

Este exemplar corresponde
à redação final da tese
defendida por Maria Helena
de Araujo Benvenutti
e aprovada pela comissão
 julgadora
Campinas, 15/03/91

Maria D. Vargas,
Maria Helena Benvenutti

Ocat.

Síntese, Caracterização e Reatividade de

Alguns Clusters de Carbinil Iridio

Maria Helena de Araujo Benvenutti

TESE DE MESTRADO

Orientadora: Dra. Maria D. Vargas

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química

30/9/103373



*Aos meus pais pela dedicação e incentivo
à Jovita, Heloisa e Taisa pelo carinho.
Ao Edilson por tudo...*

AGRADECIMENTOS

A todos, que de uma forma ou outra colaboraram para o desenvolvimento desse trabalho, em particular,

A Dra. Maria Domingues Vargas pela presença constante, orientação segura, incentivo e principalmente pela sua amizade.

A Márcia Martinelli pela amizade e colaboração, ao Dr. Dario Braga e à Fabrizia Grepioni pela essencial contribuição através dos estudos de difração de Raios-X, ao Dr. Stephen Naylor pelos espectros de massa e ao Dr. Brian Mann pelo excelente trabalho de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{31}P a várias temperaturas.

Aos amigos do laboratório de organometálicos e biotermodinâmica pelo apoio e incentivo.

Ao CNPq pelo apoio financeiro recebido.

RESUMO

Neste trabalho descreve-se a síntese, caracterização e reatividade de alguns clusters de carbonil irídio.

No Capítulo 1 apresenta-se um resumo sobre a química de clusters contendo alquinos e os métodos utilizados na caracterização dessas espécies, além de uma breve introdução ao trabalho desenvolvido.

No capítulo 2 investiga-se a reação de $\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)$ (2) com $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ e a caracterização dos produtos obtidos $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)$ (3) e $\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (5). Descreve-se um estudo detalhado de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{31}P para o composto (5), além de se discutir o processo de fluxionalidade de (5).

No Capítulo 3 investiga-se a reação de $[\text{HDBU}][\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2 a) com $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ e as reações do produto principal $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)$ (4) com fosfinas e P(OMe)_3 . Descreve-se as estruturas moleculares de (4) e de $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{P(CH)C=CPh})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PCy}_3)$ (11 d). Um estudo detalhado de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{31}P dos compostos (11 d) e $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{P(CH)C=CPh})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{P(OMe)}_3)$ (11 a) indicou que essas espécies estão presentes em solução sob a forma de dois isômeros, sendo que a estrutura do isômero em maior concentração de (11 d) é consistente com a estrutura determinada no estado sólido.

ABSTRACT

The work described herein is concerned with the synthesis, characterization and reactivity of some tetrairidium carbonyl cluster compounds.

In Chapter 1, a review of the alkyne chemistry of cluster compounds is presented, the methods used for the structural characterization of these species are briefly discussed and an introduction to the work described in this thesis is given.

Chapter 2 is concerned with the investigation of the reaction of $\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)$ (2) with $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ and the characterization of the products, $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)$ (3) and $\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (5). A detailed ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR study of (5) is described and the possible fluxionality of the coordinated acetylene ligand is discussed.

In Chapter 3, the reaction of $[\text{HDBU}][\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2 a) with $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ is investigated. The reactions of the main product formed, $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)$ (4), with phosphines and P(OMe)_3 are described. The X-Ray structures of compounds (4) and $\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{P(H)C=CPh})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PCy}_3)$ (11 d) are reported. A detailed ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR study of compounds $\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{P(H)C=CPh})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{P(OMe)}_3)$ (11 a) and (11 d) shows that these species are present in solution as two isomers and that the solution structure of the major isomer of (11 d) is consistent with the solid state structure.

ABREVIACÕES

IV = infravermelho

vs = muito forte

s = forte

m = médio

w = fraco

vw = muito fraco

br = largo

sh = ombro

ν = frequência de estiramento (cm^{-1})

RMN = ressonância magnética nuclear

δ = deslocamento químico (ppm)

J = constante de acoplamento (Hz)

EXSY = Exchange spectroscopy

e.m. FAB = espectrometria de massa usando-se fonte de FAB

(Fast Atom Bombardment)

anál. = análise elementar

R_f = fator de retenção

T.A. = Temperatura ambiente

h = horas

min = minutos

ÍNDICE

Capítulo 1.	Introdução.....	1
1.2.	Métodos de caracterização de clusters	2
	Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	2
	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	3
	Espectrometria de massa.....	3
	Determinação da estrutura molecular de clusters por análise de difração de Raios-X.....	4
1.3.	Clusters contendo o ligante $RCCR'$ (R, R' =alquila, arilas e hidrogênio).....	5
1.4.	Modos de interação de alquinos em clusters.....	6
	Interação de alquinos com três centros metálicos....	6
	Interação de alquinos com quatro centros metálicos..	8
Capítulo 2.	Reação do composto $HIr_4(CO)_{10}(\mu-PPh_2)$ (2) com $Ph_2PC\equiv CPh$	12
2.1.	Introdução.....	12
2.2.	Preparação e caracterização do composto $HIr_4(CO)_9^-$ $(Ph_2PC\equiv CPh)(\mu-PPh_2)$ (3)*.....	13
2.3.	Rearranjo do composto (3).....	16
2.4.	Determinação da estrutura molecular de $Ir_4(CO)_7^-$ $(\mu-CO)(\mu_3-\eta^2-HCCPh)(\mu-PPh_2)$ (5) por análise de difração de Raios-X.....	20
2.5.	Proposta de um provável mecanismo para a formação do composto (5).....	26

2.6. Determinação da estrutura do composto (5) em solução.....	29
2.7. Rota alternativa de síntese do composto (5).....	32
2.8. Proposta de um mecanismo para a transformação de (7) em (5).....	34
Capítulo 3. Reação do composto $[\text{HDBU}][\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2 a) com $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$	37
3.1. Introdução.....	37
3.2. Preparação e caracterização de $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)$ (4).....	38
3.3. Determinação da estrutura molecular do composto (4) por análise de difração de Raios-X.....	39
3.4. Estabilidade do composto (4): tentativas de se induzir a quebra da ligação P-C no ligante $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ coordenado.....	45
3.5. Reação do composto (4) com fosfinas e fosfito.....	46
3.6. Caracterização dos compostos (11a-d).....	47
3.7. Determinação da estrutura molecular de $\text{Ir}_4(\text{CO})_8$ $(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{P}(\text{H})\text{C}=\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PCy}_3)$ (11 d) por análise de difração de Raios-X.....	47
3.8. Caracterização em solução dos compostos (4), (11 a) e (11 d).....	53
Conclusão.....	65
Parte Experimental.....	66
Referências.....	78

Capítulo 1:

INTRODUÇÃO

Clusters, de acordo com Cotton⁽¹⁾, incluem todas as moléculas nas quais dois ou mais átomos metálicos estão diretamente ligados.

A área de clusters expandiu-se rapidamente nas últimas três décadas, devido ao desenvolvimento de técnicas espectroscópicas como Espectroscopias de Massa, Ressonância Magnética Nuclear e sobretudo difração de Raios-X, que possibilitaram a caracterização desses compostos⁽²⁾. Nos primeiros 20 anos, o interesse maior residiu na obtenção, caracterização estrutural e no desenvolvimento de modelos de ligações que racionalizassem a imensa variedade de geometrias exibidas por esses compostos⁽³⁾. Já a última década viu crescer o conhecimento sobre a reatividade desses compostos⁽⁴⁾, porém poucos estudos cinéticos foram desenvolvidos⁽⁵⁾.

O interesse na química dos complexos polinucleares de metais de transição carbonila ou clusters de metal carbonila deve-se antes de tudo ao fato dela ser diferente da química dos complexos mononucleares. Nessas espécies os ligantes interagem geralmente de modo terminal com os átomos metálicos, enquanto que nos clusters os ligantes podem

interagir com um, dois ou mais centros metálicos, ou ainda de modo intersticial, como nos carbetos⁽⁶⁾ e fosfetos⁽⁷⁾. Esses diferentes modos de coordenação dos ligantes lhes conferem novos caminhos para sua transformação, além daqueles observados em compostos mononucleares⁽⁸⁾.

Outro aspecto de grande interesse é que clusters, sendo moléculas discretas, solúveis em uma variedade de solventes e consequentemente cristalizáveis, podem ter sua estrutura molecular totalmente caracterizada por estudos de difração de Raios-X e infravermelho no estado sólido, e dessa forma podem ser usados como modelos de superfícies metálicas na quimisorção de processos catalíticos⁽⁹⁾.

Neste trabalho estudou-se a síntese, caracterização e reatividade de algumas carbonilas tetranucleares de irídio contendo os ligantes fosfido (μ -PPh₂), fenilacetileno (HC≡CPh) e fenil-difenilfosfina-acetileno (Ph₂PCCPh).

1.2. Métodos de caracterização de Clusters

Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IV) :

Nos espectros de IV a análise da região de estiramento carbonila é usualmente empregada para detectar e identificar modos de coordenação dos ligantes CO's em clusters. No entanto poucos trabalhos de atribuições de bandas no espectro de infravermelho ou análise de coordenadas normais tem sido realizados⁽¹⁰⁾.

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear - RMN

O RMN de ^1H desempenha um papel importante na caracterização de compostos organometálicos. Essa técnica é particularmente útil para estabelecer a presença do ligante hidreto em clusters⁽¹¹⁾, além de permitir o estudo de processos fluxionais (envolvendo rearranjos intramoleculares dos ligantes). É também muito útil na identificação de isômeros em clusters homo e heteronucleares⁽¹²⁾, que podem ser detectados mas não caracterizados por IV.

Apesar da pequena abundância natural do ^{13}C (1,1 %) e baixa solubilidade, o RMN de ^{13}C é indispensável na caracterização de compostos organometálicos. Geralmente, devido a sua baixa solubilidade, os clusters necessitam ser enriquecidos com ^{13}C . A combinação de RMN de ^1H , ^{31}P e ^{13}C muitas vezes permite elucidar completamente a estrutura de um composto. O estudo de processos fluxionais requer espectros a várias temperaturas, que nem sempre são simples de serem interpretados⁽¹³⁾. Carbonilas terminais geralmente aparecem em campo mais alto que carbonilas ligadas em ponte δ 150-200 ppm e δ 230-280 ppm, respectivamente⁽¹⁴⁾, porém quando além das carbonilas outros ligantes com propriedades doadoras diferentes estão presentes na molécula, podem ocorrer a superposição dessas regiões, dificultando a sua identificação⁽¹⁵⁾.

Espectrometria de Massa :

A espectrometria de Massa por Bombardeamento de Átomos Rápidos (Fast Atom Bombardment), e.m. FAB⁽¹⁶⁾, vem

sendo muito utilizada na caracterização de compostos organometálicos neutros, iônicos, não voláteis, lábeis e termicamente instáveis⁽¹⁷⁾. Na e.m. FAB, a amostra é desessorvida diretamente de uma matriz líquida, inerte e relativamente não volátil⁽¹⁸⁾. diferente de outras técnicas de ionização, a e.m. FAB fornece tanto os íons moleculares como os íons resultantes da fragmentação dessas espécies⁽¹⁷⁾.

Determinação da estrutura molecular de clusters por análise de difração de Raios-X :

A técnica que mais contribuiu para o desenvolvimento da área de clusters foi a difração de Raios-X, pois unicamente ela fornece informações precisas sobre a estrutura molecular, tais como comprimentos e ângulos de ligação. Entretanto o seu uso apresenta algumas limitações dentre as quais o fato da estrutura molecular no estado sólido nem sempre representar a estrutura da molécula em solução ou de um isômero poder cristalizar em detrimento de outros em maior concentração na solução. Um dos maiores problemas é a localização de hidretos metálicos, principalmente em clusters de metais do segundo e terceiro períodos⁽¹⁹⁾. Esse fato tem sido contornado através do uso de métodos indiretos para a localização de hidretos, dentre os quais o estudo do diagrama de preenchimento de espaço, que usa os raios de van der Waals dos átomos constituintes da molécula para determinar se existe algum espaço vazio,

indicando desta forma a provável posição do hidreto⁽¹⁹⁾. A localização precisa de hidretos somente pode ser realizada por um estudo de difração de neutrons⁽¹⁹⁾.

1.3. Clusters contendo o ligante RCCR'

(R,R' = alquilas, arilas e hidrogênio)

O grande interesse pela química de clusters de carbonilas metálicas e seus derivados deve-se ao fato do seu estudo permitir um melhor conhecimento dos modos de interação e dos mecanismos das transformações de pequenas moléculas e fragmentos orgânicos em superfícies metálicas^(10,13,20). Os estudos das reações desses compostos com alquinos permitiram, por exemplo, isolar intermediários propostos nos processos de polimerização de acetilenos⁽²¹⁾ e mostraram que são semelhantes os modos de interação desses ligantes em clusters e superfícies⁽⁹⁾. A reatividade de difenilfosfina-alquinos, $\text{Ph}_2\text{P}\equiv\text{CR}$, frente a complexos polinucleares foi extensivamente estudada por Carty e colaboradores⁽²⁰⁾ durante a última década. Interessantes reações envolvendo rearranjos, geralmente pela quebra da ligação fósforo-alquino, tem sido observadas^(10,13,20). A fácil clivagem da ligação P-C nos ligantes coordenados Ph_2PCCR (R = alquila ou arila), na presença de fragmentos de carbonilas metálicas capazes de interação intra ou intermolecular com a ligação tripla do alquino, proporcionou a formação de um grande número de clusters com fosfido em

ponte ($\mu\text{-PR}_2$) e acetiletos (CCR)⁽²²⁾. A clivagem da ligação P-C tem sido muito investigada devido às suas consequências importantes nos processos industriais, onde o tempo de vida do catalisador de metais de transição-fosfinas é por ela afetado.

Os estudos sobre a reatividade de clusters contendo $\mu\text{-PPh}_2$ demonstraram que essas pontes são inertes na maioria das reações típicas de clusters. Entretanto sob condições drásticas já foram observados os seguintes processos⁽²³⁾:

- i) inserção de CO na ligação M-P, resultando na formação de nova ligação P-C⁽²⁴⁾,
- ii) hidrogenólise da ligação M-P formando fosfinas terminais⁽²⁵⁾,
- iii) clivagem da ligação P-C entre o fósforo e o substituinte orgânico, resultando na formação de ligantes $\mu_3\text{-}$ ou $\mu_4\text{-PR}$ a partir de $\mu\text{-PR}_2$ ⁽²⁶⁾.

1.4. Modos de interação de alquinos em clusters⁽¹⁹⁾:

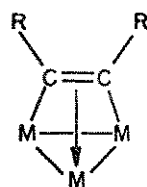
Os alquinos podem atuar como ligantes π - receptores e π - doadores, doando formalmente dois ou quatro elétrons ao cluster. Na maioria dos exemplos os alquinos interagem com triângulos metálicos, seja em clusters trinucleares ou de maior nuclearidade.

Interação de alquinos com três centros metálicos :

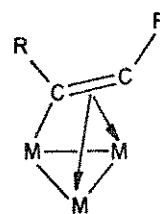
(A) Nesse caso o alquino liga-se a dois átomos metálicos via duas ligações σ , uma de cada carbono

acetilênico, e uma ligação μ ao terceiro átomo metálico. Desta forma é considerado doador formal de quatro elétrons, com a ligação acetilênica C - C aproximadamente paralela a uma das arestas do triângulo metálico, e por esta razão esse modo de ligação é descrito como $\mu_3-\eta^2-\parallel$ -alquino.

(B) O ligante alquino interage com o poliedro metálico via uma ligação σ e duas ligações π e seu modo de ligação é descrito como $\mu_3-\eta^2-\perp$ -alquino.



(A)

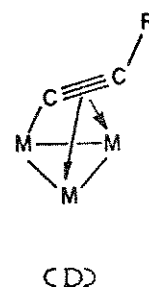
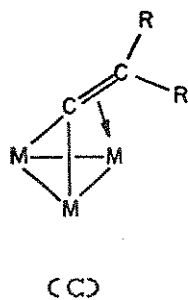


(B)

Transformações de acetilenos terminais ($\text{HC}\equiv\text{CR}$), simétricos ($\text{RC}\equiv\text{CR}$) e assimétricos ($\text{RC}\equiv\text{CR}'$) na esfera de coordenação de clusters podem resultar na formação de fragmentos como acetiletos ou vinilidenos.

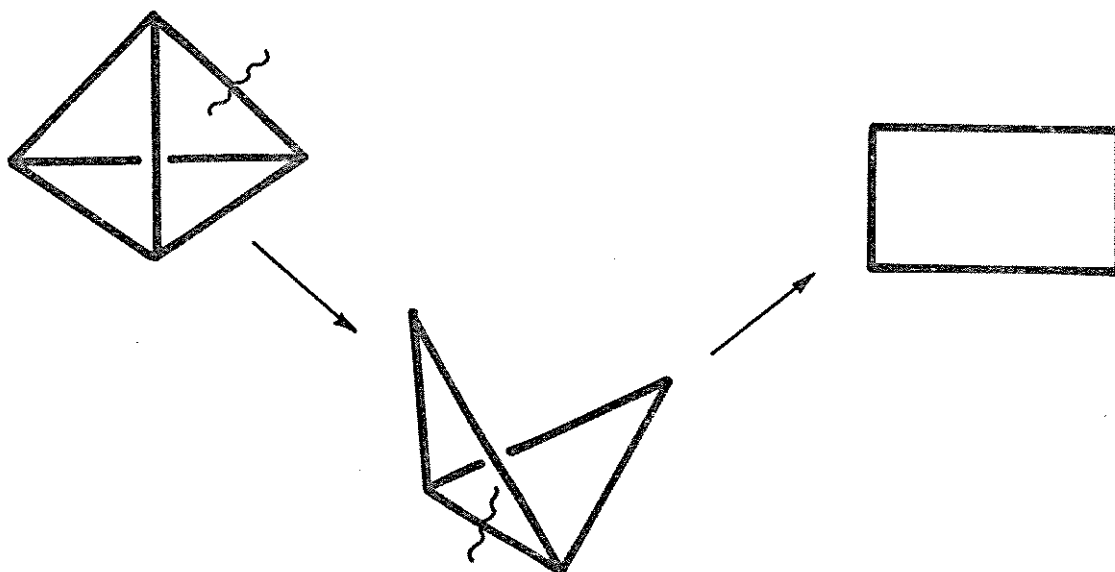
(C) O carbono α do vinilideno liga-se a dois átomos metálicos via interações σ e a ligação insaturada C - C doa formalmente um par de elétrons ao terceiro átomo metálico através de uma interação π .

(D) O acetileto doa formalmente cinco elétrons ao poliedro metálico via uma ligação σ e duas ligações π . A orientação da ligação é aproximadamente perpendicular a um dos lados do triângulo e esse modo de ligação é descrito como $\mu_3-\eta^2-\perp$ acetileto.

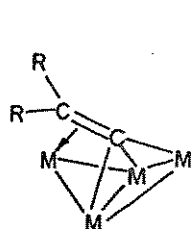


Interação de alquinos com quatro centros metálicos :

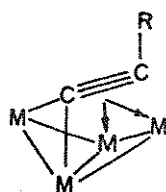
É estericamente difícil para o alquino interagir com os quatro átomos metálicos em um tetraedro fechado, mas essa interação é possível quando ocorre a abertura do tetraedro na forma de uma borboleta ou de um retângulo de átomos metálicos:



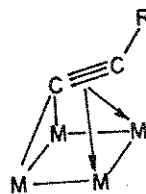
A interação de fragmentos como acetiletos e vinilidenos também é observada em clusters tetranucleares:



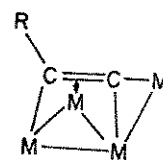
(E)



(F)

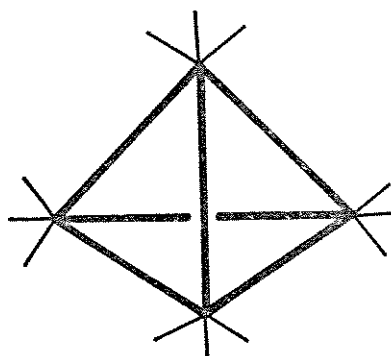
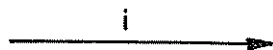
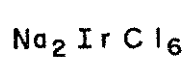


(G)



(H)

Neste trabalho estudou-se as reações dos clusters $\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)$ (2) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]^{-(27,28)}$ (2 a) com o ligante fenil-difenilfosfina-acetileno $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ (29). O composto (2) é obtido a partir do cluster $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, que por sua vez, é sintetizado a partir do hexacloroiridato de sódio, Na_2IrCl_6 , sob alta pressão de CO e altas temperaturas, usando-se cobre como receptor de haletos (30).



$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$

i) CO 100 atm, Cu, 120°C, 24h

A reação da espécie $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ com Bu_4NBr sob refluxo em thf por 1 h produz $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$, que a -30°C é oxidado pelo sal de prata AgSbF_6 , na presença de PPh_2H , levando à formação de $\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})$ (1) em alto rendimento (90 %) ^(27,31). A coordenação da fosfina secundária resulta no aumento da sua acidez e sua desprotonação é facilmente efetuada com DBU. O radical fosfido (PR_2) resultante passa a se ligar em ponte induzindo a dissociação de um CO com a formação do ânion (2 a). A protonação desse ânion com CF_3COOH , produz o composto (2).

O composto (2) foi totalmente caracterizado através de dados espectroscópicos e sua estrutura molecular, determinada por análise de difração de Raios-X ⁽²⁸⁾, está mostrada na Figura 1. A estrutura da espécie (2) pode ser descrita como um tetraedro de átomos metálicos contendo um fosfido, um hidreto e uma carbonila em ponte ligados aos átomos de irídio basais, assim como nove carbonilas terminais distribuídas no poliedro, de modo que cada átomo metálico segue a regra dos 18 elétrons.

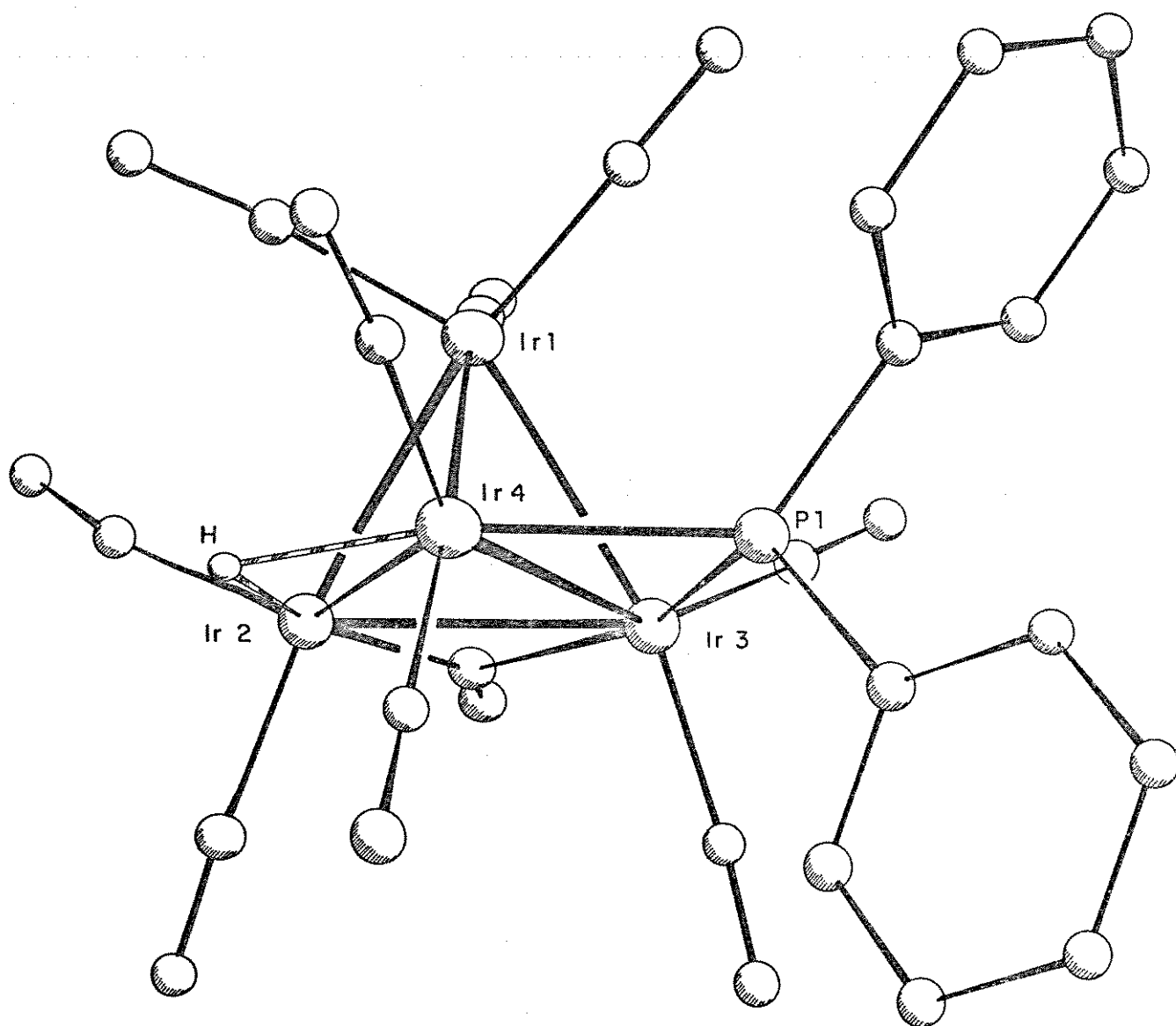
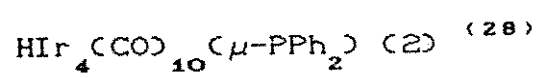


FIGURA 1 - ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPOSTO

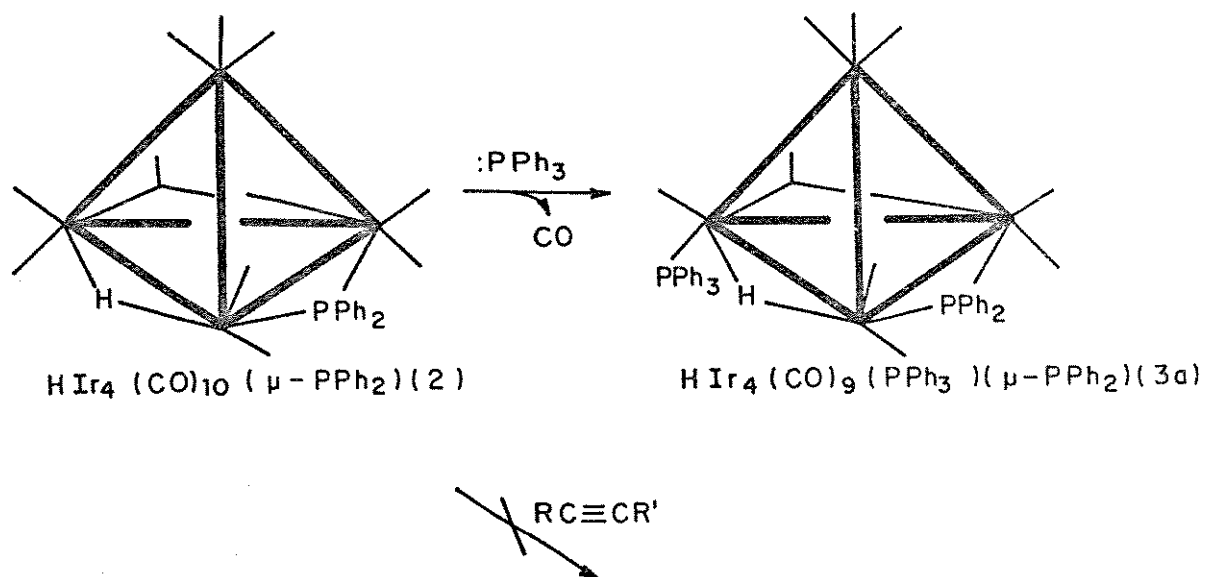


Capítulo 2:

REAÇÃO DO COMPOSTO $\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)$ (2) COM $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$

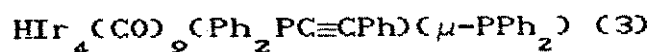
2.1. Introdução

O composto $\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)$ (2)^(27,28) é extremamente reativo frente a fosfinas, sofrendo fácil substituição de um CO e produzindo clusters do tipo $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PR}_3)(\mu\text{-PPh}_2)$, porém é inerte frente a acetilenos⁽²⁸⁾.

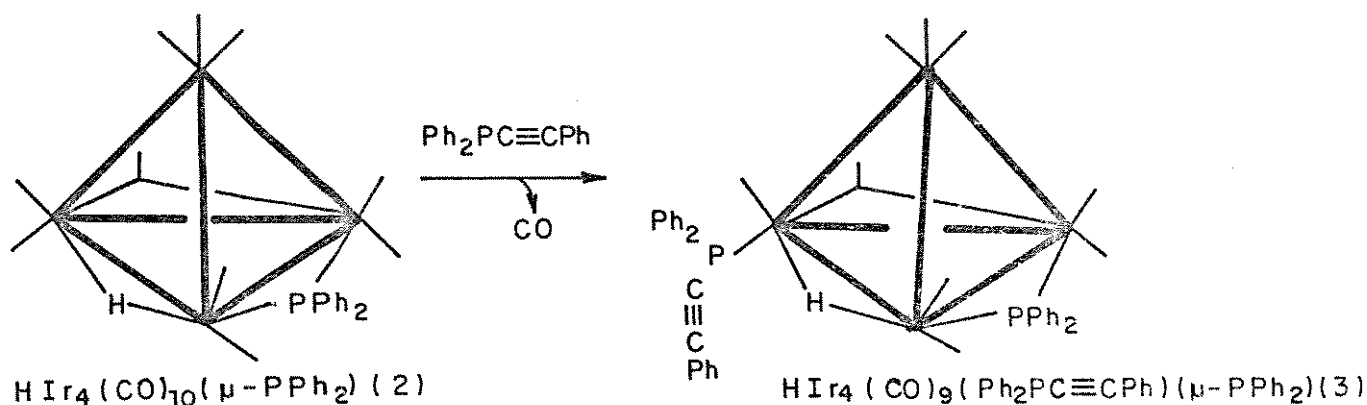


Baseado nesses resultados resolveu-se investigar a reação do composto (2) com o ligante $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$, como uma rota alternativa para produzir clusters com acetiletos e até mesmo acetilenos coordenados, resultado da migração do hidreto em (2) para o fragmento orgânico $\text{C}\equiv\text{CR}$.

2.2. Preparação e caracterização do composto



O composto (3) é preparado a partir da reação do composto $\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)$ (2) com $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$, que resulta na substituição de um CO, e formação de (3) com 70 % de rendimento.



Os espectros de infravermelho em solução dos compostos (3) e $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)$ (3a)⁽²⁸⁾ (Tabela 1) exibem o mesmo perfil na região de $\nu_{(\text{CO})}$, com um pequeno deslocamento nas $\nu_{(\text{CO})}$ devido às diferenças nas propriedades eletrônicas das duas fosfinas, indicando que o composto (3) também é uma espécie monosubstituída. A banda observada em 2172 cm^{-1} devida ao $\nu_{(\text{C}\equiv\text{C})}$ confirma que o $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ está ligado de forma terminal ao poliedro metálico.

Tabela 1. Comparação entre os dados de IV dos compostos (3 a) e (3) na região de 2200 a 1600 cm^{-1}

Composto	IV cm^{-1} (hexano)
$\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)$ (3 a)	$\nu_{(\text{CO})}$: 2072 (s), 2034 (vs), 2007 (s), 1996 (m), 1983 (msh), 1826 (wbr)
$\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)$ (3)	$\nu_{(\text{C}\equiv\text{C})}$: 2172 (w) $\nu_{(\text{CO})}$: 2068 (s), 2032 (vs), 2004 (s), 1994 (m), 1982 (msh), 1830 (wbr)

A espectrometria de massa usando fonte de FAB e matriz álcool p-nitrobenzílico degasada com argônio não fornece o pico molecular do composto (3), sendo que o pico mais alto obtido $m/z = 1465$ equivale a $(\text{M} - \text{CO})^+$ (32).

Quando a matriz é saturada com CO no lugar de argônio, o composto (3) apresenta um pico molecular $[\text{M}]^+$ em $m/z = 1493$. Pode-se observar também a perda sequencial de 9 carbonilas (Apêndice 1 pg. 1 i). O fato da perda de um CO no composto (3) ser evitada na presença de excesso de CO sugere que a dissociação está ocorrendo na matriz durante o bombardeamento dos átomos rápidos, como previamente

sugerido⁽³³⁾.

O espectro de RMN de ^1H do composto (3) foi obtido a 25°C ⁽³⁴⁾ e o deslocamento químico observado está de acordo com os resultados esperados para hidretos metálicos⁽³⁵⁾, isto é, em campo alto na região de 0 a -35 ppm em relação ao TMS. Observa-se no espectro do composto (3) um dublete de dubletes em δ -11,78 ppm devido ao acoplamento com os núcleos de fósforo. O maior acoplamento é com o fósforo trans $^2J_{(\text{P-H})} = 55,8 \text{ Hz}$ ($\mu\text{-PPh}_2$), e o menor acoplamento com o fósforo cis $^2J_{(\text{P-H})} = 6,0 \text{ Hz}$ ($\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$).

O RMN de ^{31}P é extremamente útil na caracterização de compostos organometálicos contendo fosfidos em ponte $\mu\text{-PR}_2$, pois o deslocamento químico deste núcleo depende do grau de interação dos átomos metálicos que sustentam o ligante⁽³⁶⁾.

O fosfido em ponte é bastante flexível, e capaz de suportar grandes variações no comprimento da ligação Metal-Metal, sendo que o ângulo $\text{M} - \text{P} - \text{M}$ pode sofrer variações de 70° até aproximadamente 106° . Normalmente a ressonância do fósforo do fosfido em ponte sem interação entre os átomos metálicos aparece em campo alto, e com interação entre os átomos metálicos aparece em campo baixo⁽³⁶⁾. Como pode ser observado para $\text{Ru}_3(\text{CO})_8 - (\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CBu}^t)(\mu\text{-PPh}_2)$, onde o comprimento do vetor $\text{Ru}(1)\text{-Ru}(3)$ é de $2,708(5) \text{ \AA}$, (há interação Ru-Ru), o ângulo M-P-M é de $74,4^\circ$ e o $\delta + 113,0 \text{ ppm}$, já para o composto $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPr}^i)(\mu\text{-PPh}_2)$, onde o comprimento do vetor

Ru(2)-Ru(3) é de 3,466 (1) Å, (não há interação Ru-Ru), o ângulo M-P-M é de 92,8 ° e o δ - 51,8 ppm⁽³⁷⁾.

Entretanto, algumas exceções tem sido documentadas. Por exemplo, na série $[(CO)_4M(\mu-PMe_2)]_2$ os compostos com M = V e Cr exibem interação entre os átomos metálicos e os deslocamentos químicos δ +194 e +247,5 ppm, respectivamente, estão dentro dos valores esperados⁽³⁸⁾, enquanto que para M = Mn, em que não há interação entre os átomos metálicos, de acordo com a análise de difração de Raios-X, o δ +290 ppm, está inesperadamente em campo baixo⁽³⁹⁾.

Observa-se para o composto (3) dois singletes, um em campo alto, δ -40,94 ppm devido ao $Ph_2PC\equiv CPh$ e outro em campo baixo, δ +283 ppm, referente ao fosfido em ponte com interação entre os átomos metálicos. Esses dados, quando comparados com aqueles obtidos para o composto (3 a) (Tabela 2), cuja estrutura foi determinada por estudos de difração de Raios-X⁽²⁸⁾ (Figura 2), confirmam uma estrutura semelhante para o composto (3), com o ligante $Ph_2PC\equiv CPh$ no lugar da PPh_3 .

2.3. Rearranjo do composto (3)

O composto (3), quando em solução à temperatura ambiente por 24 h, sofre rearranjo, que pode ser monitorado por IV na região de $\mu-CO$, resultando na formação da espécie (5), solúvel em CH_2Cl_2 e n-hexano, estável em solução sob atmosfera inerte e sob refluxo em n-hexano. Quando o

composto (3) é aquecido sob refluxo em n-hexano, obtém-se além do composto (5) um produto vermelho (6), em pequena quantidade, que se transforma em (5) (60 °C 15 min). O composto (5) foi totalmente caracterizado. O espectro de massa do produto (6) é idêntico ao espectro de massa do composto (5) obtido quando a matriz foi degasada com argônio, indicando que a transformação do composto (6) para (5) também ocorre na matriz.

O IV de (5), além de possuir um perfil completamente diferente daquele observado para (3) na região de $\nu_{\text{(CO)}}$, não exibe a banda em 2172 cm^{-1} .

O espectro de massa do produto (5) é idêntico ao espectro de massa do composto (3) obtido quando a matriz foi degasada com argônio, discutido no item 2.2, indicando que o mesmo rearranjo do composto (3) para (5) ocorre na matriz (Apêndice 2 pg. 2 i). O rearranjo do composto (3) não é observado quando a matriz é degasada com CO. O mesmo comportamento é observado quando é borbulhado CO (1 atm) em uma solução de (3) à temperatura ambiente, confirmando que os processos químicos desses compostos na matriz sob as condições do bombardeamento estão próximos daqueles observados em solução⁽⁴⁰⁾.

Com o auxílio do espectro de massa, dos resultados da análise elementar e do RMN de ^1H discutido abaixo, o composto (5) foi formulado como $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{HCCPh})(\text{PPh}_2)_2$.

Tabela 2. Comparação entre os dados de RMN de ^1H e ^{31}P dos compostos (2), (3 a) e (3)

Composto	RMN de ^1H	RMN ^{31}P (^1H) ^(a)	Ref.
$\text{Hir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPH}_2)_2$ (2) ^(b)	-12,90 (d) $^2J_{\text{P-H}} = 55,0$ ($\mu\text{-PPH}_2$)	+286,0 (s) ($\mu\text{-PPH}_2$)	(34)
$\text{Hir}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3(\mu\text{-PPH}_2)_2$ (3a) ^(b)	-11,6 (d,d) $^2J_{\text{P-H}} = 56,4$ ($\mu\text{-PPH}_2$) $^2J_{\text{P-H}} = 5,9$ (PPh_3)	+0,42 (s) (PPh_3) +276,18 (s) ($\mu\text{-PPH}_2$)	(38)
$\text{Hir}_4(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-PPH}_2)_2$ (3) ^(b)	-11,78 (d,d) $^2J_{\text{P-H}} = 55,8$ ($\mu\text{-PPH}_2$) $^2J_{\text{P-H}} = 6,0$ ($\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$)	-40,94 (s) ($\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$) +283,0 (s) ($\mu\text{-PPH}_2$)	
(a) Ref. H_3PO_4	(b) em CDCl_2	δ em ppm	J (Hz)

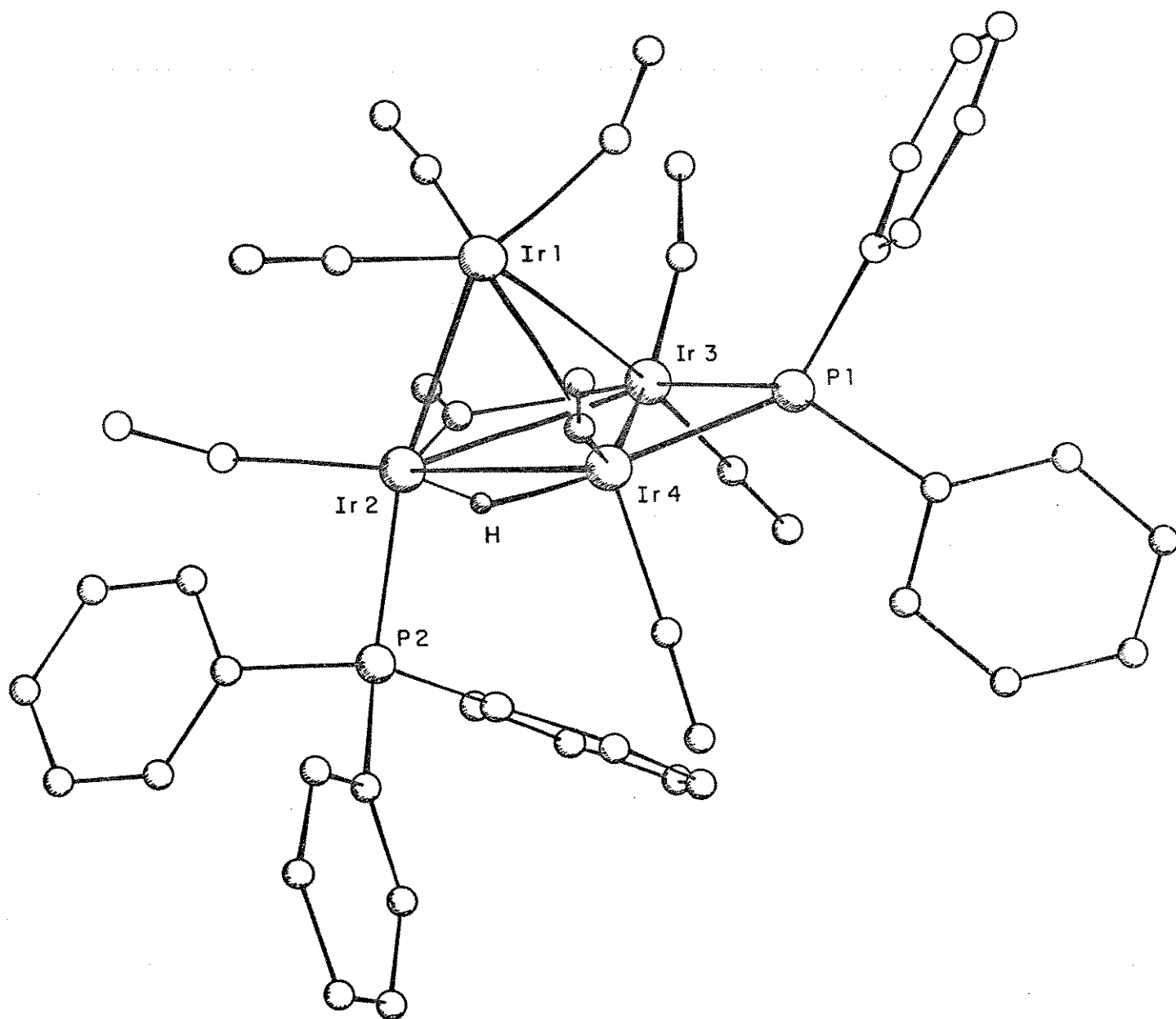
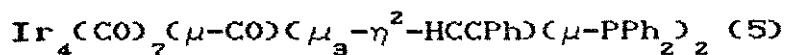


FIGURA - 2 Estrutura molecular de $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3) - (\mu\text{-PPh}_2)$ (3 a) (28)

2.4. Determinação da estrutura molecular de



por análise de difração de Raios-X

Monocristais do composto (5) foram obtidos em n-hexano (temperatura ambiente) sob um fluxo lento de argônio. A estrutura molecular de $\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})-(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (5) foi determinada por análise de difração de Raios-X e está mostrada na Figura 3. Comprimentos e ângulos de ligação importantes estão mostrados nas Tabelas 4 e 5, respectivamente.

O composto (5) exibe uma estrutura tetraédrica com duas arestas alongadas, Ir(1) - Ir(2) 2,976 (3) Å, e Ir(1) - Ir(3) 3,180 (3) Å, que são mantidas unidas por dois ligantes fosfido em ponte doadores de 3 elétrons. Os comprimentos desses vetores podem ser comparados com os valores observados para os compostos onde ocorre interação entre os átomos metálicos, Ir - Ir 2,796 Å⁽²⁸⁾, e para os compostos onde não há interação entre os átomos metálicos Ir - Ir 3,686 Å⁽⁴¹⁾. Observa-se que os valores obtidos para o composto (5) são intermediários entre esses dois valores.

O fenilacetileno está ligado à face triangular no modo $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\parallel$ à ligação Ir(2) - Ir(4), interagindo com esses átomos via duas ligações sigma, uma de cada átomo de carbono acetilênico e uma ligação π ao átomo de Ir(3), sendo que o ligante $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh}$ doa formalmente 4 elétrons ao cluster.

É interessante notar que o triângulo metálico que interage com $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ é irregular e exibe um vetor longo (a), um médio (b) e um curto (c), cujos comprimentos indicam interação entre os átomos de irídio.

Esse comportamento já foi observado em uma série de clusters tri, tetra e pentanucleares contendo um acetileno ligado a uma face triangular, como mostra a Tabela 3. Foi sugerido que o ligante coordenado doa elétrons para um orbital fortemente ligante entre dois dos átomos metálicos, resultando no menor comprimento de ligação⁽¹³⁾.

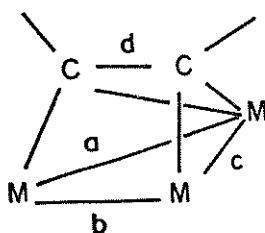


Tabela 3. Comprimentos de ligações M - M e C - C para clusters homonucleares, com ligantes alquinos

Compostos	Comprimentos das ligações (Å)				ref.
	a	b	c	d	
$\text{Os}_9(\text{CO})_{10}(\text{PhCCPh})$	2,888	2,844	2,711	1,44	42
$\text{Os}_5(\text{CO})_{17}(\text{HCCH})$	2,957	2,908	2,715	1,39	43

Tabela 4. Principais comprimentos de ligação do composto (5) (em Å)

Ir(1)-Ir(2)	2,976 (3)	Ir(2)-Ir(4)	2,730 (3)
Ir(1)-Ir(3)	3,180 (3)	Ir(2)-Ir(3)	2,847 (3)
Ir(1)-Ir(4)	2,861 (3)	Ir(3)-Ir(4)	2,696 (3)
Ir(1)-P(1)	2,277 (1)	Ir(1)-P(2)	2,261 (1)
Ir(2)-P(2)	2,373 (1)	Ir(3)-P(1)	2,339 (1)
Ir(2)-C(9)	2,000 (5)	Ir(3)-C(9)	2,272 (4)
Ir(3)-C(10)	2,400 (5)	Ir(4)-C(10)	1,953 (5)
C(9)-C(10)	1,512 (6)	Ir(1)-C(1)	1,875 (4)
Ir(1)-C(2)	1,918 (4)	Ir(2)-C(3)	1,880 (6)
Ir(2)-C(4)	1,881 (5)	Ir(3)-C(5)	1,882 (3)
Ir(3)-C(6)	1,874 (2)	Ir(4)-C(7)	1,877 (5)
Ir(4)-C(8)	1,870 (3)	Ir(4)-C(2)	2,153 (4)
C(1)-O(1)	1,149 (5)	C(2)-O(2)	1,228 (6)
C(3)-O(3)	1,151 (7)	C(4)-O(4)	1,155 (6)
C(5)-O(5)	1,152 (5)	C(6)-O(6)	1,152 (4)
C(7)-O(7)	1,145 (7)	C(8)-O(8)	1,157 (4)

Tabela 5. Principais ângulos de ligação do composto (5) (em °)

Ir(2)-Ir(3)-Ir(1)	58,9 (1)	Ir(4)-Ir(3)-Ir(2)	58,9 (1)
Ir(3)-Ir(2)-Ir(1)	66,2 (1)	Ir(3)-Ir(4)-Ir(2)	63,3 (1)
Ir(3)-Ir(1)-Ir(2)	55,0 (1)	Ir(4)-Ir(2)-Ir(3)	57,8 (1)
Ir(4)-Ir(2)-Ir(1)	60,0 (1)	Ir(3)-Ir(4)-Ir(1)	69,7 (1)
Ir(4)-Ir(1)-Ir(2)	55,7 (1)	Ir(3)-Ir(1)-Ir(4)	52,7 (1)
Ir(2)-Ir(4)-Ir(1)	64,3 (1)	Ir(4)-Ir(3)-Ir(1)	57,6 (1)
Ir(2)-P(2)-Ir(1)	79,9 (5)	Ir(1)-P(1)-Ir(3)	87,1 (4)
Ir(1)-Ir(2)-P(2)	48,4 (3)	P(1)-Ir(3)-Ir(1)	45,7 (3)
P(2)-Ir(1)-Ir(2)	51,7 (3)	Ir(3)-Ir(1)-P(1)	47,3 (4)
Ir(3)-C(9)-Ir(2)	83,3 (2)	C(9)-Ir(3)-Ir(2)	44,3 (1)
C(9)-Ir(2)-Ir(3)	52,4 (1)	C(9)-C(10)-Ir(3)	66,6 (2)
C(10)-C(9)-Ir(3)	75,8 (2)	C(10)-Ir(3)-C(9)	37,6 (1)
Ir(4)-C(10)-Ir(3)	75,8 (2)	C(10)-Ir(3)-Ir(4)	44,6 (1)
C(10)-Ir(4)-Ir(3)	59,6 (1,5)	Ir(4)-C(2)-Ir(1)	89,1 (1)
C(2)-Ir(4)-Ir(1)	42,1 (1,2)	C(2)-Ir(1)-Ir(4)	48,8 (1)

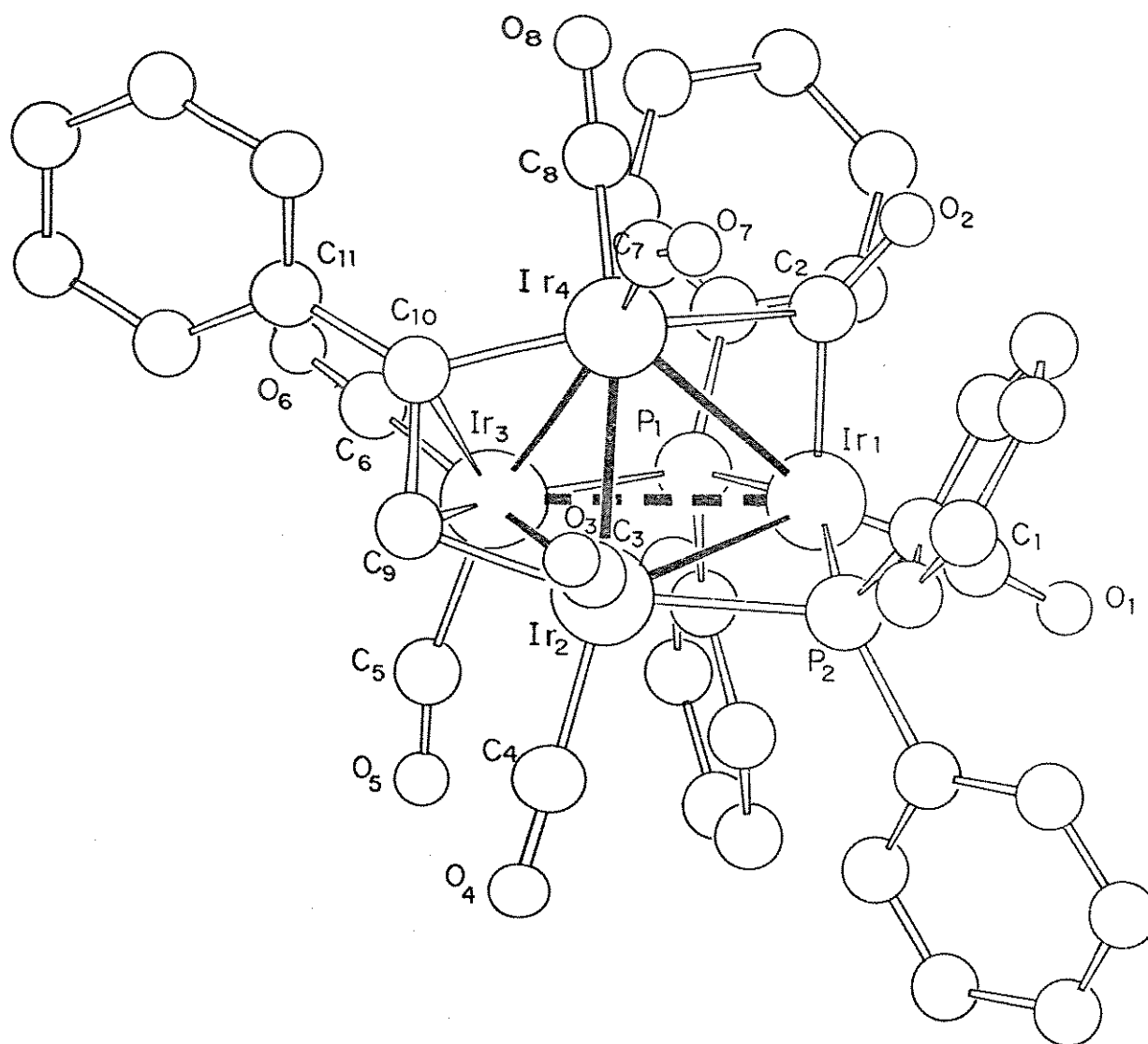


FIGURA - 3 Estrutura molecular de $\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (5)

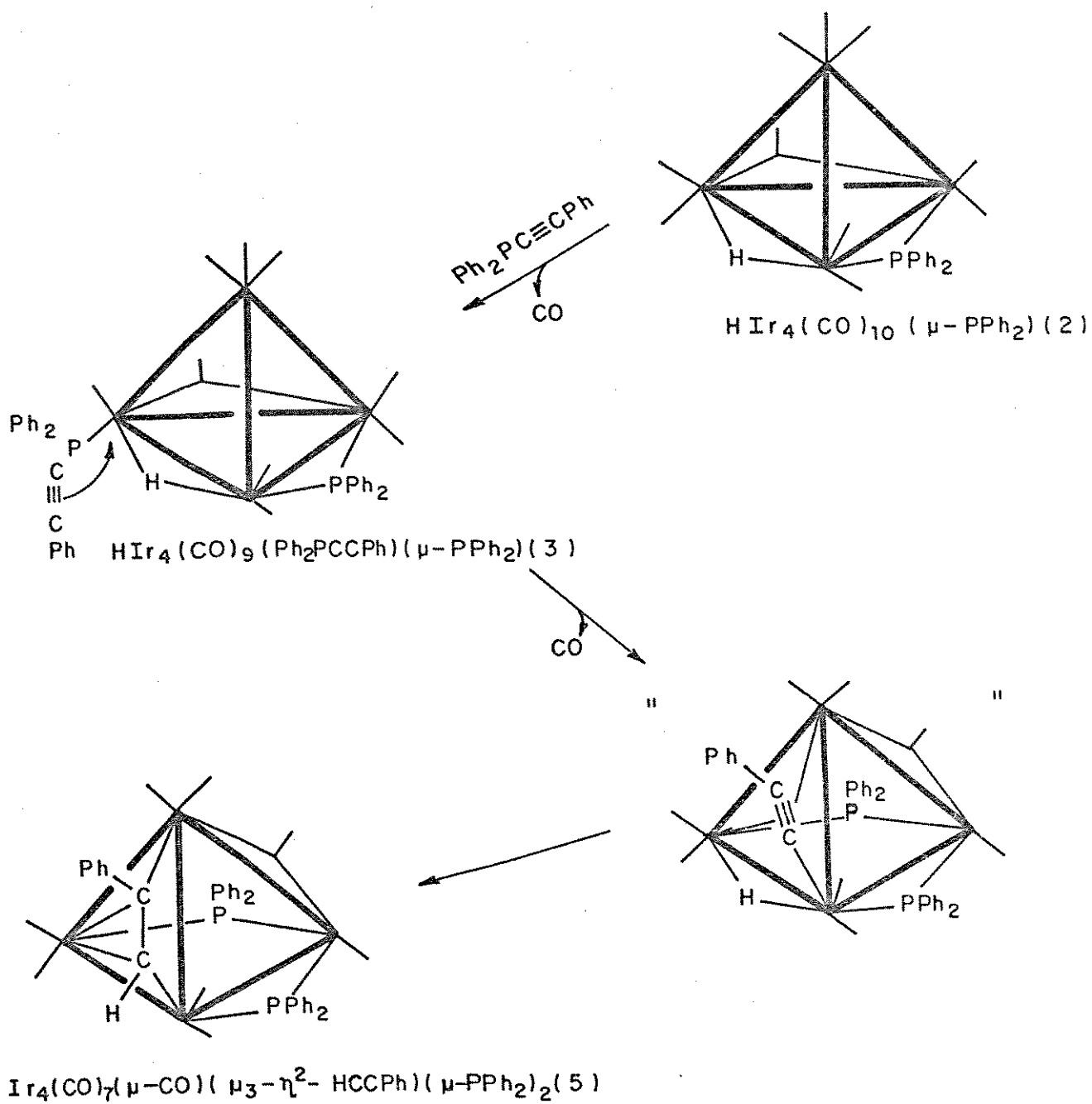


FIGURA 4: Provável mecanismo para a formação do composto (5)

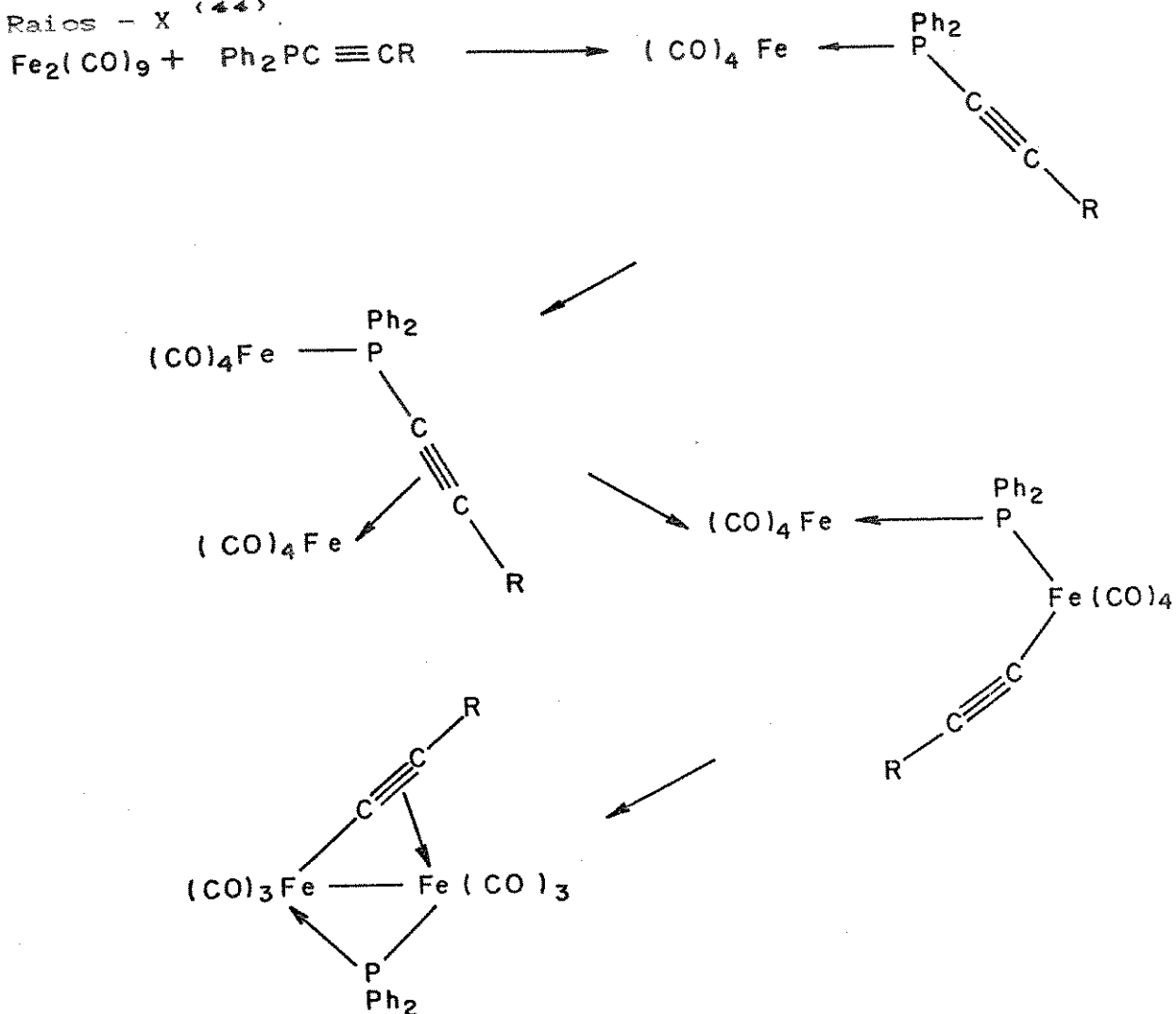
O comprimento da ligação C - C é de 1,51 (6) Å, próximo do valor médio observado para o comprimento da ligação C - C em alcanos, que é de 1,53 Å, mas é muito mais longo do que os valores notados em clusters deste tipo (1,33 - 1,47 Å) (Tabela 3).

2.5. Proposta de um provável mecanismo para a formação do composto (5)

O rearranjo de (3) para (5) (Figura 4) pode ser visto como resultado de uma adição oxidativa da ligação P - C ao poliedro metálico, com dissociação de CO e quebra da ligação P - C, formando um fosfido em ponte e um acetileto coordenado à face triangular, seguida da migração do hidreto em ponte para o carbono α do acetileto, formando o fenilacetileno. É provável que o composto vermelho (6) seja o intermediário proposto na Figura 4.

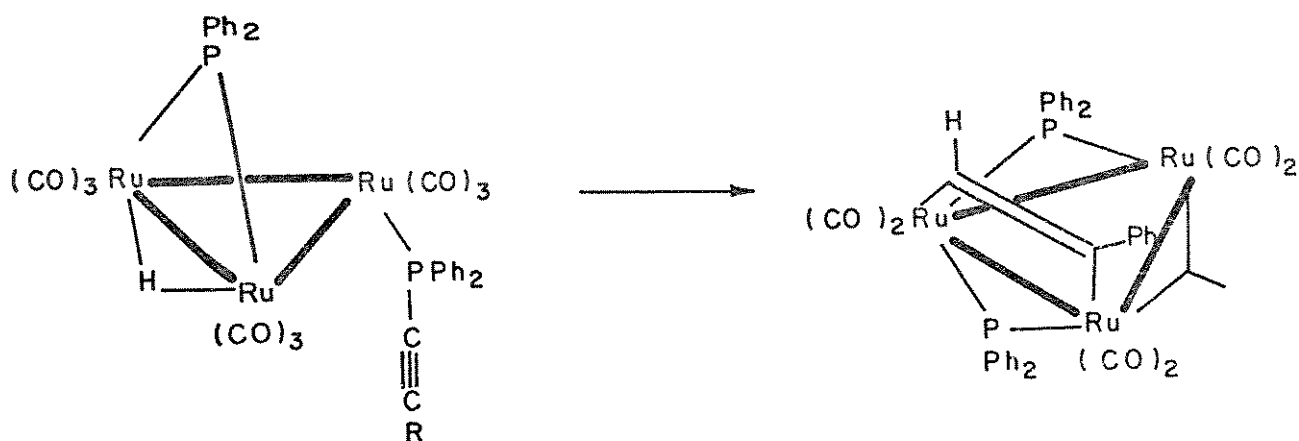
A transformação de (3) para (5) está de acordo com os resultados obtidos por Carty e colaboradores⁽³⁷⁾ onde se observa a fácil clivagem da ligação P - C levando à formação de fosfidos em ponte e acetiletos coordenados. O mecanismo detalhado para a clivagem da ligação P - C não é conhecido. Entretanto foi proposto um mecanismo provável em que é sugerida a interação do sistema acetilênico com um fragmento metálico antes da clivagem da ligação P - C, como pode ser observado abaixo, com base na reação de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ com $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CBu}^t$, onde os intermediários propostos

$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CBu}^t)$ e $\text{Fe}_2(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CBu}^t)$ foram totalmente caracterizados, sendo que o último teve sua estrutura determinada através de estudos de difração de Raios - X ⁽⁴⁴⁾.

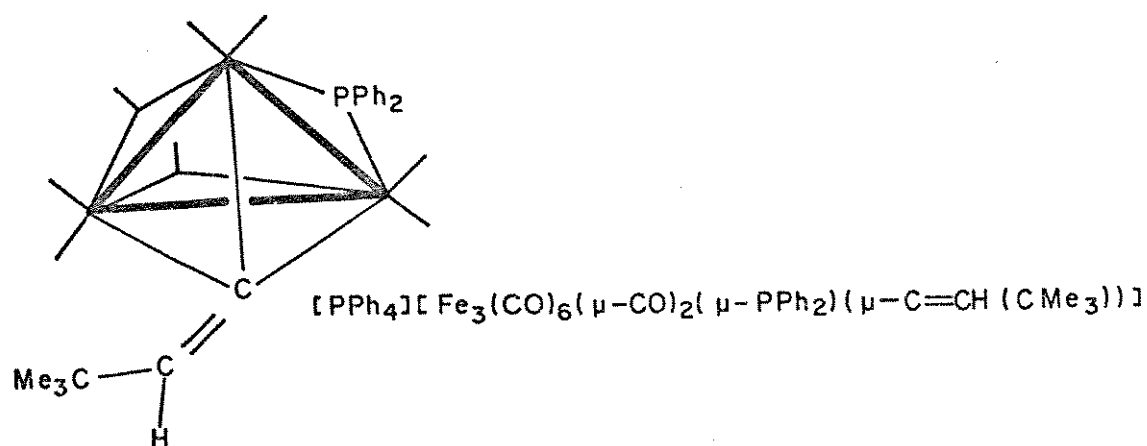


Grande número de clusters com fósforo em ponte e acetiletos coordenados são obtidos através do rearranjo de clusters que possuem o ligante fosfinoalquino coordenado terminalmente, como pode ser observado nas transformações de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPr}^i)$ para $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-PPh}_2)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-CCPr}^i)$, e de $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPr}^i)$ para $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPr}^i) - (\mu\text{-PPh}_2)$ ⁽³⁷⁾, dentre outros.

Em alguns casos foi observada a transferência do hidrogênio para o carbono α ou β do acetileno, formando acetilenos e vinilidenos coordenados, respectivamente. A migração do hidrogênio para o carbono α foi observada na transformação de $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-PPh}_2)(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CR})$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Bu}^t, \text{Pr}^i$) em $\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-PPh}_2)_2(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCR})$, provavelmente pelo mesmo mecanismo descrito para o composto (5) ⁽⁴⁵⁾.



Já a migração do hidrogênio para o carbono β foi observada na reação de $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CCMe}_3$ com $[\text{PPh}_4][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ formando $[\text{PPh}_4][\text{Fe}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-C}\equiv\text{CH}(\text{CMe}_3))]$ como produto principal ⁽⁴⁶⁾.



2.6 Determinação da estrutura do composto (5) em solução :

A partir dos espectros de RMN de ^1H (obtidos em $\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$ a 25 °C e 70 °C), ^{13}C e ^{31}P (^1H) (obtidos em CD_2Cl_2 a 25 °C) ⁽⁴⁷⁾ estabeleceu-se que:

- i) o composto (5) é uma mistura de dois isômeros na proporção de 2:1, cuja diferença está na orientação do ligante $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ na face triangular em que está ligado.
- ii) ambos os isômeros são fluxionais à temperatura ambiente.

O RMN de ^1H a 25 °C apresenta, além de um multiplete referente às fenilas em δ 7,2 - 7,8 ppm, um singlete do hidrogênio acetilênico em δ + 9,7 ppm devido ao isômero em menor proporção e em δ + 7,8 ppm para o isômero em maior proporção; esse sinal está embaixo dos prótons orto das fenilas (Apêndice 1 pg.1 iii). A 70 °C ambos os isômeros sofrem um deslocamento e o sinal do isômero em maior proporção torna-se visível em δ +7,52 ppm (Apêndice 1 pg. 1 iv). Tais sinais estão na região esperada para hidrogênio de acetileno coordenado em complexos de metais de transição (δ +8 - +11 ppm) ⁽¹³⁾.

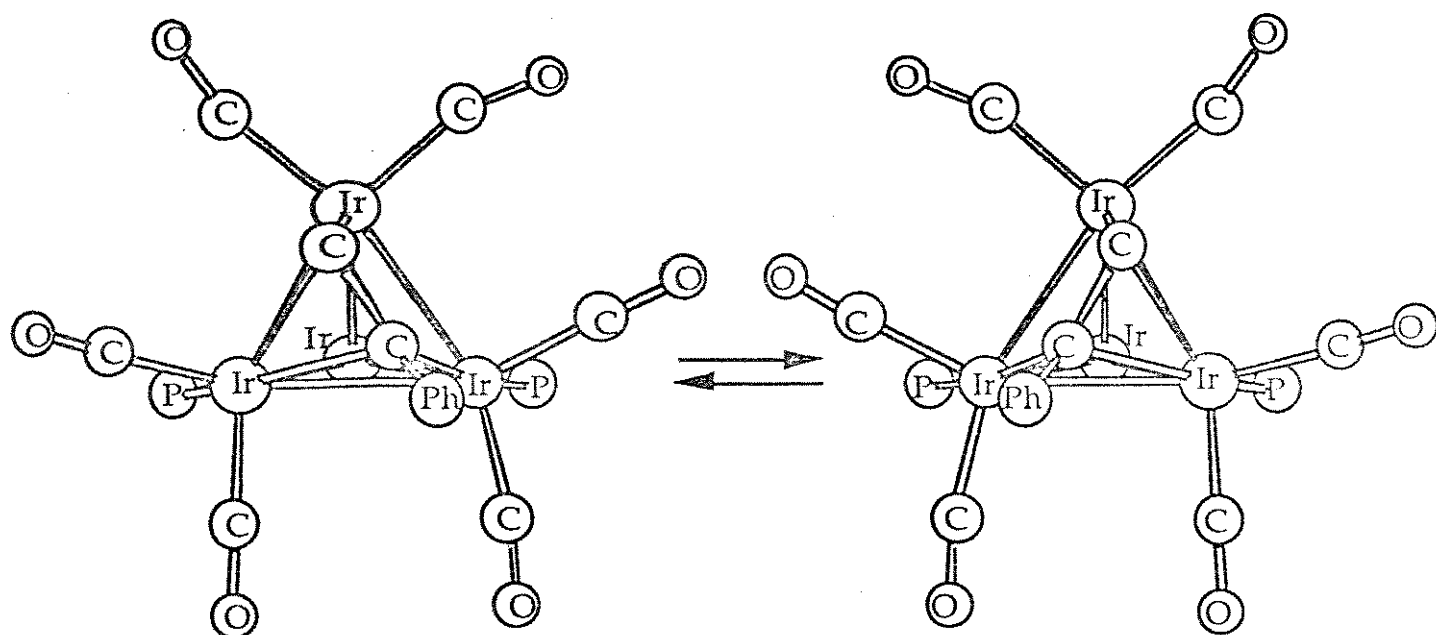
O RMN de ^{13}C do material enriquecido com ^{13}CO (aproximadamente 25 %) ⁽⁴⁸⁾ mostra duas séries análogas de sinais, aproximadamente na razão de 2 : 1, cujas ressonâncias não foram atribuídas (Tabela 6 e Apêndice 1 pg. 1 v). Cada isômero possui três pares de carbonilas equivalentes e duas carbonilas não equivalentes.

Tabela 6 : Dados de RMN de ^{13}C do composto (5) (a)

Isômero em maior proporção	Isômero em menor proporção
186,4 (1 CO)	
173,2 (1 CO)	
168,3 (2 CO)	168,8 (2 CO)
158,1 (2 CO) ^(a)	158,1 (2 CO) ^(a)
156,9 (2 CO)	157,5 (2 CO)

(a) carbonilas não atribuídas

O RMN de ^{31}P (^1H) apresenta duas ressonâncias na proporção de 2 : 1 em δ +32,26 e + 25,0 ppm. Baseado na estrutura determinada no estado sólido (Figura 3) esperava-se duas ressonâncias na proporção de 1 : 1, uma com deslocamento químico em campo alto e outra com deslocamento químico em campo baixo. Os dados de ^{13}C e ^{31}P (^1H) sugerem que ambos os isômeros são fluxionais à temperatura ambiente, isto é, na escala de tempo do RMN o que se vê é uma média dos valores das ressonâncias das duas estruturas propostas abaixo:

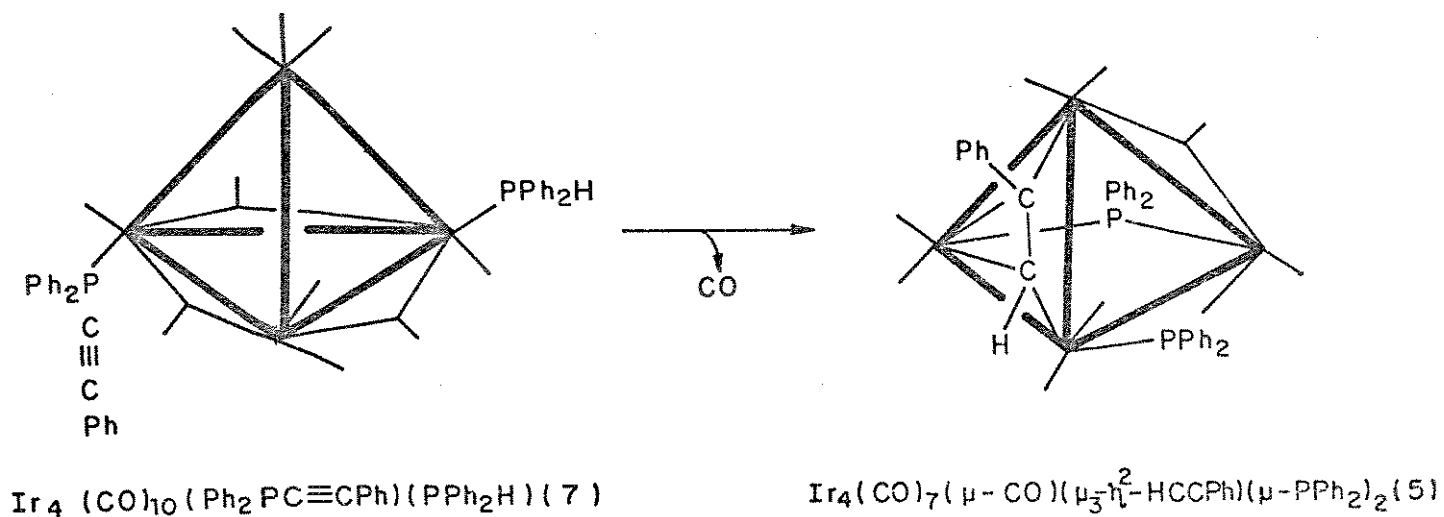


Esse processo envolveria o deslocamento do ligante HCCPh de aproximadamente 60° na face triangular do cluster, e a variação no comprimento das duas arestas do tetraedro suportadas pelos ligantes PPh_2 .

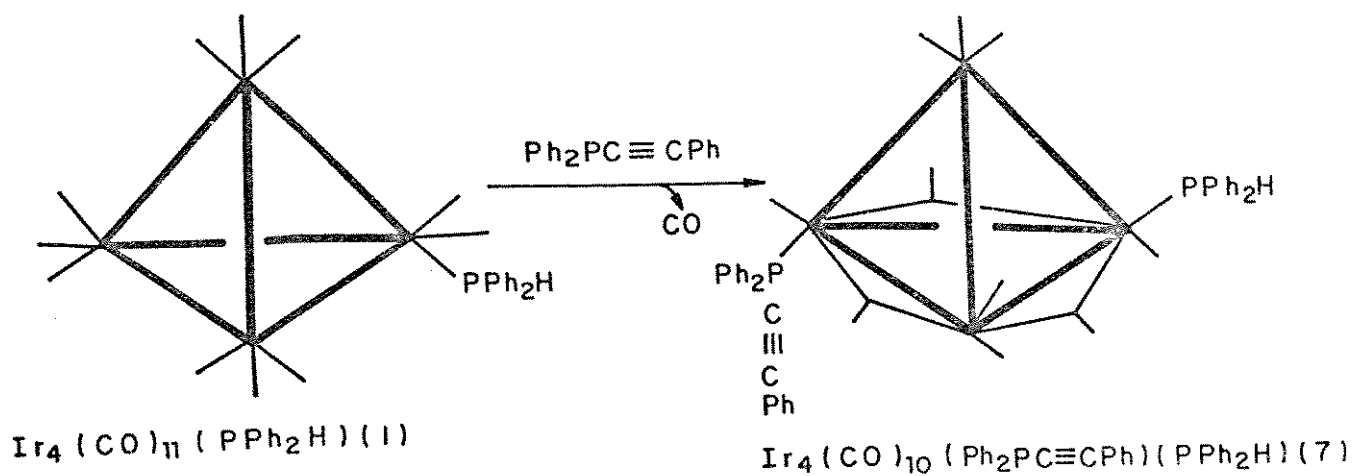
Estudos teóricos sobre a interação entre sistemas trinucleares contendo acetilenos coordenados do modo $\mu_3-\eta^2-\parallel$ (ex.: $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{H}_2)$ e $\mu_3-\eta^2-\perp$ (ex.: $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{Ph}_2)$) foram realizados por Hoffmann⁽⁴⁹⁾. Ficou demonstrado que a orientação do acetileno depende do número de elétrons de valência em cada sistema, (perpendicular em sistemas com 46 $\bar{e}$ e paralela em sistemas com 48 $\bar{e}$), e que existem vários caminhos possíveis, e de baixa energia (38 a 42 kJ/mol), para a rotação desse ligante na superfície de $\text{M}_3(\text{CO})_9$. A possibilidade de tais rearranjos ocorrerem foi comprovada no caso de $\text{H}_2\text{M}_3(\text{CO})_9(\mu_3-\eta^2-\text{C}\equiv\text{C})$ -alquino ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$; alquino = C_6H_5) por Deeming⁽⁵⁰⁾.

2.7. Rota alternativa de síntese do composto (5)

O composto (5) é produzido quantitativamente quando $\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_2\text{H})$ (7) é aquecido sob refluxo em hexano por 5 h.



O composto (7) é obtido com 80 % de rendimento a partir da reação da espécie $\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})$ (1) com $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$.



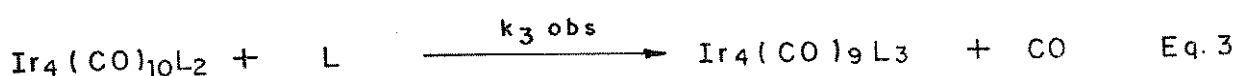
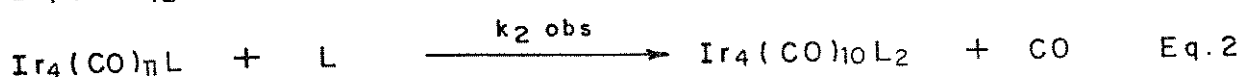
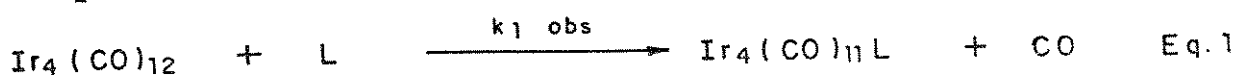
Uma comparação entre os espectros de infravermelho em solução dos compostos $\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2\text{H})_2$ (7 a)⁽²⁸⁾ e (7) mostra o mesmo perfil na região de $\nu_{(\text{CO})}$, confirmando que o composto (7) é uma espécie bissubstituída. A presença do $\nu_{(\text{C}\equiv\text{C})}$ em 2172 cm^{-1} confirma que o ligante está na posição terminal (Tabela 7). O espectro de RMN de ^1H do composto (7) obtido a 25°C em CD_2Cl_2 , exibe um dublete em $\delta + 7,34$ ppm devido ao acoplamento com o núcleo de fósforo $^1J_{(\text{H-P})} = 400,6\text{ Hz}$ e um multiplete das fenilas na região de $\delta + 7,3$ a $8,0$ ppm. Os resultados da análise elementar estão de acordo com a formulação proposta para o composto (7).

Tabela 7. Comparação entre os dados de IV dos compostos $\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2\text{H})_2$ (7 a) e (7)

Composto	IV cm^{-1} (hexano)
$\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2\text{H})_2$ (7 a)	$\nu_{(\text{CO})}$: 2088 (w), 2066 (m), 2052 (s), 2040 (vs), 2010 (s), 1866 (wbr), 1832 (mbr)
$\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_2\text{H})_2$ (7)	$\nu_{(\text{C}\equiv\text{C})}$: 2172 (w) $\nu_{(\text{CO})}$: 2066 (s), 2038 (vs), 2004 (vs), 1866 (wbr), 1832 (mbr), 1801 (mbr)

2.8. Proposta de um mecanismo para a transformação de (7) em (5)

Estudos cinéticos envolvendo a quebra da ligação P-C em ligantes $R_2PC\equiv CR'$ coordenados são inexistentes. Foram realizados estudos cinéticos das reações de substituição de CO por L (L = fosfinas) em $Ir_4(CO)_{12}$ e seus derivados $Ir_4(CO)_{12-n}L_n$ (n = 1,2) ⁽⁵⁾. A expressão da lei da velocidade para essas reações é $k_{obs} = k_1 + k_2[L]$, onde o termo k_1 está relacionado com a dissociação de CO e k_2 com o processo associativo (Eq. 1 - 3).



Ficou demonstrado que $Ir_4(CO)_{12}$ reage predominantemente através do ataque nucleofílico de L, enquanto que para $Ir_4(CO)_{12-n}L_n$ (n = 1-2) a contribuição de k_1 é grande, principalmente nos casos em que $L = P\text{-}n\text{-}Bu_3$.

Recentemente, foi também estudada a cinética da transformação do cluster monosubstituído $Ir_4(CO)_{11}-(Ph_2P\text{-}CAuPPh_3)$ em $(Ph_3PAu)Ir_4(CO)_{10}(\mu\text{-}PPh_2)$ e ficou demonstrado que nesse caso o passo determinante da velocidade da reação é a dissociação de CO, seguida pela adição oxidativa da ligação P-Au do ligante $Ph_2P\text{-}CAuPPh_3$ ao poliedro metálico ⁽⁵¹⁾.

Apesar de ainda não se ter dados cinéticos para a

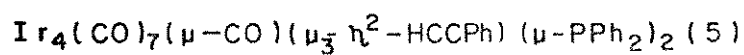
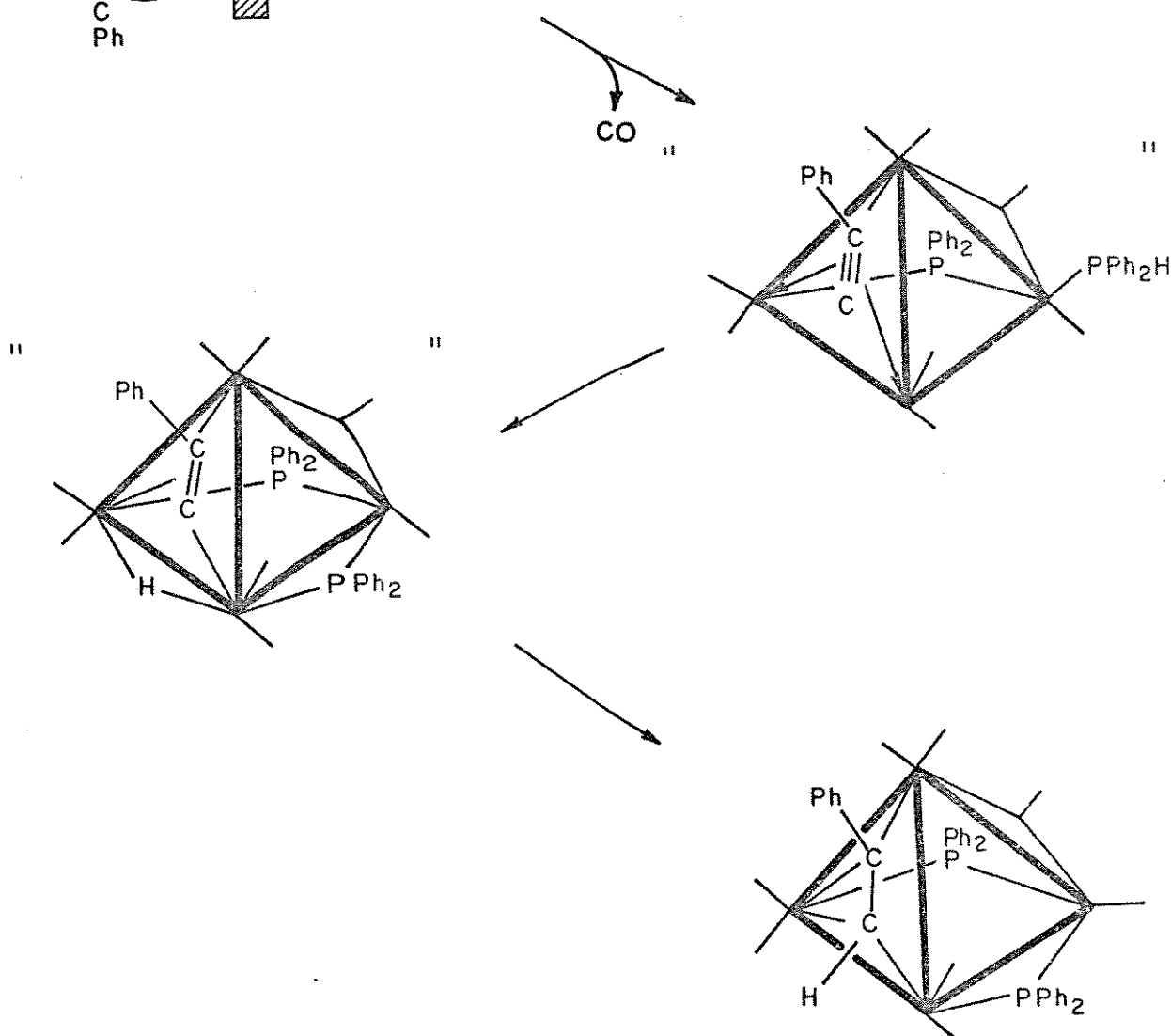
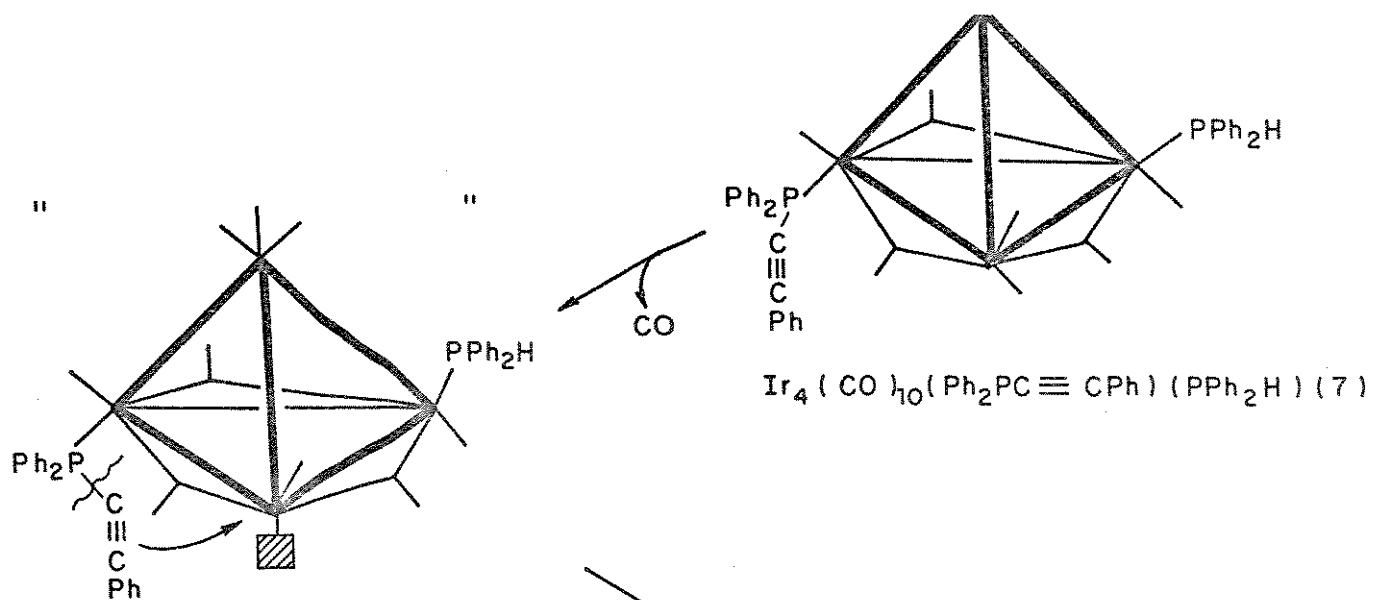
transformação do composto (7) em (5), acredita-se, com base nos dados descritos acima, que nesse caso também o passo determinante da velocidade da reação é a saída de CO. Em seguida ocorreria:

i) a interação da ligação acetilênica com o poliedro metálico, resultando na quebra da ligação P - C e formação de um acetileto coordenado de modo $\mu_3-\eta^2$ e de um fosfido em ponte,

ii) a migração do hidrogênio da PPh_2H para o carbono α do acetileto e formação do segundo fosfido em ponte, ou a adição oxidativa da PPh_2H ao poliedro metálico e migração do hidreto metálico para o acetileto, (Figura 5).

A outra possibilidade é que a adição oxidativa da PPh_2H ao poliedro metálico de (7) ocorra preferencialmente à adição oxidativa do ligante $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$, o que resultaria na formação de (3) como intermediário da reação. Porém como foi discutido anteriormente, nas condições da termólise de (7) o rearranjo de (3) resulta na formação de outro produto além de (5), o que não é observado na termólise de (7).

Fica comprovada assim a importância de uma fonte de hidrogênio em clusters contendo o ligante $\text{R}_2\text{PC}\equiv\text{CR}'$ na formação de derivados estáveis resultantes da quebra da ligação P-C nesse ligante. De fato as termólises dos compostos $\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})$ e $\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})-\text{P}(\text{OMe})_3$, em uma variedade de condições resultam na formação de produtos extremamente instáveis, provavelmente contendo o acetileto $\text{C}\equiv\text{CPh}$ coordenado⁽⁵²⁾.



▨ sítio vago

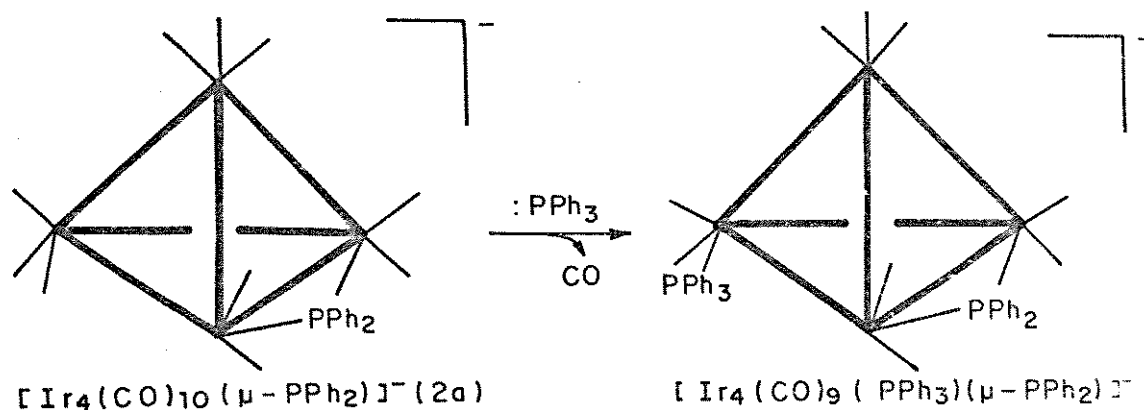
FIGURA - 5. Proposta de um mecanismo para a transformação de (7) em (5)

Capítulo 3:

REAÇÃO DO COMPOSTO $[\text{HDBU}][\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2 a) COM $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$

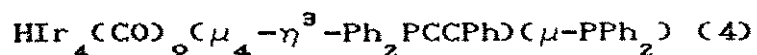
3.1. Introdução

O composto $[\text{HDBU}][\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2 a) é extremamente reativo frente a fosfinas (PR_3), sofrendo fácil substituição de um CO e produzindo clusters do tipo $[\text{HDBU}][\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PR}_3)]$, que podem ser protonados, resultando na formação dos mesmos produtos obtidos nas reações do composto (2) com (PR_3), discutidos anteriormente. O composto (2 a) também é inerte frente a acetilenos⁽²⁸⁾.

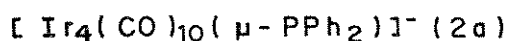
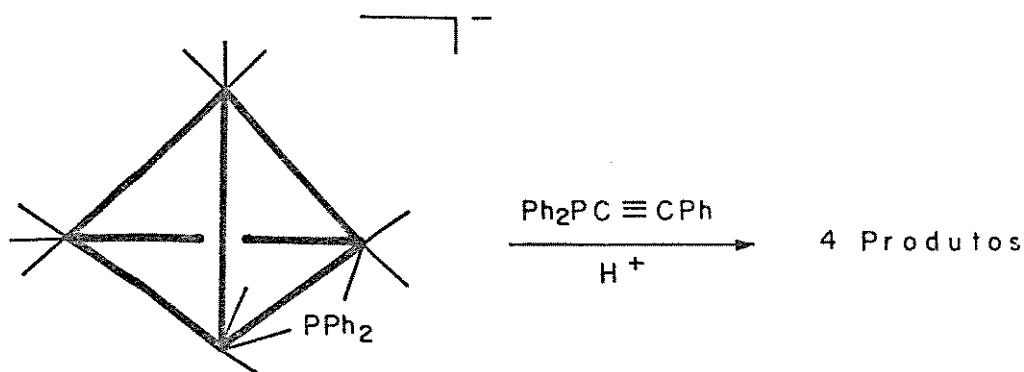


Baseado nesses resultados resolveu-se investigar também a reação de (2 a) com $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$, na expectativa de que o composto monosubstituído $[\text{HDBU}][\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3 b) reagisse de modo a formar um cluster contendo um acetileno coordenado.

3.2. Preparação e caracterização de



O composto (4) foi preparado a partir da reação do composto [HDBU] $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]^-$ (2a) com $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$, seguida pela protonação com CF_3COOH e obtido em até 50 % de rendimento. Por essa rota de síntese formaram-se também outros três produtos, além do composto (4), dentre os quais as duas espécies $\text{HIr}_4(\text{CO})_{10-n}\text{L}_n(\mu\text{-PPh}_2)$ ($\text{L} = \text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$, $n = 1$ (3) (30 %) e 2 (8) (5 %), que são produtos da simples mono e bissubstituição de CO, respectivamente, e já haviam sido obtidos na reação do composto (2) com $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ descrita no capítulo anterior. O outro produto somente foi caracterizado por IV na região de $\nu_{(\text{CO})}$ devido à sua instabilidade.



O composto (4), de cor amarela, é solúvel em CH_2Cl_2 e n-hexano, estável em solução sob atmosfera inerte e quando aquecido até 60 °C em n-hexano. O IV de (4), além de possuir um perfil completamente diferente daquele observado para os compostos (3) e (5) na região de $\nu_{(\text{CO})}$, não exibe a banda em 2172 cm^{-1} .

Espectrometria de massa usando fonte de FAB e matriz álcool p-nitrobenzílico degasada com argônio forneceu o pico molecular de $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu_4-\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)$ (4) $[\text{M}]^+$ em $m/z = 1494$. Pode-se observar também a perda sequencial de 9 CO's. Deve-se notar que os caminhos de fragmentação dessa espécie e do composto (3), que possuem a mesma formulação, são totalmente diferentes, como esperado. (Apêndice 2 pg.2 i e Apêndice 1 pg.1 i).

3.3. Determinação da estrutura molecular de $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu_4-\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)$ (4) por análise de difração de Raios - X ⁽⁵⁹⁾

Monocristais do composto (4) foram obtidos em n-hexano à temperatura ambiente sob um fluxo lento de argônio. A estrutura molecular de $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu_4-\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)$ (4) foi determinada por análise de difração de Raios-X e está mostrada na Figura 6. Comprimentos e ângulos de ligação importantes estão mostrados nas Tabelas 10 e 11, respectivamente.

O poliedro metálico do composto (4) pode ser descrito como uma borboleta quase plana, com a aresta Ir(2) - Ir(3) alongada 3,686 (2) Å e mantida unida por um ligante fosfido doador de 3 elétrons.

As carbonilas distribuem-se três no átomo de Ir(4) e duas nos demais átomos metálicos. O ligante fosfinoalquino interage com os quatro átomos metálicos, contribuindo

formalmente com seis elétrons para os orbitais do cluster, através de dois elétrons do átomo P(1) e quatro elétrons do sistema acetilênico, que interage com a face triangular Ir(1)-Ir(2)-Ir(4) de forma $\mu_3-\eta^2-\parallel$, através de duas ligações sigma (Ir(4)-C(23) e Ir(2)-C(22)) e uma ligação π com o átomo de Ir(1). O triângulo metálico Ir(1)-Ir(2)-Ir(4), que interage com a parte acetilênica é irregular e exibe um vetor longo Ir(4)-Ir(2), um médio Ir(1)-Ir(4) e um curto Ir(2)-Ir(1), cujos comprimentos indicam interação entre os átomos de irídio. Esse comportamento foi descrito no capítulo anterior, e é semelhante ao do composto (5).

A ligação C(22)-C(23) é aproximadamente paralela à ligação Ir(2)-Ir(4) e possui um comprimento de 1,33 Å, o que está dentro da faixa dos valores observados (1,33 - 1,47 Å) para clusters, onde o ligante interage de modo $\mu_3-\eta^2-\parallel$ (Tabela 3 pg. 22). O comprimento da ligação C(22)-C(23) e os ângulos C(Ph)-C $\equiv$ C (128 (3) °) e C=C-PPh₂ (130 (2) °) indicam que a hibridização dos átomos de carbono C(22) e C(23) é essencialmente sp².

O hidreto não foi localizado diretamente, mas está provavelmente ligado terminalmente ao átomo de Ir(3), pois este apresenta um espaço livre no diagrama de preenchimento de espaço ⁽¹⁹⁾, mostrado na Figura 7.

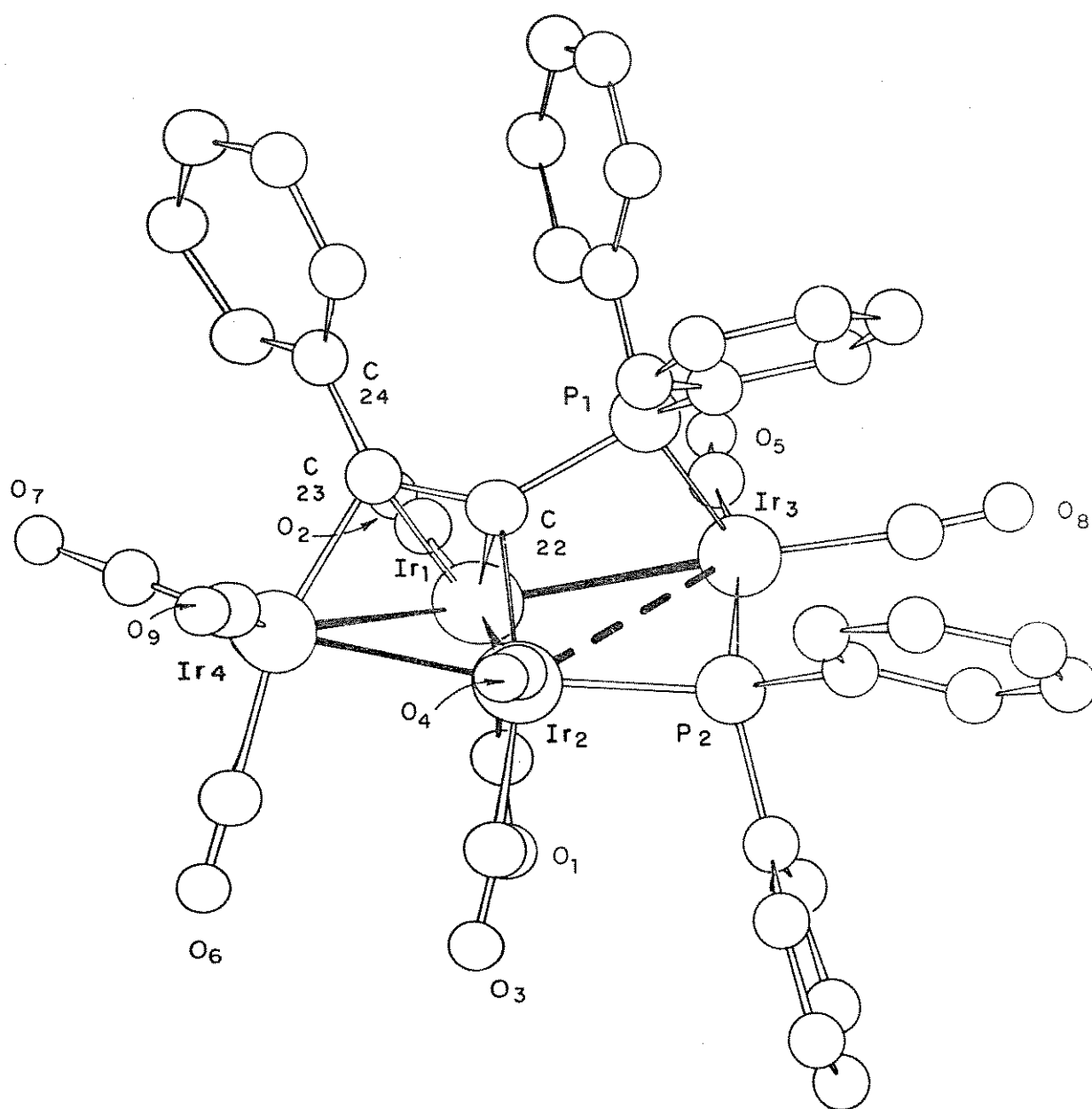


FIGURA-6. Estrutura molecular de $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})\text{--}(\mu\text{-PPh}_2)$ (4)

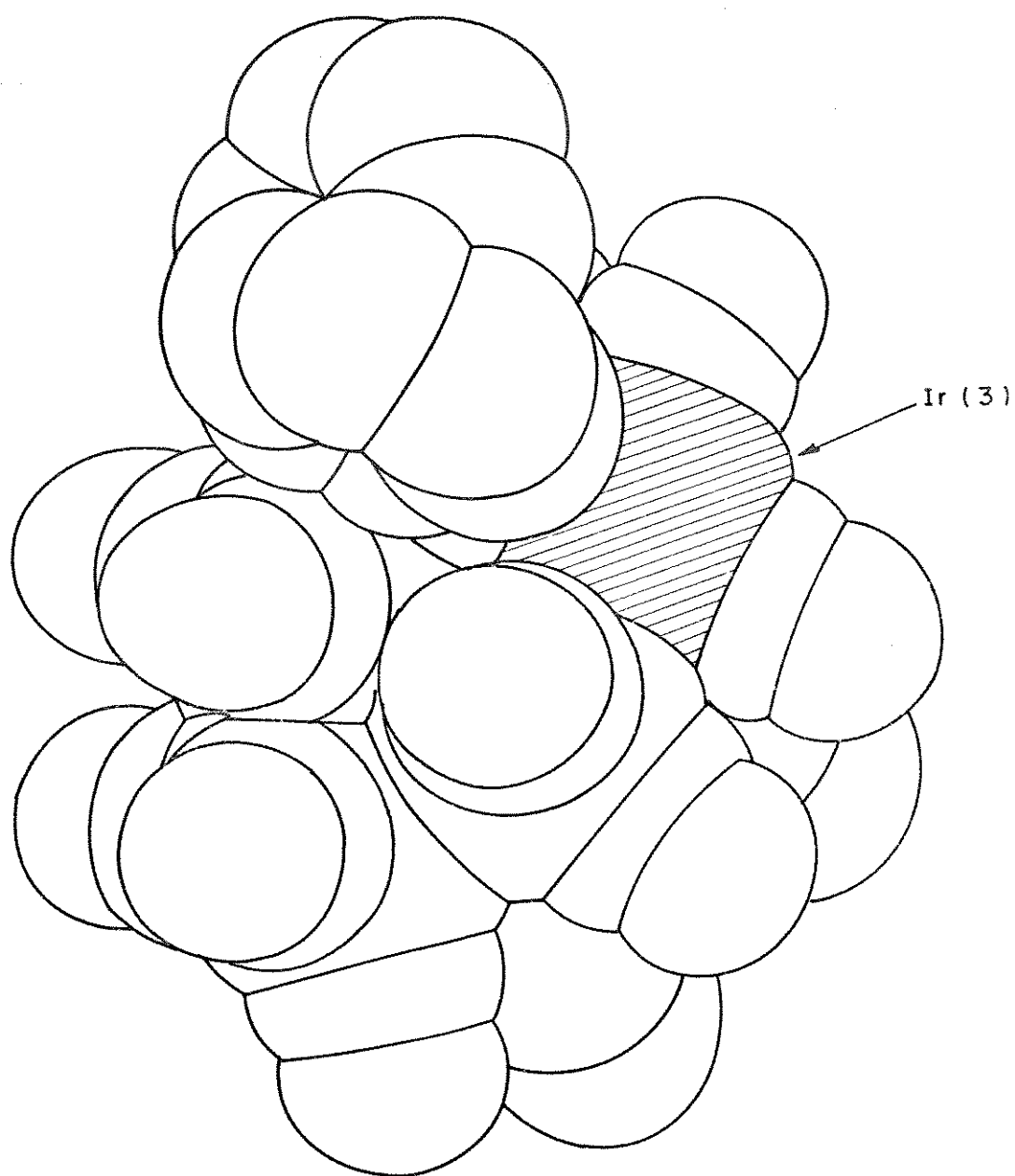


FIGURA-7. Diagrama de preenchimento de espaço do composto (4), com o espaço livre no átomo de Ir(3).

Tabela 8. Principais comprimentos de ligação do do composto (4) (Å)

Ir(1)-Ir(2)	2,627 (2)	Ir(2)-C(3)	1,933 (4)
Ir(1)-Ir(3)	2,828 (2)	Ir(2)-C(4)	1,791 (3)
Ir(1)-Ir(4)	2,713 (2)	Ir(3)-C(5)	1,874 (3)
Ir(2)-Ir(3)	3,686 (2)	Ir(3)-C(8)	1,875 (3)
Ir(2)-Ir(4)	2,723 (2)	Ir(4)-C(6)	2,051 (3)
Ir(1)-C(22)	2,106 (2)	Ir(4)-C(7)	1,892 (3)
Ir(1)-C(23)	2,288 (3)	Ir(4)-C(9)	1,796 (4)
Ir(2)-C(22)	2,113 (2)	C(1)-O(1)	1,047 (3)
Ir(3)-P(1)	2,373 (9)	C(2)-O(2)	1,133 (3)
Ir(4)-C(23)	2,066 (3)	C(3)-O(3)	1,096 (3)
C(22)-C(23)	1,334 (3)	C(4)-O(4)	1,218 (3)
C(22)-P(1)	1,849 (2)	C(5)-O(5)	1,117 (3)
Ir(2)-P(2)	2,361 (7)	C(6)-O(6)	1,059 (3)
Ir(3)-P(2)	2,337 (9)	C(7)-O(7)	1,165 (3)
Ir(1)-C(1)	1,996 (3)	C(8)-O(8)	1,136 (3)
Ir(1)-C(2)	1,882 (3)	C(9)-O(9)	1,167 (3)

Tabela 9. Principais ângulos de ligação do composto (5) (°)

Ir(4)-Ir(1)-Ir(3)	142,5 (1)	C(22)-Ir(1)-Ir(2)	51,6 (5)
Ir(1)-Ir(4)-Ir(2)	57,8 (0)	Ir(1)-C(22)-Ir(2)	77,0 (9)
Ir(4)-Ir(2)-Ir(3)	108,9 (0)	C(22)-Ir(2)-Ir(1)	51,4 (7)
Ir(2)-Ir(3)-Ir(1)	45,2 (0)	C(23)-Ir(1)-Ir(4)	47,9 (8)
Ir(3)-Ir(1)-Ir(2)	84,9 (0)	Ir(1)-C(23)-Ir(4)	76,9 (1,4)
Ir(1)-Ir(2)-Ir(3)	49,8 (0)	C(23)-Ir(4)-Ir(1)	55,2 (9)
Ir(4)-Ir(2)-Ir(1)	60,9 (0)	Ir(1)-C(23)-C(22)	65,0 (1)
Ir(4)-Ir(1)-Ir(2)	61,3 (0)	C(23)-C(22)-Ir(1)	80,0 (2)
Ir(2)-P(2)-Ir(3)	103,4 (3)	C(22)-Ir(1)-C(23)	35,1 (9)
Ir(3)-Ir(2)-P(2)	38,1 (2)	C(23)-C(22)-P(1)	130,2 (2)
P(2)-Ir(3)-Ir(2)	38,6 (2)	C(24)-C(23)-C(22)	128,2 (3)

3.4. Estabilidade de $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu_4-\eta^3-\text{Ph}_2\text{PCCPh})-(\mu-\text{PPh}_2)$ (4) : tentativas de se induzir a quebra da ligação P-C no ligante $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ coordenado

O composto (4) é o primeiro a possuir um ligante fosfinoalquino atuando como doador formal de 6 elétrons para o cluster, no qual todos os átomos metálicos que interagem com o ligante possuem ligação Ir-Ir. Foram realizadas várias tentativas de se induzir a clivagem da ligação P - C no composto (4).

(i) Ativação térmica : Baseando-se nos resultados obtidos na termólise em decalina de $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{C}^t\text{Bu})$, que resulta na formação de $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3-\eta^2-\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})(\mu-\text{PPh}_2)^{(37)}$, realizou-se a termólise do composto (4) em tolueno (50-90 °C), porém obteve-se apenas decomposição.

(ii) Fotólise : O rearranjo de $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{C}^t\text{Pr})$ pode ser induzido através da fotólise a 25 °C, que leva à formação de $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3-\eta^2-\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Pr})(\mu-\text{PPh}_2)^{(37)}$. Realizou-se a fotólise do composto (4) em n-hexano e obteve-se apenas decomposição.

(iii) Ativação química : A reação de clusters com Me_3NO , que oxida CO coordenado a CO_2 , criando desta forma um sítio vago para a adição de uma variedade de nucleófilos⁽³⁷⁾ tem sido utilizada também para induzir a adição oxidativa da ligação P-C de ligantes $\text{R}_2\text{PC}\equiv\text{CR}'$ coordenados nesses sistemas. Por exemplo, a reação de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})$ com Me_3NO a -10 °C

por 24 h, resulta na formação do composto $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3-\eta^2-\text{C}\equiv\text{CBu}^t)(\mu\text{-PPh}_2)^{(37)}$. Porém as tentativas de reação do composto (4) com Me_3NO também levaram unicamente à sua decomposição.

Somente em dois casos o ligante fosfinoacetileno atua como ponte entre dois fragmentos metálicos independentes: no composto $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CBu}^t)^{(44)}$, onde ocorre subsequentemente a quebra da ligação P-C formando $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\mu_2-\eta^2-\text{CCBu}^t)(\mu\text{-PPh}_2)$ e no cluster $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NiOs}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPr}^i)\text{Co}_2(\text{CO})_6$. Nesse caso a função acetilênica do $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPr}^i$ interage com o fragmento bimetálico $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ via duas ligações π , e a quebra da ligação P-C não foi investigada ⁽⁴⁵⁾.

3.5. Reações de $\text{Hf}_4(\text{CO})_9(\mu_4-\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)$ (4) com fosfinas e fosfitos

Quando o composto amarelo (4) foi aquecido em CH_2Cl_2 sob refluxo na presença de um equivalente de P(OMe)_3 , obteve-se, após 12 h, em rendimento quantitativo, uma espécie neutra, solúvel em hexano, de cor idêntica à do composto de partida, e que apresenta um espectro de infravermelho diferente ao do composto (4) na região de $\nu(\text{CO})$, indicando que poderia ter ocorrido substituição de CO ou então adição do fosfito ao cluster. Com o objetivo de se eliminar uma das duas possibilidades realizou-se a reação de (4) com P(OMe)_3 na presença de Me_3NO e obteve-se o mesmo

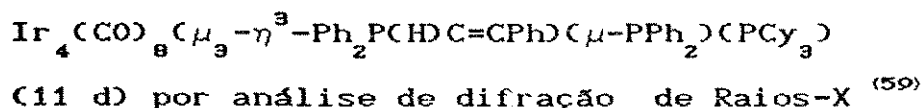
produto que na reação anterior, também em rendimento quantitativo. Esse resultado indicou que houve apenas substituição de uma carbonila no composto (4), formando a espécie (11 d). Essa mesma reação foi realizada com PPh_3 , com a formação de (11 b), PPhMe_2 (11 c) e PCy_3 (11 d).

3.6. Caracterização dos compostos (11 a - d)

Analisando-se os espectros de infravermelho em hexano dos compostos (11 a - c) observou-se o mesmo perfil, porém com pequenos deslocamentos nas $\nu_{(\text{CO})}$ devido às diferenças nas propriedades eletrônicas dos ligantes. Já para o derivado (11 d) as intensidades relativas das bandas eram também diferentes, o que sugeriu a presença de isômeros em solução em concentrações diferentes nos dois casos.

Espectrometria de massa usando fonte de FAB e matriz álcool p-nitrobenzílico degasada com argônio forneceu o pico molecular do composto $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3-\eta^3-\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}=\text{CPh})(\mu-\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3))$ (11 b) $[\text{M}]^+$ em $m/z = 1728$. Pode-se observar ainda a perda sequencial de 8 CO's (Apêndice 3 pg. 3 i).

3.7. Determinação da estrutura molecular de



Monocristais do composto (11 d) foram obtidos em hexano à temperatura ambiente sob um pequeno fluxo de

argônio. A estrutura molecular de $\text{Ir}_4(\text{CO})_8 - (\mu_3-\eta^3-\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PCy}_3)$ (11 d) foi determinada por análise de difração de Raios - X e está mostrada na Figura 8. Comprimentos e ângulos de ligação importantes estão mostrados nas Tabelas 10 e 11, respectivamente.

O composto (11 d) exibe um poliedro metálico na forma de uma borboleta, com cinco ligações M - M, cujas "asas" são mantidas unidas por um ligante fosfido em ponte. O alqueno derivado $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CPh}$ está ligado à face triangular Ir(1)-Ir(2)-Ir(4) via uma ligação sigma C(40)-Ir(4), uma ligação π ao átomo de Ir(2) e através do fósforo, que interage com Ir(1). Dessa forma, o ligante $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CPh}$ contribui formalmente com cinco elétrons para o cluster, dois elétrons de P(1) e três elétrons do sistema $\text{CH}=\text{CPh}$.

A ligação C(40)-C(39) possui um comprimento de 1,46 Å e está na faixa dos valores observados (1,36-1,51 Å) em ligantes derivados do etileno (radicais alquênilas) coordenados a faces triangulares de clusters⁽¹⁹⁾. O comprimento da ligação C(40)-C(39) e os ângulos C(Ph)-C=C (115,1 °) e C=CCHPPh₂ (118,6 °) indicam que a hibridização dos átomos de carbono do ligante é sp^2 .

O ligante PCy₃ liga-se ao átomo de Ir(3) doando formalmente dois elétrons para o cluster. As oito carbonilas ligam-se terminalmente aos átomos de irídio, de modo que formalmente os átomos Ir(1) e Ir(3) obedecem à regra dos dezoito elétrons, enquanto que Ir(2) possui 19 $\bar{\text{e}}$ e Ir(4) 17 $\bar{\text{e}}$ de valência. Sendo assim a ligação Ir(2)-Ir(4) pode ser



FIGURA-8. Estrutura Molecular de $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCHDC=CPH})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PCy}_3)$ (11 d)

Tabela 10. Principais comprimentos de ligação do composto (11 d) (A)

Ir(1)-Ir(2)	2,724 (1)	Ir(1)-C(1)	1,888 (14)
Ir(1)-Ir(3)	2,787 (1)	Ir(1)-C(2)	1,892 (14)
Ir(1)-Ir(4)	2,670 (1)	Ir(2)-C(7)	1,910 (14)
Ir(2)-Ir(4)	2,720 (1)	Ir(2)-C(8)	1,904 (14)
Ir(3)-Ir(4)	2,848 (1)	Ir(3)-C(3)	1,872 (14)
Ir(2)...Ir(3)	3,753	Ir(3)-C(4)	1,882 (14)
Ir(1)-P(1)	2,270	Ir(4)-C(5)	1,833 (14)
Ir(2)-P(2)	2,350 (3)	Ir(4)-C(6)	1,879 (14)
Ir(3)-P(2)	2,385 (3)	C(1)-O(1)	1,124 (15)
Ir(3)-P(3)	2,404 (3)	C(2)-O(2)	1,173 (15)
Ir(2)-C(39)	2,307 (12)	C(3)-O(3)	1,166 (15)
Ir(2)-C(40)	2,282 (12)	C(4)-O(4)	1,139 (15)
Ir(4)-C(40)	2,068 (12)	C(5)-O(5)	1,140 (15)
C(39)-C(40)	1,460 (17)	C(6)-O(6)	1,118 (15)
C(39) - H	1,073	C(7)-O(7)	1,137 (15)
C(39)-P(1)	1,760 (14)	C(8)-O(8)	1,123 (15)

Tabela 11. Principais ângulos de ligação do composto (11 d) (°)

Ir(1)-Ir(3)-Ir(4)	56,6 (0)	Ir(2)-C(40)-Ir(4)	77,2 (4)
Ir(3)-Ir(4)-Ir(1)	60,6 (0)	C(40)-Ir(4)-Ir(2)	54,9 (3)
Ir(4)-Ir(1)-Ir(3)	62,9 (0)	Ir(4)-Ir(2)-C(40)	47,9 (3)
Ir(4)-Ir(1)-Ir(3)	60,5 (0)	Ir(4)-Ir(2)-C(39)	74,7 (3)
Ir(1)-Ir(4)-Ir(2)	60,7 (0)	C(39)-C(40)-Ir(2)	72,4 (7)
Ir(4)-Ir(2)-Ir(1)	58,7 (0)	C(40)-Ir(2)-C(39)	37,1 (4)
Ir(3)-Ir(1)-Ir(2)	85,8 (0)	Ir(2)-C(39)-C(40)	70,5 (6)
Ir(3)-Ir(4)-Ir(2)	84,7 (0)	C(39)-P(1)-Ir(1)	103,7 (4)
Ir(3)-P(2)-Ir(2)	104,9 (1)	P(1)-Ir(1)-Ir(2)	74,7 (3)
Ir(1)-Ir(3)-P(2)	78,1 (1)	Ir(2)-C(39)-P(1)	96,3 (5)
Ir(1)-Ir(2)-P(2)	80,0 (1)	P(1)-Ir(1)-Ir(3)	149,2 (1)
C(40)-C(39)-P(1)	118,6 (9)	C(40)-C(39)-H	115,3 (7)
C(39)-C(40)-Ir(4)	119,7 (8)	C(39)-C(40)-C(41)	115,1 (1)

descrita formalmente como uma ligação dativa. O composto possui 62 elétrons de valência e obedece às regras de Wade, que preve a estrutura observada.

Dentre os raros exemplos de clusters contendo radicais alquenilas coordenados⁽¹³⁾ como descrito acima, pode-se citar o único cluster de irídio $\text{Ir}_7(\text{CO})_{12}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{C}_8\text{H}_{11})(\text{C}_8\text{H}_{10})$ ⁽⁵⁴⁾ cujos parâmetros de ligação importantes são comparados com os do composto (11 d) na Tabela 12.

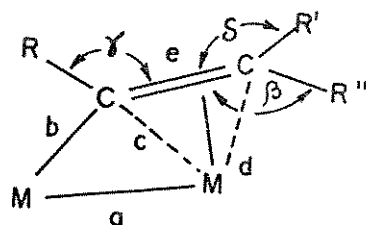
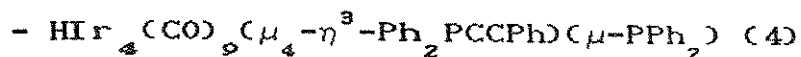
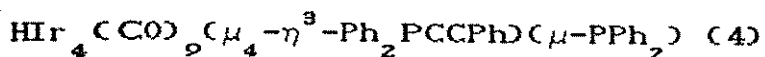


Tabela 12 . Parâmetros de ligação importantes para os compostos $\text{Ir}_7(\text{CO})_{12}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{C}_8\text{H}_{11})(\text{C}_8\text{H}_{10})$ (12) e (11 d)

	a	b	c	d	e
(12)	2,665 (2)	2,02 (3)	2,18 (3)	2,29 (4)	1,51 (5)
(11 d)	2,720 (1)	2,068 (12)	2,282 (12)	2,307 (12)	1,460 (17)

3.8. Caracterização em solução dos compostos

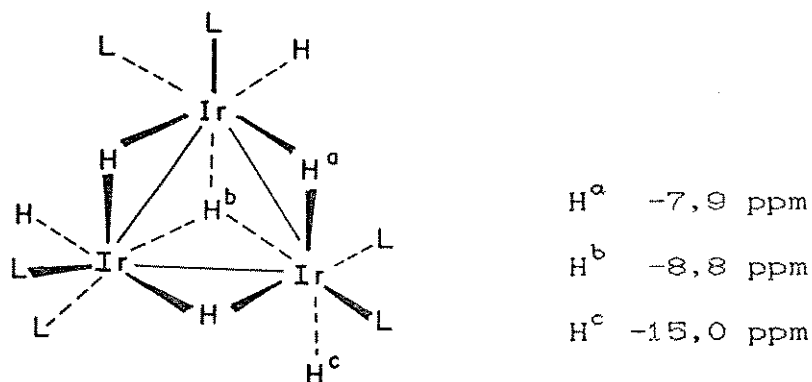


O espectro de RMN de ^1H do composto (4) obtido a 25 °C em CD_2Cl_2 ⁽⁴⁷⁾ na região de δ 15 a -35 ppm apresenta, além de um multiplete referente às fenilas em δ 7,1-7,8 ppm (intensidade total 25), um dublete de dubletes em δ +8,25 ppm (intensidade 1), atribuído ao hidreto, sendo os acoplamentos com os núcleos de fósforo, $J_{(\text{H-P})}=12,0$ Hz (Ph_2PCCPh) e $J_{(\text{H-P})}=3,4$ Hz ($\mu\text{-PPh}_2$) (Apêndice 2 pg. 2 ii). O RMN de ^1H (^{31}P) ⁽⁵⁵⁾ confirma o acoplamento do hidreto com dois núcleos de fósforo não equivalentes. Desacoplando em δ -63,5 ppm resulta na remoção do acoplamento maior no sinal do hidreto em δ +8,25 ppm ($J_{(\text{H-P})} = \text{Ph}_2\text{PCCPh}$) e desacoplando em δ -58,8 ppm ($J_{(\text{H-P})} = \mu\text{-PPh}_2$) resulta na remoção do acoplamento menor. Deve-se mencionar que o RMN de ^1H foi obtido também a -80 °C e não se observou nenhum outro sinal na região característica de hidretos metálicos (0 a -35 ppm) ⁽³⁵⁾.

Apesar do deslocamento químico inesperado para o hidreto metálico em (4) ele não é o único a exibir tal comportamento. De fato existem dois outros exemplos de clusters, ambos tetranucleares de irídio, cujos hidretos terminais aparecem em campo baixo, como foi observado no

composto (4): o ânion $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{11}]^-$ em $\delta +4,5$ ppm e a espécie $\text{H}_2\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}$ em $\delta +4,47$ ppm ⁽⁵⁶⁾. É interessante notar que outro cluster tetranuclear de irídio também contendo hidretos terminais, o ânion $[\text{H}_2\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}]^{2-}$ ⁽⁵⁷⁾ exibe o sinal do hidreto em $\delta -16,15$ ppm, como esperado.

Em geral hidretos ligados em ponte ($\mu_2\text{-H}$ e $\mu_3\text{-H}$) aparecem em campo mais alto do que hidretos terminais. Carga positiva na molécula tende a fazer com que a ressonância apareça em campo mais baixo e carga negativa a deslocar o sinal para campo mais alto. Porém exceções a essas regras já foram notadas. Por exemplo no composto $[\text{Ir}_3(\text{dppp})_3(\text{H})_7]^{2+}$ pode-se observar um comportamento não usual para estes três tipos de hidretos metálicos ⁽⁵⁸⁾:



O hidrogênio intersticial (na cavidade de um poliedro) tem um comportamento totalmente diferente no RMN de ^1H , sendo que a ressonância ocorre em campo extremamente baixo, por exemplo $[\text{HRu}_6(\text{CO})_{18}]^-$ em $\delta + 16,4$ ppm e $[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$ $\delta + 23,2$ ppm ⁽¹⁴⁾.

O RMN de ^{13}C (47) do composto (4) obtido em CD_2Cl_2 a 25 °C mostra seis sinais de mesma intensidade na região onde normalmente aparecem as carbonilas terminais⁽¹⁴⁾. A -60 °C aparecem mais três sinais dando um total de nove de mesma intensidade e na mesma região, indicando que à temperatura ambiente três carbonilas são fluxionais, isto é sofrem rearranjo intramolecular (Tabela 13 Apêndice 2 pg. 2 iii).

Tabela 13. RMN de ^{13}C para o composto (4)

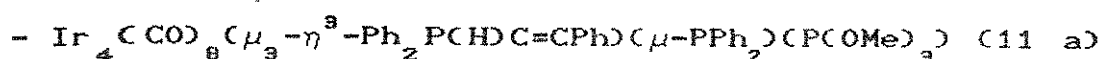
(δ em ppm, J em Hz)

25 °C	-60 °C
	$177,3 J_{(\text{P-C})} = 112 \text{ Hz}^{(\alpha)}$
174,2	$174,6 J_{(\text{P-C})} = 4 \text{ Hz}$
170,7	$171,2 J_{(\text{C-C})} = 12 \text{ Hz}$
165,4	165,3
$163,2 J_{(\text{P-C})} = 5 \text{ Hz}$	$163,6 J_{(\text{P-C})} = 6 \text{ Hz} \quad J_{(\text{C-C})} = 12 \text{ Hz}$
162,5	162,6
157,5	157,5
	$156,1 J_{(\text{P-C})} = 7 \text{ Hz}^{(\alpha)}$
	$150,2 J_{(\text{P-C})} = 30 \text{ e } 5 \text{ Hz}^{(\alpha)}$

(α) carbonilas que sofrem rearranjo intramolecular

O RMN de ^{31}P (^1H) do composto (4) à temperatura ambiente apresenta dois dubletes de mesma intensidade em δ -58,5 e -60,53 ppm $J_{(\text{P-P})} = 20,32 \text{ Hz}$, característicos de

fósforo de fosfido em ponte sem interação entre os átomos metálicos e de fosfinas coordenadas⁽³⁷⁾ e está de acordo com a estrutura determinada no estado sólido. O espectro do composto enriquecido com ^{13}C (48), obtido a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, exibe além desses dubletes, dubletes de dubletes de menor intensidade devido aos acoplamentos de ambos os núcleos de ^{31}P com os ^{13}C de duas das carbonilas. (Tabela 13 de ^{13}C) (Apêndice 2 pg. 2 iv)



A partir dos dados de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{31}P (^1H) obtidos em CD_2Cl_2 a várias temperaturas foi determinado que:

i) A $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ o composto (11 a) é uma mistura de dois isômeros na proporção de 1:6, que diferem no que diz respeito à posição ocupada pelo $\text{P}(\text{OMe})_3$, que nos dois casos se liga ao mesmo átomo de irídio.

ii) a estrutura do isômero presente em menor quantidade é igual à estrutura do derivado (11 d) determinada no estado sólido, com o ligante $\text{P}(\text{OMe})_3$ no lugar da PCy_3 .

iii) o composto (11 a) exibe um comportamento dinâmico, ocorrendo o equilíbrio entre os dois isômeros acima de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo que a $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta G = 51\text{ kJ/mol}$.

O RMN de ^1H do composto (11 a) em CD_2Cl_2 a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ apresenta um multiplete referente às fenilas em δ 7,1-7,9 ppm (intensidade 25). O $\text{P}(\text{OMe})_3$ aparece sob a forma de dois dubletes de intensidade relativa 6:1 em δ 3,6 ppm $J_{(\text{P-H})} = 12$

Hz (isômero em maior concentração) e em δ 3,3 ppm $J_{(P-H)} = 12$ Hz (isômero em menor concentração), (intensidade total 9) . Finalmente é observado um dublete referente ao próton da alquenila em δ 8,3 ppm $J_{(P-H)} = 12$ Hz no isômero em maior proporção, que encobre parcialmente o sinal do isômero em menor proporção (intensidade total 1) (Apêndice 3 pg. 3 ii e 3 iii).

O RMN de ^{13}C do composto (11 a) obtido em CD_2Cl_2 a 25 °C apresenta seis sinais de igual intensidade. Abaixando a temperatura para -60 °C aparecem na mesma região outros dois sinais de mesma intensidade (Tabela 14), o que indica que acima dessa temperatura duas das oito carbonilas são fluxionais. A -60 °C aparecem também outro conjunto de oito sinais devido ao isômero em menor concentração, de intensidade aproximadamente 1/6 da intensidade dos sinais do isômero em maior concentração (Apêndice 3 pg 3 iv).

O RMN de ^{31}P (1H) a -60 °C em CD_2Cl_2 mostra duas séries de sinais de intensidade relativas 6:1 como mostrado na Tabela 15 (Apêndice 3 pg. 3 v e 3 vi). O isômero em maior concentração apresenta um sinal em δ -67,5 ppm atribuído ao P do ligante $\mu-PPh_2$ (P(2) na Figura abaixo), acoplado aos carbonos dos ligantes CO (g) e CO (i), como mostrados nas Tabelas 14 e 15, e também aos dois outros núcleos de ^{31}P presentes na molécula, o $P(OMe)_3$ (P(3) na Figura abaixo) aparece sob a forma de um dublete em δ 73,8 ppm, devido ao acoplamento com P(2) e $Ph_2P(H)C=CPh$ (P(1)) como um dublete acoplado a P(2).

Tabela 14. RMN de ^{13}C do composto (11 a) a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ - ppm

isômero em menor	isômero em maior
concentração (atribuição)	concentração (atribuição)
186,6 $J_{(\text{P}-\text{C})}=120^{(\text{a})}(\text{g})$	184,8 $J_{(\text{P}-\text{C})}=118^{(\text{a})}(\text{g})$
177,5 ^(b)	177,5 ^(b)
173,7 ^(b)	175,0 ^(b)
169,0 ^(b)	167,9 ^(b)
165,9 ^(b)	166,4 ^(b)
164,3 ^(b)	164,8 ^(b)
158,7	158,9
160,3 ^(a) (h)	
	155,4 $J_{(\text{P}-\text{C})}=33^{(\text{a})}(\text{i})$

(a) carbonilas fluxionais acima de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$

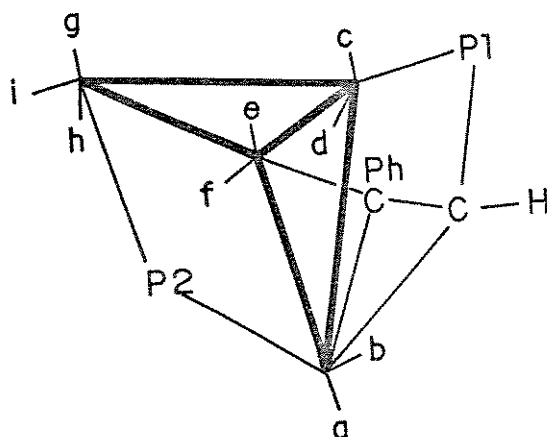
(b) carbonilas não atribuídas

Tabela 15. RMN de ^{31}P (^1H) do composto (11 a) a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$

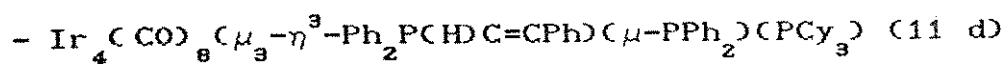
(δ em ppm, J em Hz)

isômero em menor	atribuição	isômero em maior
concentração		concentração
63,6 $J_{(\text{P3}-\text{P2})}=23$	$\text{P}(\text{OMe})_3$ (P3)	73,8 $J_{(\text{P}-\text{P})}=28$
$J_{(\text{P3}-\text{P1})}=124$		
-50,7 $J_{(\text{P}-\text{P})}=20$ e 23	$\mu\text{-PPh}_2$ (P2)	-67,5 $J_{(\text{P}-\text{P})}=28$ e 20
		$J_{(\text{P2}-\text{Cg})}=118$
		$J_{(\text{P2}-\text{Ci})}=33$
-60,4 $J_{(\text{P}-\text{P})}=20$ e 124	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{H})\text{C}=\text{CPh}$ (P1)	-65,7 $J_{(\text{P}-\text{P})}=20$

Por outro lado, no isômero em menor concentração um acoplamento J_{C-P-P} grande é observado entre os núcleos P(2) e P(3), sugerindo que nesse caso o $P(OMe)_3$, P(3), ocupa a posição do CO (i) no outro isômero, trans a P(2), como mostrado abaixo.



A partir desses resultados pode-se propor que o rearranjo intramolecular observado acima de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ envolva a rotação das duas carbonilas e do $P(OMe)_3$ ligados ao átomo de Ir(3), de modo que ocorra a interconversão entre os dois isômeros.



A partir dos dados de RMN de 1H , ^{13}C e ^{31}P (1H) obtidos em CD_2Cl_2 ⁽⁴⁷⁾ foi determinado que :

i) o composto (11 d) é uma mistura de dois isômeros na proporção de 1:4, semelhante àqueles observados para o composto (11 d), porém na razão inversa, isto é, o isômero

de (11 a) em maior concentração é o isômero de (11 d) em menor concentração.

ii) a estrutura determinada no estado sólido para PCy_3 provavelmente é a estrutura do isômero em maior proporção.

iii) o composto (11 d), ao contrário de (11 a) é rígido à temperatura ambiente.

O RMN de ^1H do composto (11 d) apresenta um multiplete referente às fenilas na região δ 7,1-7,8 ppm (intensidade 25). O hidrogênio da alquênica aparece como um dublete de dubletes no caso do isômero em maior concentração em δ +8,3 ppm, devido ao acoplamento com os núcleos de fósforo $J_{(\text{H-P})} = 12 \text{ Hz}$ ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH})\text{C}=\text{CPh}$) e $J_{(\text{H-P})} = 4 \text{ Hz}$ ($\mu\text{-PPh}_2$) e como um dublete largo no caso do isômero em menor proporção (intensidade total 1) (Apêndice 4 pg 4 i).

O RMN de ^{13}C do composto (11 d) na região de 230 a 150 ppm obtido em CD_2Cl_2 de 25 a -20°C apresenta oito sinais de igual intensidade para ambos os isômeros (intensidades relativas 1:4). (Tabela 18) (espectros Apêndice 4 pg. 4 ii)

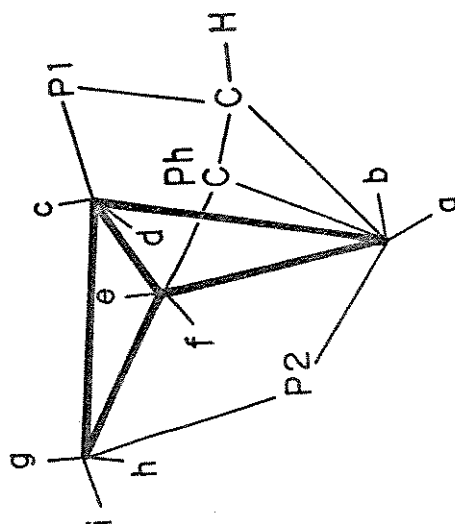
Não foram obtidos espectros de RMN ^{31}P desse composto, logo as posições ocupadas pelo ligante PCy_3 foram estabelecidas com a ajuda dos dados obtidos para o composto (11 a), descrito acima, e com os dados de RMN ^{13}C . Pode-se propor que no isômero em maior concentração o PCy_3 ocupa a posição i com as carbonilas nas posições g e h, enquanto que no isômero em menor concentração o PCy_3 ocupa a posição h com as carbonilas nas posições g e i.

Tabela 16. RMN de ^{13}C para o composto (11 d) a -20°C , δ em ppm

isômero em menor concentração	isômero em maior concentração
----------------------------------	----------------------------------

190,7 $J_{\text{(P-C)}} = 6 \text{ Hz}$ e $125 \text{ Hz}^{(a)}$ (g)	191,6 $J_{\text{(P-C)}} = 8 \text{ Hz}$ e 117 Hz (g)
176,1 $J_{\text{(P-C)}} = 7 \text{ Hz}^{(a)}$	176,0 $J_{\text{(P-C)}} = 5 \text{ Hz}$
176,4 ^(a)	172,4
168,4 ^(a)	169,3
167,5 $J_{\text{(P-C)}} = 5 \text{ Hz}^{(a)}$	165,9 $J_{\text{(P-C)}} = 10 \text{ Hz}$
164,2 $J_{\text{(P-C)}} = 4 \text{ Hz}^{(a)}$	165,8 $J_{\text{(P-C)}} = 4 \text{ Hz}$
158,8	158,8
158,3 $J_{\text{(P-C)}} = 38 \text{ Hz}$, 6 Hz e 3 Hz (d)	162,1 $J_{\text{(P-C)}} = 11 \text{ Hz}$ e 5 Hz (h)

(a) atribuições relativas para o maior e menor isômero foram estabelecidas por EXSY a -20°C (47) (verêndice 4 pg. 4 iii).



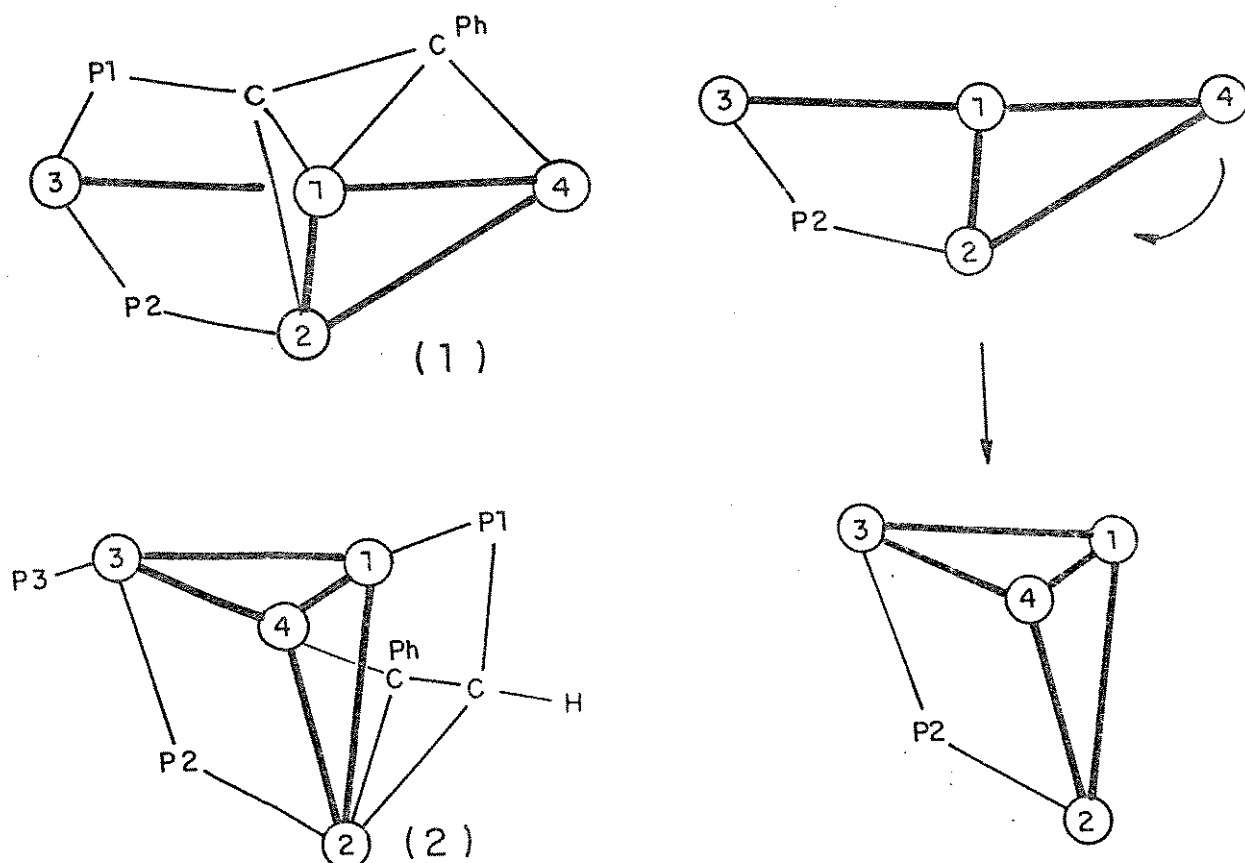
Uma comparação de espectros de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{31}P (^1H) dos compostos (11 a) e (11 d) com os espectros análogos do composto (4) discutidos anteriormente mostra uma semelhança surpreendente, quando se leva em conta a diferença entre as estruturas determinadas no estado sólido de (11 d) e (4). Primeiramente é intrigante o fato do deslocamento químico em campo baixo atribuído ao hidreto em (4) estar tão próximo dos valores encontrados para o próton da alquênica em (11 a) e (11 d).

Em segundo lugar três carbonilas do composto (4) exibem comportamento fluxional a 25 °C, congelado a -60 °C e acoplam com núcleos de ^{31}P de modo semelhante ao derivado (11 a). Além disto, é impossível de se propor um mecanismo para o processo de rearranjo intramolecular observado para o composto (4) envolvendo três carbonilas terminais, sem que haja o envolvimento de uma carbonila em ponte no poliedro metálico de (4), inexistente em solução e no estado sólido.

Surpreendentemente os dados de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{31}P do composto (4) poderiam ser facilmente explicados se essa espécie exibisse em solução uma estrutura semelhante à dos derivados (11 a) e (11 d), com uma carbonila no lugar do $\text{P}(\text{OMe})_3$ e PCy_3 , respectivamente. Com base nessas observações pode-se propor:

i) que a estrutura do composto (4) em solução é diferente da estrutura determinada no estado sólido, ou seja em solução o composto (4) teria uma estrutura semelhante à do composto (11 d). Porém essa hipótese é pouco provável pois é

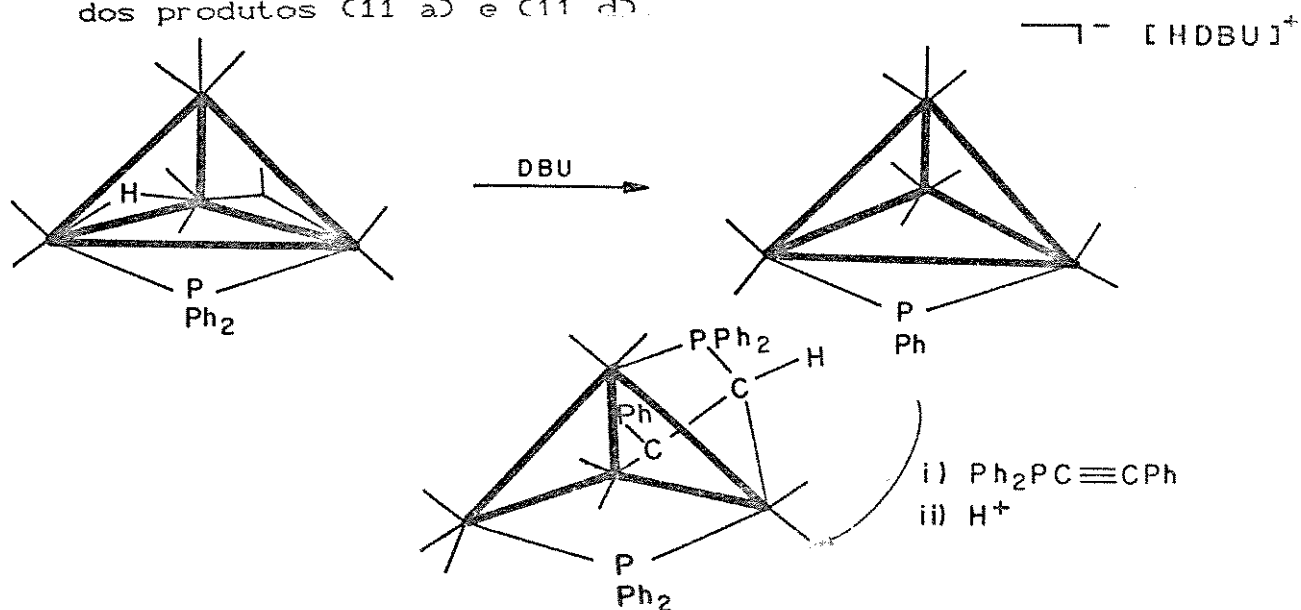
necessário que ocorra um rearranjo estrutural de grandes proporções durante a cristalização, envolvendo a transferência do hidreto do poliedro metálico para o ligante Ph_2PCCPh , com mudança radical no seu modo de coordenação de $\mu_4-\eta^3$ para $\mu_3-\eta^3$ e formação de uma ligação Ir-Ir, como está mostrado abaixo,



ii) que o composto (4) é uma mistura de dois isômeros, um deles pouco solúvel em hexano cristalizando preferencialmente e em concentração tão baixa que não é detectado nos espectros de RMN obtidos em CD_2Cl_2 . Essa hipótese também é pouco provável pois nesse caso também seria necessário haver a conversão da estrutura (1) para a estrutura (2) descrita acima.

iii) que a espécie cristalizada era uma impureza presente durante a cristalização, obtida em pequenas concentrações na síntese de (4). Essa hipótese, apesar de pouco provável, é a mais viável. De fato o espectro de IV em solução dos cristais, dentre os quais alguns foram enviados para análise de difração de Raios-x, é igual ao obtido para o composto (4) não cristalizado, a não ser que o cristal escolhido tenha sido justamente um dentre os poucos do composto (4) formados.

Uma proposta para a formação do produto (4) e do composto caracterizado em solução está esquematizada abaixo. A reação do composto $[\text{HDBU}][\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ com $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$, seguida pela protonação teria resultado na formação de pequena quantidade de $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)$ (4) como resultado da protonação no poliedro metálico, e de $\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCHC}=\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)$ (4 a) obtido em até 50 % de rendimento, como resultado da protonação no ligante $\text{Ph}_2\text{PCHC}=\text{CPh}$ coordenado, cuja reatividade teria sido investigada resultando na formação dos produtos (11 a) e (11 d).



CONCLUSÕES

A partir dos dados obtidos pode-se reafirmar a necessidade da caracterização estrutural de clusters metálicos ser realizada, tanto através de estudos em solução, quanto no estado sólido, pois essas espécies podem exibir estruturas diferentes nos dois casos, ou mesmo isômeros em solução, cuja existência não pode ser prevista através de dados obtidos no estado sólido.

Os estudos descritos estabeleceram também que o comportamento de clusters tetranucleares de irídio frente a acetilenos modificados é muitas vezes diferente daquele observado para clusters metálicos do grupo do ferro. Esse campo permanece aberto para maiores investigações.

PARTE EXPERIMENTAL

MATERIAIS E MÉTODOS: Todas as reações foram realizadas sob atmosfera de argônio seco, usando-se vidraria tipo Schlenk.

Os solventes usados foram estocados com agentes secantes apropriados (tetrahydrofurano (thf) com sódio metálico e benzofenona, diclorometano com LiAlH_4 , tolueno e hexano com sódio metálico e acetonitrila com pentóxido de fósforo), destilados e degasados antes de serem utilizados. O progresso das reações foi monitorado por cromatografia em camada delgada (placa analítica, sílica gel 60G Merck) e por espectro de infravermelho em solução. A separação dos produtos foi feita por cromatografia em camada delgada (placa preparativa 20x20 cm sílica gel 60G Merck), usando-se CH_2Cl_2 - hexano 3 : 7 como eluente, exceto nos casos especificados.

Espectros de infravermelho em solução foram obtidos em um espectrofotômetro JASCO IR 700 na região entre 2200 e 1600 cm^{-1} , usando-se celas de CaF_2 . Espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{31}P foram obtidos nos aparelhos Bruker AC-200 e AM-400, usando-se solventes deuterados e como referência SiMe_4 e 1% P(OMe)_3 em CD_2Cl_2 , respectivamente; os valores de ^{31}P (^1H) no texto são relativos a H_3PO_4 . Espectros de massa (Fast atom bombardment), e.m. FAB foram obtidos em um aparelho Kratos

MS 50, usando-se álcool p-nitrobenzílico como matriz tratada com CO ou Ar duas horas antes de ser utilizada⁽³²⁾. Todos os valores de m/z tem como referência ¹⁹³Ir.

A fotólise foi realizada com lâmpada Phillips HPL-N (125W λ max. 366 nm) sem o bulbo externo, em aparelho de vidro pirex, sob atmosfera de argônio seco.

Os compostos $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ⁽³⁰⁾, $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ ⁽²⁹⁾, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})$ (1)^(27,31), $\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)$ (2)^(27,28), foram preparados de acordo com procedimentos publicados anteriormente e todos os demais reagentes foram adquiridos comercialmente. O óxido de trimetilamina dihidratado foi sublimado antes do uso e 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undec-7-eno (DBU) foi destilado sob vácuo. Os demais reagentes foram utilizados como fornecidos.

Preparação de $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)_3$ (3) :

A uma solução de $\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)_3$ (2) (100,0 mg 0,08 mmol) em CH_2Cl_2 (15 ml) foi adicionado $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ (23,2 mg 0,08 mmol) e a reação foi mantida a 30 °C sob agitação constante durante 4 h. A mistura foi purificada por cromatografia obtendo-se os produtos:

$\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)_3$ (3) (85 mg, 70 %; $R_f = 0,25$;

IV (hexano) $\nu_{(\text{C}\equiv\text{C})}$: 2172 (w) cm^{-1} , $\nu_{(\text{CO})}$: 2068 (s), 2032 (vs), 2004 (s), 1994 (m), 1982 (msh), 1830 (wbr) cm^{-1} .

$\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})_2(\mu\text{-PPh}_2)_3$ (8) (42 mg, 30 %; $R_f = 0,07$;

IV (hexano) $\nu_{(\text{C}\equiv\text{C})}$: 2172(w) cm^{-1} , $\nu_{(\text{CO})}$: 2068 (m), 2052 (m), 2022 (s), 1987 (mbr), 1805 (wbr) cm^{-1} .

Preparação de $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_3$ (4) :

A uma solução de $\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)_3$ (2) (100,0 mg 0,08 mmol) em CH_2Cl_2 (15 ml) foram adicionados $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ (23,2 mg 0,08 mmol), DBU (12,0 μl 0,08 mmol) e F_3CCOOH (6,2 μl 0,08 mmol) nessa ordem, resultando no escurecimento da solução laranja. O volume foi concentrado sob pressão

reduzida até 2 ml e os seguintes produtos foram separados:

$\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_3$ (4) (60 mg, 50 %, $R_f = 0,44$;

IV (hexano) $\nu_{(\text{CO})}$: 2074 (m), 2044 (s), 2030 (s), 2014 (vs) 1972 (w), 1957 (vw) cm^{-1} ; e.m. FAB m/z 1494

$[\text{M}]^+$; anál. calc. para $\text{C}_{41}\text{H}_{26}\text{O}_9\text{P}_2\text{Ir}_4$ C = 33,0; H = 1,8 %;

encontrado : C = 33,2; H = 2,0 % .

$\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)$ (3) (36 mg, 30 %).

$\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})_2(\mu\text{-PPh}_2)$ (8) (7 mg, 5 %). Composto (9) (5 mg, aprox. 5 %); $R_f = 0,46$; IV (hexano) $\nu_{(\text{CO})}$: 2078 (m), 2052 (vs), 2034 (s), 2018 (vs), 1968 (mbr) cm^{-1} . Composto (10) (5 mg, aprox. 5 %); $R_f = 0,13$; IV (hexano) $\nu_{(\text{CO})}$: 2172 (vw), 2066 (m), 2034 (vs), 1992 (s), 1830 (mbr), 1797 (mbr) cm^{-1} .

Termólise do composto (10) :

Uma solução de (10) (30,0 mg) em hexano (15 ml) foi aquecida a 40°C por 8 h. Após a cromatografia obteve-se $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)$ (4) (28 mg, aprox. 80 %).

Preparação de $\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_2\text{H})$ (7) :

i) Reação de $\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})$ (1) com $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$: A uma solução de (1) (150 mg 0,12 mmol) em CH_2Cl_2 (20 ml) a 35°C foi adicionado $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ (34,0 mg 0,24 mmol). Após 48 h sob agitação o produto foi purificado por cromatografia obteve-se: $\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_2\text{H})$ (7) (144 mg, 50 %); $R_f = 0,43$; IV (hexano) $\nu_{(\text{C}\equiv\text{C})}$: 2172 (w), $\nu_{(\text{CO})}$: 2066 (s), 2038 (vs), 2004 (vs), 1866 (wbr), 1832 (mbr), 1801 (mbr) cm^{-1} ; anál. calc. para $\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Ir}_4 \cdot 1/2 (\text{C}_6\text{H}_{14})$ C = 34,5; H = 2,1; P = 4,0 %; encontrado : C = 33,4; H = 2,2; P = 3,9 %.

ii) Reação de $\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})$ (1) com $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ na

presença de Me_3NO : A uma solução de (1) (20,0 mg 0,02 mmol) em CH_2Cl_2 (10 ml) a -70°C foi adicionado $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ (4,5 mg 0,02 mmol) e uma solução de Me_3NO (1,1 mg 0,02 mmol) em CH_2Cl_2 (2 ml). Quando a reação atingiu 30°C o volume foi concentrado até 2 ml e os produtos separados por cromatografia, obteve-se além de $\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_2\text{H})$ (7) (12 mg, 50 %) e do reagente inicial $\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})$ (1) (1 mg, 5 %), $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (3) (8 mg, 35 %), $\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (8) (3 mg, 10 %).

Preparação de $\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (5):

i) Uma solução de (3) (40,0 mg 0,027 mmol) em CH_2Cl_2 (10 ml) foi agitada a 30°C durante 24 h. $\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (5) foi purificado por cromatografia e obtido em 90 % de rendimento (35 mg); $R_f = 0,3$; IV (hexano) $\nu(\text{CO})$: 2062 (w), 2042 (s), 2034 (vs), 2004 (vw), 1990 (w), 1853 (wbr) cm^{-1} ; e.m. FAB 1466 (M)⁺ 1466-28x, x = 1-8 (M-(CO)x)⁺; anál. calc. para $\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{P}_2\text{O}_8\text{Ir}_4 \cdot 1/2(\text{C}_6\text{H}_{14}) \cdot 1/2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ C = 33,2; H = 2,2; P = 3,9 %; encontrado: C = 33,3; H = 1,9; P = 3,5 %.

ii) Uma solução de (3) (40,0 mg 0,027 mmol) em CH_2Cl_2 (20 ml) foi aquecida a 40°C por 5 h. A separação cromatográfica da mistura forneceu o composto (5) (29 mg, 75 %) e o composto vermelho (6) que quando aquecido a 60°C por 15 min se transformou no composto (5).

iii) Termólise de $\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_2\text{H})$ (7): Uma

solução de (7) (30,0 mg 0,02 mmol) em tolueno (20 ml) foi aquecida a 40 °C por 24 h. O produto $\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PPh}_2)_2(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})$ (5) foi purificado por cromatografia e obtido em 90 % de rendimento (26 mg).

Reação de $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)$ (3) sob CO :

A uma solução de (3) (40 mg 0,027 mmol) em CH_2Cl_2 (10 ml) a 30 °C foi borbulhado CO (1 atm) por 12 h, nada aconteceu.

Reação de $\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (5) com H_2 :

A uma solução de (5) (30,0 mg 0,02 mmol) em hexano (20 ml) foi borbulhado H_2 a 58 °C por 3 h. Obteve-se dois produtos que foram separados por cromatografia : (17) (6 mg, aprox. 20 %; $R_f = 0,35$; IV (hexano) ν_{CO} : 2052 (m), 2032 (vs), 2000 (s), 1978 (msh), 1733 (wbr) cm^{-1} . (18) (4 mg, aprox. 15%; $R_f = 0,38$; IV (hexano) ν_{CO} : 2074 (w), 2060 (m), 2040 (vs), 2014 (m), 2002 (m), ambos instáveis.

Termólise de $\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (5) :

Uma solução de (5) (10,0 mg 0,007 mmol) em hexano (10 ml) foi aquecida a 58 °C. Após 12 h obteve-se apenas o composto inicial, além de um pouco de decomposição.

Reação de $\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (5)

com PPh_3 :

A uma solução de (5) (30,0 mg 0,02 mmol) em CH_2Cl_2 (10 ml) foi adicionada PPh_3 (5,3 mg 0,02 mmol) a -70°C e deixou-se a solução aquecer lentamente. A -50°C foi notada a formação de um único produto. A 20°C obteve-se vários produtos e muita decomposição (aproximadamente 50 %). Tentou-se a reação de (5) (30,0 mg 0,02 mmol) em CH_2Cl_2 (10 ml) com PPh_3 (5,3 mg 0,02 mmol) e uma solução de Me_3NO (1,4 mg 0,02 mmol) em CH_2Cl_2 (2 ml) a -70°C . Porém quando a temperatura atingiu 25°C obteve-se vários produtos que não puderam ser caracterizados e decomposição.

Reação de $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)$ (4)

com Me_3NO :

A uma solução de (4) (15,0 mg 0,01 mmol) em CH_2Cl_2 (15 ml) a -70°C foi adicionada uma solução de Me_3NO (0,7 mg 0,01 mmol) em CH_2Cl_2 (2 ml) :

i) Deixou-se a solução chegar a 30°C observou-se mudança na cor de amarelo para marrom. Cromatografia analítica e espectro de IV indicaram somente decomposição e traços do composto inicial.

ii) Deixou-se a solução chegar lentamente a -10°C , permanecendo nesta temperatura por 12 h, IV (CH_2Cl_2) ν_{CO} : 2074 (m), 2044 (s), 2026 (s), 2012 (vs) cm^{-1} . O solvente

foi evaporado sob pressão reduzida, mas o produto obtido não pode ser caracterizado por ser muito instável.

A uma solução de (4) (15,0 mg 0,01 mmol) em acetonitrila (15 ml) a -70°C foi adicionada uma solução de Me_3NO (0,7 mg 0,01 mmol) em CH_2Cl_2 (2 ml). Deixou-se a solução chegar a 30°C e observou-se apenas decomposição.

Termólise de $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu_4-\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)$ (4) :

Foram realizadas três termólises do composto (4) nos seguintes solventes sob refluxo:

- i) em CH_2Cl_2 por 12 h, nada aconteceu
- ii) em tolueno e hexano por 7 e 12 h respectivamente, observou-se apenas decomposição.

Reação de $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu_4-\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)$ (4) com H_2 :

Borbulhou-se H_2 em uma solução de (4) (20,0 mg 0,013 mmol) em hexano (15 ml) a 40°C . Após 6 h de reação havia um único produto. Concentração do volume sob pressão reduzida até 2 ml levou a uma mudança de cor de amarelo para laranja e à formação de vários produtos, dentre os quais apenas três mais abundantes foram extraídos da placa cromatográfica além do reagente inicial : Composto (12) (2 mg, aprox. 10 %); $R_f = 0,05$; IV (hexano) $\nu_{(\text{CO})}$: 2066 (m), 2030 (s), 2004 (m), 1991 (wsh), 1835 (mbr), 1742 (wbr) cm^{-1} . Composto (13)

(3 mg, aprox. 15 %; $R_f = 0,14$; IV (hexano) $\nu_{(CO)}$: 2052 (m), 2030 (s), 2012 (s), 1989 (w), 1963 (mbr), 1847 (mbr), 1804 (mbr), 1733 (mbr) cm^{-1} . Composto (14) (5 mg, aprox. 25 %; $R_f = 0,2$; IV (hexano) $\nu_{(CO)}$: 2056 (m), 2038 (w), 2028 (s), 2016 (wbr), 1996 (mbr), 1968 (wbr) cm^{-1} e o composto inicial (1 mg, 5 %).

Reação de $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu_4-\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)$ (4)
com $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$:

A uma solução de (4) (30,0 mg 0,02 mmol) em CH_2Cl_2 (20 ml) a -70°C foi adicionada uma solução de $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ (3,8 mg 0,02 mmol) CH_2Cl_2 (2 ml). A mistura, após atingir 30°C permaneceu sob agitação por 12 h. O solvente foi evaporado sob pressão reduzida. Extraiu-se inicialmente com hexano o composto (15) (18 mg, aprox. 60 %; IV (hexano) $\nu_{(CO)}$: 2080 (m), 2076 (m), 2054 (s), 2044 (s), 2032 (vs), 2014 (vs), 2002 (m), 1975 (msh), 1805 (w) cm^{-1} e em seguida com CH_2Cl_2 o composto (16) (10 mg, aprox. 35 %; IV (CH_2Cl_2) $\nu_{(CO)}$: 2130 (wsh), 2108 (wsh), 2076 (s), 2056 (s), 2028 (vs), 1973 (msh), 1897 (wbr), 1841 (wbr) cm^{-1} .

Reação de $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu_4-\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)$ (4) com
MeI :

A uma solução de (4) (20,0 mg 0,013 mmol) em tolueno (10 ml) foi adicionado MeI (0,8 μl 0,013 mmol). A mistura

foi mantida sob agitação a 30 °C por 12 h. Não ocorreu reação.

Preparação de $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{P}(\text{H})=\text{CCPh})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{L})$ (11) :

i) Na ausência de Me_3NO : A uma solução de (4) (30,0 mg 0,02 mmol) em CH_2Cl_2 (15 ml) foi adicionada $\text{P}(\text{OMe})_3$ (2,4 μl 0,02 mmol) e a mistura foi mantida sob agitação a 40 °C por 12 h. Após cromatografia obteve-se $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{P}(\text{H})\text{CCPh})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{P}(\text{OMe})_3)$ (11 a) (28 mg, 90 %); $R_f = 0,4$; IV (hexano) $\nu_{(\text{CO})}$: 2048 (w), 2034 (vs), 2008 (s), 1956 (mbr) cm^{-1} ; anál. calc. para $\text{C}_{43}\text{H}_{35}\text{O}_{11}\text{P}_3\text{Ir}_4 \cdot 1/2 (\text{C}_6\text{H}_{14})$ C = 33,8; H = 2,6 % ; encontrado C = 33,2; H = 2,5 %.

ii) Na presença de Me_3NO : A uma solução de (4) (30,0 mg 0,02 mmol) em CH_2Cl_2 (10 ml) foi adicionada $\text{P}(\text{OMe})_3$ (2,4 μl 0,02 mmol) e uma solução de Me_3NO (1,4 mg 0,02 mmol) em CH_2Cl_2 (2 ml) a -70 °C . A mistura atingiu 30 °C lentamente. Após a cromatografia obteve-se $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{P}(\text{H})\text{CCPh})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{P}(\text{OMe})_3)$ (11 a) (28 mg, 90 %). As reações com $\text{L} = \text{PPhMe}_2$; PPh_3 ou PCy_3 (0,02 mmol) nas mesmas condições, resultaram na formação de (11 b-d), respectivamente. (11 b) (29 mg, 90 %); $R_f = 0,36$; IV (hexano) $\nu_{(\text{CO})}$: 2046 (w), 2030 (vs), 2002 (s), 1958 (w), 1943 (w) cm^{-1} . (11 c) (31 mg, 90 %); $R_f = 0,32$; IV (hexano) $\nu_{(\text{CO})}$: 2048 (w), 2036 (vs), 2010 (s), 1957 (mbr) cm^{-1} ; e.m. FAB 1727 (M^+), 1727-28x, $x = 1-8$ $(\text{M}-(\text{CO})_x)^+$, ou (11 d) (31 mg, 90 %); $R_f = 0,3$; IV (hexano) $\nu_{(\text{CO})}$: 2044 (m), 2026 (s), 2002 (vs), 1969 (m), 1946 (wsh)

cm^{-1} ; anál. calc. para $\text{C}_{58}\text{H}_{50}\text{O}_8\text{P}_3\text{Ir}_4 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_{14}) \cdot 2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$
 $\text{C} = 41,4$; $\text{H} = 4,4$; $\text{P} = 4,5 \%$; encontrado $\text{C} = 41,4$;
 $\text{H} = 3,9$; $\text{P} = 4,2 \%$.

iii) Reação com Bu_4NI e $\text{L} = \text{PCy}_3$: Uma solução de (4) (20,0 mg 0,013 mmol) e Bu_4NI (4,9 mg 0,013 mmol) em thf (20 ml) foi mantida a 40°C por 8 h. Foi então adicionada PCy_3 (3,7 mg 0,013 mmol) e a mistura foi mantida sob agitação a 40°C por 6 h. Após a cromatografia obteve-se $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{PCHDCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PCy}_3)$ (11 d) (14 mg, 60 %).

Reação de $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{PCHD=CCPh})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PPhMe}_2)$ (11 b)
 com H_2 :

A uma solução de (11 b) (20,0 mg 0,012 mmol) em hexano (15 ml) a 60°C foi borbulhado H_2 por 12 h. O produto (19 a) (18 mg, aprox. 90 %); $R_f = 0,36$; IV (hexano) $\nu_{(\text{CO})}$: 2040 (s), 2018 (m), 2000 (vs) 1974 (mbr), 1950 (mbr) cm^{-1} .

Termólise $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{PCHD=CCPh})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PPhMe}_2)$ (11 b):

A termólise de (11 b) (20,0 mg 0,012 mmol) em hexano (15 ml) a 58°C por 32 h resultou apenas em decomposição.

Preparação de $\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\text{Ph}_2\text{PCHDCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{P(OMe)}_3)_2$ (20):

A uma solução de (11 a) (30,0 mg 0,018 mmol) em CH_2Cl_2 (10 ml) foi adicionada P(OMe)_3 (2,2 μl 0,018 mmol) e uma

solução de Me_3NO (1,3 mg 0,018 mmol) em CH_2Cl_2 (2 ml) a
 -70 °C. A mistura atingiu 30 °C lentamente. Após cromatogra-
 fia obteve-se $\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CCPh})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{P}(\text{OMe})_3)_2$ (20)
 (28 mg, 90 %); $R_f = 0,1$; IV (hexano) $\nu_{(\text{CO})}$: 2036 (s), 1999
 (vs), 1936 (mbr) cm^{-1} ; anál. calc. para $\text{C}_{48}\text{H}_{51}\text{O}_{13}\text{P}_4\text{Ir}_4 \cdot 1/2$
 $(\text{C}_6\text{H}_{14})$ C = 33,3; H = 2,9; P = 7,2 % ; encontrado: C = 32,9;
 H = 2,8; P = 7,4 % .

REFERÊNCIAS

1. Cotton, F. A. ; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, New York, 1980; Capítulo 26, p. 1081.
2. a) Johnson, B. F. G.; Lewis, J. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1981, 24, 225.
b) Vargas, M. D.; Nicholls, J. N. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1986, 30, 123.
c) Gladfelter, W. L. *Adv. Organomet. Chem.* 1985, 24, 41.
d) Deeming, A. J. *Adv. organomet. Chem.* 1986, 26, 1.
e) Bradley, J. S. *Adv. Organomet. Chem.* 1983, 22, 1.
3. a) Mingos, D. M. P.; May, A. S. Capítulo 2, p. 11, *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, Eds. Shriver, D. F.; Kaesz, H. D.; Adams, R. D., 1989.
b) Adams, R. D. Capítulo 3, p. 121, *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, Eds. Shriver, D. F.; Kaesz, H. D.; Adams, R. D., 1989.
4. a) Stunz, G. F.; Shapley, J. R. *J. Organomet. Chem.* 1981, 213, 389.
b) Lavigne, G. Capítulo 5, p. 201, *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, Eds. Shriver, D. F.; Kaesz, H. D.; Adams, R. D., 1989.
5. a) Pöe, A. J. *Pure Appl. Chem.* 1988, 60, 1209.
b) Darensbourg, D. J. Capítulo 4, p. 171, *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, Eds. Shriver, D. F.; Kaesz, H. D.; Adams, R. D., 1989.

6. Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Nelson, W. J. H.; Nicholls, J. N.; Vargas, M. D. *J. Organomet. Chem.* 1983, 249, 255.
7. Vavia, M. Di; Stoppioni, P.; Peruzzini, M. *Polyhedron* 1987, 6, 351.
8. Nicholls, J. N., Tese de Doutorado, 1982, University of Cambridge, Inglaterra.
9. a) Muetterties, E. L. *Science* 1977, 196, 839
 b) Silvestre, J.; Hoffmann, R. *J. Vac. Sci. Technol. A* (4) 1986, 3, 1336.
10. Sappa, E.; Tiripicchio, A.; Braustein, P. *Chem. Rev.* 1983, 83, 203.
11. Muetterties, E. L. *J. Organomet. Chem.* 1980, 200, 177
12. Osella, D.; Sappa, E.; Tiripicchio, A.; Camellini, T. M. *Inorg. Chim. Acta* 1980, 42, 183.
13. Raithby, P. R.; Rosales, M. J. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1985, 29, 169.
14. Elschenbroich, Ch.; Salzer, A. *Organometallics A Concise Introduction* VCH Publishers, New York, 1989, Capitulo, 15.
15. Khattar, R.; Naylor, S.; Vargas, M. D.; Braga, D.; Grepioni, F. *Organometallics*, 1990, 9, 645.
16. Barber, M.; Bordoli, R. S.; Segwick, R. D.; Tyler, A. N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1981, 325.
17. Miller, J. M. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1984, 28, 1.
18. Fenselau, C.; Cotter, R. J. *Chem. Rev.* 1987, 87, 501.
19. Henrick, K.; MacPartlin, M.; Morris, J. *Angew. Chem.*

Int. Ed. Eng. 1986, 25, 853.

20. Carty, A. J. *Pure Appl. Chem.* 1982, 53, 113.
21. Nucciarone, D.; Taylor, N. J.; Carty, A. J. *Organometallics* 1984, 3, 177.
22. MacLaughlin, S. A.; Taylor, N. J.; Carty, A. J. *Organometallics*, 1983, 2, 1194.
23. Sappa, E.; Pasquinelli, G.; Tiripicchio, A.; Camellini, T. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1989, 601.
24. Lunniss, J.; MacLaughlin, S. A.; Taylor, N. J.; Carty, A. J.; Sappa, E. *Organometallics* 1985, 4, 2066.
25. Guskey, G. J.; Geoffroy, G. L. *Organometallics*, 1983, 2, 53.
26. MacLaughlin, S. A.; Taylor, N. J.; Carty, A. J. *Organometallics*, 1984, 3, 392.
27. Nicholls, J. N.; Raithby, P. R.; Vargas, M. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986, 1617.
28. Raithby, P. R.; Vargas, M. D. manuscrito sendo preparado para publicação.
29. Hengefeld, A.; Nast, R. *Chem. Ber.* 1983, 116, 2035.
30. Whiman, R. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1982, 2294.
31. Khattar, R.; Mann, B.; Vargas, M. D. submetido para publicação.
32. Naylor, S. MRC Toxicology Unit, Carshalton, Surrey, Inglaterra.
33. Naylor, S.; Vargas, M. D. *J. Organomet. Chem.* 1990, 386, 275.
34. Franco, D. W., USP-São Carlos.

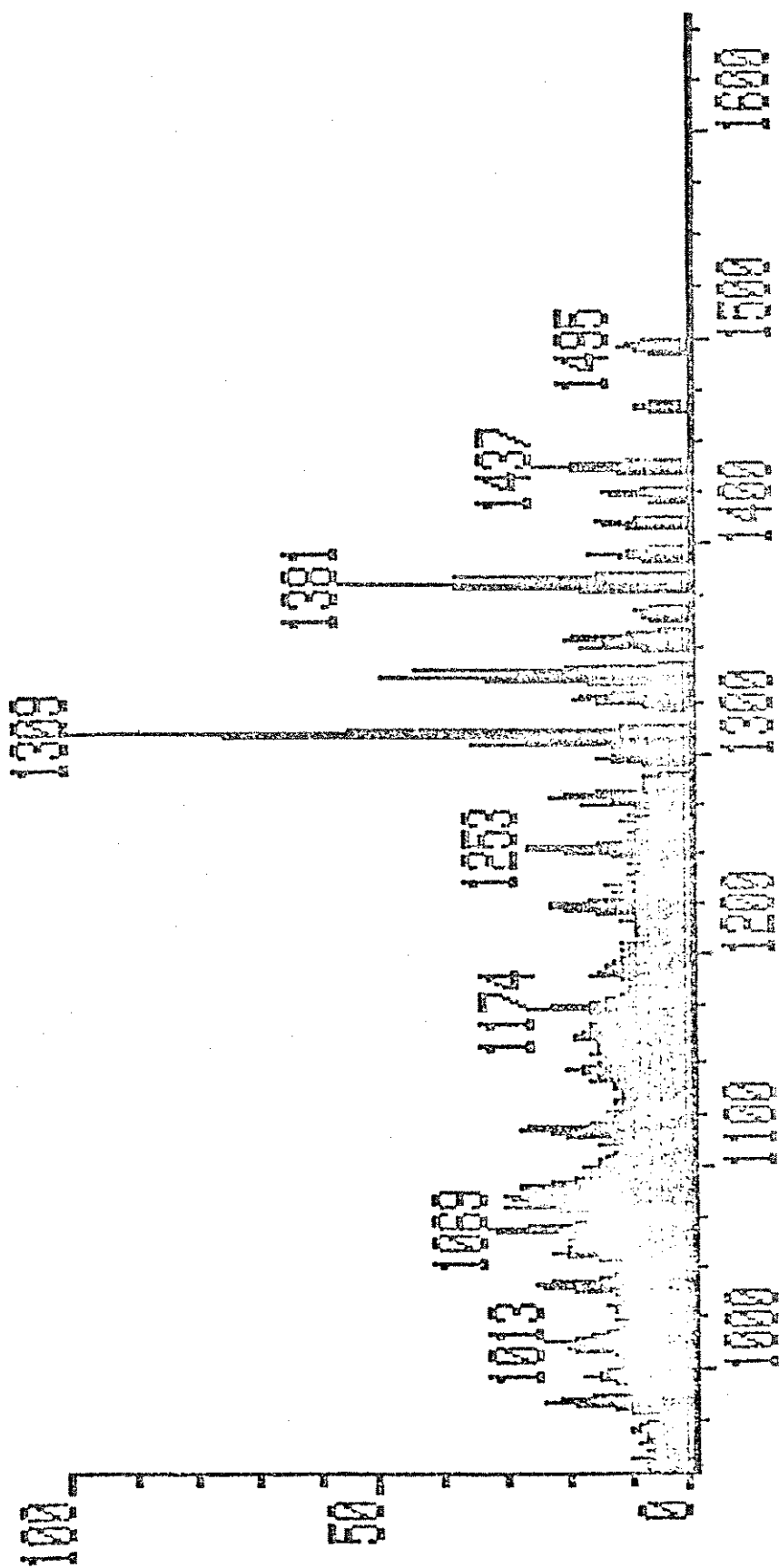
35. Carneiro, T. M. G.; Matt, D.; Braunstein, P. *Coord. Chem. Rev.* 1989, 96, 49.
36. Carty, A. J.; MacLaughlin, S. A.; Nucciarone, D. Capítulo 16, p. 559-619 *Phosphorus-31 RMN Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, 1987, VCH Publishers, Inc.
37. Carty, A. J. *Adv. Chem. Ser.* 1982, 196, 163.
38. Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.* 1978, 111, 3472.
39. Rosen, R. P.; Hoke, J. B.; Whittle, R. R.; Geoffroy, G. L.; Hutchinson, J. P.; Zubieta, J. A. *Organometallics* 1984, 3, 846.
40. Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; MacPartlin, M.; Morris, J.; Powell, G. L.; Raithby, P. R.; Vargas, M. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986, 429.
41. Braga, D.; Benvenutti, M. H. A.; Grepioni, F.; Vargas, M. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990, 1730.
42. Pierpont, C. G. *Inorg. Chem.* 1977, 16, 636.
43. Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Raithby, P. R.; Rosales, M. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1983, 2645.
44. Carty, A. J.; Smith, W. F.; Taylor, N. J. J. *Organomet. Chem.* 1978, 146, C1.
45. Galtel, F. V.; MacLaughlin, S. A.; Lynch, M. *J. Organomet. Chem.* 1987, 326, C65.
46. Suades, J.; Dahan F.; Mathieu, M. *Organometallics* 1989, 8, 842.
47. Mann, B. E., Department of Chemistry, University of Sheffield, Inglaterra.
48. Martinelli, M. University Chemical laboratory,

University of Cambridge, Inglaterra.

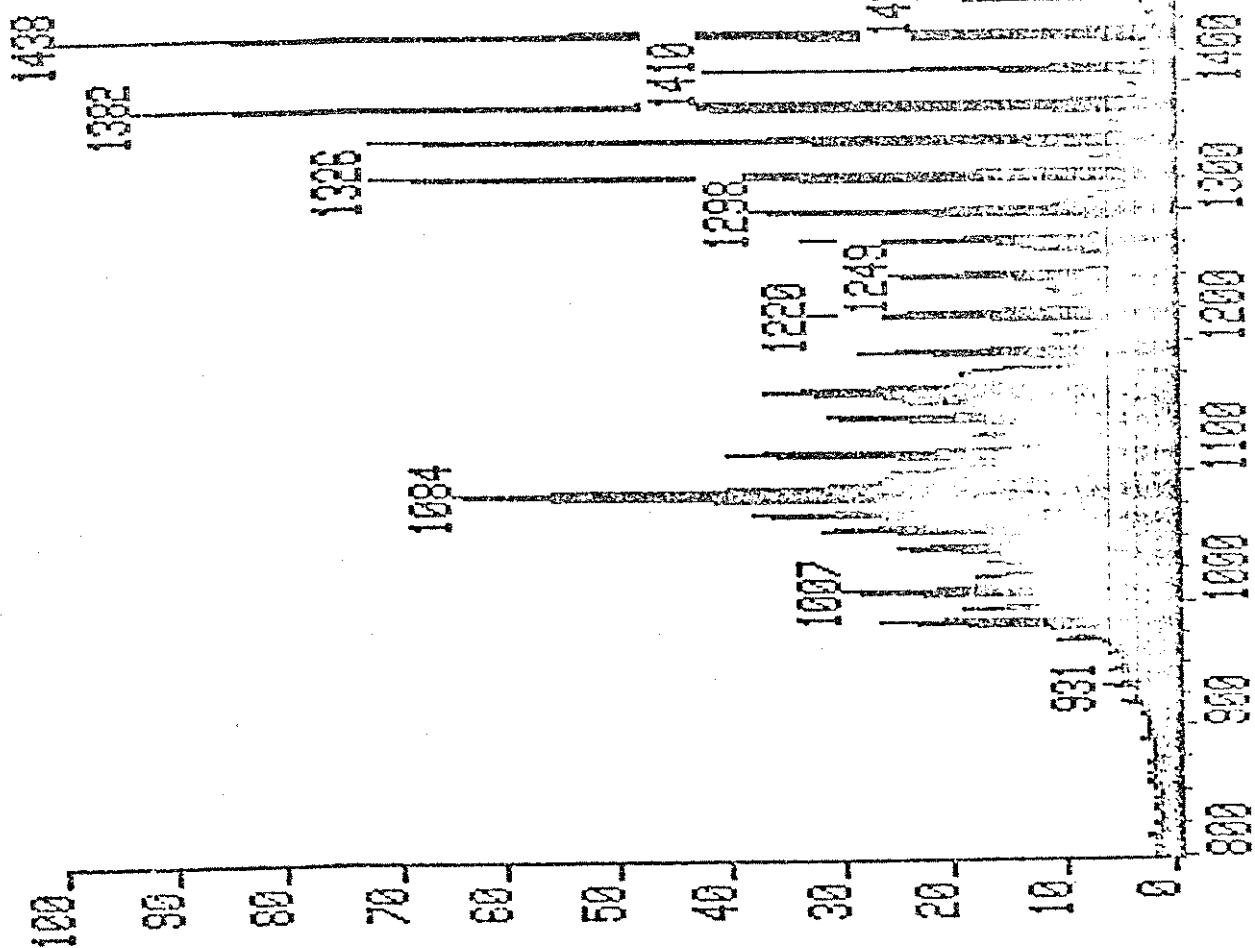
49. Schilling, B. E. R.; Hoffmann, R. *Acta Chem. Scand.*, Ser. B 1979, B33, 231.
50. Deeming, A. J. *J. Organomet. Chem.* 1978, 150, 123.
51. Braga, D.; Grepioni, F.; Livotto, F. S.; Vargas, M. D. manuscrito sendo preparado para publicação.
52. Vargas, M. D.; Rosa, M. A. resultados não publicados.
53. Sappa, E.; Predieri, G.; Tiripicchio, A.; Camellini, M. T. *J. Organomet. Chem.* 1985, 297, 103.
54. Pierpont, C. G.; Stuntz, G. F.; Shapley, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 618.
55. Sadler, I., Department of Chemistry, University of Edinburgh, Reino Unido.
56. Malatesta, L.; Caglio, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1967, 420.
57. Ciani, G.; Manassero, M.; Albano, V. G.; Canziani, F.; Giordano, G.; Martinengo, S.; Chini, P. *J. Organomet. Chem.* 1978, 150, C17.
58. Wang, H. H.; Pignolet, L. H. *Inorg. Chem.* 1980, 19, 1470.
59. Braga, D., Dipartimento di Chimica "G. Ciamician", Università degli Studi di Bologna, Bologna, Itália.

APÊNDICE - 1

- i) Espectro de massa do composto $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})-(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (3)⁽³²⁾.
- ii) Espectro de massa do composto $\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (5)⁽³²⁾.
- iii) Espectro de RMN de ^1H do composto $\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})-(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (5)⁽⁴⁷⁾.
- iv) Espectro de RMN de ^1H do composto $\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})-(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (5)⁽⁴⁷⁾.
- v) Espectro de RMN de ^{13}C do composto $\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})-(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (5)⁽⁴⁷⁾.



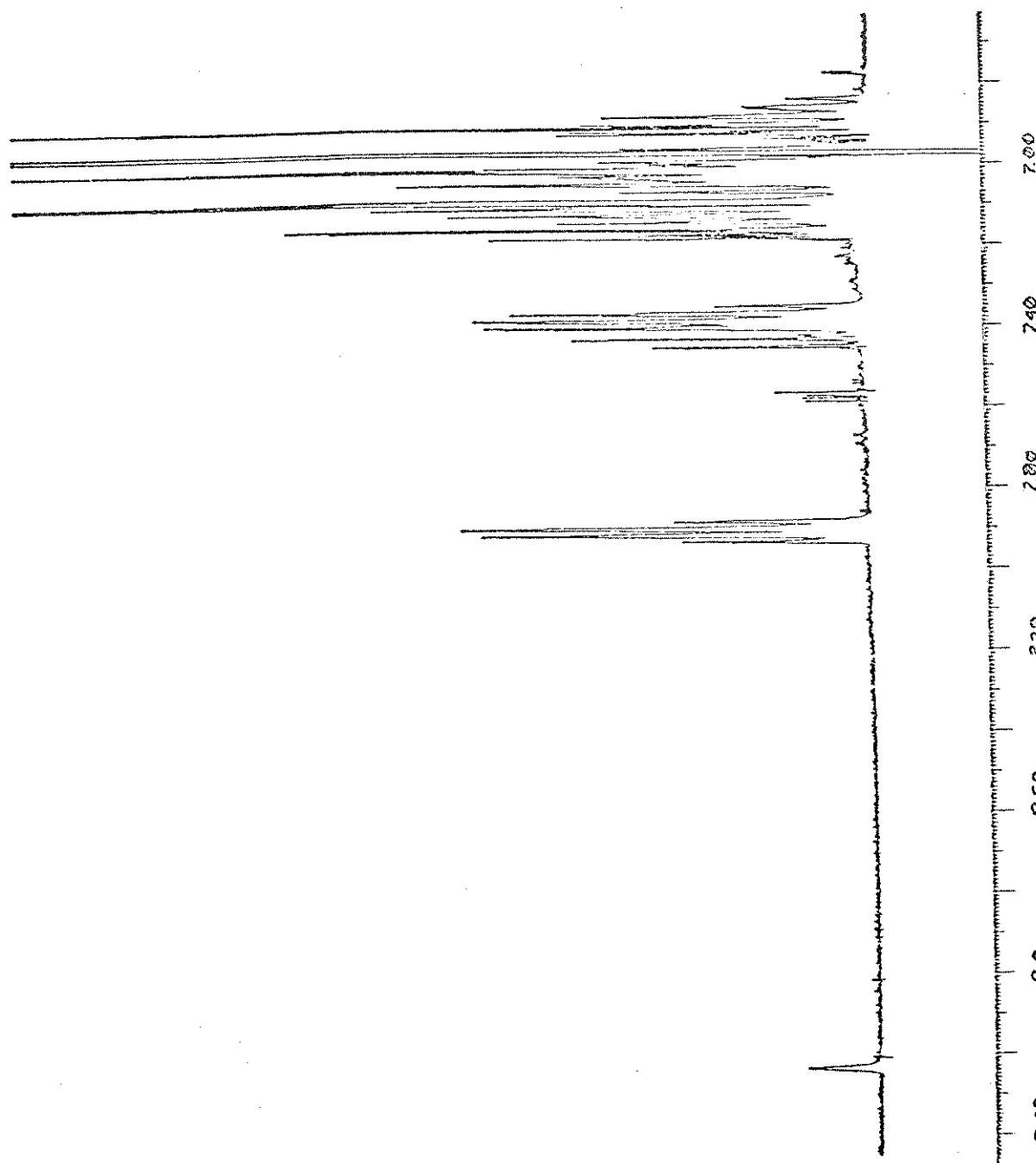
Espectro de massa do composto $\text{Hf}_4(\text{CO})_9(\text{C}_6\text{H}_5\text{PC}\equiv\text{CPh}) -$
 $(\mu\text{-PPh}_2)_3$ (3) usando álcool p-nitrobenzílico como matriz
 degasada com CO .



Espectro de massa do composto

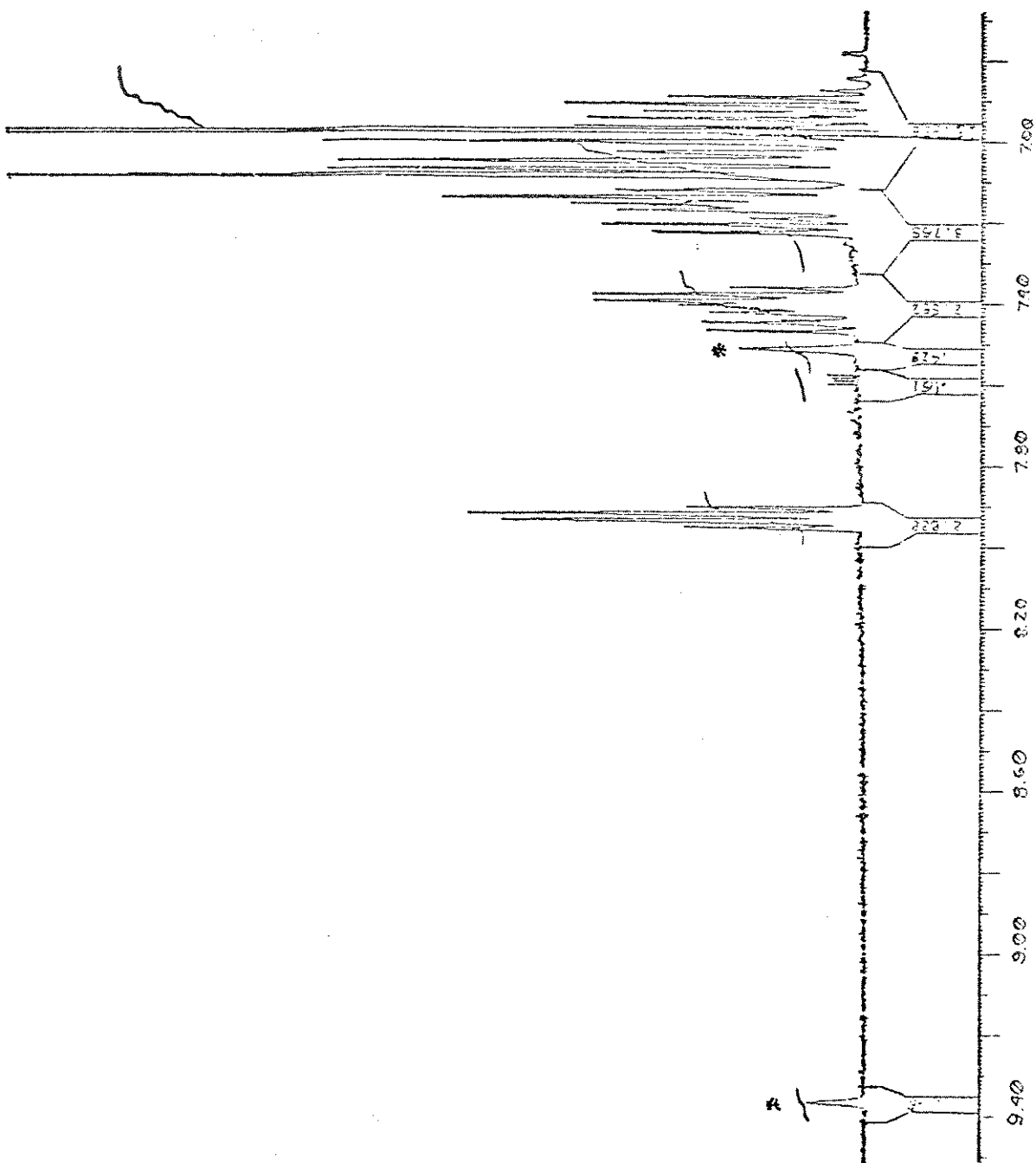
$\text{Ir}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})\text{C}(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-HCCPh})\text{C}(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (5)

usando álcool p-nitrobenzílico como
matriz degasada com argônio.

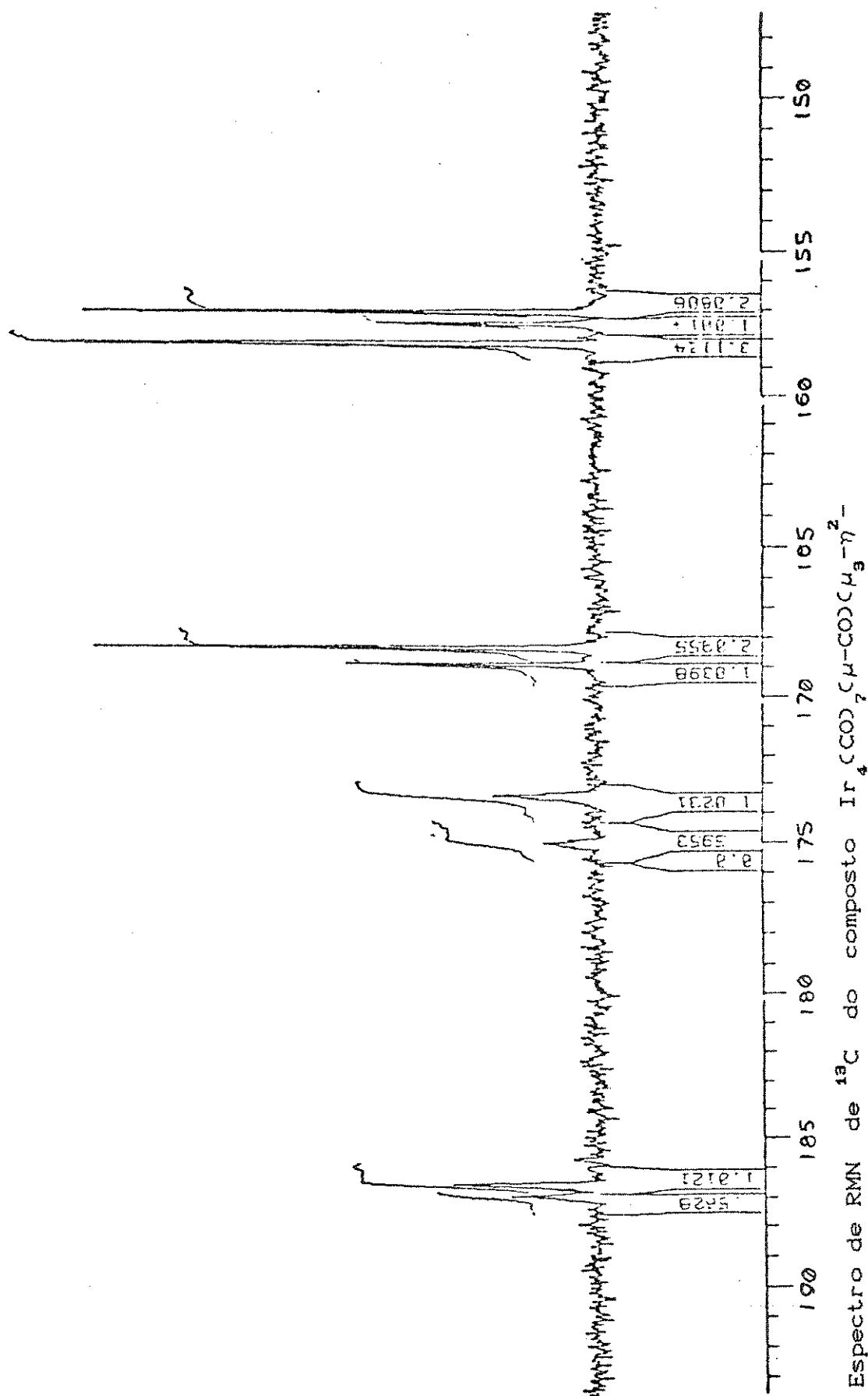


Espectro de RMN de ^1H do composto $\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPPh})_2$

em CDCl_3 a 25°C .



Espectro de RMN de ^1H do composto $\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (5) em CD_3OD a 70°C .

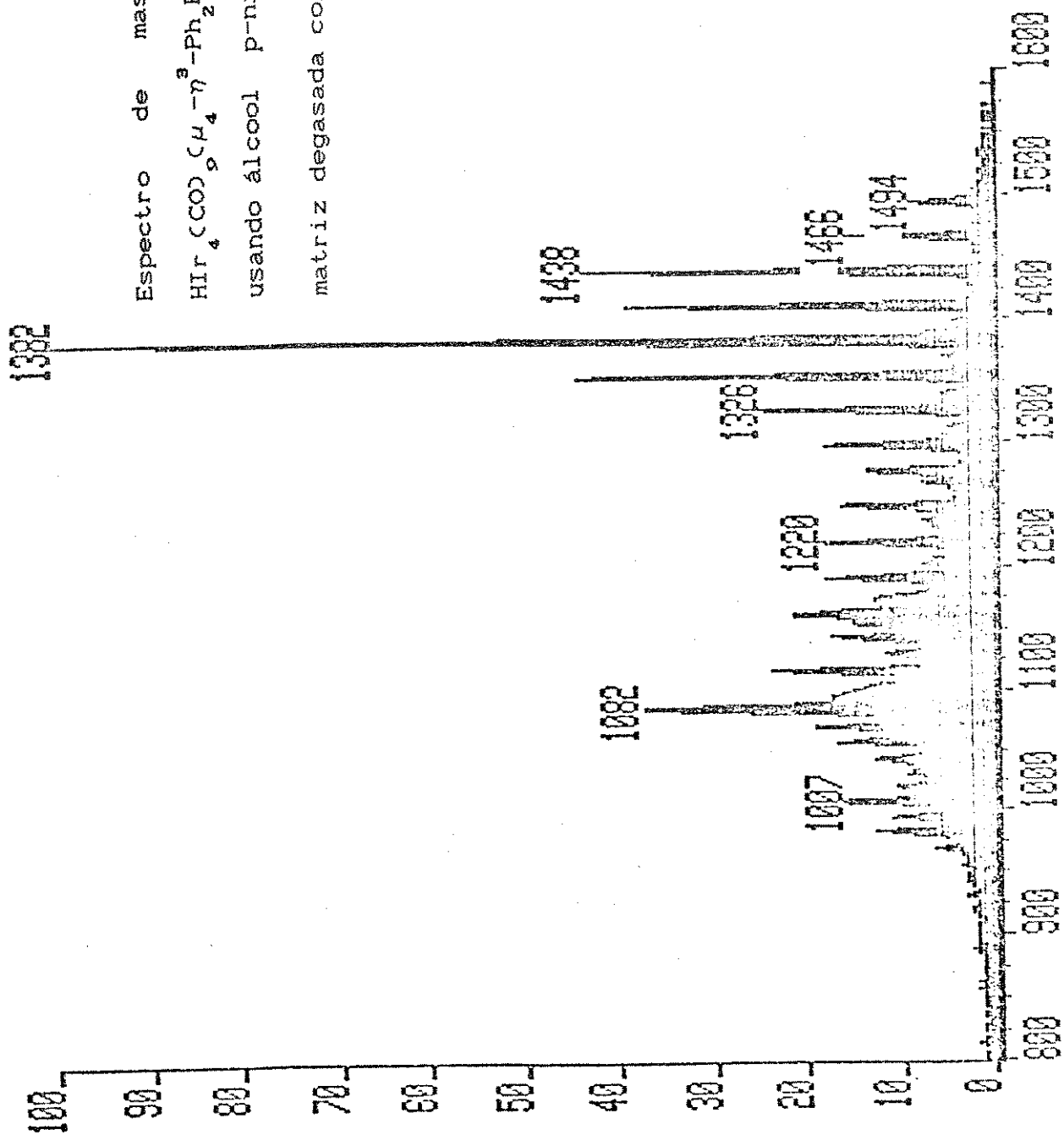


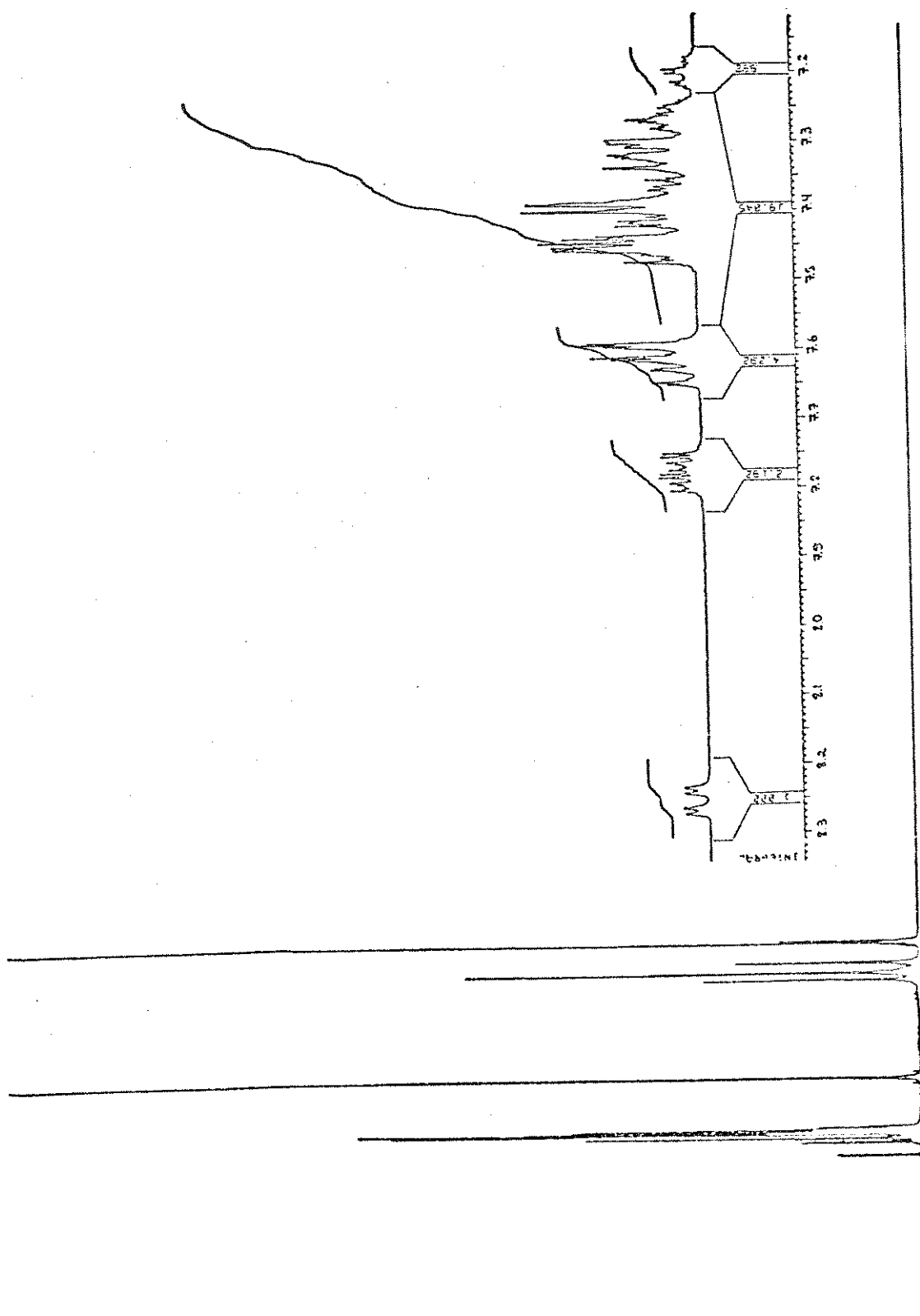
Espectro de RMN de ^{13}C do composto $\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})\text{C}\mu_9\text{-}\eta^2\text{-HCCPh}(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (5) em CD_2Cl_2 a 25 °C.

$\text{HCCPh}(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (5) em CD_2Cl_2 a 25 °C.

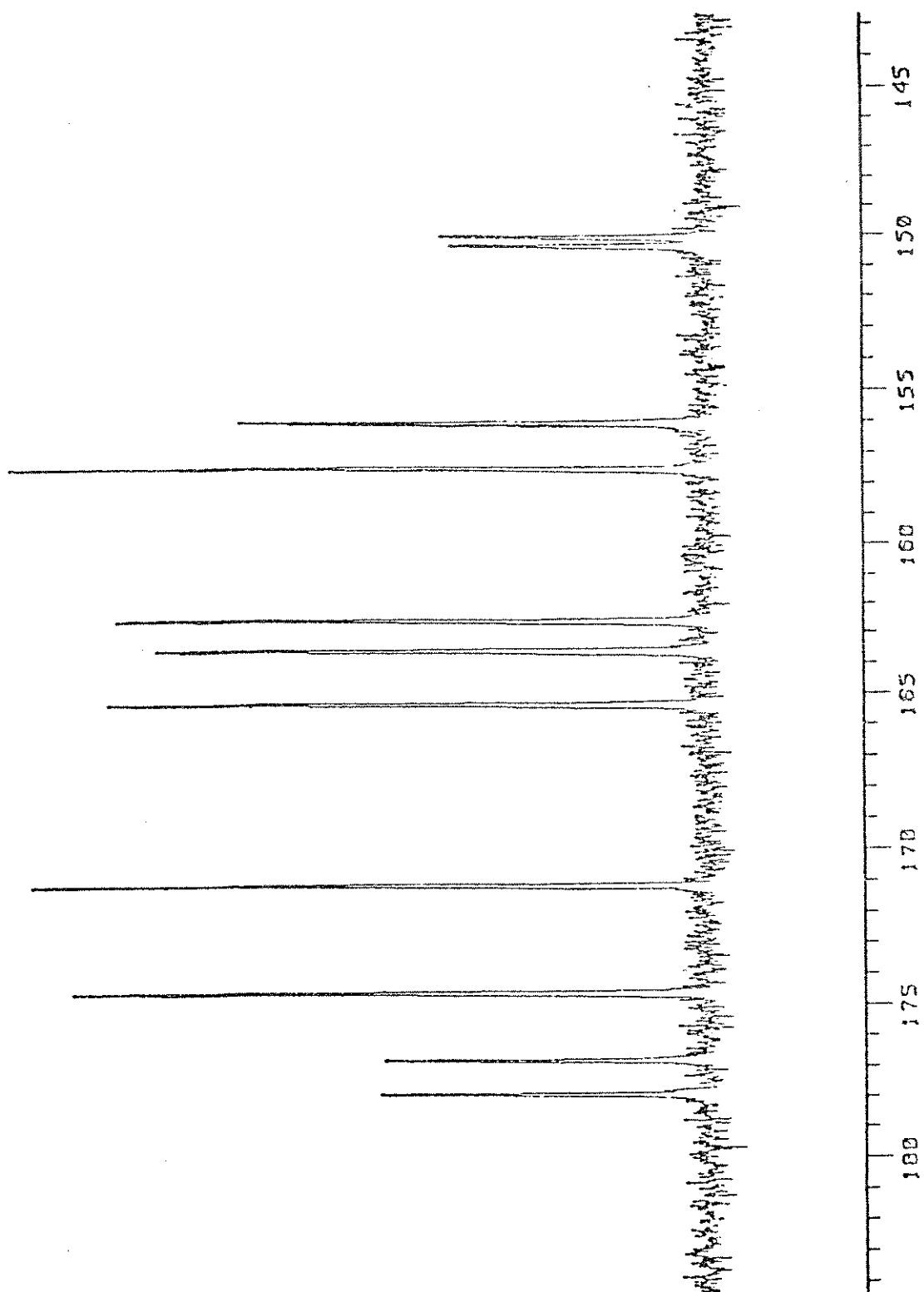
APÊNDICE - 2

- i) Espectro de massa do composto $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu_4-\eta^3-\text{Ph}_2\text{PCCPh})(\mu-\text{PPh}_2)$ (4)⁽³²⁾.
- ii) Espectro de RMN de ^1H do composto $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu_4-\eta^3-\text{Ph}_2\text{PCCPh})(\mu-\text{PPh}_2)$ (4)⁽⁴⁷⁾.
- iii) Espectro de RMN de ^{13}C do composto $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu_4-\eta^3-\text{Ph}_2\text{PCCPh})(\mu-\text{PPh}_2)$ (4)⁽⁴⁷⁾.
- iv) Espectro de RMN de ^{31}P (^1H) do composto $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu_4-\eta^3-\text{Ph}_2\text{PCCPh})(\mu-\text{PPh}_2)$ (4)⁽⁴⁷⁾.

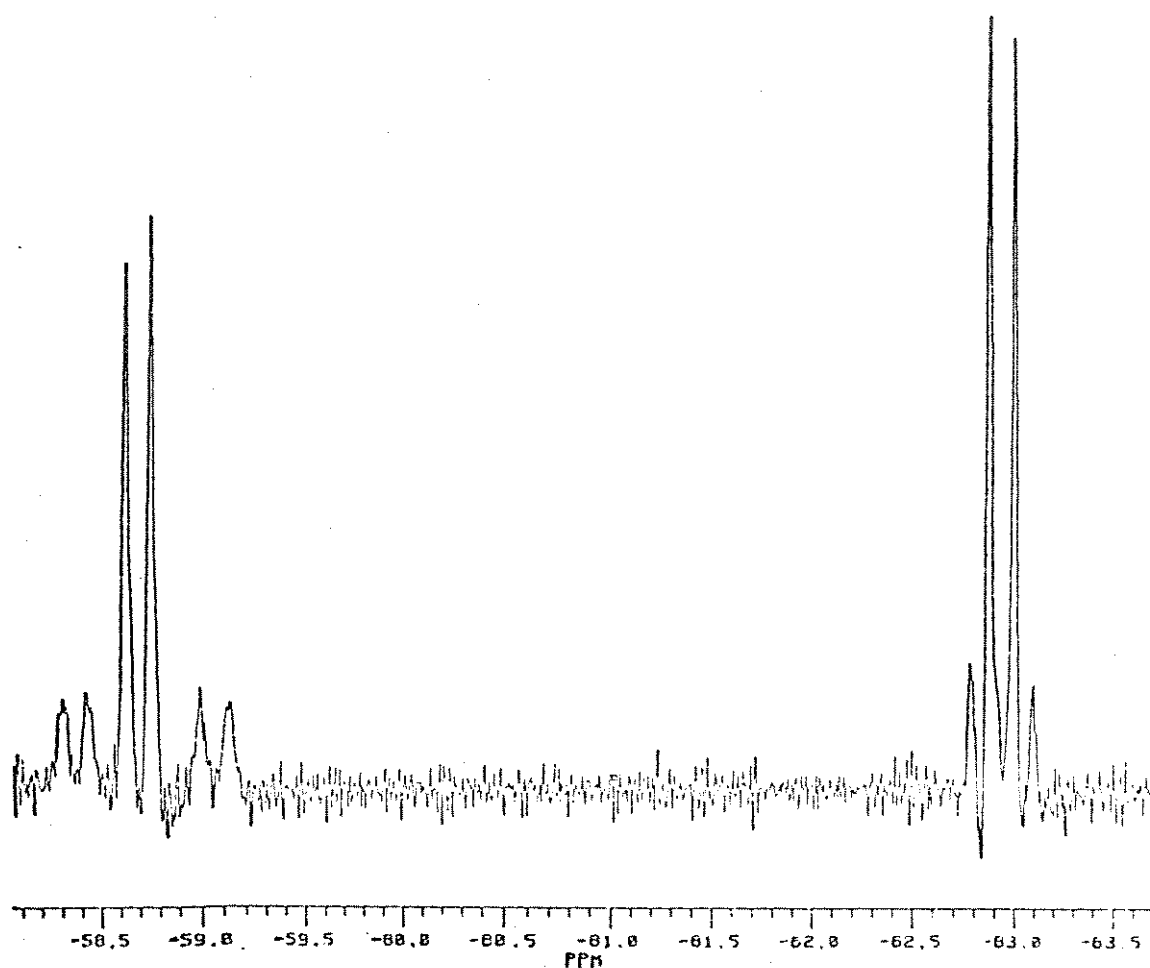




Espectros de RMN de ^1H do composto $\text{Hf}_4(\text{CO})_9$
 $(\mu_4-\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPH}_2)$ (4) a 25°C em CDCl_3 de +15 a -35
 ppm com a região em campo baixo ampliada.



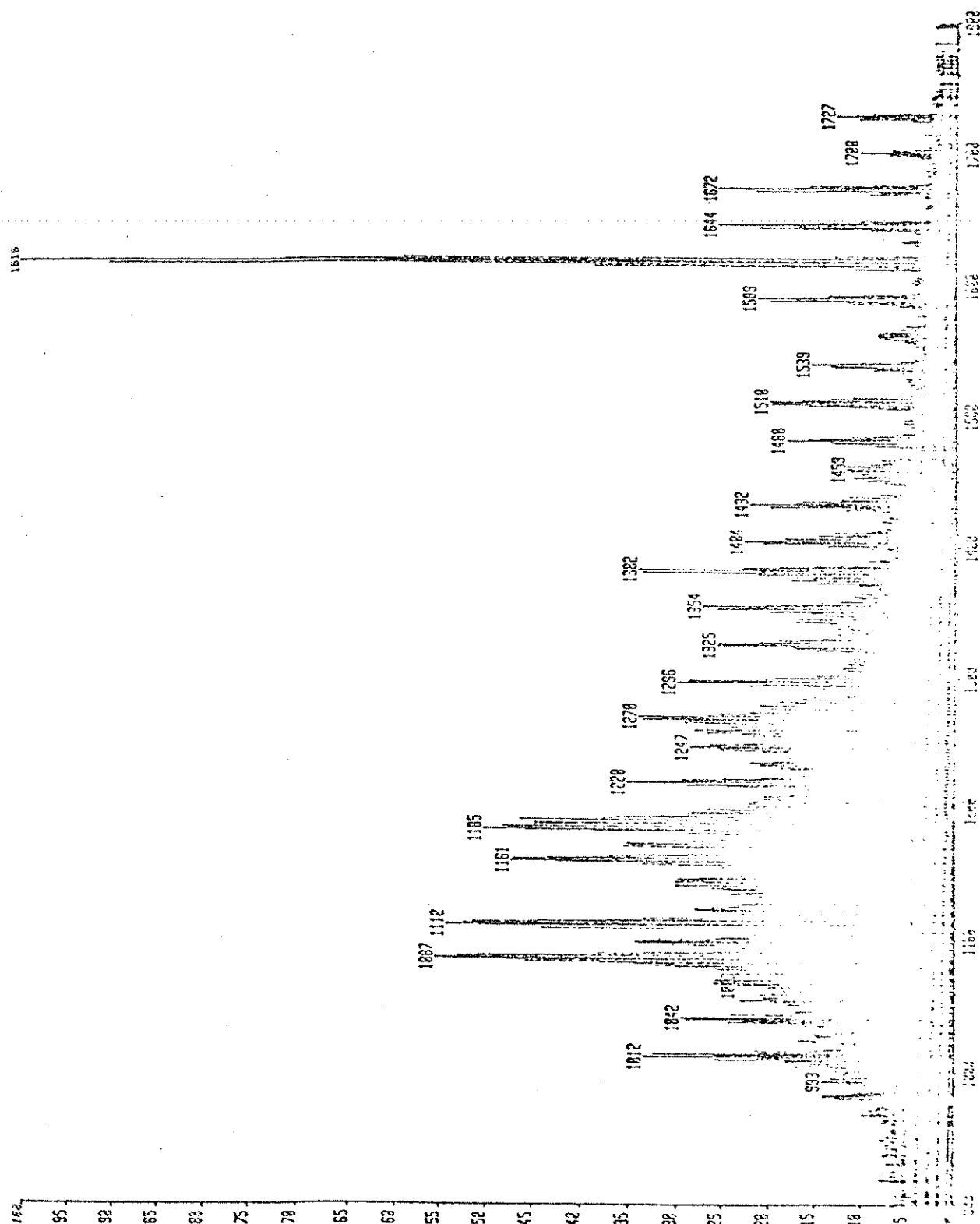
Espectros de RMN de ^{13}C do composto $\text{Hir}_4(\text{CO})_9$ -
 $(\mu_4-\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)$ (4) em CDCl_2 a -60°C na região de
 carbonilas.



Espectro de RMN de ^{31}P (^1H) do composto $\text{HIr}_4(\text{CO})_9 - (\mu_4 - \eta^3 - \text{Ph}_2\text{PCCPh})(\mu - \text{PPh}_2)$ (4) enriquecido com ^{13}C em CD_2Cl_2 a -60°C .

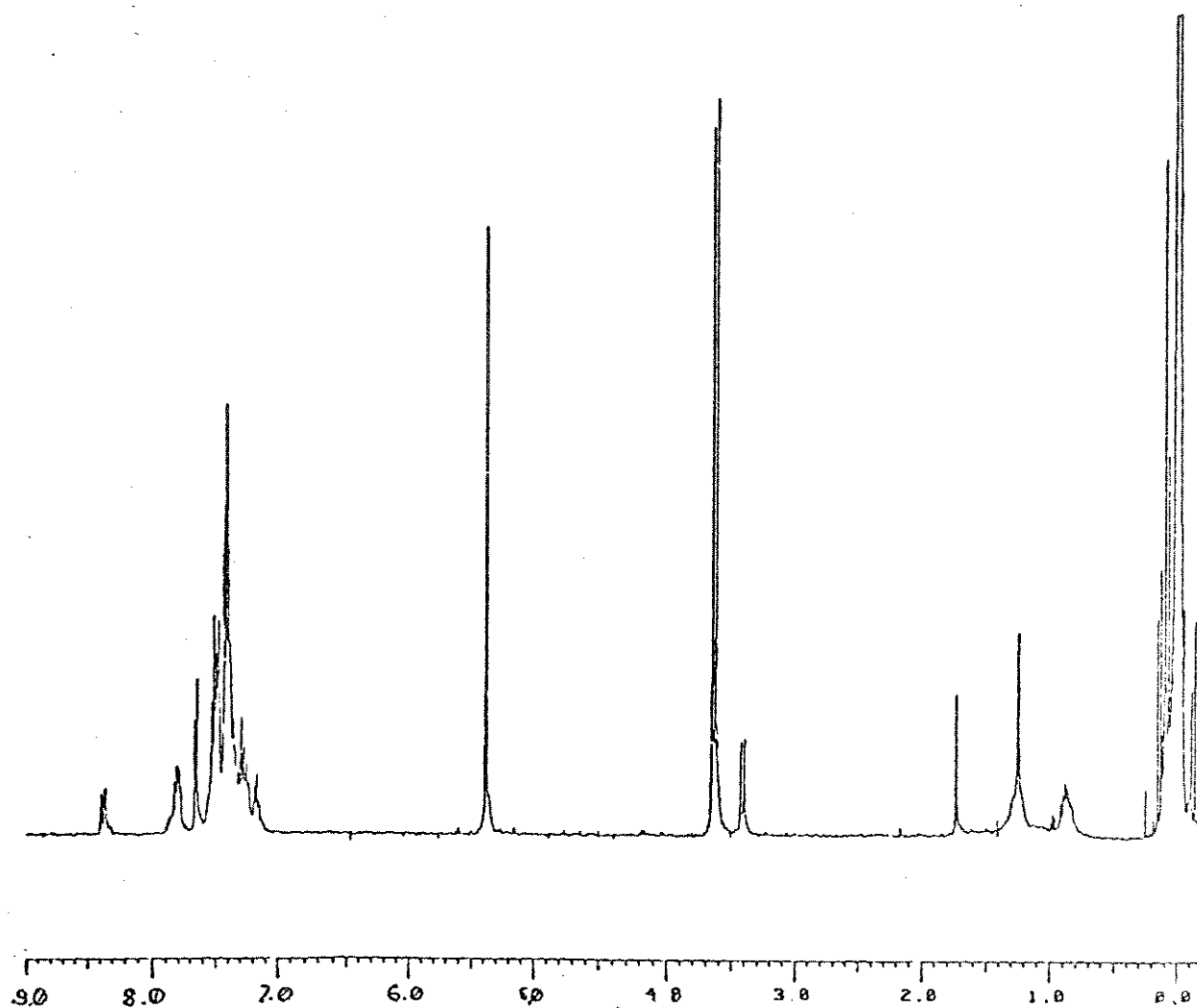
APÊNDICE - 3

- i) Espectro de massa do composto $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3-\eta^3-\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CPh})(\mu-\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)$ (11 b)⁽³²⁾.
- ii) Espectro de RMN de ^1H do composto $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3-\eta^3-\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CPh})(\mu-\text{PPh}_2)(\text{PCOMe})_3$ (11 a)⁽⁴⁷⁾.
- iii) Espectro de RMN de ^1H do composto (11 a)⁽⁴⁷⁾.
- iv) Espectro de RMN de ^{13}C do composto $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3-\eta^3-\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CPh})(\mu-\text{PPh}_2)(\text{PCOMe})_3$ (11 a)⁽⁴⁷⁾.
- v) Espectro de RMN de ^{31}P (^1H) do composto $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3-\eta^3-\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CPh})(\mu-\text{PPh}_2)(\text{PCOMe})_3$ (11 a)⁽⁴⁷⁾.



1 3

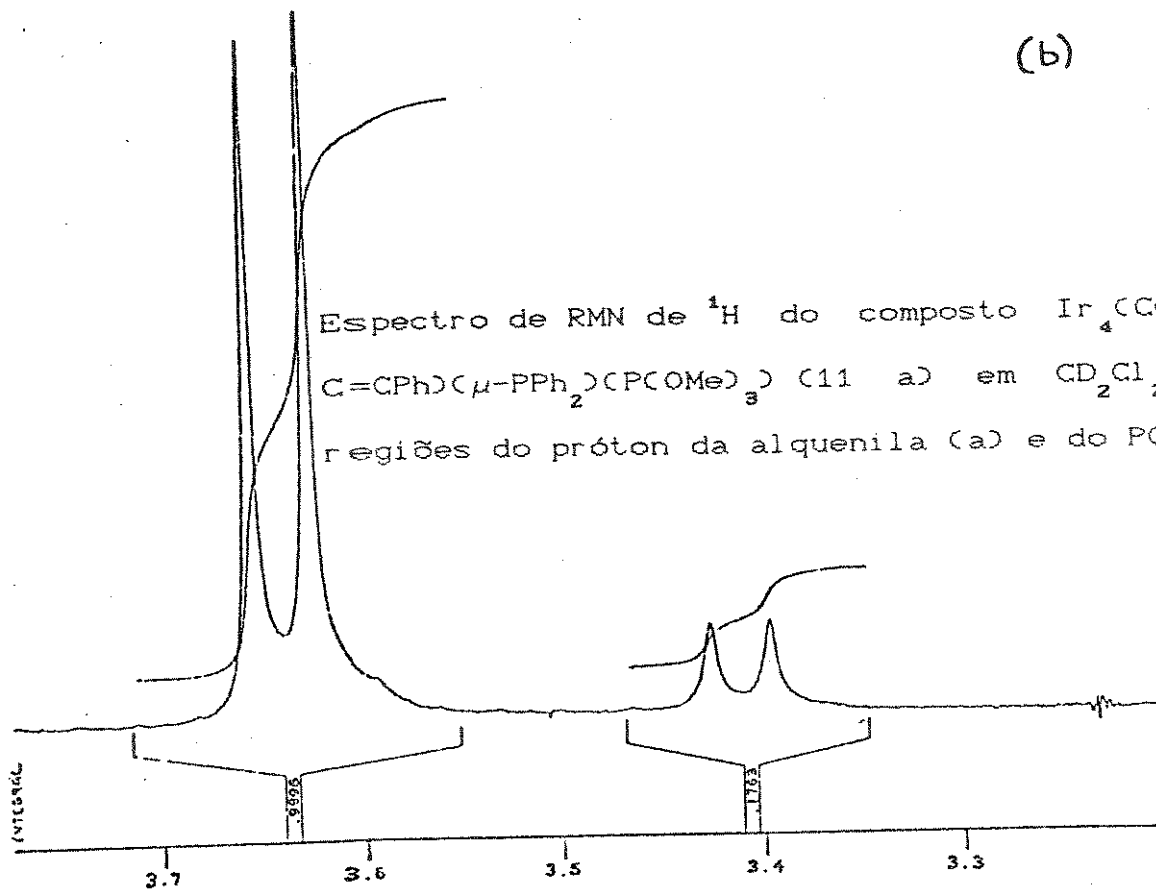
Espectro de massa do composto $\text{Ir}(\text{CO})_4(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-Ph})_2\text{PCHDC}=\text{CPh}$ -
 $(\mu\text{-PPh}_2)_2\text{C}(\text{PPh}_2)_3$ (11 b) usando álcool p-nitrobenzílico como
matriz degasada com argônio.



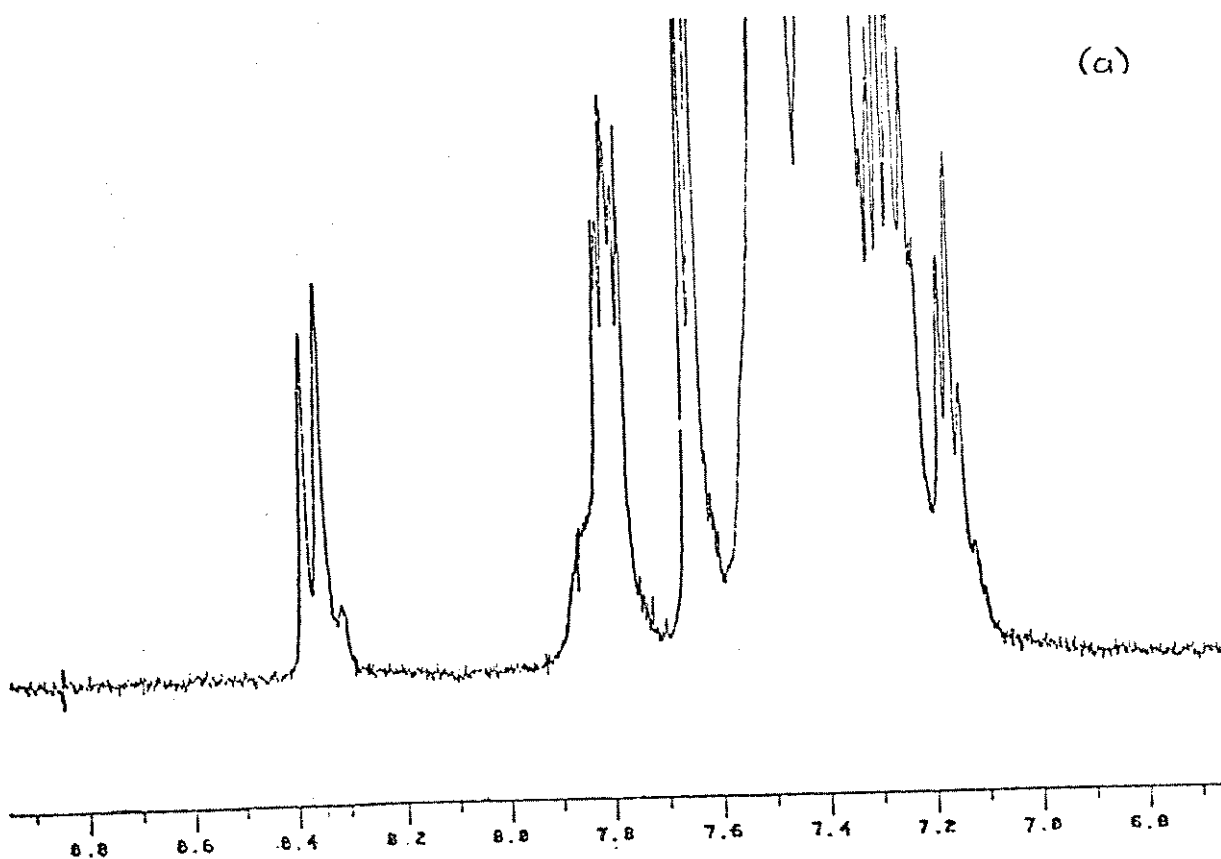
Espectro de RMN de ^1H do composto $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCH}=\text{C}=\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{P}(\text{OMe})_3)_2$ (11 a) em CD_2Cl_2 a -60°C .

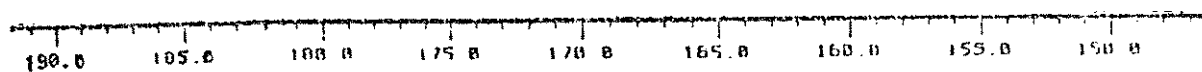
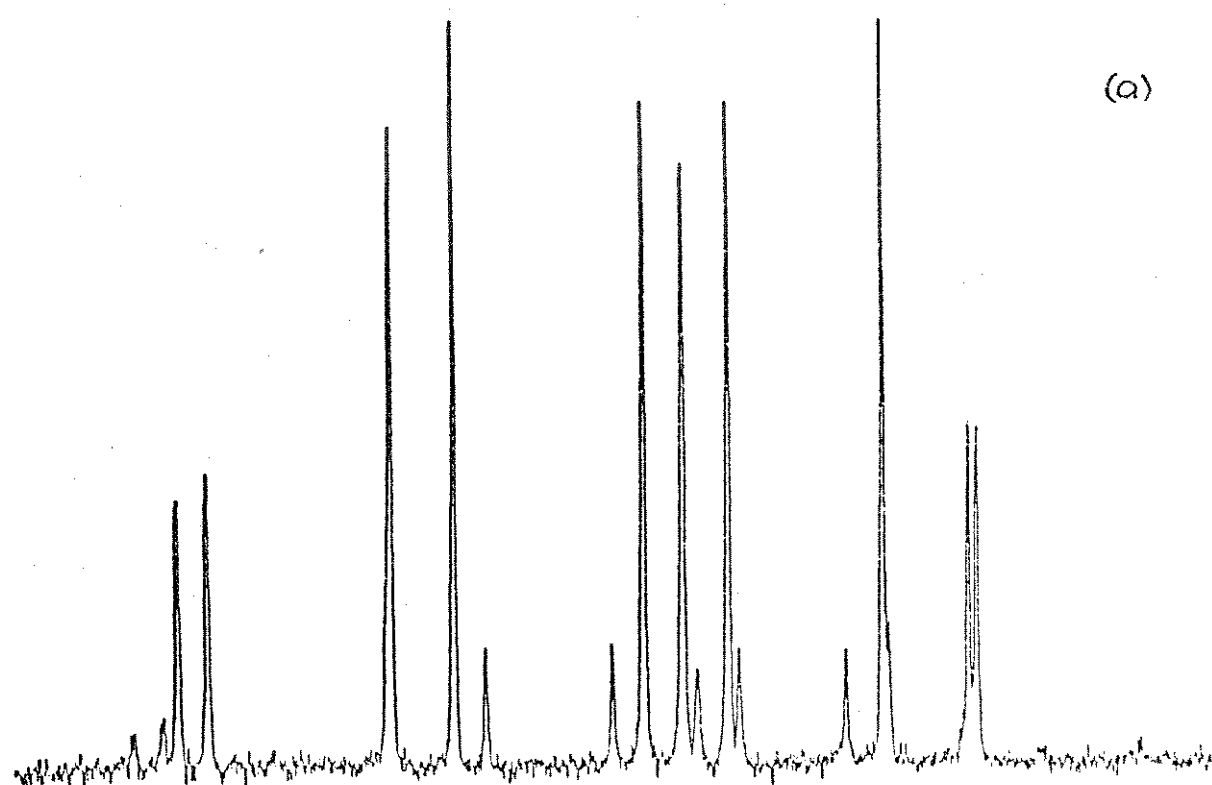
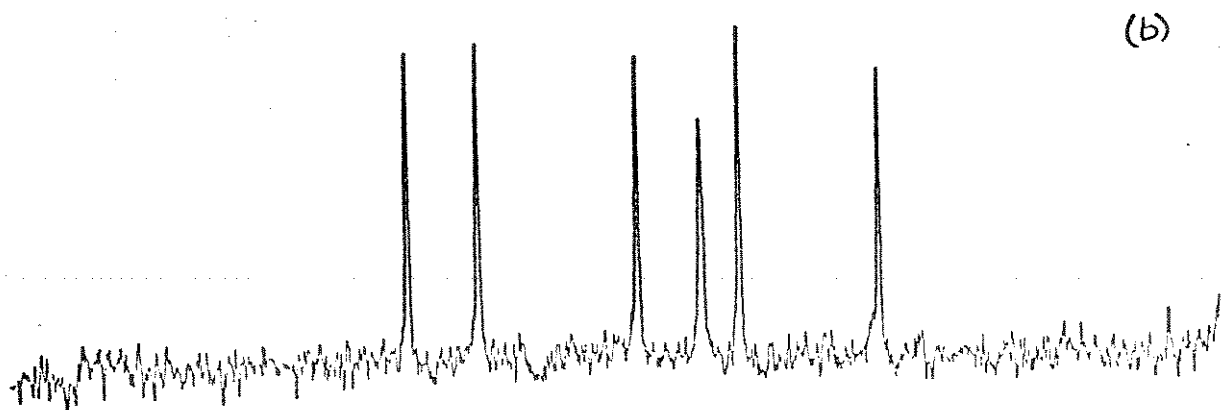
(b)

Espectro de RMN de ^1H do composto $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3-\eta^3-\text{Ph}_2\text{PCHD}-\text{C}=\text{CPh})(\mu-\text{PPh}_2)(\text{P}(\text{OMe})_3)$ (11 a) em CD_2Cl_2 a -60°C nas regiões do próton da alquenila (a) e do $\text{P}(\text{OMe})_3$ (b).

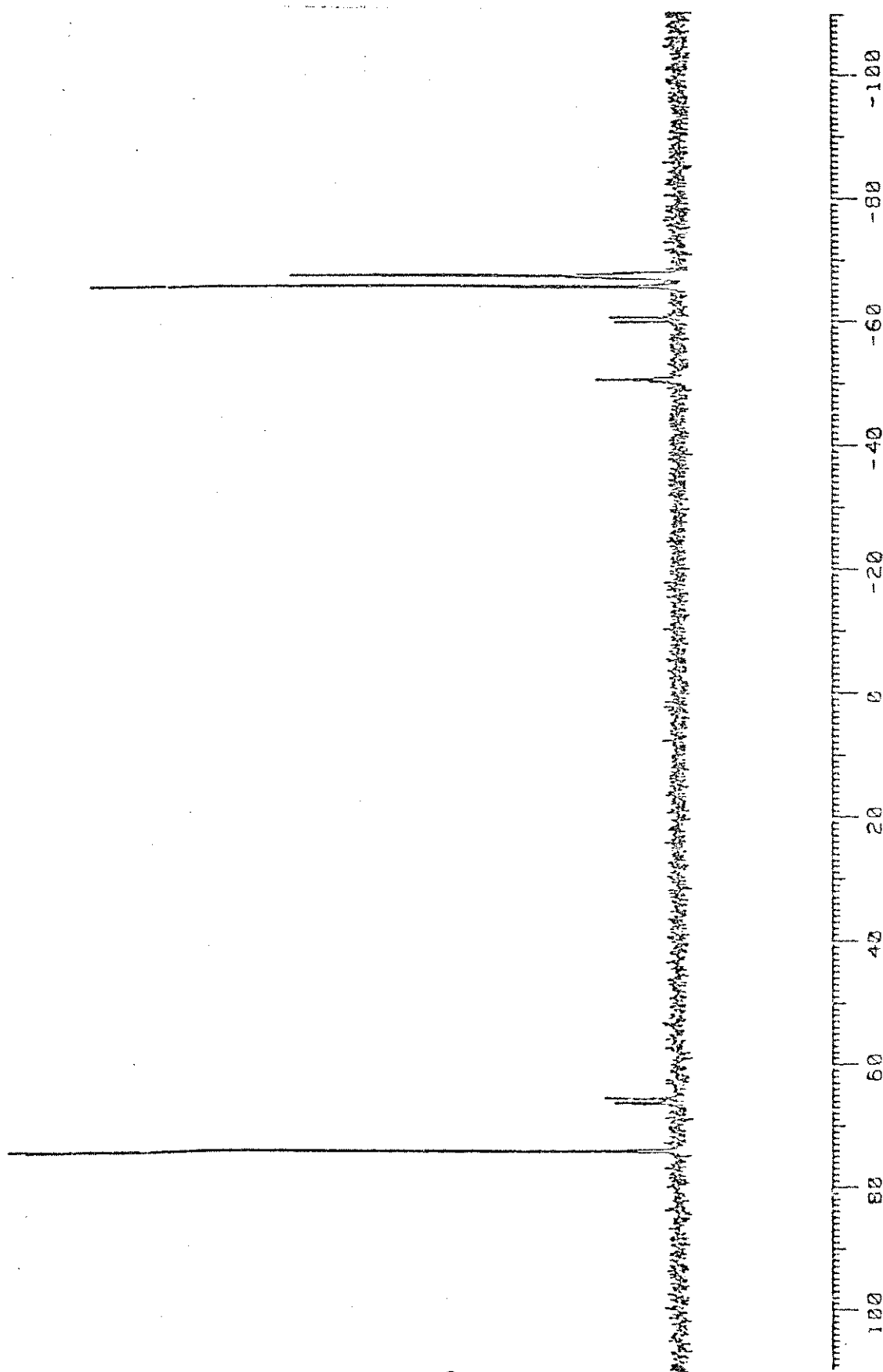


(a)





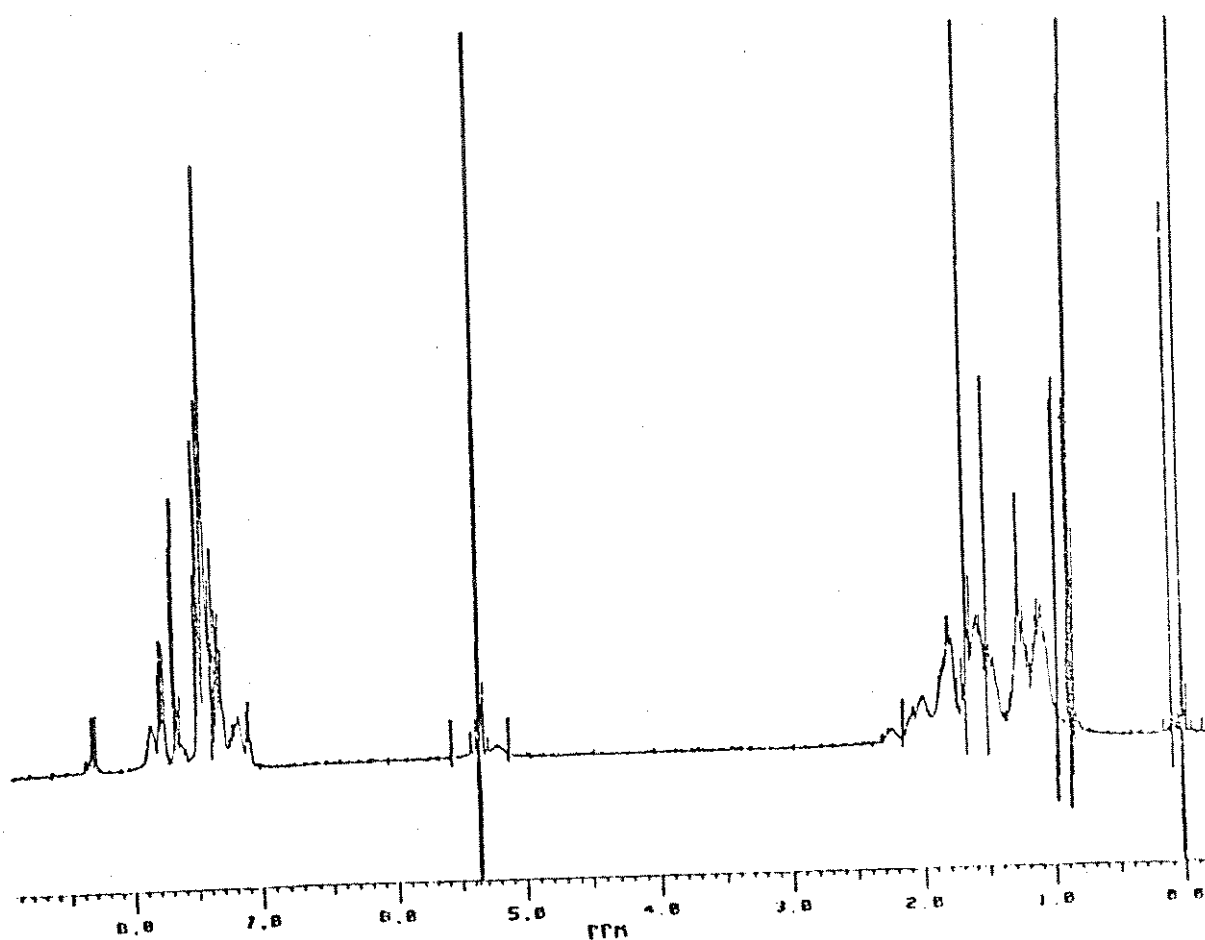
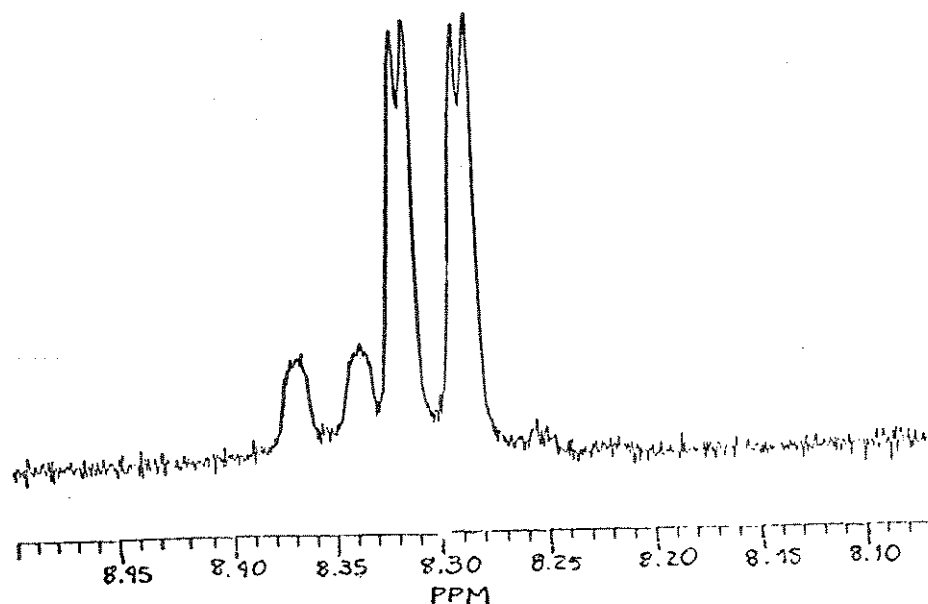
Espectros de RMN de ^{13}C do composto $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3-\eta^3-\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH})-\text{C}=\text{CPh})(\mu-\text{PPh}_2)(\text{P}(\text{OMe})_3)_3$ (11 a) em CD_2Cl_2 a -60°C (a) e 25°C (b).



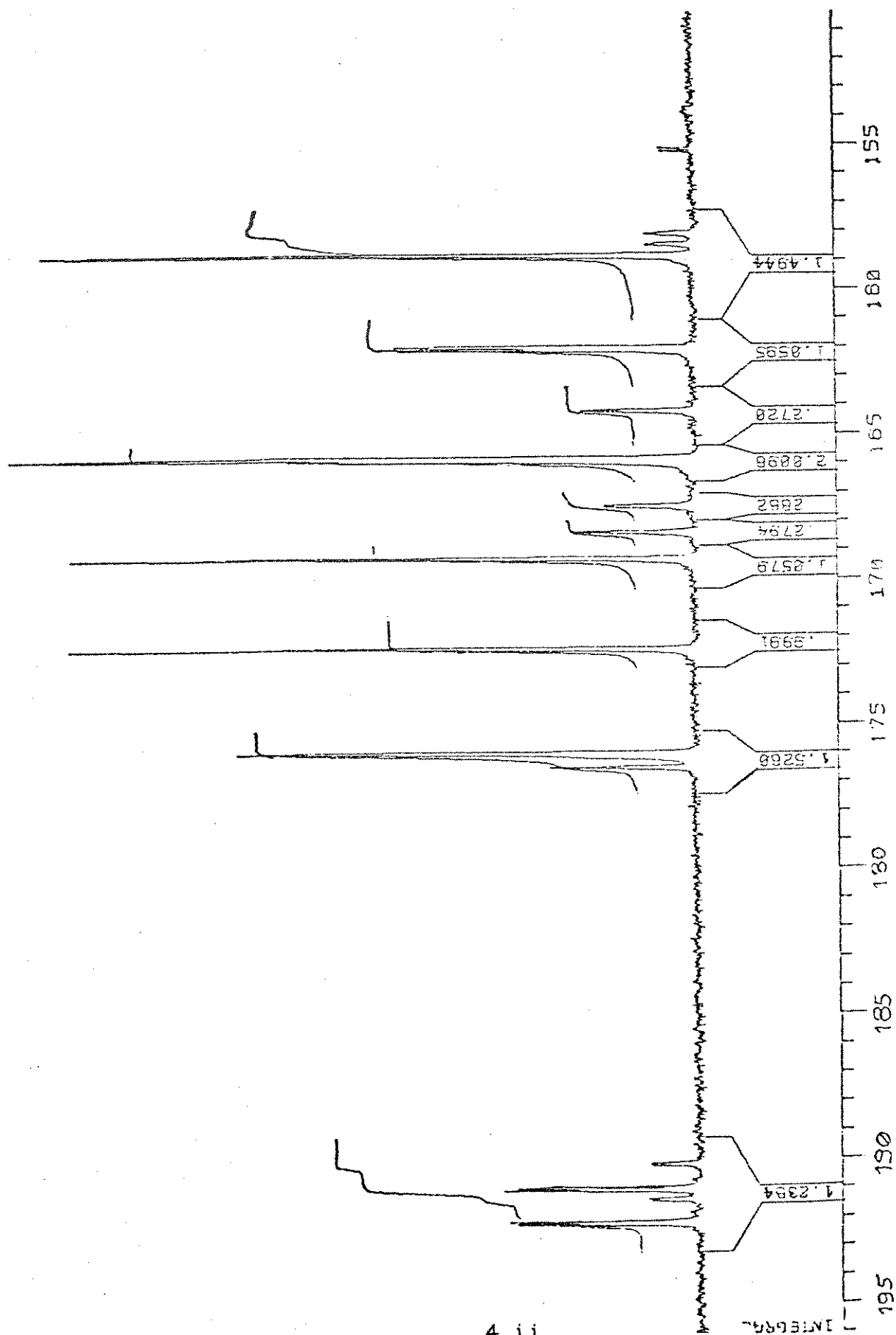
Espectros de RMN de ^{31}P (^1H) do composto $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-PPh}_2)(\text{PClMe}_2)_2$ (11 a) em CDCl_3 a -60°C .

APENDICE - 4

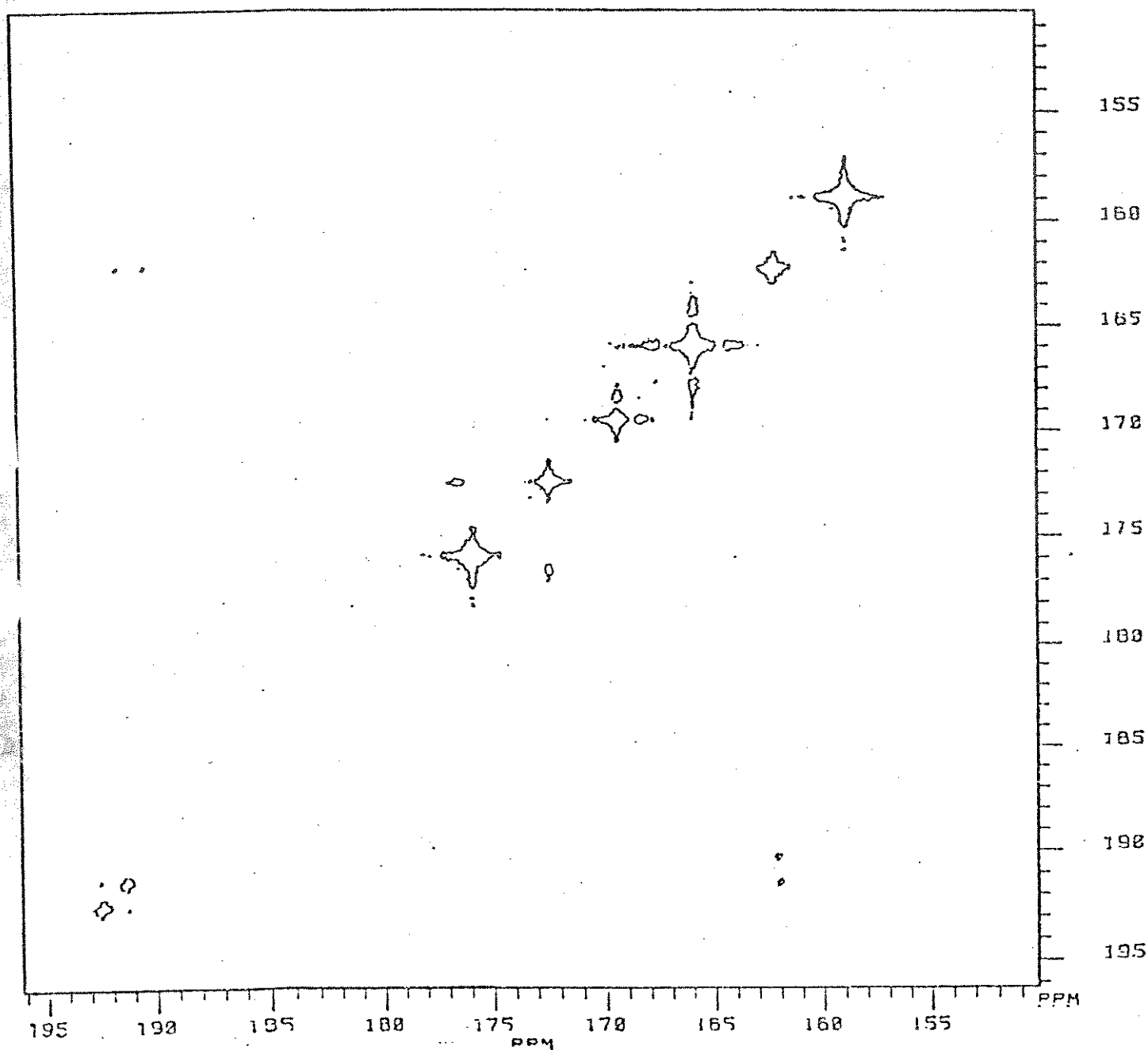
- i) Espectro de RMN de ^1H do composto $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3-\eta^3-\text{Ph}_2\text{P}(\text{H})\text{C}=\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PCy}_3)$ (11 d) ⁽⁴⁷⁾.
- ii) Espectro de RMN de ^{13}C do composto $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3-\eta^3-\text{Ph}_2\text{P}(\text{H})\text{C}=\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PCy}_3)$ (11 d) ⁽⁴⁷⁾.
- iii) Espectro de RMN EXSY do composto $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3-\eta^3-\text{Ph}_2\text{P}(\text{H})\text{C}=\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PCy}_3)$ (11 d) ⁽⁴⁷⁾.



Espectro de RMN de ^1H do composto $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3-\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCH}=\text{C}=\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PCy}_3)$ (11 d) a -20°C em CD_2Cl_2 (a) e região do próton da alquênica ampliada (b).



Espectro de RMN de ^{13}C do composto $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCHD-C}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-PPPh}_2)(\text{PCy}_3)$ (11 d) em CD_2Cl_2 a -20°C .



Espectro de RMN EXSY do composto $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3-\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCH}=\text{C=CPh})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PCy}_3)$ (11 d) mostrando as carbonilas que sofrem rearranjo resultando na passagem de um isômero para o outro (g e i para o isômero em menor concentração e h e g para o isômero em maior concentração).