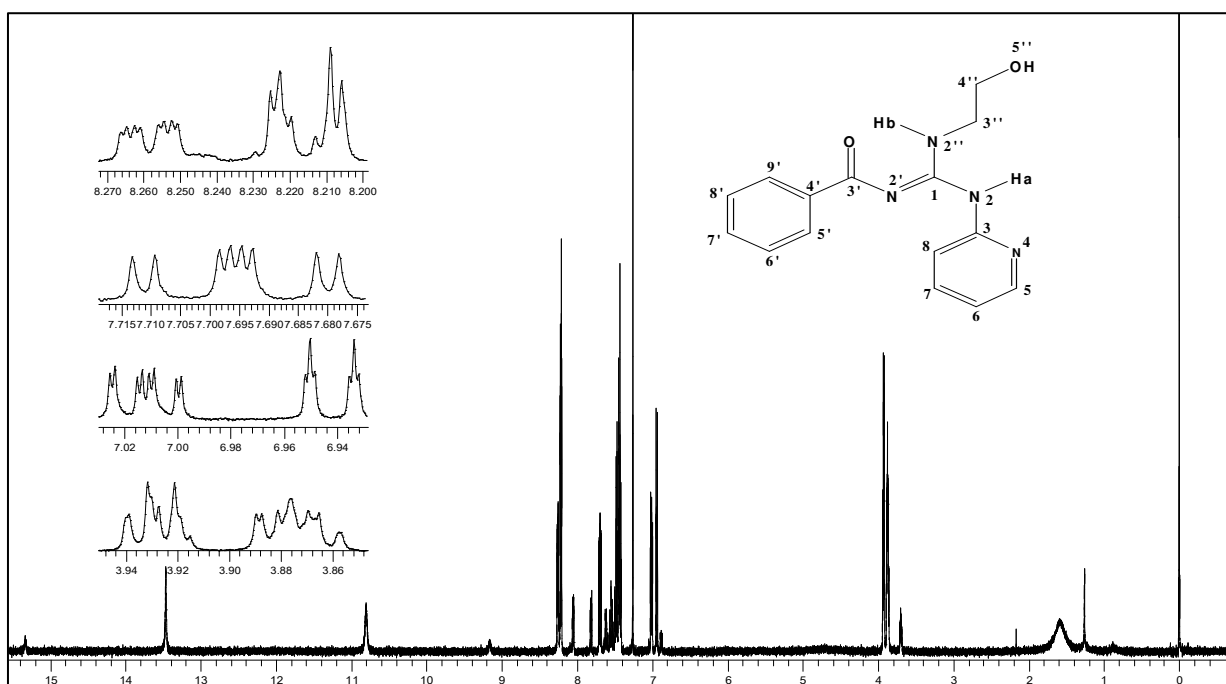


Figura 25: Espectro de RMN de ^1H da guanidina **bhpg** (DMSO- d_6 , 500 MHz).

No espectro de carbono observou-se um sinal em 177,9 ppm e em 159,7 ppm atribuídos aos carbonos C-3' (C=O) e C-1 (núcleo CN_3) respectivamente.

No espectro de HSQC ^1H - ^{13}C (**Figura 15A, Apêndice 2, pag. 84**), observou-se que o sinal em 8,26 ppm, correspondente ao hidrogênio H-5, está ligado ao carbono C-5 em 146,7 ppm. O sinal de hidrogênio em 8,21 ppm correspondente a H-5' e H-9', estão ligados aos carbonos C-5' e C-9' em 129,1 ppm.

No experimento de RMN de HMBC ^1H - ^{13}C (**Figura 16A, Apêndice 2, pag. 85**), observou-se as correlações do hidrogênio H-a com os carbonos C-8 (δ_{C} 114,2), C-5 (δ_{C} 146,7), C-3 (δ_{C} 152,9) e C-1 (δ_{C} 159,7). O hidrogênio H-b correlaciona-se com os carbonos C-3'' (δ_{C} 44,0) e C-3' (δ_{C} 177,9). O hidrogênio H-5 correlaciona-se com os carbonos C-8 (δ_{C} 114,2), C-6 (δ_{C} 119,1), C-7 (δ_{C} 140,0) e C-3 (δ_{C} 152,9). O

hidrogênio H-6 correlaciona com os carbonos C-5 (δ_C 146,7) e C-8 (δ_C 114,2). O hidrogênio H-7 correlaciona com os carbonos C-6 (δ_C 119,1) e C-3 (δ_C 152,9). Observou-se a correlação do hidrogênio H-8 com os carbonos C-6. Os hidrogênios H-5' e H-9' (8,21ppm) correlacionam-se com os carbonos C-6' e C-8' em δ_C 128,4, com C-7' em δ_C 131,8 e com o carbono C-3' em 177,9 ppm. Os hidrogênios H-6' e H-8' correlacionam com os carbonos C-5' e C-9' em δ_C 129,1, com C-4' em δ_C 138,9. Observou-se a correlação do hidrogênio H-3'' com os carbonos C-4'' em δ_C 60,0 e C-1 em δ_C 159,7. O hidrogênio H-4'' correlaciona com o carbono C-3'' em δ_C 44,0 (Figura 26).

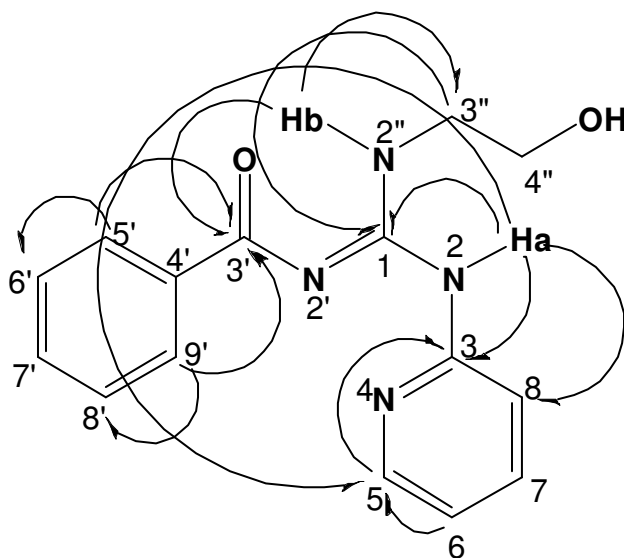


Figura 26: Correlações de HMBC ^1H - ^{13}C da guanidina **bhpg**.

O experimento de RMN de HMBC ^1H - ^{15}N (Figura 14A, Apendice 2, pag. 84) apresentou a correlação do hidrogênio H-a (δ_H 13,46) com dois nitrogênios, um nitrogênio em δ_N 99,4 (N-2'') e outro em δ_N 266,0 (N-4) nitrogênio piridínico, sendo que H-a esta ligado ao N-2 em δ_N 113,6. O hidrogênio H-b em δ_H 10,80 correlaciona com os nitrogênios em δ_N 266,0 (N-4) e com nitrogênio imínico em δ_N 175,0 (N-2'), e está ligado ao N-2'' em δ_N 99,0. O hidrogênio em δ 8,26 (H-5) correlaciona com N-4 em δ 266,0. O hidrogênio H-8 em δ_H 6,94 correlaciona com N-2 em δ_N 113,6 e com N-4 em δ_N 266,0. O hidrogênio em δ_H 3,87 (2H-3'') correlaciona com o N-2'' em δ_N 99,4. A partir dos dados analisados, foi possível propor uma estrutura para um dos tautômeros com a dupla ligação localizada no C-1–N-2' (Figura 27).

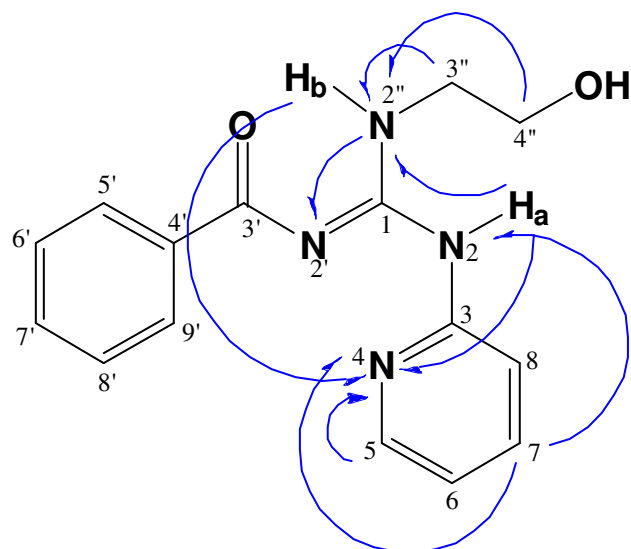


Figura 27: Estrutura numerada da N-benzoyl-N'-(2-hidroxietil)-N''-(2-piridinil)-guanidina (**bhpg**) e as correlações HMBC ^1H - ^{15}N .

No espectro de RMN ^1H da guanidina **bhpg** (**Figura 25**), observou-se uma duplicação dos sinais de hidrogênio, sendo que para alguns foi possível fazer a atribuição dos sinais para o tautômero minoritário chamado de **bhpg'** (**Tabela 10**).

Tabela 10: Dados de RMN de ^1H , HSQC ^1H - ^{13}C e HMBC ^1H - ^{15}N do tautômero minoritário **bhpg'**.

δ ^1H (mult., J Hz)	HSQC ^1H - ^{13}C	HMBC ^1H - ^{15}N
15,20 (1H, s, N-H)	-	-
9,07 (ddd, 0,9; 1,4, 6,3)	-	-
8,80 (1H, t, N-H)	-	-
8,40 (1H, m)	-	266,0
8,10 (1H, ddd, 1,5; 7,1; 8,5)	-	-
8,07 (1H, ddd, 0,9; 1,4; 6,3)	-	-
8,01 (1H, m)	127,9	-
7,57 (1H, m)	129,2	-
7,40 (1H, ddd; 1,2; 6,5; 7,1)	-	211,0
6,94 (1H, m)	-	-
3,69 (4H, m)	-	107,8

Os sinais em δ_H 15,20 e 8,80 foram atribuídos aos hidrogênios ligados aos átomos de nitrogênio. No espectro de RMN de HSQC 1H - ^{13}C observou-se as correlações dos sinais em δ_H 8,01 e o sinal em δ_H 7,57 com os carbonos δ_C 127,9 e 129,2, respectivamente. No Espectro de RMN de HMBC 1H - ^{15}N observou-se a correlação do sinal em δ_H 8,40 com o nitrogênio em δ_N 266,0 que foi atribuído ao N-4. A correlação do sinal de hidrogênio em δ_H 7,40 com o sinal de nitrogênio em δ_N 211,0. E uma correlação do sinal em δ_H 3,69 atribuído aos hidrogênios H-3'' e H-4'' com o sinal de nitrogênio em δ_N 107,8 atribuído ao nitrogênio N-2''. Não foi possível fazer as demais atribuições.

4.2.3.1.2. Guanidina **bmpg**

As atribuições dos deslocamentos químicos do espectro de RMN de 1H e as correlações observadas nos experimentos de HSQC 1H - ^{13}C , HMBC 1H - ^{13}C e HMBC 1H - ^{15}N da guanidina **bmpg** encontram-se apresentadas na **Tabela 11**.

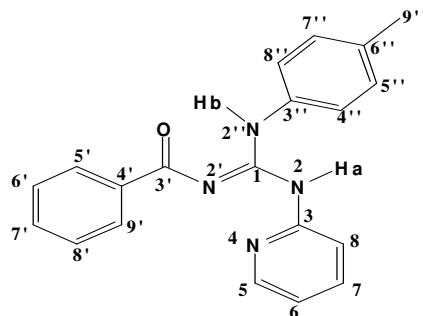


Tabela 11: Dados de RMN de ^1H , ^{13}C , HSQC ^1H - ^{13}C , HMBC ^1H - ^{13}C e HMBC ^1H - ^{15}N da guanidina **bmgp** (CDCl_3).

Número	δ ^1H (mult., J Hz)	HSQC ^1H - ^{13}C	HMBC ^1H - ^{13}C	HMBC ^1H - ^{15}N
a	13,50 (1 H; s, N-H)	-	113,8; 152,6; 155,3	N-2 (115,0); N-4 (264,0); N-2''(270,0)
b	12,42 (1H; s, N-H)	-	122,8; 135,0; 155,3 e 178,0	N-2' (178,0); N-4 (264,0); N-2 (115,0)
1	-	155,3	-	-
3	-	152,6	-	-
5	8,13 (1H; d; 4,0)	145,9 (C-5)	113,8; 118,3; 138,8; 152,6	N-2 (115,0); N-4 (264,0)
6	6,82 (1H; ddd; 0,9; 5,0; 7,3)	118,3 (C-6)	113,8; 145,9	N-2 (115,0); N-4(264,0)
7	6,80 (1H; m)	113,8 (C-7)	118,3	N-4 (264,0)
8	7,50 (1H; m)	138,7 (C-8)	113,8; 145,9; 152,6	-
3'	-	178,0	113,7; 145,9; 118,3	-
4'	-	138,3	-	-
5' e 9'	8,24 (2H; d; 7,1)	129,4 (C-5' e C-9')	129,4; 131,4 e 178,0	-
6' e 8'	7,38 (2H; d; 7,2)	127,9	127,9; 138,3	-
7'	7,44 (1H; t; 7,2)	131,4	129,4	-
3''	-	135,0	-	-
4'' e 8''	7,15 (2H; d; 8,2)	129,3 (C-4'' e C-8'')	20,9; 129,3; 135,0	N-2'' (270,0)
5'' e 7''	7,59 (2H; d; 8,2)	122,8 (C-5'' e C-7'')	122,8; 134,3	-
6''	-	134,3	-	-
9''	2,31 (3H; s)	20,8 (C-9'')	129,1; 134,3	-

No espectro de RMN de ^1H da guanidina **bmpg** (Figura 28), observou-se sinais de hidrogênios em δ_{H} 13,50 e em δ_{H} 12,42, referentes aos hidrogênios ligados aos nitrogênios (N-H). Os sinais de hidrogênios em δ_{H} 8,13 e em 7,50 foram atribuídos aos hidrogênios H-5 e H-8 respectivamente. O sinal em 8,24 foi atribuído aos hidrogênios H-5' e H-9'. Os outros sinais de hidrogênio da guanidina **bmpg** estão apresentados na Tabela 11.

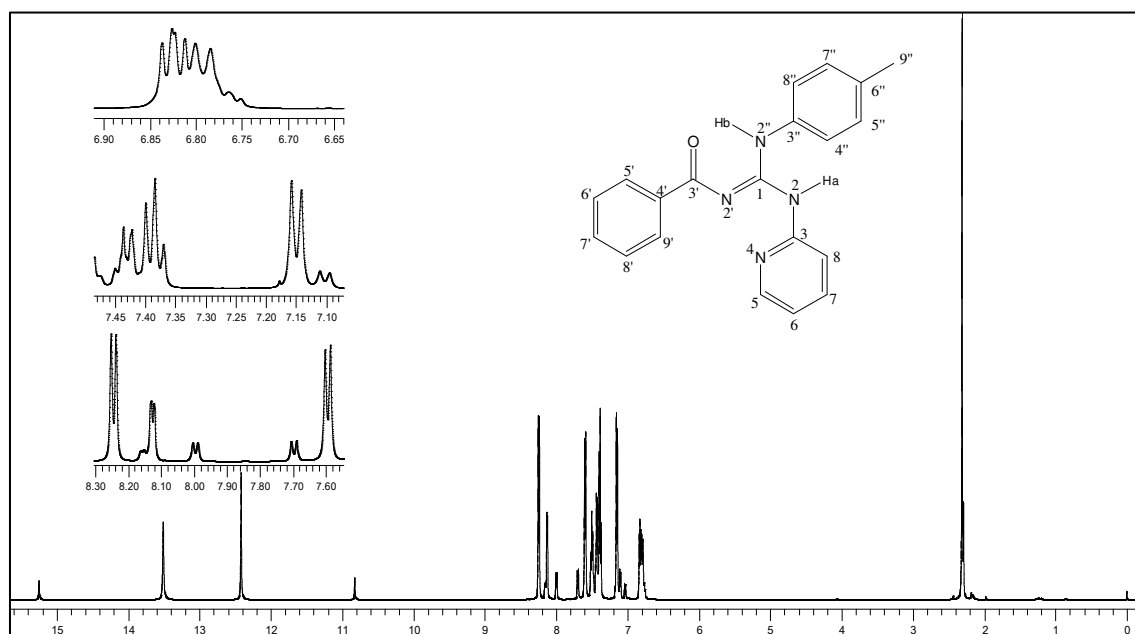


Figura 28: Espectro de RMN de ^1H da guanidina **bmpg** (CDCl_3 , 500 MHz).

No espectro de HSQC ^1H - ^{13}C (Figura 18A, Apêndice 2, pag. 86) observou-se a correlação do sinal atribuído ao hidrogênio H-5 (8,13 ppm) com o sinal em 145,9 ppm atribuído ao carbono C-5. Observou-se a correlação do sinal atribuído aos hidrogênios H-5' e H-9' (8,24 ppm) com o sinal de carbono em 129,4 ppm atribuídos aos carbonos C-5' e C-9'. As demais correlações encontram-se apresentadas na Tabela 11.

No experimento de HMBC ^1H - ^{13}C (Figura 19A, Apêndice 2, pag. 86), observaram-se as correlações do hidrogênio H-a em δ_{H} 13,50 com os carbonos C-7 (δ_{C} 113,8), C-3 (δ_{C} 152,6) e C-1 (δ_{C} 155,3). O hidrogênio H-b em δ_{H} 12,42 correlaciona com os carbonos C-5'' e C-7'' (δ_{C} 122,8), C-3'' (δ_{C} 135,0), C-1 (δ_{C} 155,3) e C-3' (δ_{C} 178,0). O hidrogênio H-5 em δ_{H} 8,13 correlaciona com os carbonos C-7 (δ_{C} 113,8), com C-6 (δ_{C} 118,3), com C-8 (δ_{C} 138,8) e com C-3 (δ_{C} 152,6). O

hidrogênio H-6 (δ_H 6,82) correlaciona com os carbonos C-7 (δ_C 113,8) e C-5 (δ_C 145,95). Observou-se a correlação do hidrogênio H-7 (δ_H 6,80) com o carbono C-6 (δ_C 118,3). Os hidrogênios H-4'' e H-8'' em 7,15 δ_H correlacionam-se com os carbonos C-9'' (δ_C 20,9), com C-3'' (δ_C 135,0) (**Figura 29**). As demais correlações encontram-se apresentadas na **Tabela 11**.

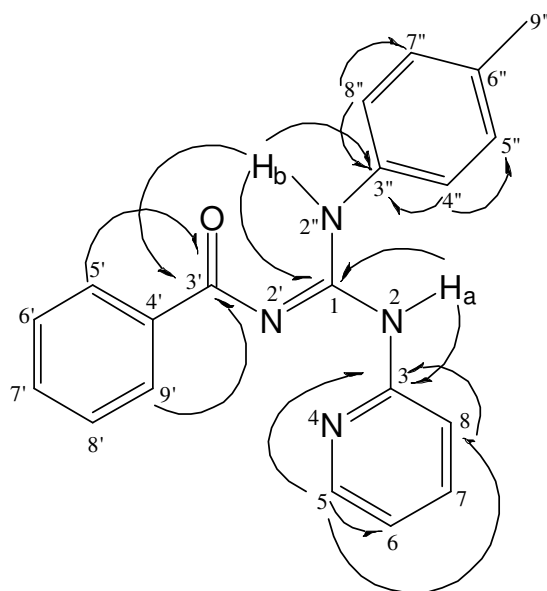


Figura 29: Correlações de HMBC ^1H - ^{13}C da guanidina **bmpg**.

No experimento de HMBC ^1H - ^{15}N (**Figura 17A, Apêndice2, pag. 85**), observaram-se correlações do hidrogênio em δ_H 13,50 com os nitrogênios em δ_N 115 (N-2), δ_N 270 (N-2'') e em δ_N 264 (N-4). O hidrogênio em δ_H 12,42 correlaciona-se com os nitrogênios em δ_N 178 (N-2'), δ_N 264 (N-4) e em δ_N 115 (N-2). O hidrogênio H-5 em δ_H 8,13 correlaciona-se com os nitrogênios em δ_N 264 (N-4) e δ_N 115 (N-2). O hidrogênio H-6 em δ_H 6,82 correlaciona-se com o nitrogênio N-2 em δ_N 115. O hidrogênio H-7 em δ_H 6,80 correlaciona-se com o nitrogênio com N-4 em δ_N 264. A partir desses dados analisados, foi possível propor uma estrutura para um dos tautômeros da guanidina **bmpg** (**Figura 30**).

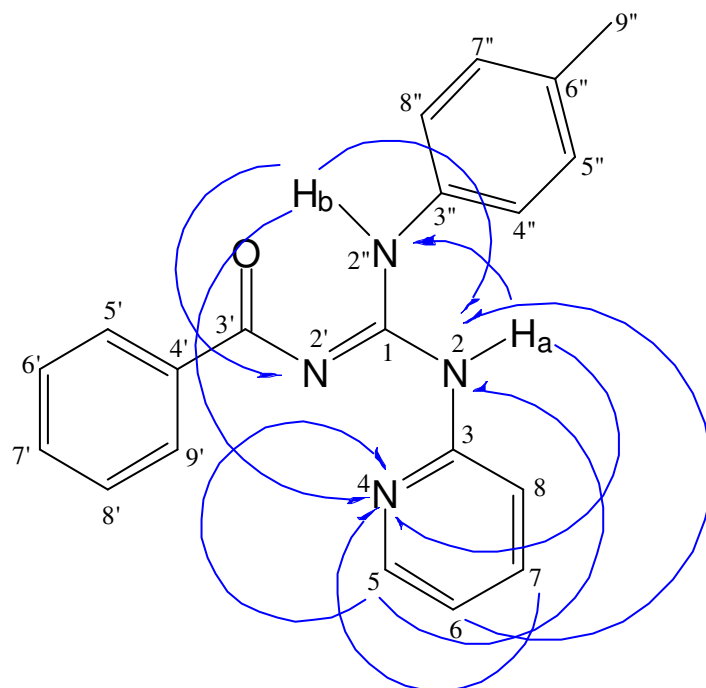


Figura 30: Estrutura numerada da *N*-benzoyl-*N'*-(4-metilfenil)-*N''*-(2-piridinil)-guanidina (**bmpg**) e as correlações de HMBC ^1H - ^{15}N .

No espectro de RMN de ^1H da guanidina **bmpg** também (**Figuras 28**), foi observado a duplicação dos sinais com diferenças nas intensidades e nas integrações devido à existência de duas espécies químicas presentes no equilíbrio tautomérico das guanidinas. Foi possível fazer a atribuição de alguns sinais para o tautômero minoritário chamado de **bmpg'** (**Tabela 12**).

Tabela 12: Dados de RMN de ^1H , HSQC ^1H - ^{13}C e HMBC ^1H - ^{15}N do tautômero minoritário **bmpg'**.

δ ^1H (mult., J Hz)	HSQC ^1H - ^{13}C	HMBC ^1H - ^{13}C	HMBC ^1H - ^{15}N
15,24 (1H,s, N-H)	-	167,5	106,8; 133,5 (ligado); 272,0
10,82 (1H, s,N-H)	-	120,9; 161,0	182,9
8,15 (1H,d _{largo} , 3,8)	145,0	-	182,9; 272,0
8,10 (2H, d _{largo} , 7,4)	127,7	127,7; 133,2; 167,5	-
7,70 (2H, d, 8,2)	121,1	121,1; 132,8	106,8
7,52 (1H, m)	-	-	-
7,10 (2H, d, 8,2)	-	-	-
7,03 (1H, d _{largo} , 8,2)	121,6	-	-
2,29 (3H, s)	20,3	-	-

Os sinais em δ_H 15,24 e 10,82 foram atribuídos aos hidrogênios ligados aos nitrogênios. O sinal em δ_H 8,15 foi atribuído ao hidrogênio H-5. O sinal em δ_H 8,10 foi atribuído aos hidrogênios H-5' e H-9'. O sinal em δ_H 2,29 foi atribuído aos hidrogênios metílicos. No espectro de RMN de HSQC 1H - ^{13}C observou-se as correlações dos sinais em δ_H 8,15 com o sinal de carbono em δ_C 145,0 (C-5), correlação do sinal de hidrogênio em δ_H 8,10 com o sinal de carbono em δ_C 127,7 (C-5' e C-9'). No espectro de RMN de HMBC 1H - ^{13}C observou-se a correlação do sinal de hidrogênio em δ_H 15,24 com o sinal de carbono em δ_C 167,5 (C-3'), correlação dos hidrogênios H-5' e H-9' em δ_H 8,10 com o carbono carbonílico C-3' em δ_C 167,5. No espectro de RMN de HMBC 1H - ^{15}N observou-se a correlação do sinal de hidrogênio em δ_H 15,24 com os sinais de nitrogênios em δ_N 106,8 (N-2), 272,0 (N-2'') e ligado 133,5 (N-2'). Observou-se a correlação de sinal de hidrogênio em δ_H 10,82 com o sinal de nitrogênio em δ_N 182,9 atribuído a N-4. As demais correlações estão apresentadas na **Tabela 12**. De acordo com os dados de RMN propõem-se que para o tautômero minoritário da guanidina bmpg' a dupla ligação está localizada no C-1--N-2 (**Figura 31**).

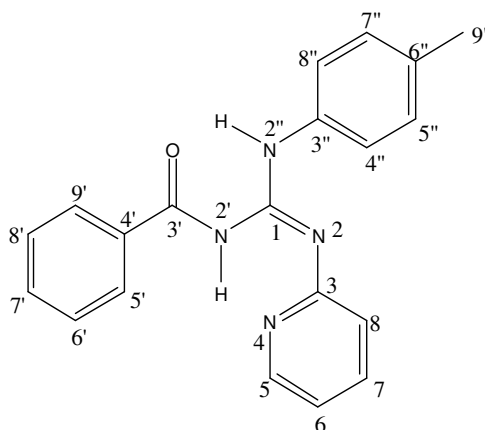


Figura 31: Proposta estrutural para o tautômero minoritário **bmpg'**.

De acordo Quintino (2007), as estruturas dos tautômeros majoritário das guanidinas, apresentadas nas **Figuras 27 e 30**, é uma das preferências estruturais devido à energia de estabilização adquirida pela conjugação da ligação $C_1=N_2$ e $C=O$, o que é confirmado pelas análises de RMN de 1H , HMBC 1H - ^{13}C e de HMBC 1H - ^{15}N .

4.2.3.2. Complexos

A partir das atribuições dos sinais nos espectros de RMN dos ligantes, tentou-se atribuir os sinais dos complexos em termos comparativos com o objetivo de determinar o sítio de coordenação. Por análise dos espectros na região do infravermelho não foi possível atribuir.

4.2.3.2.1. Complexo $[\text{Pt}_2(\text{bmpg})_2\text{Cl}_2]$

As atribuições dos deslocamentos químicos do espectro de RMN de ^1H e as correlações observadas nos experimentos de HSQC ^1H - ^{13}C , HMBC ^1H - ^{13}C e HMBC ^1H - ^{15}N do complexo $\text{Pt}_2(\text{bmpg})_2\text{Cl}_2$ encontram-se apresentada na **Tabela 13**.

O espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Pt}_2(\text{bmpg})_2\text{Cl}_2$ (Figura 32) foi comparado ao espectro de ^1H da guanidina **bmpg**. Foram observadas variações dos deslocamentos químicos dos hidrogênios ligados aos nitrogênios guanidínicos em δ_{H} 13,50 e 12,42 da guanidina, para deslocamentos em δ_{H} 11,16 e 9,34 no espectro do complexo, correspondentes aos hidrogênios H-a e H-b, respectivamente. Pequenas variações foram observadas nos deslocamentos químicos dos demais hidrogênios, **Tabela 13**.

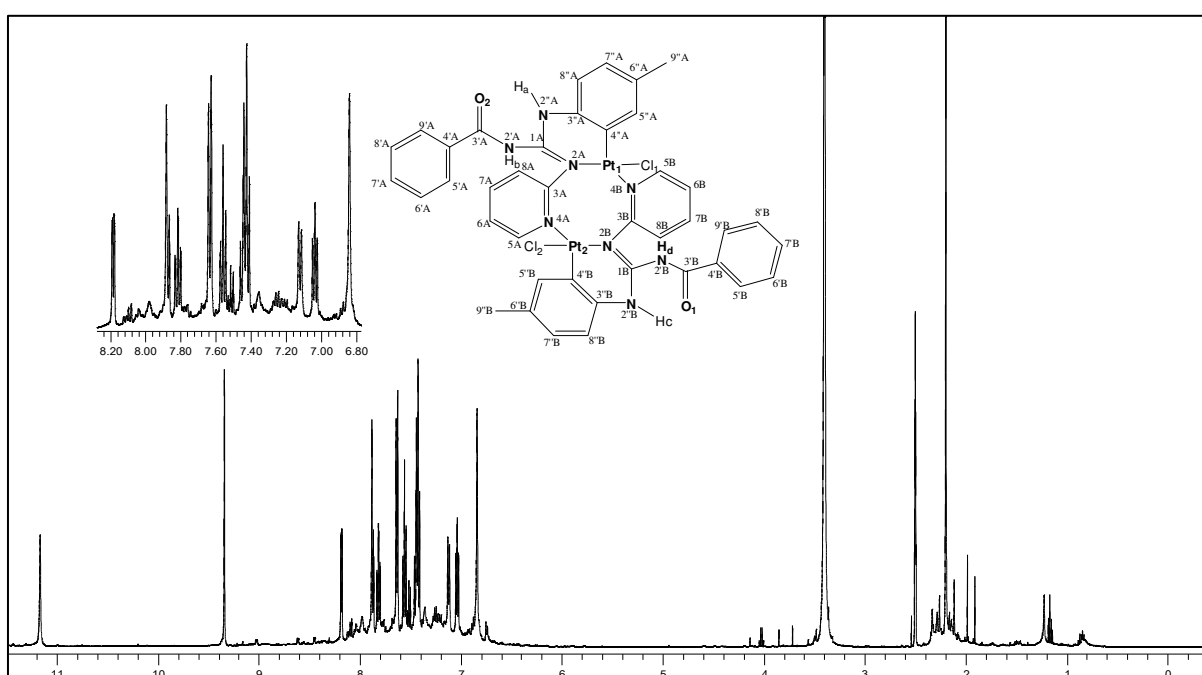


Figura 32: Espectro RMN ^1H do complexo $\text{Pt}_2(\text{bmpg})_2\text{Cl}_2$ (DMSO-d_6 , 500 MHz).

No espectro de HSQC ^1H - ^{13}C (Figura 21A, Apêndice 2, pag.87), observou-se a correlação do hidrogênio H-5 com o carbono C-5 (δ_{C} 151,2). Correlação do hidrogênio H-5' e H-9' (δ_{H} 7,42) com os carbonos C-5' e C-9' (δ_{C} 128,8). Correlação do hidrogênio H-8'' (δ_{H} 6,84) com o carbono C-8'' (δ_{C} 126,3).

No espectro de HMBC ^1H - ^{13}C (Figura 22A, Apêndice 2, pag.88), observou-se a correlação do hidrogênio H-b com o carbono C-3' (δ_{C} 167,8; C=O). O hidrogênio H-5 (δ_{H} 8,38) correlaciona-se com os carbonos C-7 (δ_{C} 140,0), C-8 (δ_{C} 123,2) e C-3 (δ_{C} 157,6). O hidrogênio H-6 (δ_{H} 7,62) correlaciona-se com o carbono C-5 (δ_{C} 151,2).

O hidrogênio H-7 (δ_H 7,81) correlaciona-se com os carbonos C-6 (δ_C 134,0), C-5 (δ_C 151,2) e C-3 (δ_C 157,5). Os hidrogênios H-5'' e H-7'' (δ_H 6,80) correlacionam com os carbonos C-9'' (δ_C 20,8) e C-6'' (δ_C 133,0). O hidrogênio H-8'' (δ_H 6,84) correlaciona-se com os carbonos (δ_C 20,8) e C-6'' (δ_C 133,0). Os hidrogênios H-9'' (δ_H 2,21) correlacionam com os carbonos C-4'' (δ_C 127,5), C-6'' (δ_C 133,0) e C-3'' (δ_C 139,0). O carbono C-4'' aparece mais blindado apresentando deslocamento químico ligeiramente menor (δ_C 127,5) com relação ao ligante **bmpg** (δ_C 129,3) (**Figura 33**).

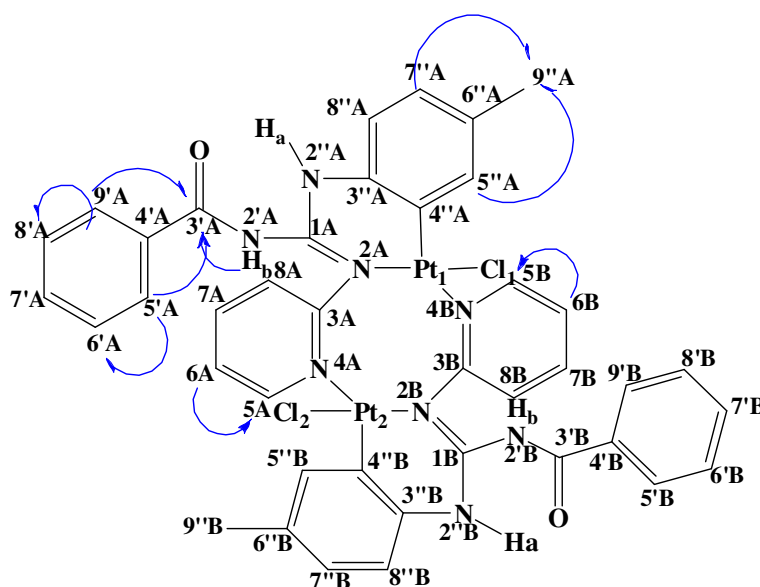


Figura 33: Correlações de HMBC 1H - ^{13}C do complexo **Pt₂(bmpg)₂Cl₂**.

No espectro de HMBC 1H - ^{15}N do complexo **Pt₂(bmpg)₂Cl₂** (**Figura 20A**, **Apendice 2, pag. 87**), observou-se correlação do hidrogênio H-a em δ_H 11,16 com os nitrogênios N-2 (imínico) e N-2' e está ligado ao nitrogênio N-2''. O hidrogênio H-b em δ_H 9,34 correlaciona com o nitrogênio N-2'' e está ligado ao N-2'. Os hidrogênios H-5 (δ_H 8,38), H-6 (δ_H 7,62), correlacionam com o nitrogênio N-4 que foi atribuído nitrogênio piridínico. O hidrogênio H-8'' correlaciona com o nitrogênio N-2'' (**Figura 34**). Foi observado ainda que na formação do complexo a forma tautomérica com a dupla localizada C1=N2 é predominante. Os dados de RMN de 1H , HMBC 1H - ^{13}C e 1H - ^{15}N corroboram com os dados estruturais de cristalografia.

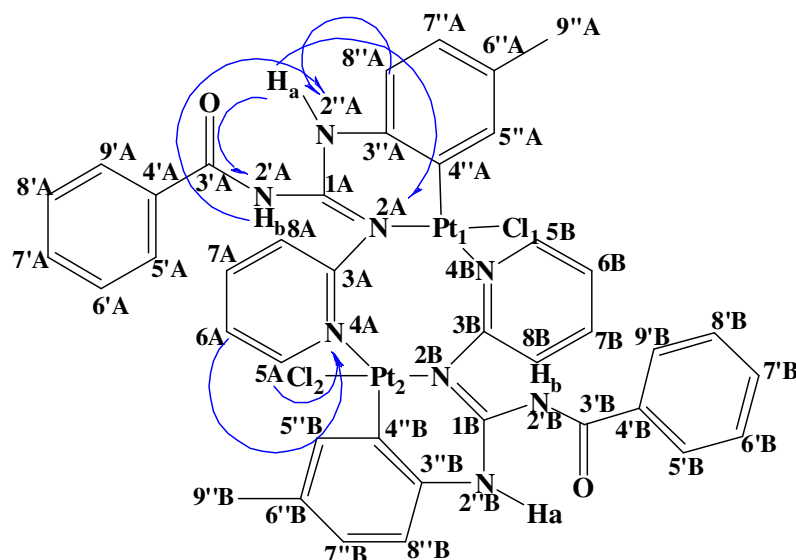


Figura 34: Correlações de HMBC ^1H - ^{15}N do complexo $\text{Pt}_2(\text{bmpg})_2\text{Cl}_2$.

Os deslocamentos químicos dos nitrogênios N-2 (δ_{N} 113,5) e N-4 (256,4) praticamente não variam com relação aos deslocamentos dos respectivos nitrogênios do ligante **bmpg** (δ_{N} 115,0 e 264,0). Vale ressaltar que o nitrogênio N-2, no ligante **bmpg**, está ligado a um hidrogênio (H-a), mas para formar o complexo a forma tautomérica escolhida, a dupla localiza-se no $\text{C1}=\text{N2}$. A platina coordenada diretamente ao nitrogênio N-2 provocaria um efeito de desblindagem, apresentando deslocamento químico maior, porém parece haver um efeito de retrodoação da platina para o nitrogênio. Como resultado desses dois efeitos o sinal do N-2 praticamente não desloca (Pavia *et al*, 2010).

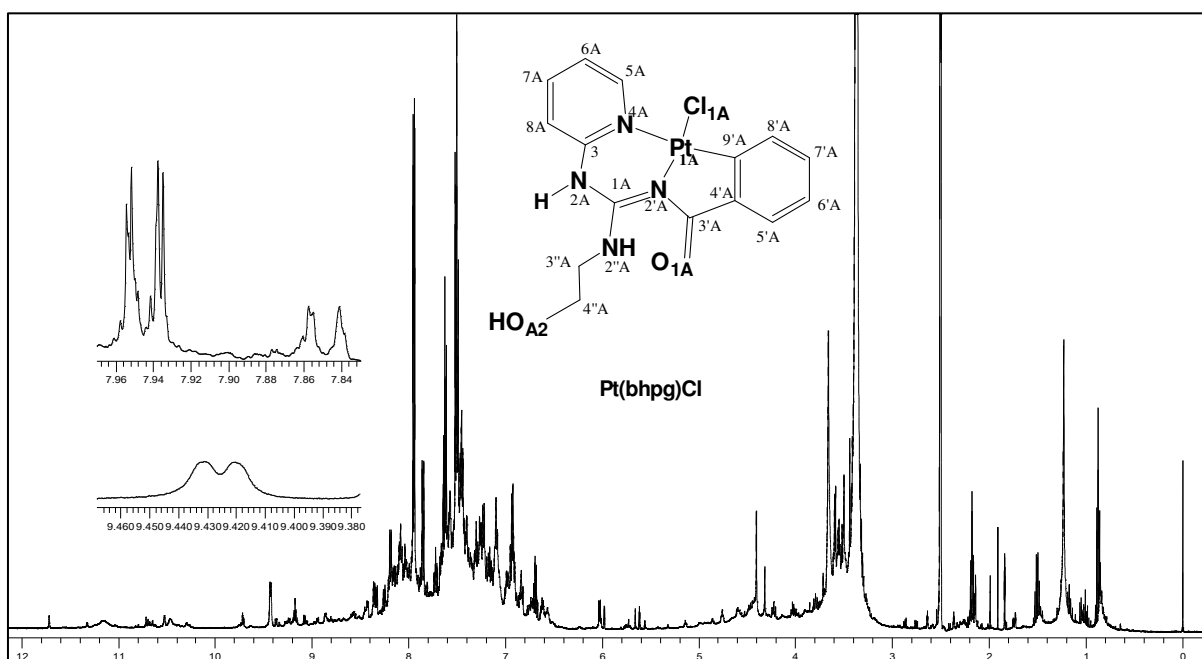
4.2.3.2.2. Complexo $[\text{Pt}(\text{bhpg})\text{Cl}]$

Os deslocamentos químicos de ^1H , HSQC ^1H - ^{13}C , HMBC ^1H - ^{13}C e HMBC ^1H - ^{15}N para o complexo $\text{Pt}(\text{bhpg})\text{Cl}$ encontram-se apresentados na **Tabela 14**.

Tabela 14: Deslocamentos químicos de ^1H e HSQC ^1H - ^{13}C , HMBC ^1H - ^{13}C e HMBC ^1H - ^{15}N do composto **Pt(bhpg)Cl**. (DMSO- d_6 , 500 MHz, 175 MHz, 50,7 MHz).

Número	δ ^1H (mult., J Hz)	HSQC ^1H - ^{13}C	HMBC ^1H - ^{13}C	HMBC ^1H - ^{15}N
Há	10,47 (1H, s)	-	-	172,2 (N-2'); 266,5 (N-4)
5	9,44 (1H, dd; 1,6; 5,8)	147,4	-	218,6 (N-2)
8	8,33 (1H, m)	146,8	140,0; 152,9	266,5 (N-4)
Hb	8,30 (1H, s)	-	-	-
-	8,02 (m)	141,3	133,2; 128,7	-
-	7,95 (1H, m)	129,4	133,2; 167,2	-
1	-	152,9	-	-
3	-	148,9	-	-
3'	-	167,2	-	-
7	7,87 (1H, m)	140,0	131,4	-
6	7,51 (3H, dt, 1,6; 8,0)	131,4	-	-
-	-	-	-	-
-	7,62 (1H, m)	133,2	128,5	-
3'' e 4''	3,59	60,0	-	94,6 (N-2'')

Analisando o espectro de RMN de ^1H (**Figura 35**) observou-se os sinais em δ_{H} 10,47 e 8,30 foram atribuídos aos hidrogênios Ha e Hb, respectivamente. O sinal em δ_{H} 9,44 foi atribuído ao hidrogênio H-8. O sinal em δ_{H} 8,33 foi atribuído ao hidrogênio H-5. O sinal em δ_{H} 3,59 foi atribuído aos hidrogênios H-3'' e H-4''.



No espectro de RMN de HSQC ^1H - ^{13}C (**Figura 24A, Apêndice 2, pag.89**) observou-se que o sinal em δ_{H} 9,44 (H-5) correlaciona-se com o sinal de carbono em δ_{C} 147,4 (C-5). O sinal em δ_{H} 8,33 correlaciona-se com o sinal de carbono em δ_{C} 146,8 (C-8). O sinal em δ_{H} (H-7) correlaciona-se com o sinal de carbono em δ_{C} 140,0 (C-7). O sinal em δ_{H} 3,59 (H-3'' e H-4'') correlacionam-se o sinal de carbono em δ_{C} 60,0 (C-3'' e C-4'').

No espectro de RMN de HMBC ^1H - ^{13}C (**Figura 25A, Apêndice 2, pag. 89**) observou-se que o sinal em δ_{H} 8,33, atribuído ao H-8 correlaciona-se com o carbono em δ_{C} 140,0 (C-7) e com o sinal de carbono em δ_{C} 152,9 atribuído ao C-1. O sinal de hidrogênio em δ_{H} 7,51 (H-6) correlaciona-se o carbono em δ_{C} 140,0 atribuído ao carbono C-7 (**Figura 36**).

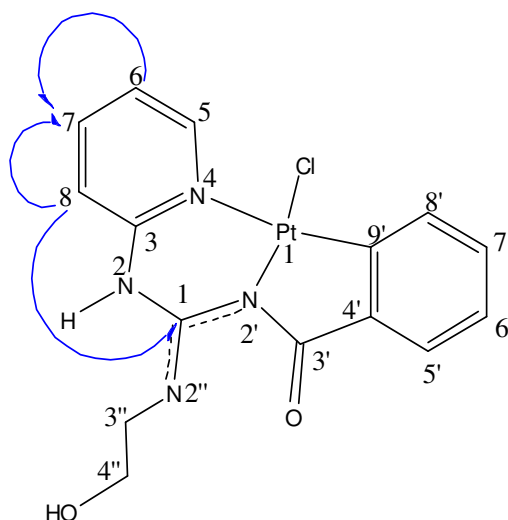


Figura 36: Correlações de HMBC ^1H - ^{13}C do complexo **Pt(bhpg)Cl**.

Devido à complexidade dos sinais nos espectros de RMN 1D e 2D deste complexo, não foi possível fazer as atribuições de todos os sinais observados.

O espectro de RMN de HMBC ^1H - ^{15}N para o complexo **Pt(bhpg)Cl** (**Figura 26A, Apêndice 2 pag. 90**) observou-se a correlação do hidrogênio em δ_{H} 9,44 (H-5) com o nitrogênio em δ_{N} 218,6 atribuído ao nitrogênio N-2. O sinal de hidrogênio em δ_{H} 10,47 correlaciona-se com os sinais de nitrogênios em δ_{N} 172,2 (N-2') e 266,5

(N-4). O sinal dos hidrogênios em δ_H 3,59 (H-3'' e H-4'') correlacionam com nitrogênio em δ_N 94,6 atribuído ao N-2''. As correlações observadas estão apresentadas na **Figura 37**.

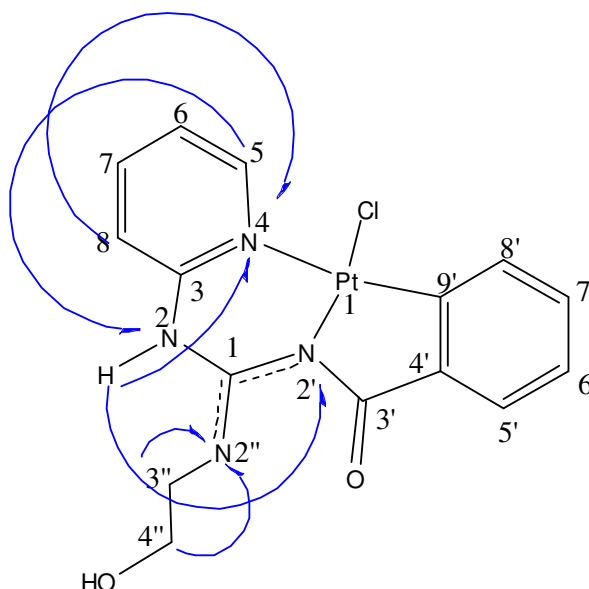


Figura 37: Correlações de HMBC ^1H - ^{15}N do complexo **Pt(bhpg)Cl**.

Pelos dados de RMN de HMBC ^1H - ^{15}N deste complexo observou-se deslocamento significativo do sinal do nitrogênio N-2 em δ_N 218,2 com relação ao da guanidina **bhpg** onde N-2 foi observado em δ_N 115,0. Não foi observada correlação a uma ligação entre N-H o que dificultou a atribuição dos hidrogênios ligados aos nitrogênios, possibilitando afirmar sobre o maior efeito de delocalização da dupla nas ligações C-N no centro guanidínico.

4.2.3.2.3 Complexo [Pt(bhpg)₂Cl₂]

Os deslocamentos químicos de RMN de ¹H e as correlações de HMBC ¹H-¹⁵N para o complexo **Pt(bhpg)₂Cl₂** encontram-se apresentados na **Tabela 15**.

Tabela 15: Deslocamentos químicos de RMN de ¹H e correlações de HMBC ¹H-¹⁵N do composto **Pt(bhpg)₂Cl₂**. (DMSO-d₆, 500 e 50,7 MHz).

Pt(bhpg)₂Cl₂		
Número	δ ¹ H (multip.)	HMBC ¹ H - ¹⁵ N
a	10,52 (1H)	N-2' (174,5) e N-4 (262,0)
b	9,24 (1H)	N-2 (220,0)
5	8,32 (1H, m)	N-4 (262,0)
3'' e 4''	3,64 (4H, m)	N-2'' (92,3)

No espectro de RMN de ¹H do complexo **Pt(bhpg)₂Cl₂** (**Figura 38**), observaram-se os sinais de hidrogênio em δ_H 10,52 atribuído a H-a, em δ_H 9,24 atribuído a H-b e um sinal em δ_H 8,32 atribuído ao hidrogênio H-5.

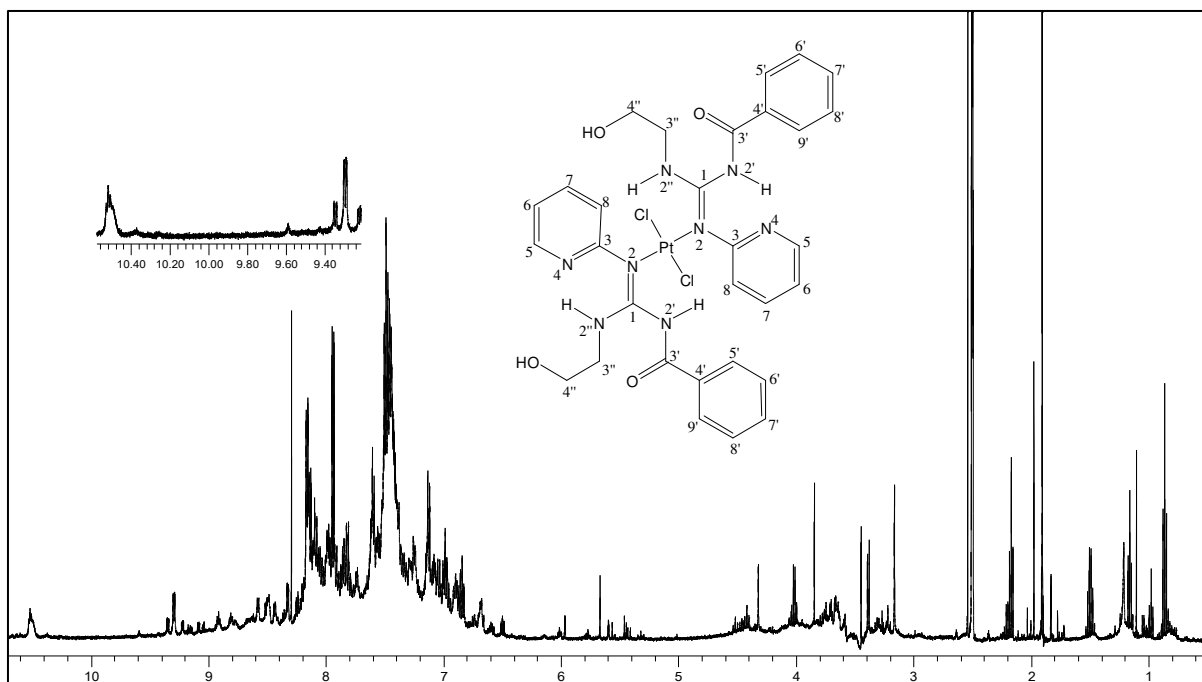


Figura 38: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Pt}(\text{bhpg})_2\text{Cl}_2$ (DMSO-d_6 , 500 MHz).

No espectro de RMN de HMBC ^1H - ^{15}N do complexo $\text{Pt}(\text{bhpg})_2\text{Cl}_2$ (**Figura 26A, Apêndice 2, pag. 90**) observou-se a correlação do hidrogênio em δ_{H} 10,52 (H-a) com os nitrogênios em δ_{N} 174,5,0 e 262,0 atribuídos aos nitrogênios N-2' e N-4, respectivamente. O sinal de hidrogênio em δ_{H} 9,24 (H-b) correlaciona-se com nitrogênio em δ_{N} 220,0 atribuído ao N-2 e um sinal de hidrogênio em δ_{H} 8,32 (H-5) que correlaciona com nitrogênio em δ_{N} 262,0 (N-4) e os hidrogênios em δ_{H} 3,64 (CH_2) correlacionam com o nitrogênio em δ_{N} 92,3 atribuído ao N-2'' (**Figura 39**). Observando os dados de RMN HMBC ^1H - ^{15}N , o nitrogênio N-2 em δ_{N} 220,0 foi o que apresentou um deslocamento químico mais significativo com relação ao da guanidina **bhpg** (N-2 em δ_{N} 113,6) o que pode ser indicativo da participação desse nitrogênio na coordenação com o íon metálico. Não foi possível fazer as demais atribuições devido à má qualidade dos espectros.

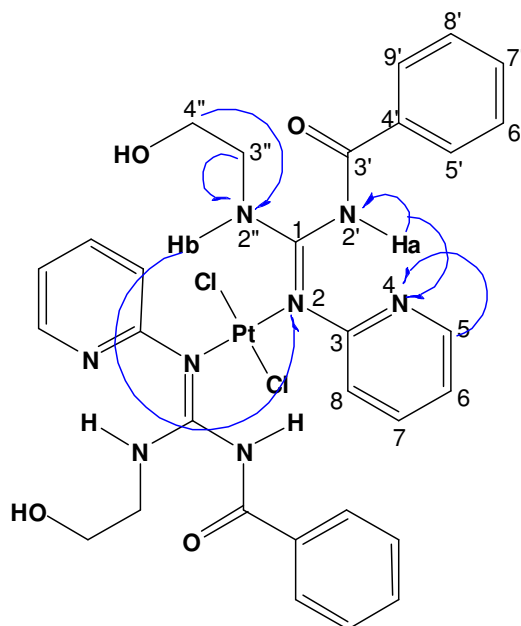


Figura 39: Correlações de RMN de HMBC ^1H - ^{15}N do complexo **Pt(bhpg) $_2$ Cl $_2$** .

Pelos deslocamentos dos sinais dos nitrogênios no espectro de RMN de HMBC ^1H - ^{15}N e pela estequiometria proposta pela porcentagem de C, H e N propõem-se que o complexo **Pt(bhpg) $_2$ Cl $_2$** tenha a estrutura apresentada na **Figura 40**, onde a platina está coordenada ao nitrogênio N-2 de cada guanidina **bhpg** completando a tetracoordenação com dois íons cloretos em geometria *trans*. As guanidinas foram dispostas em *trans* devido ao menor impedimento estérico proporcionado por esta geometria. Análise de infravermelho distante não foi realizada devido a defeitos no equipamento.

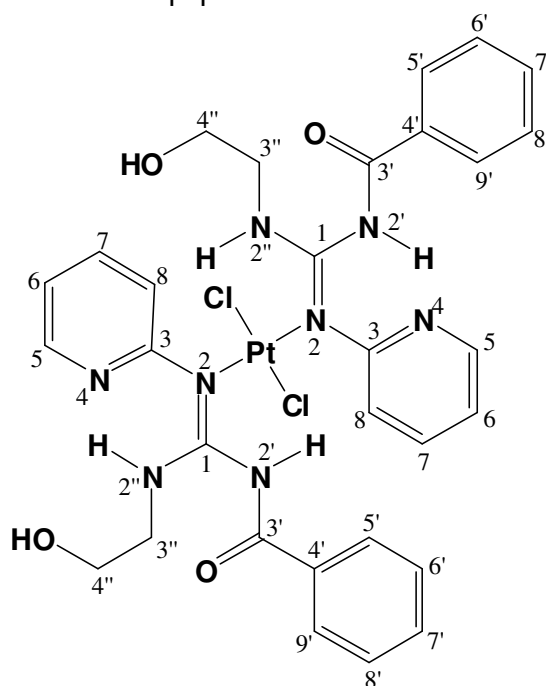


Figura 40: Proposta estrutural do complexo **Pt(bhpg) $_2$ Cl $_2$** .

4.2.3.2.4. Complexo [Pt(bmpg)₂Cl₂]

Os deslocamentos químicos de ¹H, HSQC ¹H-¹³C, HMBC ¹H-¹³C e HMBC ¹H-¹⁵N para o complexo **Pt(bmpg)₂Cl₂** encontram-se apresentados na **Tabela 16**.

Tabela 16: Deslocamentos químicos de RMN de ¹H, ¹³C e correlações de HMBC ¹H-¹⁵N do composto **Pt(bmpg)₂Cl₂**. (DMSO-d₆, 500 e 50,7 MHz).

Composto	δ ¹ H (nº de ¹ H; mult.; J Hz)	δ ¹³ C
Pt(bmpg)₂Cl	10,90 (1H; s; N-H)	169,3 (C-3')
	9,49 (1H; s; N-H)	151,25 (C-1)
	8,68 (m)	-
	8,38 (1H-5; ddd; 0,6; 4,9; 1,9)	-
	7,83 a 6,80 (H _{aromáticos} ; m)	-
	6,87 (1H-8; ddd; 0,6; 1,9; 8,3)	-
	2,22 (3H; s)	29,8 (C-9'')

Pelo espectro de RMN de ¹H do complexo **Pt(bmpg)₂Cl₂** (**Figura 41**) observaram-se os sinais em δ_H 10,90 e em δ_H 9,49 atribuídos aos hidrogênios N-H. Os sinais em 8,38 e 6,87 foram atribuídos aos hidrogênios H-5 e H-8 respectivamente.

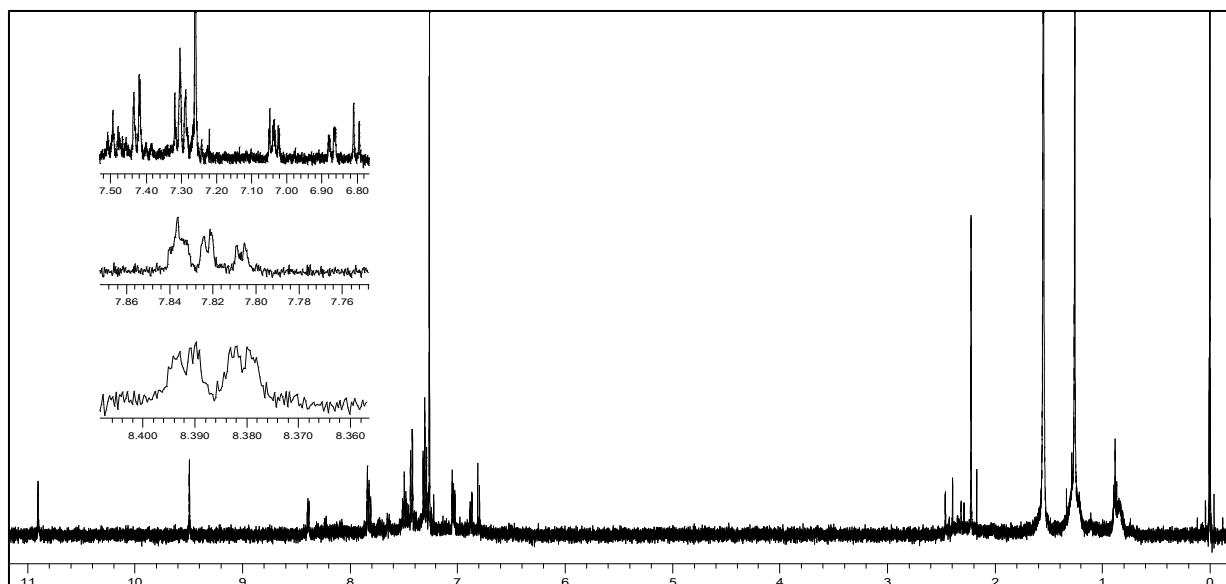


Figura 41: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Pt}(\text{bmpg})_2\text{Cl}_2$ (CDCl_3 , 500MHz).

No espectro de carbono (**Figura 13A, Apêndice 2, Pg. 83**) observou-se o deslocamento do sinal do carbono em δ_{C} 169,3 atribuído ao carbono $\text{C}=\text{O}$ (**bmpg** em δ_{C} 178,0), e em δ_{C} 151,25 atribuído ao carbono da guanidina C-1 (CN_3) (**bmpg** em δ_{C} 156,0). Apesar dos dados de RMN de ^1H e ^{13}C não serem conclusivos, propõem-se que a platina esteja coordenada ao nitrogênio imínico de cada guanidina (**Figura 42**). Não foi possível realizar análise HMBC ^1H - ^{15}N e HMBC ^1H - ^{13}C para o complexo $\text{Pt}(\text{bmpg})_2\text{Cl}_2$ devido a pequena quantidade de material.

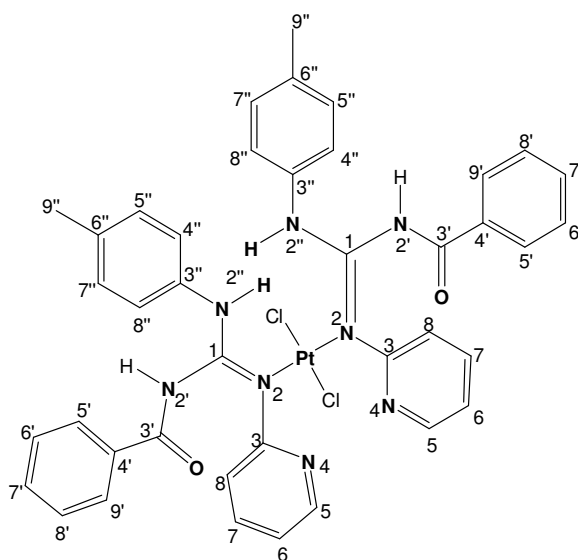


Figura 42: Proposta estrutural para o complexo $\text{Pt}(\text{bmpg})_2\text{Cl}_2$.

4.2.3.2.5. Complexo [Pt(bmpg)Cl₂]

Os deslocamentos químicos de ¹H, HSQC ¹H-¹³C, HMBC ¹H-¹³C e HMBC ¹H-¹⁵N para o complexo **Pt(bmpg)Cl₂** encontram-se apresentados na **Tabela 17**.

No espectro de RMN ¹H do complexo **Pt(bmpg)Cl₂** observaram-se sinais dos hidrogênio de N-H em δ_H 11,13 e 9,35 (**Figura 43**).

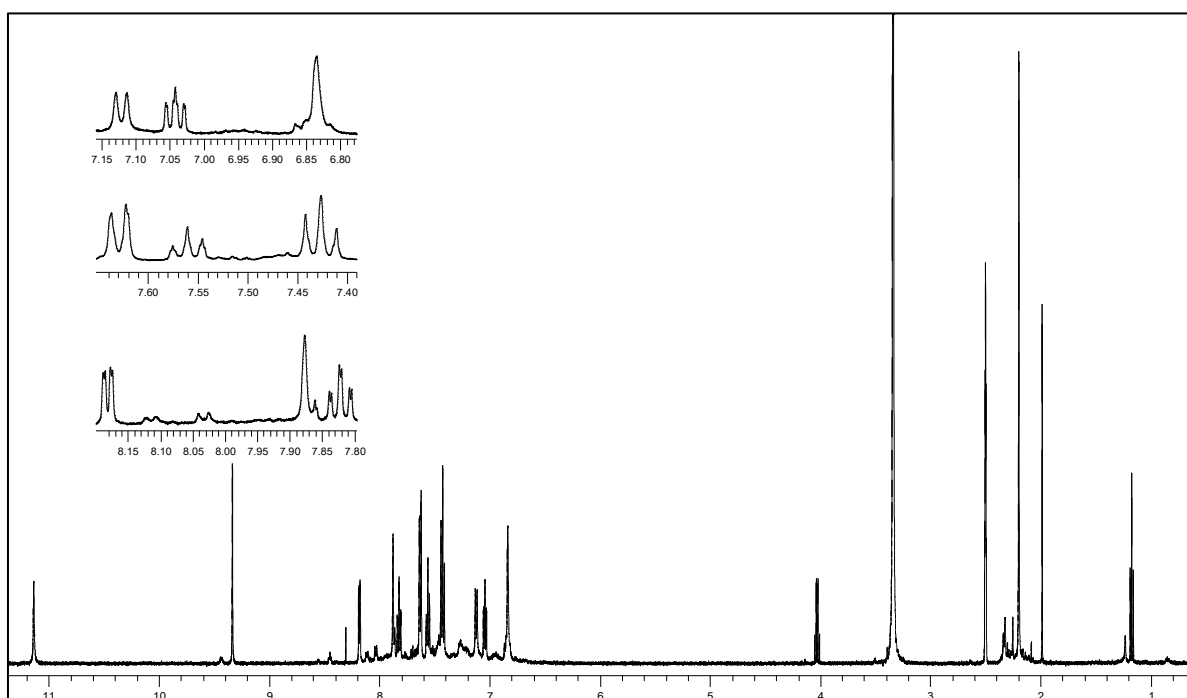


Figura 43: Espectro RMN de ¹H do complexo **Pt(bmpg)Cl₂** (DMSO-d₆, 500 MHz).

Os dados de RMN de ¹H, de ¹³C, HSQC ¹H-¹³C e HMBC ¹H-¹³C do complexo **Pt(bmpg)Cl₂** estão apresentados na **Tabela 17**. No espectro de hidrogênio observaram-se os sinais em 11,16 e 9,35 correspondentes aos hidrogênios H-a e H-b, respectivamente. Os sinais em 8,18 e 7,04 foram atribuídos aos hidrogênios H-5 e H-8, respectivamente. O sinal em 7,88 foi atribuído ao hidrogênio H-8''. As demais atribuições estão apresentadas na **Tabela 17**.

Tabela 17: Dados de RMN de ^1H , ^{13}C , HSQC ^1H - ^{13}C , HMBC ^1H - ^{13}C e HMBC ^1H - ^{15}N do complexo **Pt(bmpg)Cl₂** (DMSO-d₆, 500MHz, 175 MHz, 50,7 MHz) .

Pt(bmpg)Cl₂				
Número	δ ^1H (mult., J Hz)	HSQC ^1H - ^{13}C	HMBC ^1H - ^{13}C	HMBC ^1H - ^{15}N
Ha	11,13	-	-	113,2; 138,5 (ligado); 125,3
Hb	9,35	-	138,9; 164,9	125,3 (ligado); 138,5
1	-	157,2	-	-
3	-	141,4	-	-
5	8,18 (1H, ddd, 0,45; 1,6; 5,7)	151,3	123,4; 140,5; 157,2	256,5
6	7,82 (1H, m)	140,5	151,3; 157,2	-
7	7,12 (1H, m)	123,4	121,8;	256,5
8	7,04 (1H, m)	121,8	123,4; 141,4	256,5
3'	-	164,9	-	-
4'	-	-	-	-
5' e 9'	7,63 (2H, m)	127,85	127,6; 133,1; 164,9	-
6' e 8'	7,56 (2H, tt, 1,2; 7,4)	133,1	127,6	-
7'	7,05	127,60	-	-
3''	-	138,9	-	-
4''	-	135,1	-	-
8''	7,88	131,1	20,8; 124,8; 135,1	-
5''	7,42	128,6	128,4; 131,1	-
7''	6,84	124,8	130,4; 135,1	-
6''	-	130,4	-	-
9''	2,20	20,80	124,8; 130,4; 138,9	-

No espectro de carbono (**Figura 12A, Apêndice 2, pag. 83**) observou-se um deslocamento significativo do carbono carbonílico δ_{C} 164,9 com relação ao ligante bmpg ($\delta_{\text{C=O}}$ 178,0) apesar da carbonila não participar diretamente da coordenação. Os sinais atribuídos aos C-4'' e C-8'' apresentaram deslocamentos químicos diferentes com relação ao ligante, não sendo observada correlação de hidrogênio com o carbono C-4'' no espectro de HSQC ^1H - ^{13}C . Para este complexo o sinal do carbono que está coordenado à platina (C-4'') (**Figura 44**) praticamente não sofre variação no deslocamento químico, como observado para os complexos sintetizados neste trabalho.

No espectro de RMN de HMBC ^1H - ^{13}C (**Figura 29A, Apêndice 2, pag. 91**) observou-se a correlação do sinal em δ_{H} 9,35 (Hb) com os sinais em δ_{C} 138,4 (C-3'') e com 164,9 (C-3'). Correlação do sinal de hidrogênio em δ_{H} 8,18 (H-5) com os sinais de carbonos em δ_{C} 123,4 (H-7), 140,5 (H-6) e em 157,2 (H-1). Correlação do sinal em δ_{H} 7,88 (H-8'') com os sinais de carbono em δ_{C} 20,8 (C-9''), 124,8 (C-7'') e 135,1 (C-4'').

No espectro de RMN de HMBC ^1H - ^{15}N (**Figura 27A, Apêndice 2, pag.90**) observou-se uma correlação do sinal em δ_{H} 11,13 (Ha) com o sinal em δ_{N} 113,2 (N-2) e ligado ao nitrogênio N-2'' (δ_{N} 138,5). O sinal em δ_{H} 9,35 correlaciona com o sinal em δ_{N} 138,5 e está ligado ao nitrogênio em δ_{N} 125,3 (N-2''). Observou-se correlação do sinal em δ_{H} 8,18 (H-5) com o sinal em δ_{N} 256,5 atribuído ao nitrogênio N-4. Observou-se as correlações dos sinais de hidrogênios em δ_{H} 7,12 e 6,83 com o sinal de nitrogênio em δ_{N} 256,5.

Pelos dados de RMN de ^1H , HMBC ^1H - ^{13}C e HSQC ^1H - ^{13}C e HMBC ^1H - ^{15}N juntamente com os dados análise elementar de H, C e N e análise termogravimétrica foi proposto a estrutura para o complexo **Pt(bmpg)Cl₂**, **Figura 44**, onde a platina está coordenada ao nitrogênio N-2 e ao carbono C-4'', fechando a tetracoordenação com dois cloretos em *cis*.

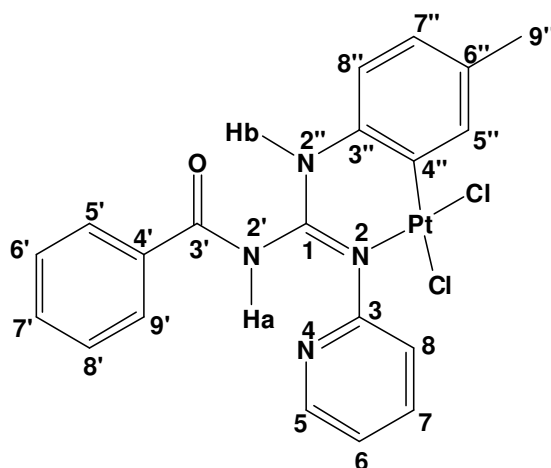


Figura 44: Proposta estrutural para o complexo **Pt(bmpg)Cl₂**.

Em contrapartida os dados de Ressonância Magnética Nuclear do complexo **Pt(bmpg)Cl₂** são idênticos aos do complexo **Pt₂(bmpg)₂Cl₂** o que nos leva a pensar que seja o mesmo composto (ou que em solução haja a conversão para

Pt(bmpg)Cl₂). Porém na proposta estrutural **Pt(bmpg)Cl₂**, o composto seria carregado tornando necessário uma análise de Raios-X de monocristal para confirmação estrutural.

Na **Tabela 18** estão apresentados os deslocamentos químicos de nitrogênio dos ligantes e dos complexos para termos comparativos.

Tabela 18: Dados espectrais de deslocamento de ¹⁵N dos compostos estudados, (DMSO-d₆, 50,7 MHz).

Composto	$\Delta^{15}\text{N}$ (ppm)			
	N-2	N-2'	N-2''	N-4
bmpg	115,0	178,0	270,0	264,0
Pt₂(bmpg)₂Cl₂	113,5	126,4	138,7	256,4
bhpg	113,6	175,0	99,4	266,0
Pt(bhpg)₂Cl₂	220,0	174,5	92,3	262,0
Pt(bhpg)Cl	218,6	172,7	94,6	266,5
Pt(bmpg)₂Cl₂	-	-	-	-
Pt(bmpg)Cl₂	113,2	138,5	125,3	256,5

Analisando os deslocamentos químicos dos nitrogênios dos complexos em relação aos ligantes, observou-se que para o complexo **Pt₂(bmpg)₂Cl₂**, os nitrogênios coordenados ao íon metálico praticamente não variam (N-2 e N-4), sendo que os nitrogênios que não participam da coordenação (N-2' e N-2'') são blindados, apresentando deslocamentos químicos menores com relação ao ligante **bmpg** (**Tabela 18**).

Para o complexo **Pt(bhpg)Cl**, observou-se que o nitrogênio N-2, que não participa diretamente da coordenação, sofre uma desblindagem, apresentando um deslocamento químico maior (N-2 de 218,6 ppm) com relação ao ligante **bhpg** (N-2 de 113,6 ppm). Os nitrogênios N-2' e N-4 estão mais blindados apresentando deslocamento químico menor com relação ao ligante, sendo que o nitrogênio N-4 sofre maior variação ($\Delta_{\delta\text{N}} = 47,6$ ppm).

O sinal do nitrogênio (N-2) coordenado a platina no complexo **Pt(bhpg)₂Cl₂**, apresentou deslocamento químico maior (N-2 de 218,6 ppm) com relação ao ligante **bhpg** (N-2 de 113,6 ppm). Esse comportamento é consistente com os apresentados em Łakomska (2009) para complexos de platina com análogos de purinas.

Segundo Łakomska (2009), a proteção do sítio ligante N após a coordenação depende do efeito de doação σ do átomo de nitrogênio para a platina (II), já o efeito da retrodoação π da platina devolve densidade eletrônica para o nitrogênio. O comportamento inesperado apresentado pelos nitrogênios dos complexos **Pt₂(bmpg)₂Cl₂** e **Pt(bhpg)Cl**, pode ser atribuído ao efeito de retrodoação Pt-N e Pt-C mais efetivo nestes casos.

Para a maioria dos complexos de platina sintetizados neste trabalho os espectros de RMN foram obtidos utilizando-se o solvente DMSO deuterado, devido à maior solubilidade dos complexos neste solvente. O problema de se utilizar DMSO está na possibilidade deste se coordenar com a platina, provocando uma mudança nos deslocamentos químicos dificultando a interpretação dos resultados.

5.0. Conclusões

Neste trabalho foram sintetizados cinco complexos de platina(II) com duas N-benzoilguanidinas, utilizando duas metodologias (a temperatura ambiente e sob refluxo) que levaram a formação de complexos com diferentes mecanismos de coordenação.

O estudo estrutural por Raios-X do complexo **Pt₂(bmpg)₂Cl₂** mostrou uma estrutura dimérica com dois centros metálicos coordenados a duas guanidinas e dois íons cloretos. Cada íon platina(II) está coordenado a um átomo de nitrogênio guanidínico, um átomo de carbono toluidínico de um ligante e um átomo nitrogênio piridínico do outro ligante, completando sua tetracoordenação com um íon cloreto. O mesmo acontece com o outro íon de platina(II) formando anéis quelatos de seis e oito membros. Observou-se ainda que o átomo de nitrogênio imínico participa da coordenação com o íon metálico Pt(II). O estudo estrutural do complexo **Pt(bhpg)Cl**, mostrou um centro metálico coordenado a um átomo de nitrogênio piridínico (N-4), a um átomo de nitrogênio da guanidina (N-2'), a um átomo carbono do anel aromático (C-9'), fechando a tetracoordenação com um íon cloreto formando anéis quelatos de seis e cinco membros.

O estudo das análises de RMN, IV, TG e CHN, possibilitaram propor as prováveis estruturas dos complexos **Pt(bmpg)₂Cl₂**, **Pt(bmpg)Cl₂**, **Pt(bhpg)Cl** e **Pt(bhpg)₂Cl**. Nesse contexto propõem-se que nos complexos **Pt(bmpg)₂Cl₂** e **Pt(bhpg)₂Cl** a platina esteja coordenada ao nitrogênio imínico (N-2) de cada ligante, fechando a tetracoordenação com dois cloretos em *trans*. No complexo **Pt(bmpg)Cl₂**, o íon metálico está coordenado ao nitrogênio imínico (N-2), ao átomo de carbono C-4'' toluidínico e a dois íons cloretos em *cis*.

Os espectros de RMN de ¹H e HMBC ¹H-¹⁵N foram muito úteis nas atribuições dos hidrogênios, nitrogênios das guanidinas e dos seus respectivos complexos, possibilitando propor os possíveis sítios coordenantes.

O estudo dos espectros de RMN de ¹H, HMBC ¹H-¹³C e de HSQC ¹H-¹³C contribuíram de forma significativa nas atribuições dos hidrogênios e carbonos, mas devido à complexidade de alguns espectros não foi possível fazer uma completa atribuição dos sinais para todos os complexos.

Devido a possibilidade de diferentes formas de coordenação, para melhor interpretação dos dados, têm-se a perspectiva de realizar análise de ^{195}Pt para confirmação estrutural dos complexos **Pt(bhpg) $_2$ Cl $_2$** , **Pt(bmpg) $_2$ Cl $_2$** e **Pt(bmpg)Cl $_2$** . Além de novas metodologias de recristalização.

Devido ao número de publicações de complexos de platina que apresentaram atividade antitumoral, têm-se a perspectiva de realizar testes frente alguns tipos de tumores.

6.0. Referências Bibliográficas.

ALBRECHT, M. and KOTEN, G. V.; Platinum Group Organometallics Based on “Pincer” Complexes: Sensors, Switches, and Catalysts. *Angew. Chem.*, v. 40, p. 3750-3781, 2001.

ALDERDEN, R.A.; HALL, M. D.; HAMBLEY, T. W.; The Discovery and Development of Cisplatin, *Journal of Chemical Education*, v. 83, n. 5, p. 728-734, 2006.

ALETRAS, V.; HADJILIADIS, D.; HADJILIADIS, N.; On the mechanism of action of the antitumor drug cis-platin(cis-DDP) and its Second Generation Derivatives, *Metal Based Drugs*, v. 2, n. 3, p. 153-185, 1995.

BAILEY, P. J. and PACE, S.; The Coordination Chemistry of Guanidines and Guanidines, *Coordination. Chemistry. Rev.*, v. 214, p. 91-141, 2001.

BAILEY, P. J.; BONE, S. F.; MITCHELL, L. A.; PARSONS, S.; TAYLOR, K. J.; YELLOWLEES, L. J.; A New Bridging Ligand for the $[\text{Mo}_2]^{4+}$ Dimer: Syntheses and X-ray Crystal Structures of the Redox Pair $[\text{Mo}_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{-(NPh)}_2\text{CNHPh}\}_4]^{0/+}$. *Inorg. Chem.*, v. 36, p. 867-871, 1997.

BERTINI, I., et al. *Bioinorganic Chemistry*. University Science Books, United States, p. 522, 1994.

BUTSCH, K.; ELMAS, S.; GUPTA, N. S., GUST, R.; HEINRICH, F.; KLEIN, A.; MERING, Y. V.; NEUGEBAUER, M.; OTT, I.; SCHÄFER, M.; SCHEREFER, H.; SCHURR, T.; Organoplatinum(II) and -palladium(II) Complexes of Nucleobases and Their Derivatives. *Organometallics*; v. 28, p. 3906-3915, 2009.

CASTILLO-BLUM, S. E. and BARBA-BEHRENS, N.; Coordination chemistry of some biologically active ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 196, p. 3-30, 2000.

CASINI, A.; GUERRI, A.; GABBIANI, C.; MESSORI, L.; Biophysical characterisation of adducts formed between anticancer metallodrugs and selected proteins: New

insights from X-ray diffraction and mass spectrometry studies. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 102, p. 995–1006, 2008.

CAUBET, A.; LÓPEZ, C.; SOLANS, X.; FONT-BARDÍA, M.; Synthesis, characterisation and study of the first luminescent platinum(II) compound with a [C,N,S]_ terdentate ligand. X-ray crystal structure of [Pt{C₆H₄-CH- N- (C₆H₄-2-SMe)}Cl]. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 669, p. 164-171, 2003.

COLES, M. P., Application of neutral amidinas and guanidines in coordination chemistry. *Dalton Translation*, v. 8, p. 985-1001, 2006.

CUBO, L., THOMAS, D. S., ZHANG, J.; QUIROGA, A. G.; NAVARRO-RANNINGER, C.; BERNERS-PRICE, S. J.; [¹H, ¹⁵N] NMR studies of the aquation of cis-diamine platinum(II) complexes, *Inorganica Chimica Acta*, v. 362, p. 1022-1026, 2009.

CUNHA, S.; COSTA, M. D.; Napolitano, Lariucci, C., et al, Studyn of N-benzoyl-activation in the HgCl₂-promoted guanylation reaction of thioureas. Synthesis and structural analysis of N-benzoil-guanidines, *Tetrahedron*, v.57, p.1671-1675, 2001.

CUNHA, S.; MACEDO JÚNIOR, F. C.; COSTA, G. A. N.; NEVES, D. C. N.; NETA, L. C. S. N.; VECATO, I.; SABINO, J. R.; LARIUCCIB, C.; Guanylation of Thiosemicarbazones: A New Synthetic Route to Polysubstituted. Guanylhydrazones with Antimicrobial Activity. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 20, n. 4, p. 627-634, 2009.

DEMERTZI, D. K.; PAPAGEORGIOU, A.; PAPATHANASIS, L.; ALEXANDRATOS, A.; DALEZIS P.; MILLER, J. R.; DEMERTZIS, M. A.; In vitro and in vivo antitumor activity of platinum(II) complexes with thiosemicarbazones derived from 2-formyl and 2-acetyl pyridine and containing ring incorporated at N(4)-position: Synthesis, spectroscopic study and crystal structure of platinum(II) complexes with thiosemicarbazones, potential anticancer agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, v. 44, p. 1296-1302, 2009.

DIETRICH, A.; MUELLER, T.; PASCHKE, R.; KALINOWSKI, B.; BEHLENDORF, T.; REPSCH, F.; FRUEHAUF, A.; SCHMOLL, H. J.; KLOFT, C.; VOIGT, W.; 2-(4-

(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)-undecyl)-propane-1,3-diamminedichloroplatinum(II): A Novel Platinum Compound that Overcomes Cisplatin Resistance and Induces Apoptosis by Mechanisms Different from that of Cisplatin, *J. Med. Chem.*, v. 51, p. 5413-5422, 2008.

DINGER, M. B.; HENDERSON, W.; NICHOLSON, B. K.; Organometallic complexes of platinum-group metals incorporating substituted guanidine dianion (triazatrimethylenemethane) ligands. *J. of Organometallic Chemistry*, v. 556, p. 75-88, 1998.

DOROKHTEI, I. L.; SEIFULLINA, I. I.; and ZUBKOV, S. V.; Co(II), Ni(II), and Cu(II) Complexation with Isatin Aminoguanisone and Nitroaminoguanisone. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, v. 29, n°. 10, 2003.

EKELUND, S.; NYGREN, P.; LARSSON, R.; Guanidino-containing drugs in cancer chemotherapy: biochemical and clinical pharmacology. *Biochemical Pharmacology*, v. 61, p. 1183-1193, 2001.

FARIAS, R. F.; Química de Coordenação: fundamentos e atualidades. Ed. Átomo, 2ªed., p.350-352, 2009.

FARREL, N., Transição Metal Complexes as Drugs and Chemotherapeutic Agents. Kluwer Academic Publishers, v. II, p. 47-63, 1989.

FONTES, A. P. S and ALMEIDA, S. G.; Compostos de Platina em Quimioterapia do Câncer. *Química Nova*, v. 20 (4), P. 398-406, 1997.

HAIDUC, I. and SILVESTRU, C.; Organometallics in Cancer Chemotherapy. CRC Press, 2000, v. II, p. 218-227.

HOLLIS, L. S.; AMUNDSEN, A. R.; STERN, E. W.; Chemical and Biological Properties of a New Series of cis-Diammineplatinum (II) Antitumor Agents Containing Three Nitrogen Donors: cis-[Pt(NH₃)₂(N-donor)Cl]⁺. *J. Med. Chem.*, v. 32, p. 128-136, 1989.

HOLM, R.H., KENNEPOHL, P., SOLOMON, E. I., Structural and Functional Aspects of Metal Sites in Biology. *Chem. Rev.*, v. 96, p. 2239–2314, 1996.

GUERRA, W.; SILVA, H.; ALMEIDA, M. V. e Fontes, A. P. S.; Síntese e caracterização de complexos de platina (II) contendo iodeto e derivados do furano como ligantes. *Ecl. Quím.*, São Paulo, v. 31(1), p. 39-44, 2006.

JAMIESON, E. R e LIPPARD, S, J.; Structure, Recognition, and Processing of Cisplatin–DNA Adducts. *Chem. Rev.*, v. 99, p. 2467-2498, 1999.

KLEIN, A. V. and HAMBLEY, T. W.; Platinum Drug Distribution in Cancer Cells and Tumors. *Chem. Rev.*, v. 109, p. 4911-4920, 2009.

KOO, Chi-Kin; WONG, K. L.; MAN, C. W. Y; TAM, H.L.; TSAO, S. W.; CHEAH, K. W.; and LAM, M. H.W.; Two-Photon Plasma Membrane Imaging in Live Cells by an Amphiphilic, Water-Soluble Cyctometalated Platinum(II) Complex. *Inorg. Chem.*, v. 48, p. 7501-7503, 2009.

KOVALA-DEMERTZI, D.; PAPAGEORGIOU, A.; PAPATHANASIS, L.; ALEXANDRATOS, A.; DALEZIS, P.; MILLER, J. R.; DERMERTZIS, M.A.; In vitro and in vivo antitumor activity of platinum(II) complexes with thiosemicarbazones derived from 2-formyl and 2-acetyl pyridine and containing ring incorporated at N(4)-position: Synthesis, spectroscopic study and crystal structure of platinum(II) complexes with thiosemicarbazones, potential anticancer agents, *European Journal of Medicinal Chemistry*, v. 44, p.1296-1302, 2009.

KRAUSE-HEUER, A.; GRÜNERT, R.; KÜHNE, S.; BUCZKOWSKA, M.; WHEATE, N. J.; PEVELEN, D. D. L.; BOAG, L. R.; FISHER, D. M.; KASPARKOVA, J.; MALINA, J.; BEDNARSKI, P. J.; BRABEC, V.; ALDRICH-WRIGHT, J. R.; Studies of mechanism of Action of Platinum (II) Complexes with Potent Cytotoxicity in Human Cancer Cells, *J. Med. Chem.*, v. 52, p. 5474-5484, 2009.

LIGIA, M. M. V.; "Síntese e caracterização de complexos de paládio (II), platina (II), zinco (II) e cobre (II) com ligantes do grupo das fluorquinolonas". Juiz de Fora, 2007, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Juiz de Fora.

ŁAKOMSKA, I.; Molecular structure and antitumor activity of platinum(II) complexes containing purine analogs. *Inorganica Chimica Acta*, v. 362, p. 669-681, 2009.

MURTAZA, G.; HANIF-UR-REHMAN; RAUF, M. K.; EBIHARA, M.; BADSHAH, A.; 2-Benzoyl-1,1-diethyl-3-phenylguanidine. *Acta Cryst.*, v. E-65, p. 343, 2009.

NAJJAR, R.; Complexos metálicos com atividade anticancerígena. *Química Nova*, v. 15, p. 4, 1992.

OAKLEY, S.H.; SORIA, D. B.; COLES, M. P.; HITCHCOCK, P. B.; Intramolecular hydrogen bonding in complexes containing bicyclic guanidine ligands; *Polyhedron*, v. 25, p. 1247–1255, 2006.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. K.; VYVYAN, J. R.; Introdução à Espectroscopia, CENGAGE Learning, São Paulo, 2010, p. 118-125.

QUINTINO, M. P., Síntese, caracterização e estudo da reatividade de complexos de cobre (II) com N-benzoil-guanidinas. Goiânia, 2007. Dissertação de Mestrado-Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás.

RAAB, V.; HARMS, K. and SUNDERMEYER, J.; 1,8-Bis(dimethyleneguanidino)Naphthalene: tailoring the basicity of Bisguanidine "Proton Sponges" by experiment and theory. *J. Org. Chem.*; v. 68, p. 8790-8797, 2003.

RACZYNSKA, E. D.; CYRANSKI, M. K.; GUTOWSKI, M.; RAK, J.; GAL, J.F.; MARIA, P.C.; DORONSKA, M.; DUCZMAL, K.; Consequences of proton transfer in guanidine. *J. Phys. Org. Chem.*, v. 16, p.91-106, 2003.

RATILLA, E. M. A., SCOTT, B. K.; MOXNESS, M. S.; KOSTIC, N. M.; Terminal and New Bridging Coordination of Methylguanidine, Arginine, and Canavanine to Platinum

(II). The First Crystallographic Study of Bonding between a Transition Metal and a Guanidine Ligand, *Inorg. Chem.*, v. 29, p. 918-926, 1990.

RIERA, X.; MORENO, V.; CIUDAD, C. J.; NOE, V.; FONT-BARDÍA, M.; SOLANS, X.; Complexes of Pd(II) and Pt(II) with 9-Aminoacridine: Reactions with DNA and Study of Their Antiproliferative Activity, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, p. 1-15, 2007.

SBOVATA, S. M.; MICHELIN, R. A.; MOZZON, M.; VENZO, A.; BERTANI, R.; BENETOLLO, F.; Reactivity of $\text{trans-[PtCl}_2(\text{NCMe})_2]$ with cycloaliphatic amines: An ESI and NMR study. X-ray structure of $\text{trans-[PtCl}_2\{\text{Z-N(H)=C(CH}_3\text{)NHCHCH}_2\text{CH}_2\}_2]$. *Inorganica Chimica Acta*, v. 363, p. 487-494, 2010.

APÊNDICE 1

Tabela 1A: Dados cristalinos e parâmetros de refinamento para o complexo **Pt₂(bmpg)₂Cl₂**.

Pt₂(bmpg)₂Cl₂	
Fórmula empírica	C ₄₄ H ₄₂ Cl ₂ N ₈ O ₄ Pt ₂
Massa molecular	1207, 94
Temperatura	3001(2) K
Comprimento de onda	1,54180 Å
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P-1
Dimensão da cela unitária	
a (Å), α (°)	11,4220(15) Å, 99,090 (10)°
b (Å), β (°)	13,058(2) Å, 105,482 (11)°
c (Å), γ (°)	15,3770(16) Å, 90,717 (12)°
Volume	2178,9 (5) Å ³
Z	2
Densidade (calculada)	1,841 mg/m ³
Coeficiente de absorção	13,389 mm ⁻¹
F (000)	1168
Tamanho do cristal	0,28 x 0,08 x 0,08 mm ³
Intervalo de coleta	3,02 to 67,98°
Intervalos de índices	-13<=h<=13 -15<=k<=15 -18<=l<=1
Reflexões coletadas	8888
Reflexões independentes	7928 [R(int) = 0,1250]
Medida completa no ângulo	99,9%
Correção de absorção	Gaussian
Transmissão max. e min.	0,4523 and 0,1591
dados/ vínculos/ parâmetros	7928 / 0 / 529
Qualidade do ajuste	1,052
Índices R finais [I>2σ(I)]	R1 = 0,0724, wR2 = 0,1958
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0846, wR2 = 0,2197
Diferença residual	3,141 e -4750 e. Å ⁻³

Tabela 2A: Dados cristalinos e parâmetros de refinamento para o complexo **Pt(bhpg)Cl**.

Fórmula empírica	$C_{30}H_{24}Cl_2N_8O_4Pt_2$
Massa molecular	1021,65
Temperatura	298(2) K
Comprimento de onda	1.54180 Å
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P21/c
Dimensões da cela unitária	
a (Å), α (°)	19,443 Å, 90°
b (Å), β (°)	8,683 Å, 116,18°
c (Å), γ (°)	20,235 Å, 90°
Volume	3065,8 Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	2,213 mg/m ³
Coeficiente de absorção	9,342 mm ⁻¹
F(000)	1928
Tamanho do cristal	0,2 x 0,2 x 0,3 mm ³
Intervalo de coleta	1,17 to 25,29°
Intervalos de índices	-23 ≤ h ≤ 20 -1 ≤ k ≤ 10 -1 ≤ l ≤ 24
Reflexões coletadas	6929
Reflexões independentes	5583 [R(int) = 0,0802]
Medida completa no ângulo	100.0 %
Dados/ vínculos/ parâmetros	5583 / 0 / 415
Qualidade do ajuste	1,339
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,1308, wR2 = 0,2875
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,1661, wR2 = 0,3219
Diferença residual	11,762 e -6,326 e. Å ⁻³

APÊNDICE 2

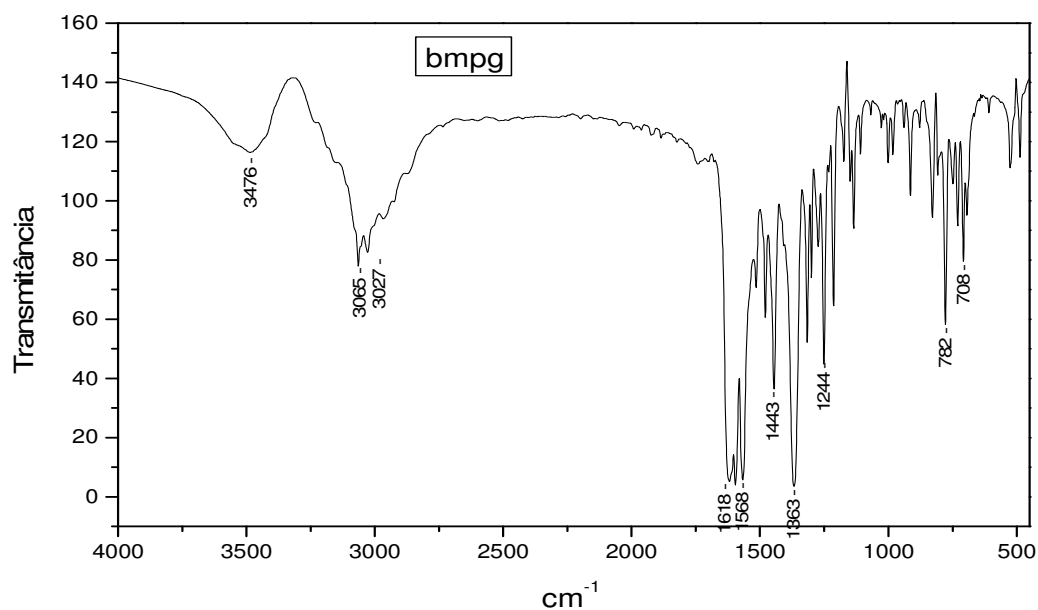


Figura 1A: Espectro na região do IV da guanidina **bmpg** (disco de KBr, 4000-400 cm⁻¹)

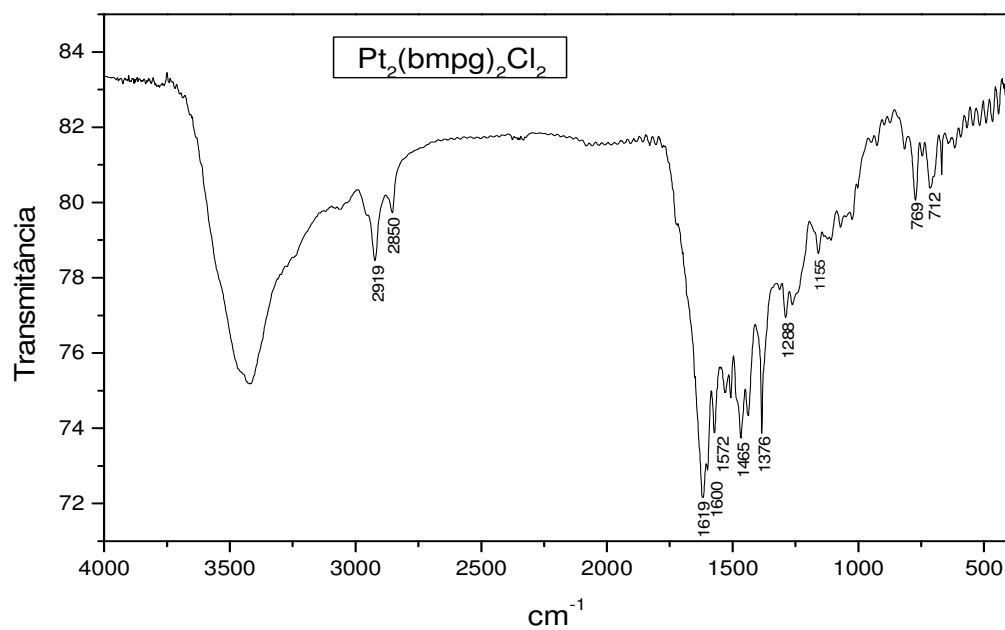


Figura 2A: Espectro na IV do complexo **Pt₂(bmpg)₂Cl₂** (disco KBr, 4000-400 cm⁻¹).

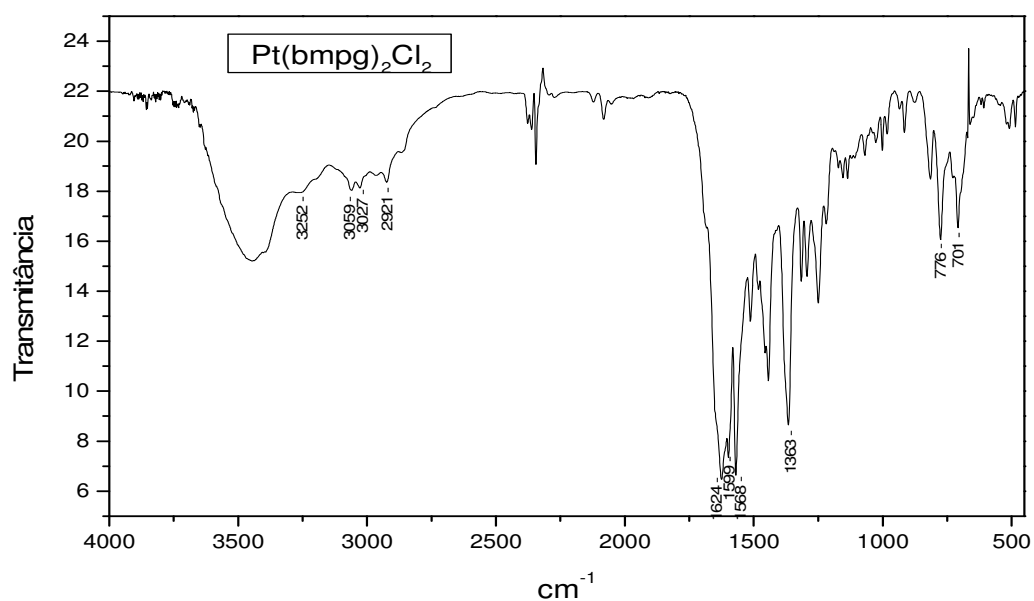


Figura 3A: Espectro de IV do complexo $\text{Pt}(\text{bmpg})_2\text{Cl}_2$ (disco KBr, 4000-400 cm^{-1}).

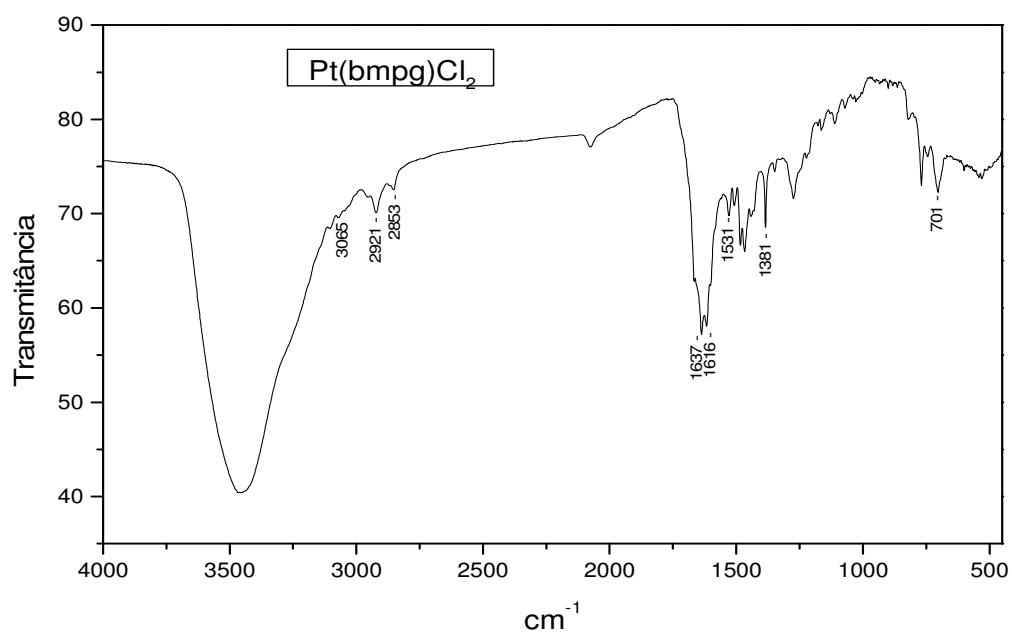


Figura 4A: Espectro IV do complexo $\text{Pt}(\text{bmpg})\text{Cl}_2$ (disco de KBr, 4000-400 cm^{-1}).

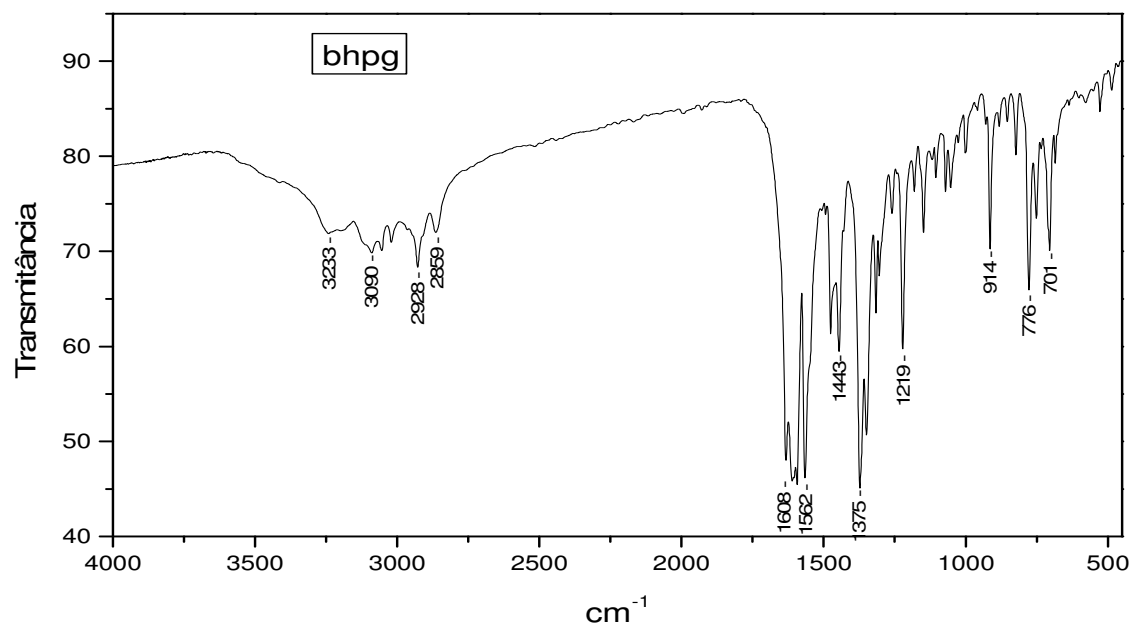


Figura 5A: espectro na região do IV da guanidina **bhpq** (disco KBr, 4000-400 cm^{-1}).

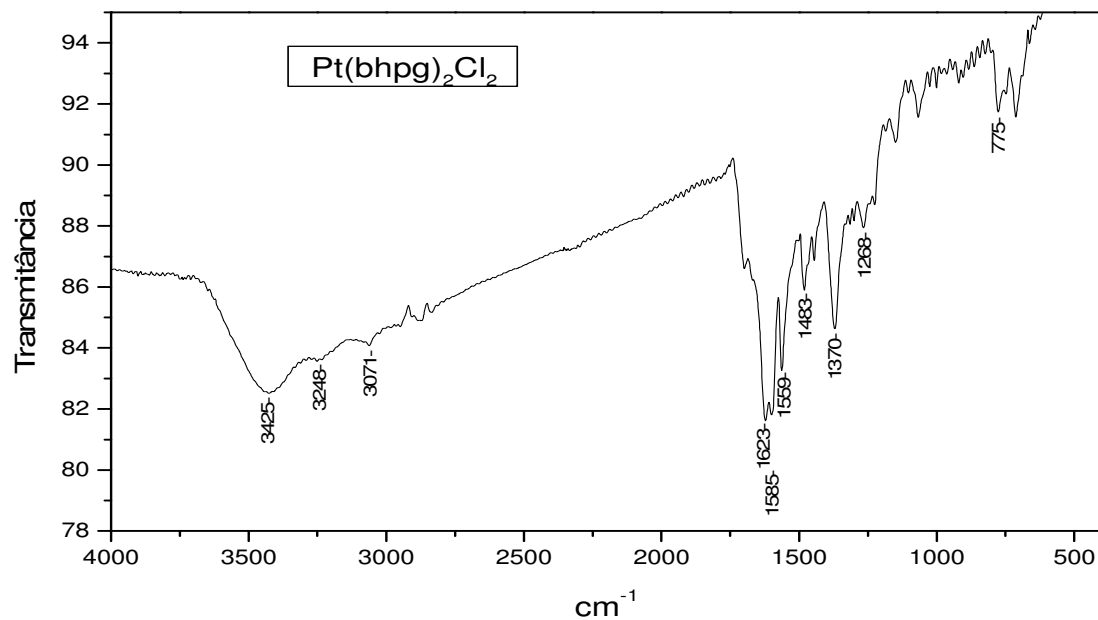


Figura 6A: Espectro na região do IV do complexo **Pt(bhpq)₂Cl₂** (disco KBr, cm^{-1}).

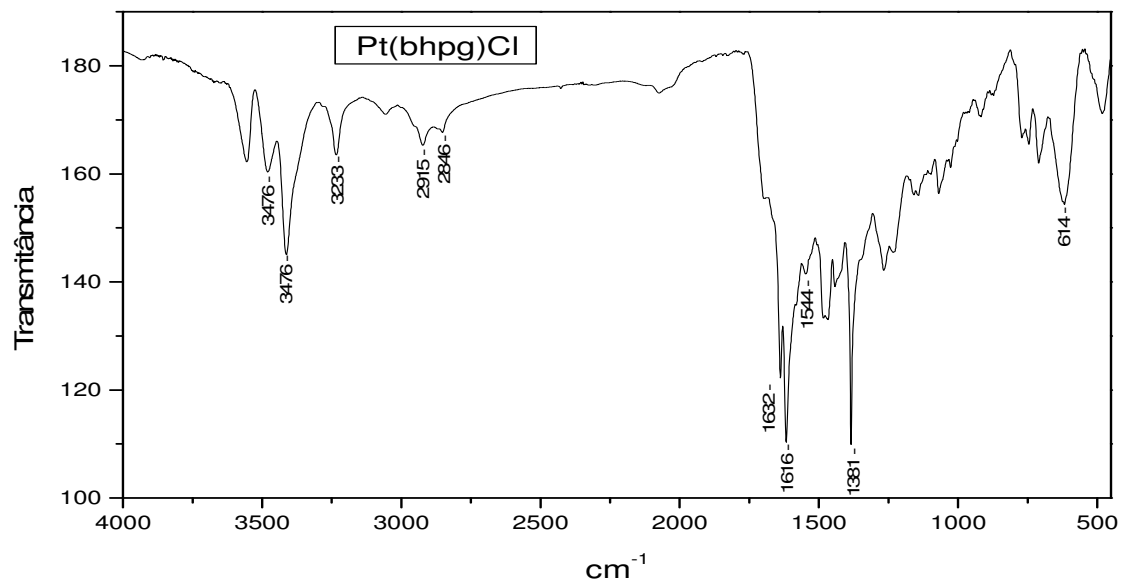


Figura 7A: Espectro IV do complexo **Pt(bhpg)Cl** (disco de KBr, 4000-400 cm^{-1}).

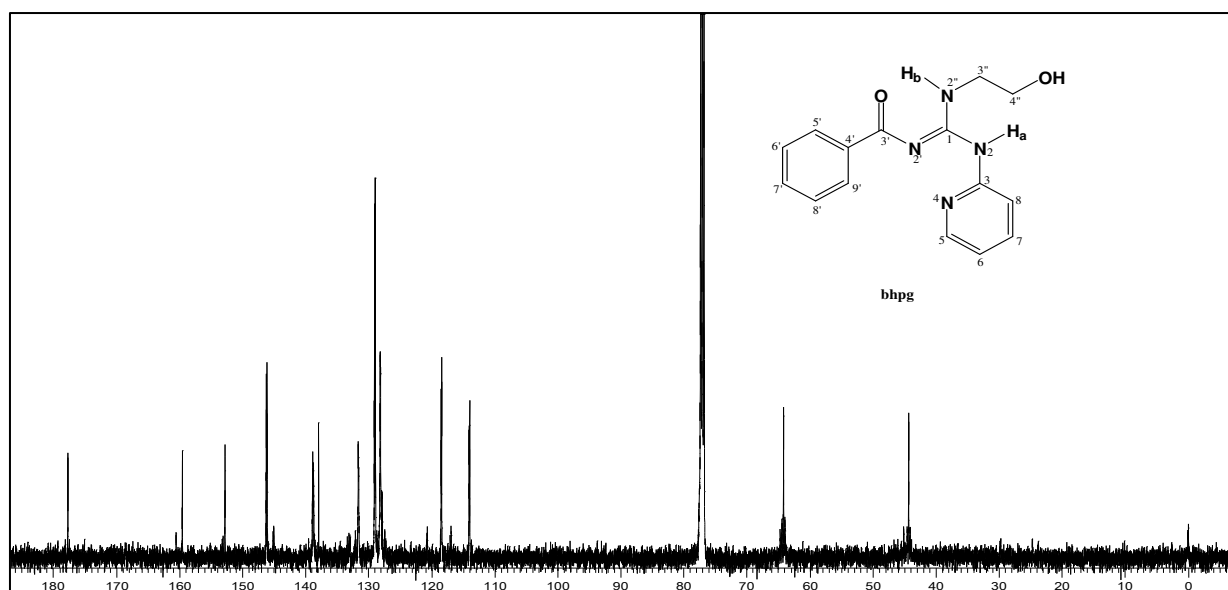


Figura 8A: Espectro de RMN de ^{13}C da guanidina **bhpq** (DMSO-d_6 , 125 MHz).

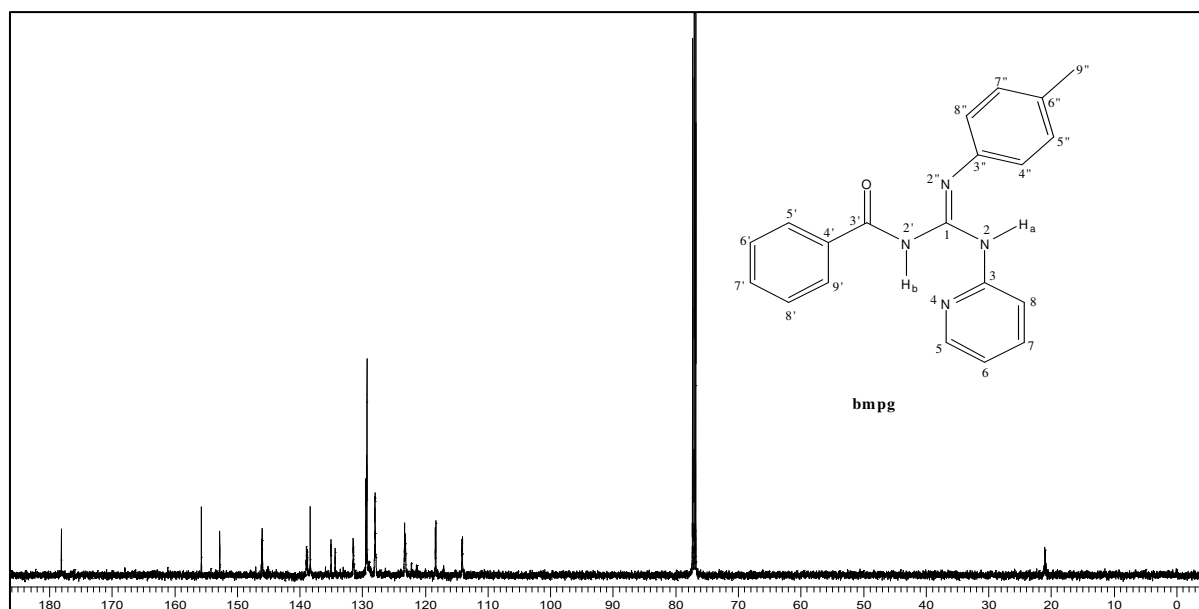


Figura 9A: Espectro de RMN ^{13}C da guanidina **bmpg** (CDCl_3 , 125 MHz).

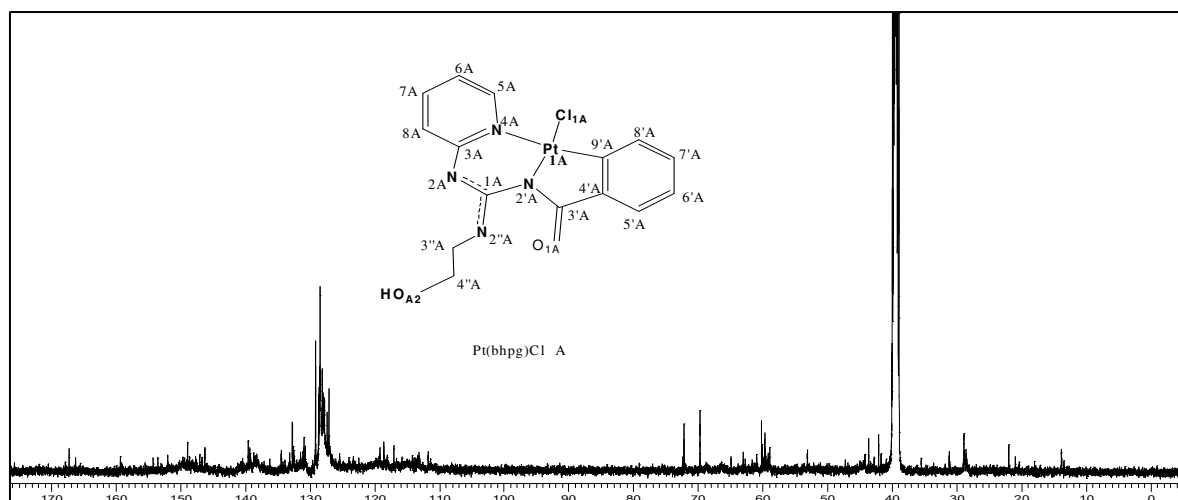


Figura 10A: Espectro de RMN ^{13}C do complexo $\text{Pt}(\text{bhpg})\text{Cl}$ (DMSO-d_6 , 125MHz).

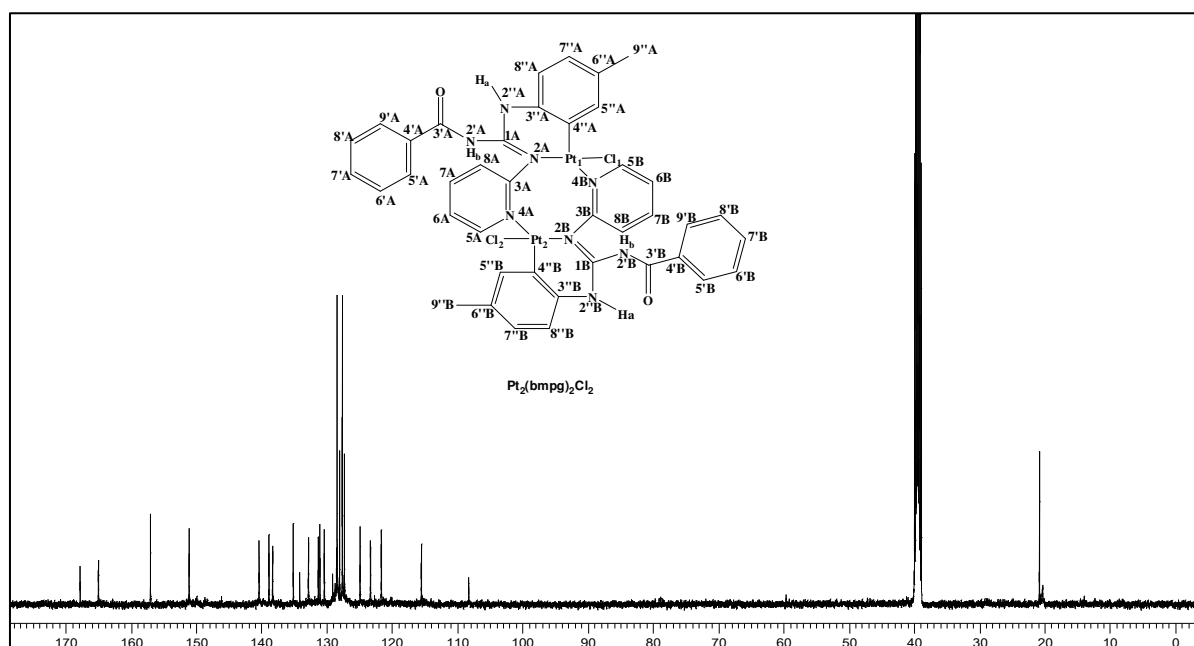


Figura 11A: Espectro de RMN ^{13}C do complexo $\text{Pt}_2(\text{bmpg})_2\text{Cl}_2$ (DMSO-d_6 , 125 MHz).

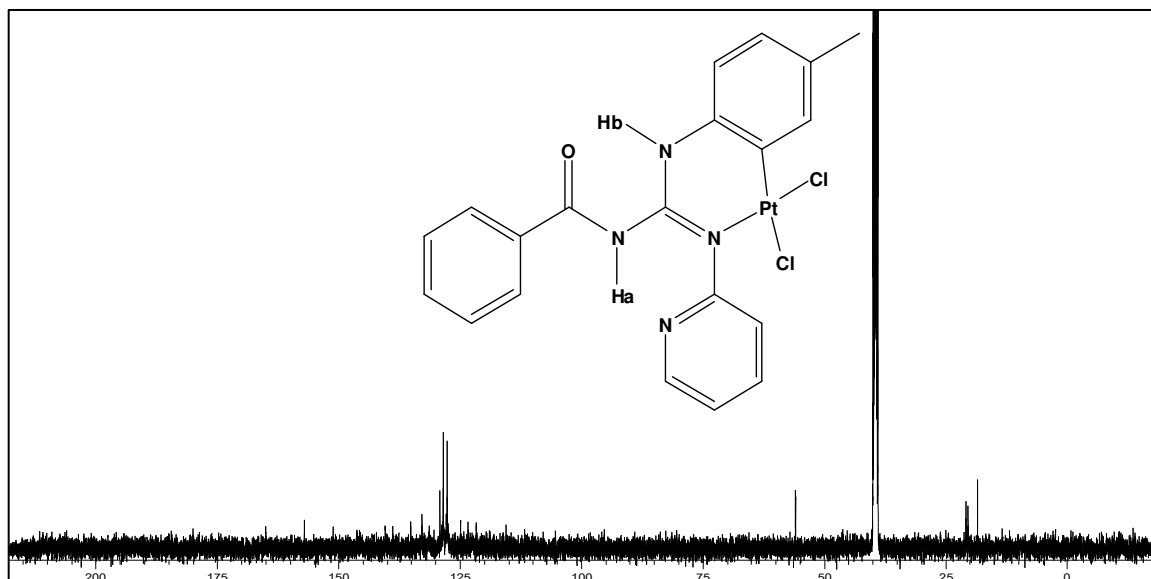


Figura 12A : Espectro de RMN de ^{13}C do complexo $\text{Pt}(\text{bmpg})\text{Cl}_2$ (DMSO-d_6 , 125 MHz).

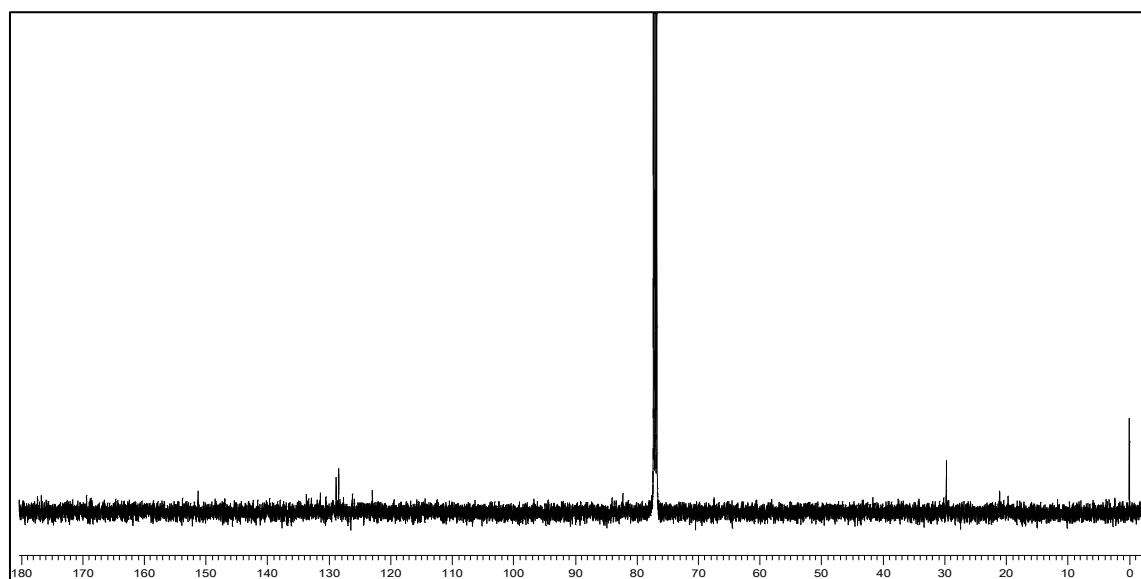


Figura 13A: Espectro de RMN de ^{13}C do complexo $\text{Pt}(\text{bmpg})_2\text{Cl}_2$ (CDCl_3 , 125 MHz).

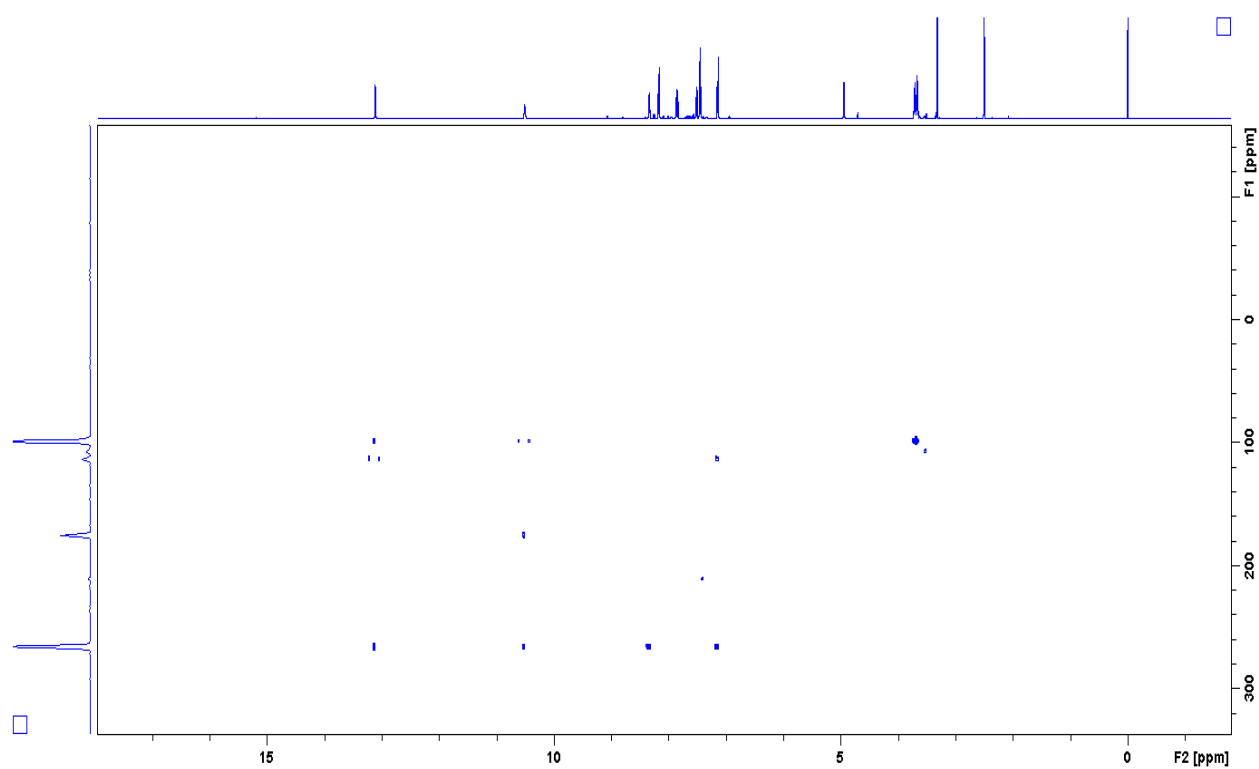


Figura 14A: Espectro HMBC ^1H - ^{15}N da guanidina **bhpq** (DMSO-d_6).

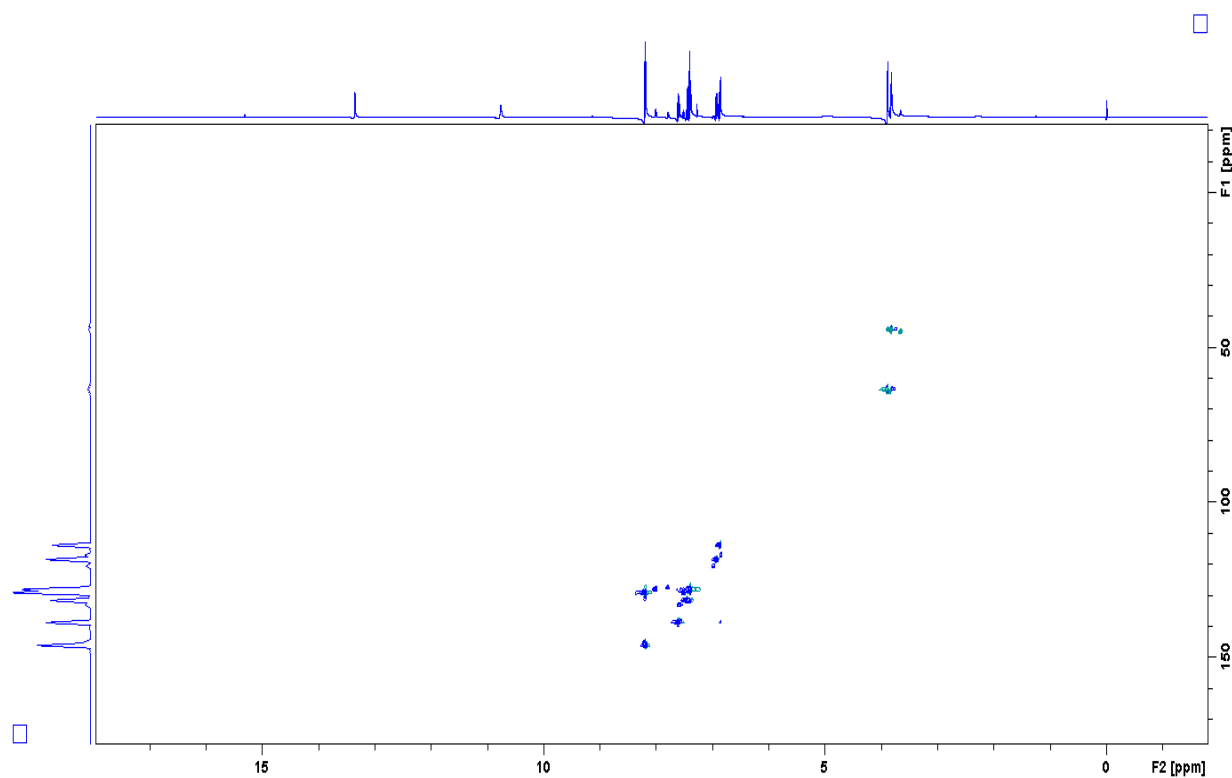


Figura 15A: Espectro HSQC ^1H - ^{13}C da guanidina **bhpq** (DMSO-d_6).

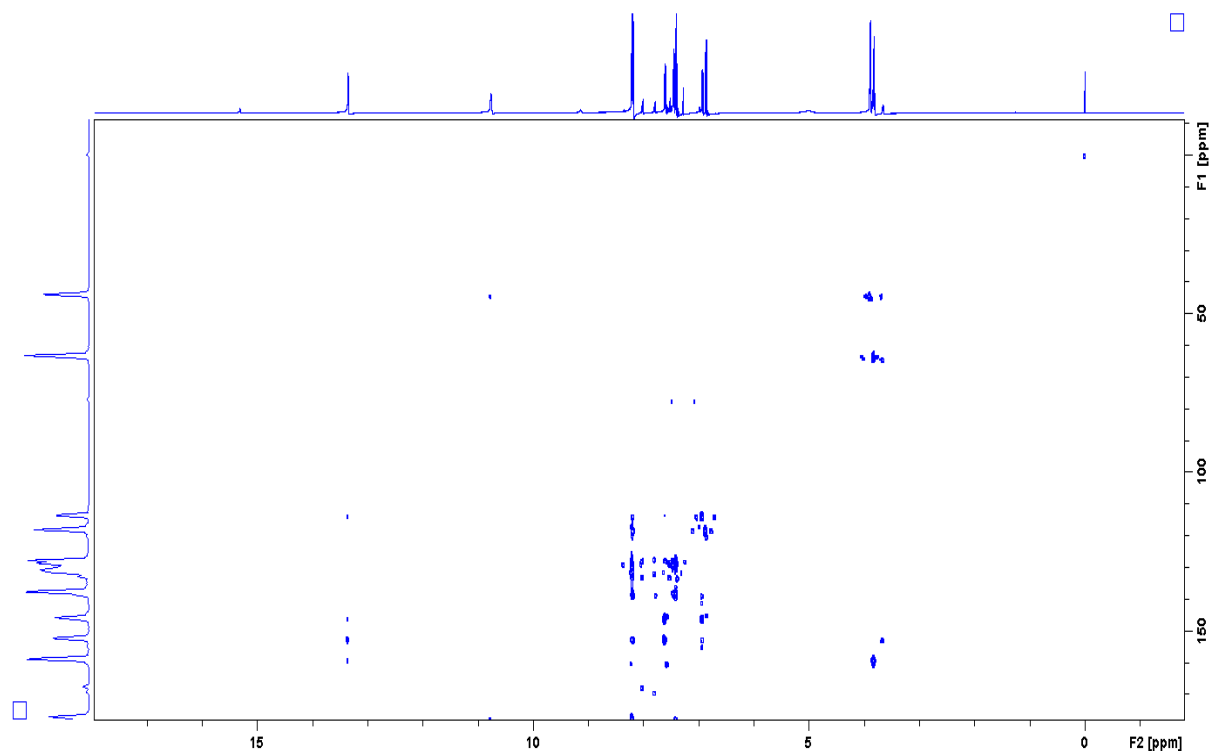


Figura 16A: Espectro HMBC ^1H - ^{13}C da guanidina **bhpq** (DMSO-d_6).

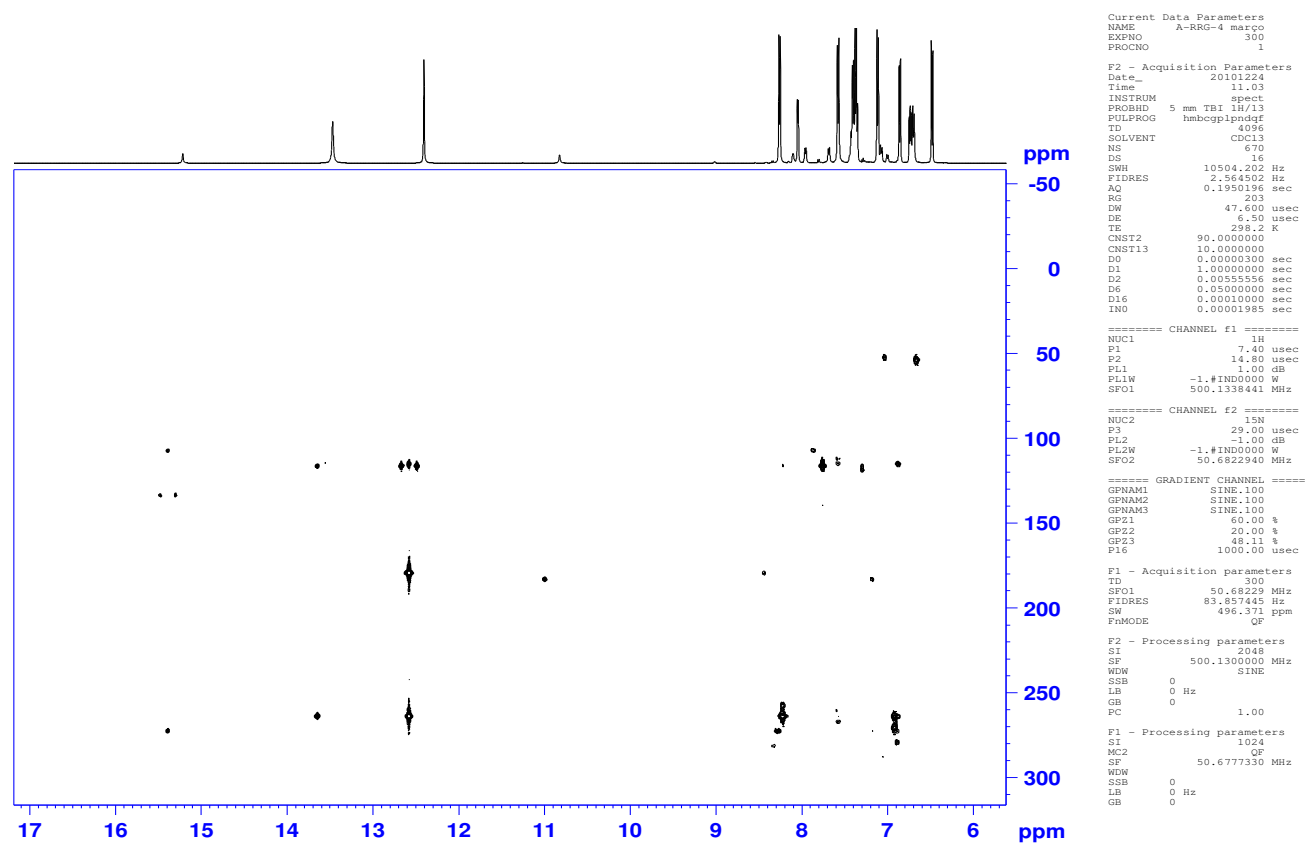


Figura 17A: Espectro de RMN de HMBC ^1H - ^{15}N da guanidina **bmpq** (CDCl_3).

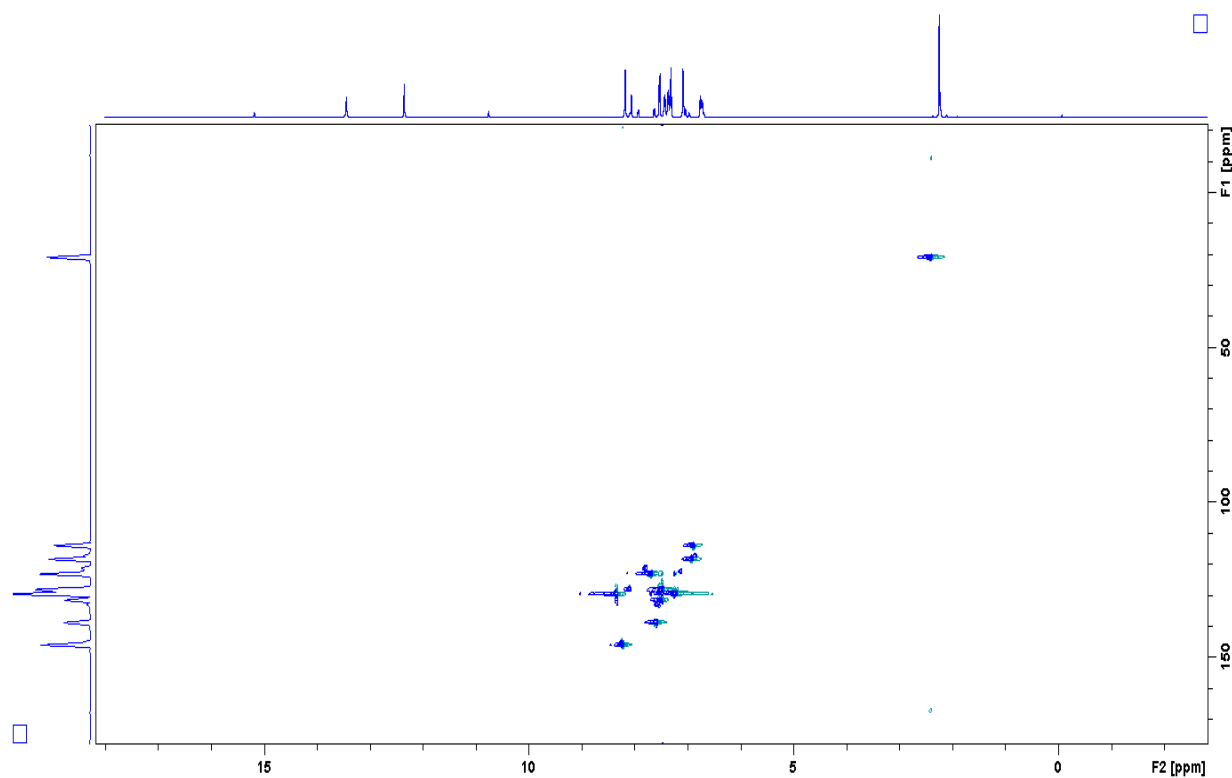


Figura 18A: Espectro de RMN de HSQC ^1H - ^{13}C da guanidina **bmpg** (CDCl_3).

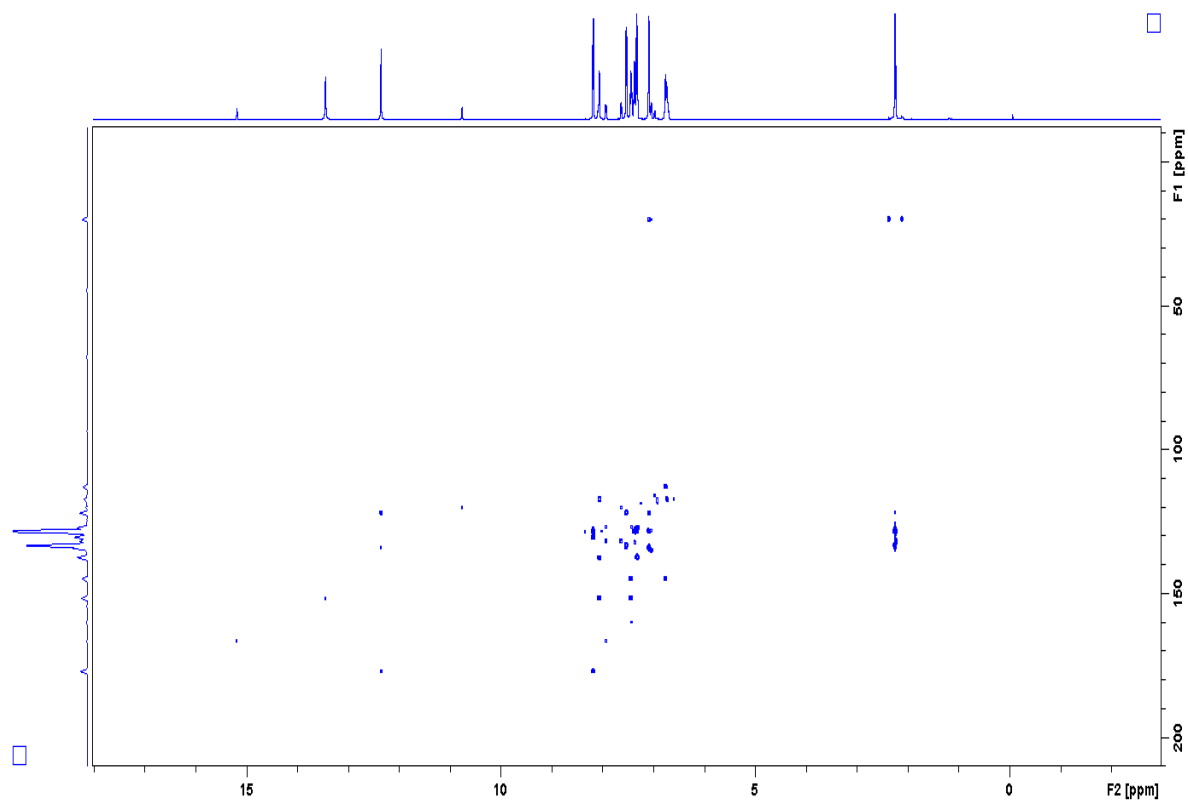


Figura 19A: Espectro de RMN de HMBC ^1H - ^{13}C da guanidina **bmpg** (CDCl_3).

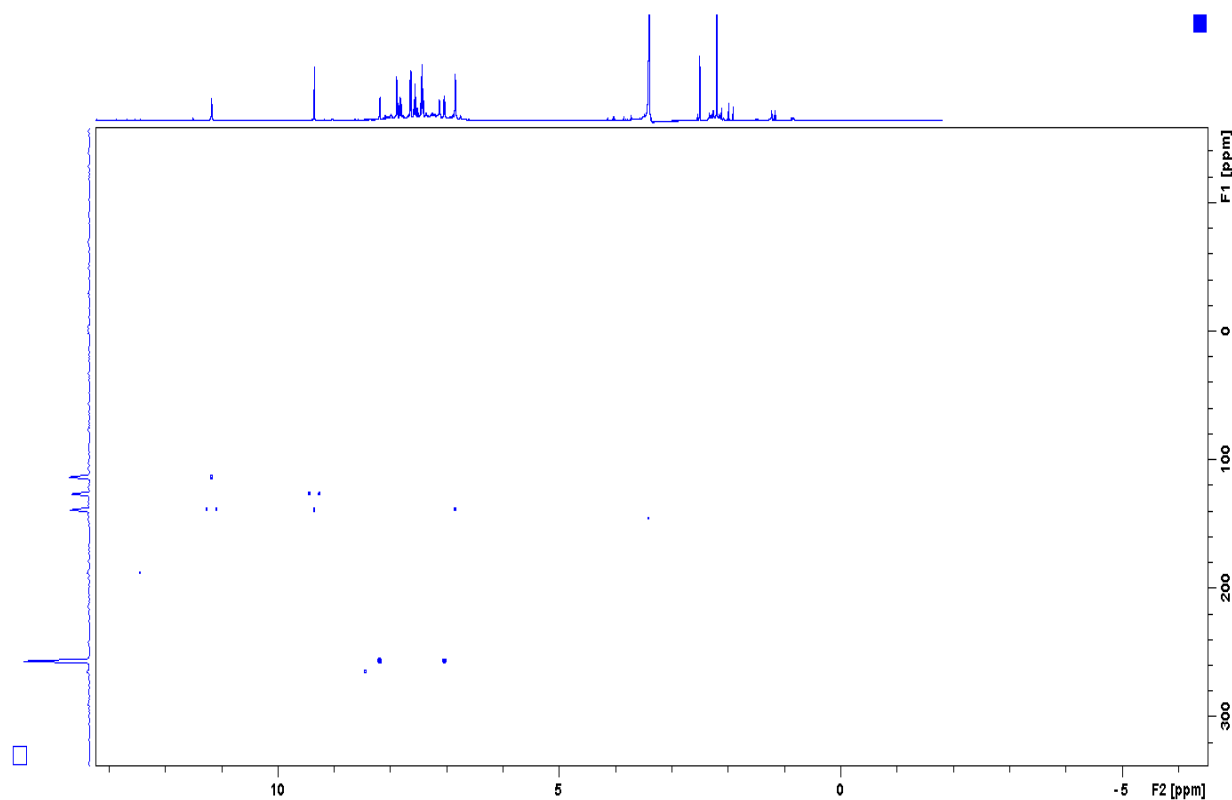


Figura 20A: Espectro RMN de HMBC ^1H - ^{15}N do complexo $\text{Pt}_2(\text{bmpg})_2\text{Cl}_2$ (DMSO-d_6).

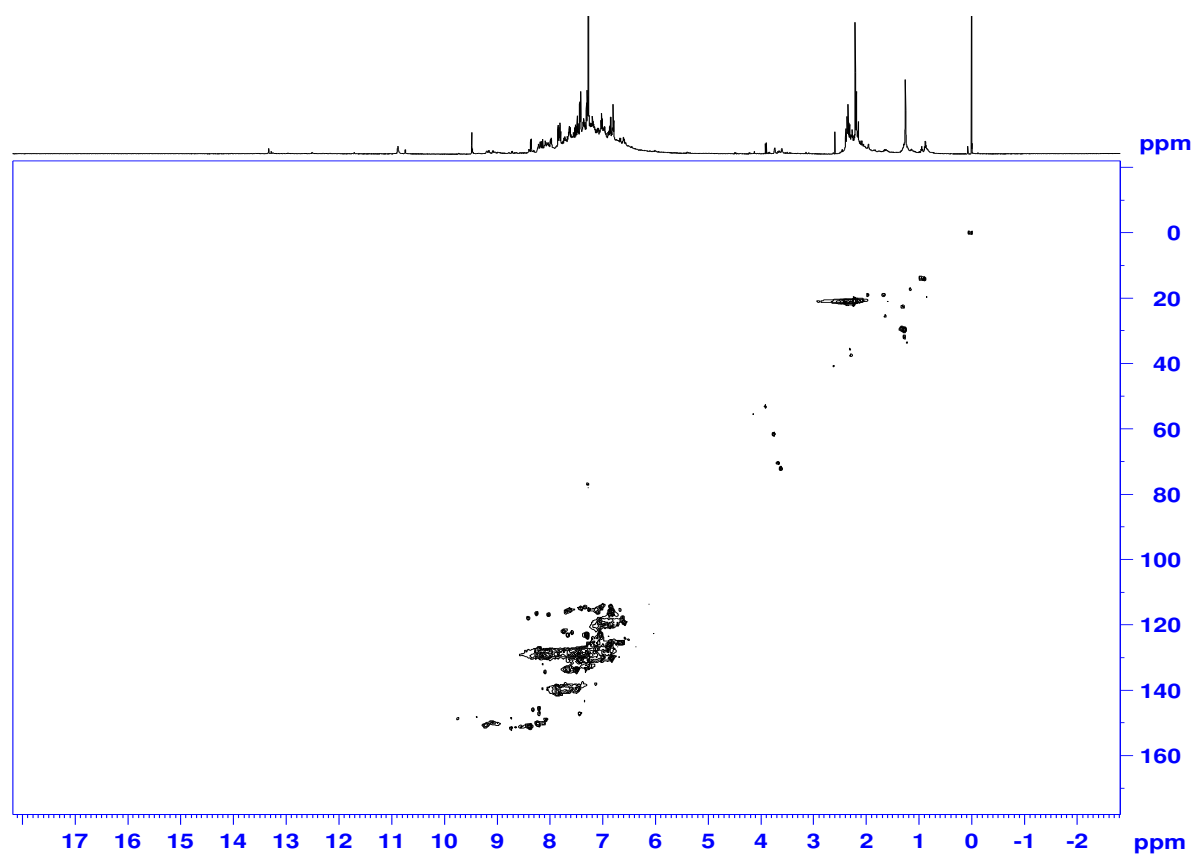


Figura 21A: Espectro RMN de HSQC ^1H - ^{13}C do complexo $\text{Pt}_2(\text{bmpg})_2\text{Cl}_2$ (DMSO-d_6)

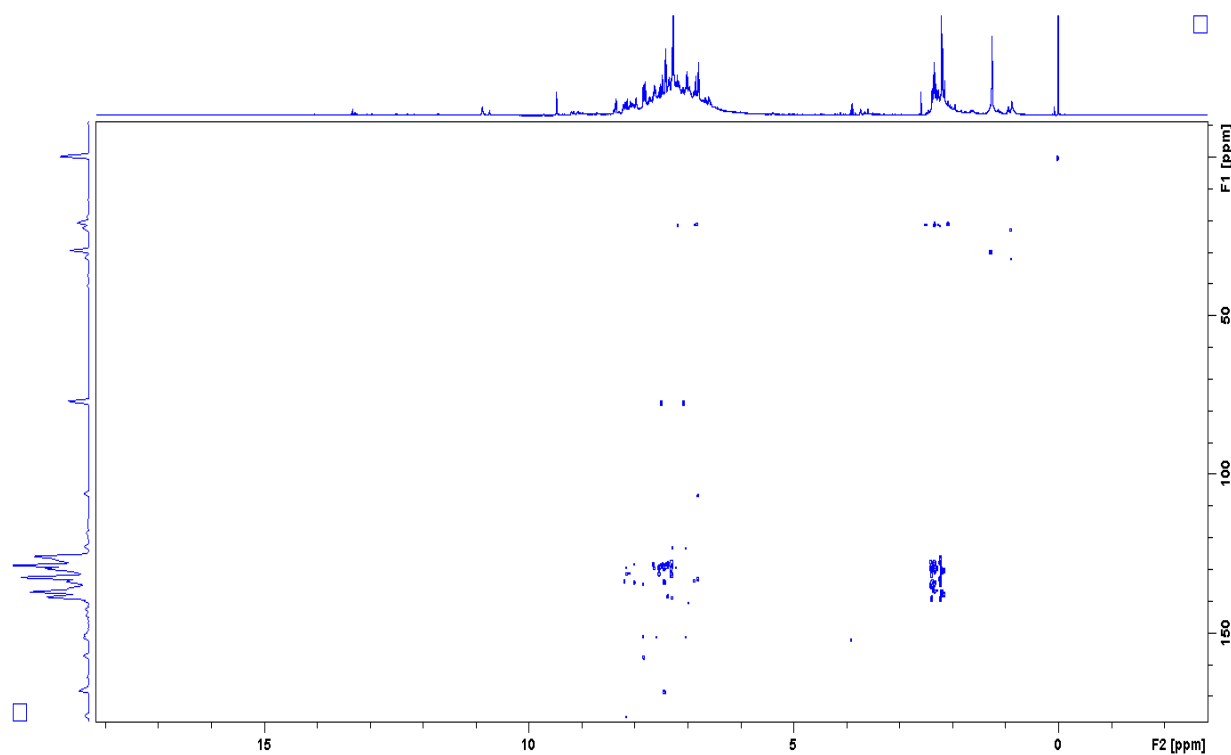


Figura 22A: Espectro RMN de HMBC ^1H - ^{13}C do complexo $\text{Pt}_2(\text{bmpg})_2\text{Cl}_2$ (DMSO-d_6).

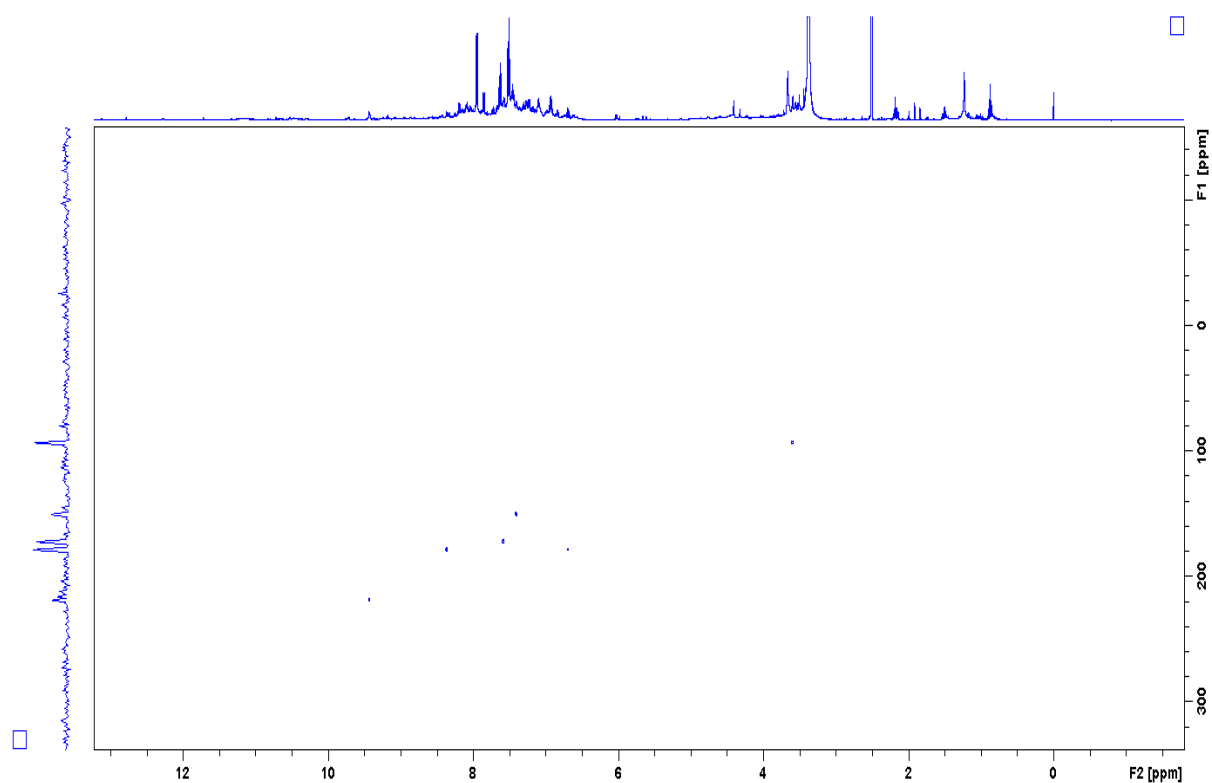


Figura 23A: Espectro RMN de HMBC ^1H - ^{15}N do complexo $\text{Pt}(\text{bhpg})\text{Cl}$ (DMSO-d_6).

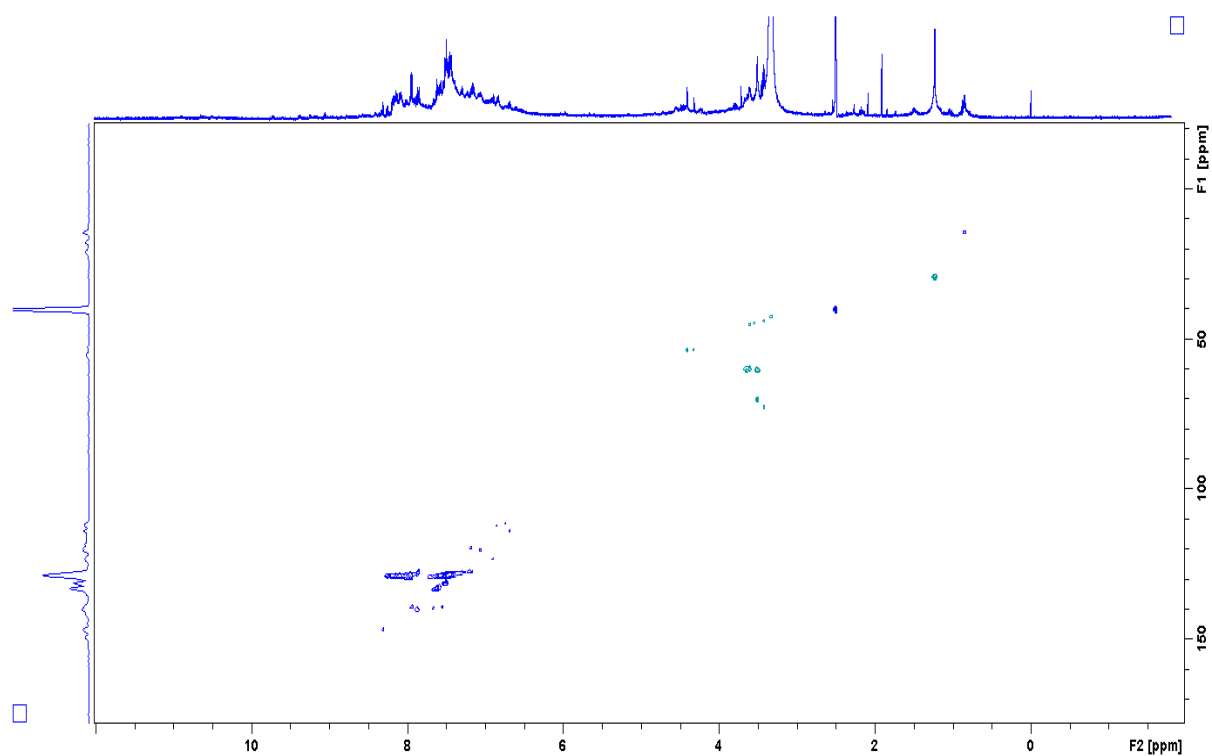


Figura 24A : Espectro RMN de HSQC ^1H - ^{13}C do complexo **Pt(bhpg)Cl** (DMSO- d_6).

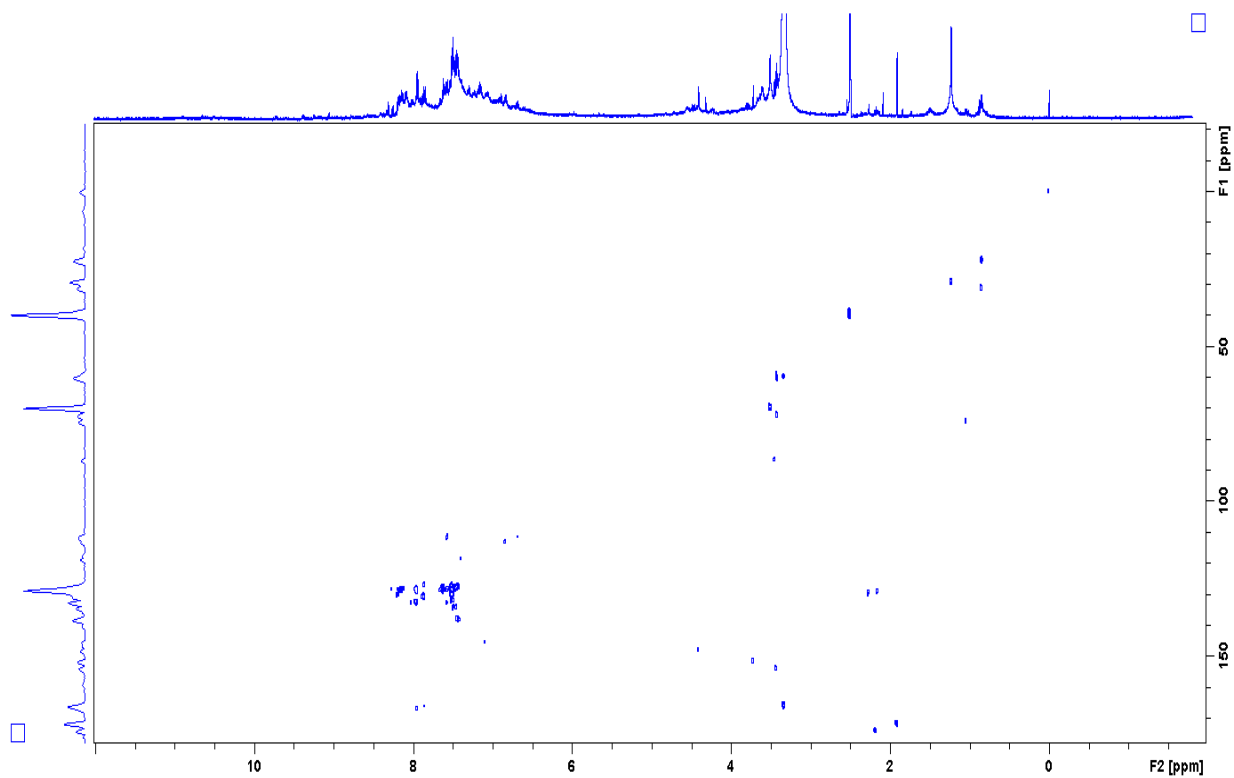


Figura 25A: Espectro RMN de HMBC ^1H - ^{13}C do complexo **Pt(bhpg)Cl** (DMSO- d_6).

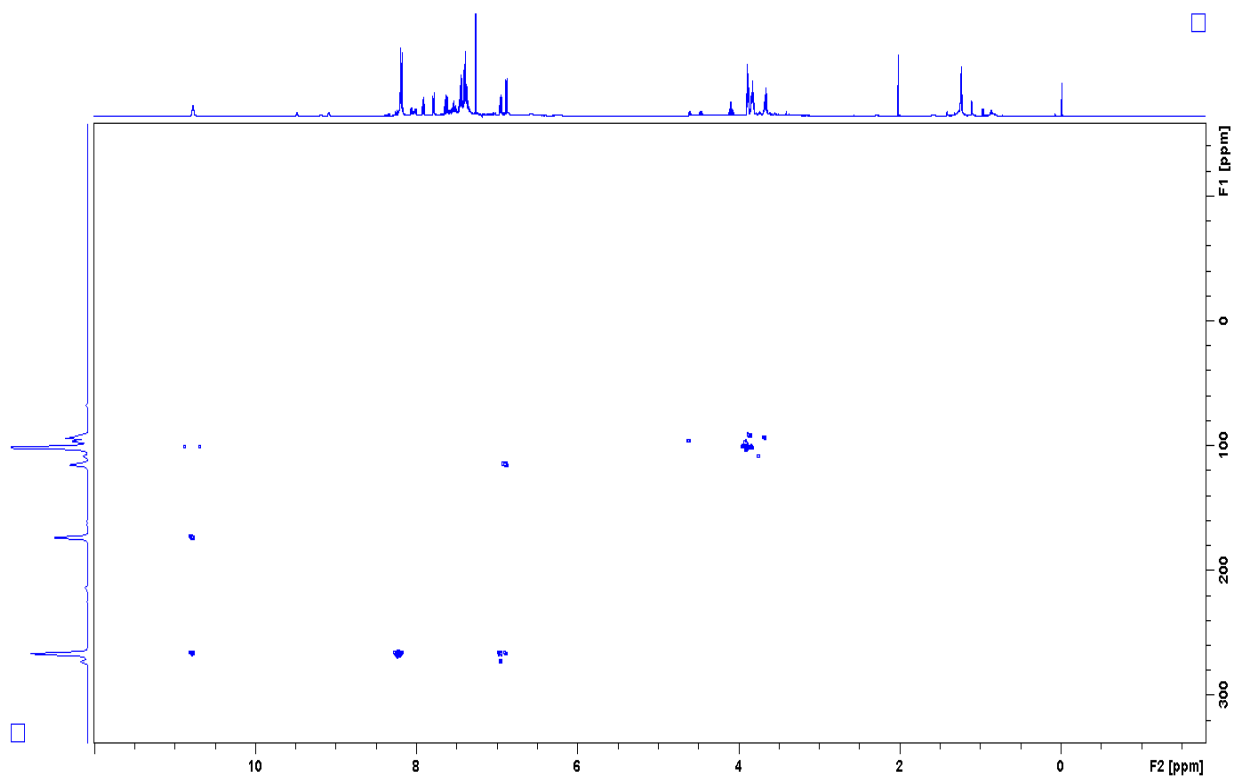


Figura 26A : Espectro RMN de HMBC ^1H - ^{15}N do complexo **Pt(bhpg) $_2$ Cl $_2$** (DMSO- d_6)

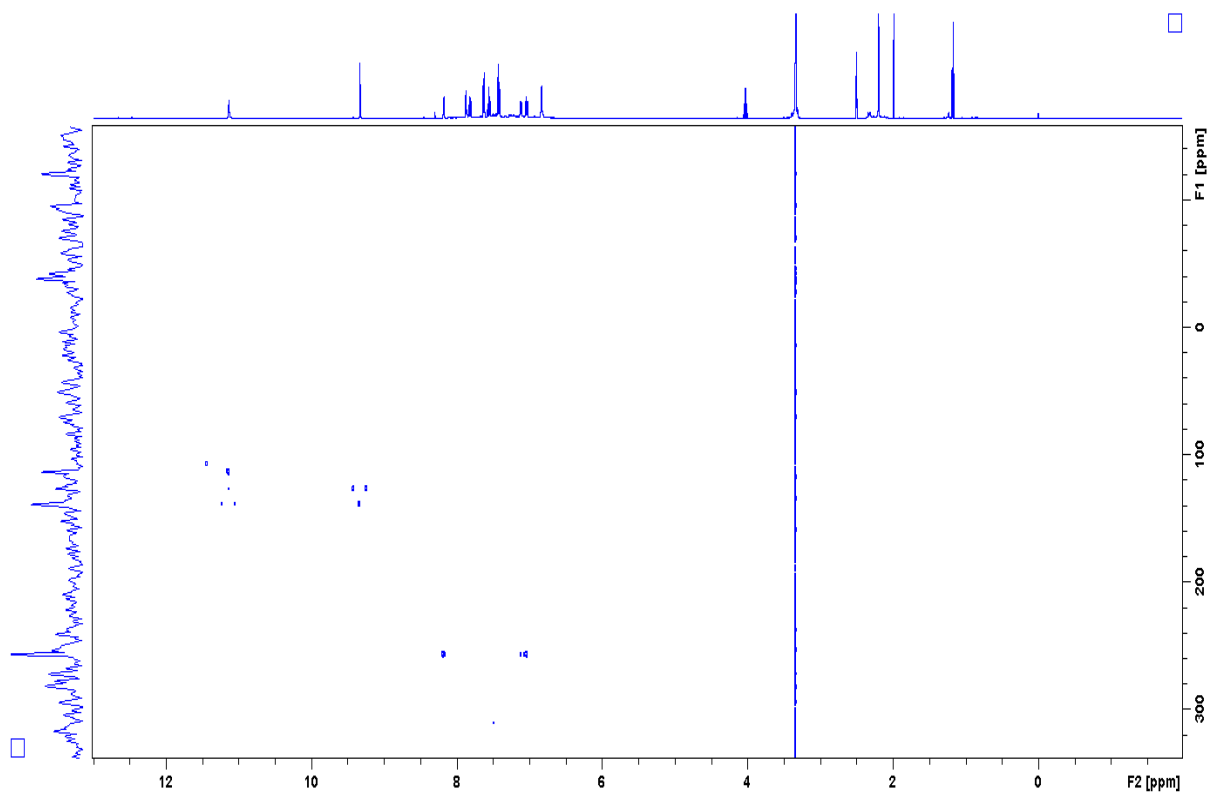


Figura 27A: Espectro RMN de HMBC ^1H - ^{15}N do complexo **Pt(bmpg)Cl $_2$** (DMSO d_6).

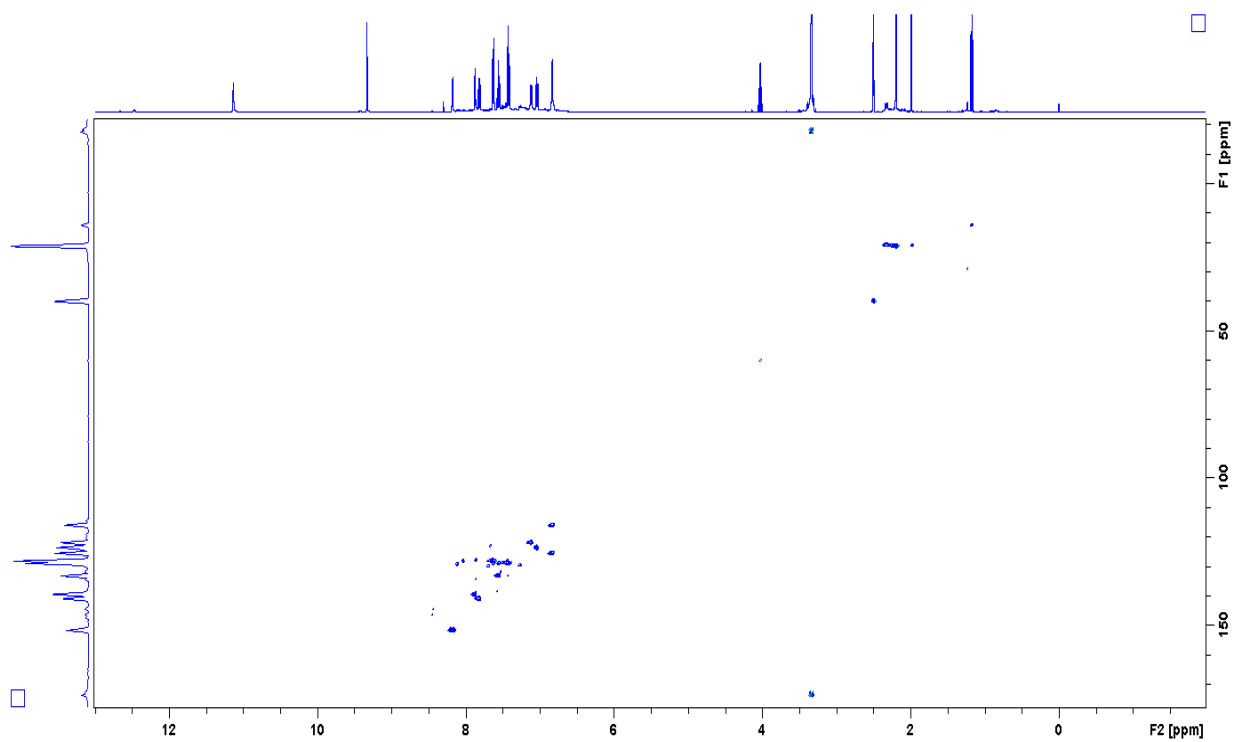


Figura 28A: Espectro RMN de HSQC ^1H - ^{13}C do complexo **Pt(bmpg)Cl₂** (DMSO d₆).

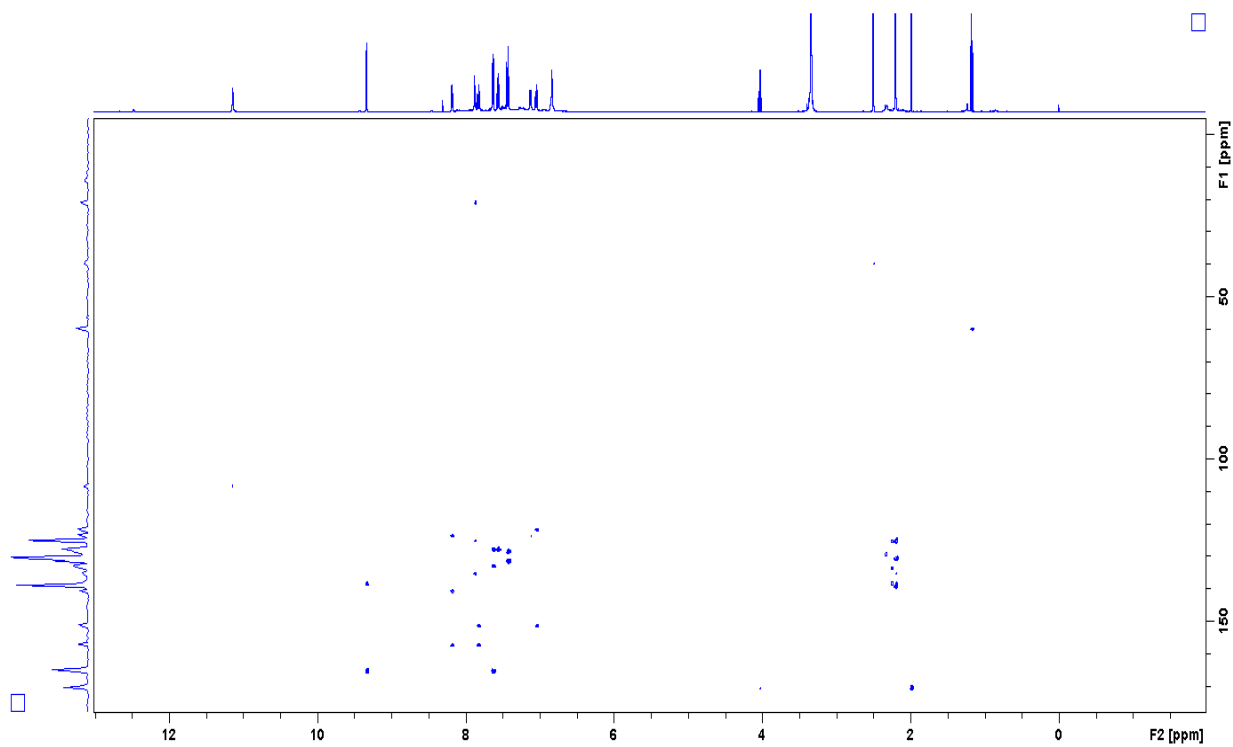


Figura 29A: Espectro RMN de HMBC ^1H - ^{13}C do complexo **Pt(bmpg)Cl₂** (DMSO-d₆).