

SÍNTESE E REATIVIDADE DE ALGUNS CLUSTERS
METÁLICOS CARBONILADOS CONTENDO
COBALTO, RÓDIO E IRÍDIO

Fatima Squizani ¹⁹⁵⁹

TESE DE DOUTORADO

Orientadora: Prof.a. Dra. Maria Domingas Vargas

Campinas

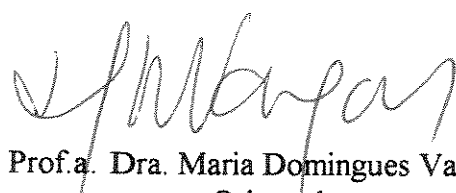
1994

ma saw at na... (2000-10-19) 2152-312
T/M 6766P. 0000 246300

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Fatima Squizani no dia 12 de agosto de 1994 no Instituto de Química da UNICAMP e aprovada pela Comissão Julgadora composta dos seguintes membros:

Membros: Prof.a. Dra. Ana Maria Passos Felicíssimo (USP-SP)
Prof. Dr. Manfredo Hoerner (UFSM)
Prof. Dr. Eduardo J. de Sousa Vichi
Prof. Dr. Pedro Faria dos Santos Filho

Suplentes: Prof. Dr. Edison Stein
Prof.a. Dra. Regina Buffon



Prof.a. Dra. Maria Domingues Vargas
Orientadora

*Dedico esta tese
a meus pais*

Agradecimentos

Agradeço à minha orientadora, Dra. Maria Vargas, pela sua valiosa colaboração em cada etapa deste trabalho, seu incentivo, paciência, boa vontade, sua dedicação e amizade.

Ao Prof. Dr. Fred Fujiwara, pelos espectros de RMN, por toda a sua dedicação em obtê-los e pelas discussões, que muito acrescentaram a esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Dario Braga e Dra. Fabrizia Grepioni, pelas determinações das estruturas de raios-X.

Ao Dr. Steve Naylor, pelos espectros de massa, e ao Dr. Brian Mann pelos espectros de RMN apresentados no capítulo 2.

À Prof. Dra. Marcia Martinelli, por espectros de RMN e análises elementares apresentados nos capítulos 2 e 3, e pelo enriquecimento de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$.

Ao Prof. Dr. Anthony Poë, pela valiosa colaboração em toda a parte do trabalho que envolveu as experiências cinéticas, bem como por sua hospitalidade no período em que estive no seu laboratório, e ao Prof. Dr. David Farrar, pelo apoio e colocação de toda a infra-estrutura de seu laboratório à minha disposição.

Aos Profs. Drs. Eduardo Vichi, Edison Stein, Gilson Dias, Valéria Yoshida, Pedro Faria e Pedro Volpe do Laboratório de Organometálicos, e ao Prof. Dr. Celso Davanzo, por todas as suas contribuições ao presente trabalho, e pela amizade e apoio sempre demonstrados.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Organometálicos e demais laboratórios, Mari, Regina, Nadia, Lolly, Ivânio, Cida, Watson, Tonegutti, Eloi, Annelise, Silvio, Luis, Maurício, Patricia, Marcello, Moisés, Alba, Cleber, Edilson,

Rogério, Angela, Ana Maria e Eugênia, pela ajuda em todos os momentos, pelas discussões, pela companhia e pelo carinho. Ao Paolo, pela convivência tranquila, carinho e apoio constante.

À Maria Deuma, Cássia, Helena, Diva e Márcia pelo apoio técnico e pela amizade.

A todos os professores, funcionários e colegas da UNICAMP que participaram direta ou indiretamente deste trabalho.

Aos meus colegas de laboratório no Canadá, Consuelo, Ying, Ravi, e Dirk, pela paciência, pelas discussões e amizade.

Ao Bob, pela adaptação dos programas computacionais de cinética, o que possibilitou o cálculo das constantes de velocidade. Pelo apoio, carinho e amizade.

Aos meus colegas e amigos da UFSM, especialmente ao Prof. Dr. Bertam Nagel pela leitura dos manuscritos, discussões, apoio, incentivo e amizade. Ao Adailton Bertolucci, pelas discussões, auxílio no isolamento de cristais e incentivo. E aos meus colegas de setor da UFSM, que me apoiaram e permitiram que eu concluísse este curso.

À Elizabeth Konrad e Jane Moreira, Annick e Cecília por todo o apoio e amizade.

À CAPES e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

O trabalho descrito nesta tese descreve as investigações realizadas acerca da síntese e reatividade de uma série de clusters mistos carbonilados tetra- e pentanucleados de metais do grupo do cobalto.

No Capítulo 1 é apresentada uma revisão bibliográfica, que trata de aspectos estruturais e da reatividade de clusters metálicos carbonilados. É também discutida a química do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ e de seus derivados.

O Capítulo 2 trata da síntese dos novos clusters mistos $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12-2n}(\text{cod})]$ ($n = 0-2$) e $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{12-2n}(\text{cod})]$ ($n = 0-2$), obtidos pela reação de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ com $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$, na razão molar de 1:2. O cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ também foi produzido pela reação de $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ com cod, sendo reversível na presença de CO, já o cluster $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ não sofre substituição de cod por CO nas mesmas condições reacionais. As estruturas cristalinas dos compostos $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ e $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ foram determinadas no estado sólido através de difração de raios-X em monocristais, e em ambos os casos, o ligante ciclooctadieno encontra-se coordenado nas posições axial e radial de um átomo de irídio da base de um tetraedro. Ambos os cristais são monoclinicos. O cristal do cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ possui grupo espacial $P2_1/c$, a 8,891(2), b 10,746(3), c 22,648(8) Å, β 95,16(3) °, $Z = 4$, $R = 0,048$, $R' = 0,050$ para 2393 $[I > 2\sigma(I)]$ de 2576 reflexões corrigidas. O cristal do cluster $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ possui grupo espacial $P2_1/m$, a 8,599(4), b 12,047(3), c 10,799(3) Å, β 98,30(1) °, $Z = 2$, $R = 0,037$, $R' = 0,040$ para 2071 $[I > 2\sigma(I)]$ de 2711 reflexões corrigidas. Ambos os cristais apresentaram desordem. O cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ foi obtido pela reação de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ com $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$, na razão molar de 3:2. A reação deste cluster com as fosfinas PPh_2H , PCy_3 e PPhMe_2 produziu, nos três casos, os derivados monossubstituídos na forma de dois isômeros em solução, à

temperatura ambiente e os estudos de RMN de ^{31}P a várias temperaturas do derivado contendo PPh_2H mostraram que este composto se apresenta em solução na forma de pelo menos sete isômeros. Quando $\text{L} = \text{PPh}_2\text{H}$ e PPhMe_2 também foi observada a formação dos derivados bissubstituídos, mesmo com o uso de um equivalente da fosfina.

O Capítulo 3 trata da síntese de compostos provenientes da reação do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ com o composto $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{TIPF}_6$. A desprotonação de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ na presença de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{TIPF}_6$ produziu o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$, o qual possui o fragmento $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ ligado terminalmente a um átomo de fósforo. A mudança da ordem de adição dos reagentes produziu o cluster $[(\mu\text{-Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$, que contém um ligante fosfido e o fragmento $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ ligados em ponte entre dois átomos de irídio na base de um tetraedro. Ambos os compostos tiveram suas estruturas determinadas através de estudos de difração de raios-X em monocristais, que são monoclinicos com o grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$, nos dois casos. Para o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$, a 9,336(6), b 16,308(4), c 28,862(7) Å, β 93,06(3)°, $Z = 4$, $R = 0,028$, $R' = 0,027$ para 2130 $[I > 2\sigma(I)]$ de 4372 reflexões medidas e para o cluster $[(\mu\text{-Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ a 11,836(5), b 27,581(5), c 14,532(2) Å, β 113,27(2)°, $Z = 4$, $R = 0,052$, $R' = 0,046$ para 2576 $[I > 2\sigma(I)]$ de 8145 reflexões medidas. A reação do cluster $[(\mu\text{-Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ com PPh_3 produziu o cluster $[(\mu\text{-Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$, ao passo que a reação com a fosfina mais básica $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe})_3$ produziu o cluster $[\{\mu\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe})_3\text{PAu}\}\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$. A desprotonação do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2\text{H})]$ na presença de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{TIPF}_6$ produziu o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)]$, que se rearranja no cluster $[(\mu\text{-Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$. A reação de rearranjo do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ no cluster $[(\mu\text{-Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ foi estudada, e os resultados obtidos através das experiências cinéticas indicaram um mecanismo

dissociativo para a substituição de CO, que foi confirmado pelos parâmetros de ativação obtidos, $\Delta H^\ddagger = 135,6 \pm 3,8 \text{ kJ. mol}^{-1}$ e $\Delta S^\ddagger = 81,2 \pm 10,9 \text{ J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

O Capítulo 4 trata da síntese do cluster pentanucleado $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$, através da reação $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ com $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ na presença de BuLi, em THF. O cluster formado tem estrutura de bipirâmide trigonal, e apresenta o átomo de ródio em posição apical. Observou-se um rearranjo do ligante fosfido, já que no produto, este ligante encontra-se em ponte entre um átomo de irídio basal e ao átomo de ródio. O cluster $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$ teve a sua estrutura determinada através de uma análise de difração de raios-X. Os cristais são triclinicos, grupo espacial P_1 (barra), a 8,286(1), b 20,59(1), c 9,165(7) Å, α 89,22(5), β 109,19(4), γ 92,04(3) °, $Z = 2$, $R = 0,0858$, para 6053 $[I > 2\sigma(I)]$ de 6506 reflexões medidas. A reação do cluster $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$ com PPh_3 produziu os compostos mono- bis- e trissubstituídos, que foram caracterizados em solução através de seus espectros na região do infravermelho, de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$. As experiências cinéticas da reação de substituição de CO por PPh_3 no cluster $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$ indicaram a presença de dois passos, a formação do composto bissubstituído e a formação do composto trissubstituído, ambos com mecanismo dissociativo. Os parâmetros de ativação do passo onde há a formação do cluster bissubstituído são $\Delta H^\ddagger = 34,5 \pm 1,3 \text{ kJ. mol}^{-1}$ e $\Delta S^\ddagger = -9,97 \pm 4,39 \text{ J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ e do passo onde ocorre a formação do derivado trissubstituído, $\Delta H^\ddagger = 41,5 \pm 1,4 \text{ kJ. mol}^{-1}$ e $\Delta S^\ddagger = -6,5 \pm 4,53 \text{ J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

O Capítulo 5 apresenta a Parte Experimental, contendo as sínteses de todos os clusters sintetizados..

ABSTRACT

This thesis describes the results of our studies on the synthesis and reactivity of a series of tetra- and pentanuclear mixed metal clusters of the cobalt triad.

In Chapter 1, a general review on aspects of the structure and reactivity of metal carbonyl clusters is presented. The chemistry of the carbonyl cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ and of its derivated is discussed.

In Chapter 2 the syntheses of the new mixed clusters $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12-2n}(\text{cod})]$ ($n = 0-2$) e $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{12-2n}(\text{cod})]$ ($n = 0-2$), is described from the reaction of $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ and $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ (1:2). The $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ cluster also was produced from the reaction of $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ and cod, which is reversible under CO atmosphere. The $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ cluster does not undergo cod substitution under the same conditions. The crystal structures of $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ and $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ were determined by X-rays analyses. In both cases the ciclooctadiene ligand is bonded to an iridium atom of a tetrahedron in axial and radial positions. Both crystals are monoclinic. Cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ has spatial group $P2_1/c$, a 8,891(2), b 10,746(3), c 22,648(8) Å, β 95,16(3) °; $Z = 4$, $R = 0,048$, $R' = 0,050$ for 2393 [$I > 2\sigma$ (I)] of 2576 corrected reflections. Crystal of $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ has spatial group $P2_1/m$, a 8,599(4), b 12,047(3), c 10,799(3) Å, β 98,30(1) °; $Z = 2$, $R = 0,037$, $R' = 0,040$ for 2071 [$I > 2\sigma$ (I)] of 2711 corrected reflections. The cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ has also been produced from the reaction of $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ and $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ (1:2). The reactions of this cluster with the phosphines PPh_2H , PCy_3 e PPhMe_2 yielded in all cases monosubstituted derivatives, showing two isomers in solution at room temperature, according with NMR studies. ^{31}P NMR studies at several temperatures of the PPh_2H derivative showed that this compound exists in solution having at least seven isomers.

When $L = PPh_2H$ and $PPhMe_2$ the formation of the bissubstituted clusters was also observed, even when only one equivalent of phosphine was used.

In Chapter 3, the syntheses of the compounds obtained from the reactions of the cluster $[Ir_4(CO)_{11}(PPh_2H)]$ and the species $[Au(PPh_3)]TlPF_6$ are described. Deprotonation of $[Ir_4(CO)_{11}(PPh_2H)]$ in presence of $[Au(PPh_3)]TlPF_6$ produced the cluster $[Ir_4(CO)_{11}(PPh_2AuPPh_3)]$, which has the $[Au(PPh_3)]^+$ fragment bonded terminally to a phosphorus atom. Changing the order of addition of the reagents resulted in the formation of $[(\mu-Ph_3PAu)Ir_4(CO)_{10}(\mu-PPh_2)]$, with a bridging phosphido and a $[Au(PPh_3)]^+$ units. The molecular structures of both compounds have been determined by X-rays analyses. Crystals are monoclinic, with spatial group $P2_1/n$, in both cases. The cell dimensions of the cluster $[Ir_4(CO)_{11}(PPh_2AuPPh_3)]$ are: a 9,336(6), b 16,308(4), c 28,862(7) Å, β 93,06(3) °; $Z = 4$, $R = 0,028$, $R' = 0,027$ for 2130 $[I > 2\sigma(I)]$ of 4372 measured reflections. For cluster $[(\mu-Ph_3PAu)Ir_4(CO)_{10}(\mu-PPh_2)]$ are: a 11,836(5), b 27,581(5), c 14,532(2) Å, β 113,27(2)°; $Z = 4$, $R = 0,052$, $R' = 0,046$ for 2576 $[I > 2\sigma(I)]$ of 8145 measured reflections. The reaction of $[(\mu-Ph_3PAu)Ir_4(CO)_{10}(\mu-PPh_2)]$ with PPh_3 produced $[(\mu-Ph_3PAu)Ir_4(CO)_9-(PPh_3)(\mu-PPh_2)]$, but the reaction with a more basic phosphine, $P(C_6H_4-4-OMe)_3$, yielded $[\{\mu-(C_6H_4-4-OMe)_3PAu\}Ir_4(CO)_9(PPh_3)(\mu-PPh_2)]$ as a result of phosphine substitution on the Au atom. Deprotonation of $[Ir_4(CO)_{10}(PPh_3)(PPh_2H)]$ in the presence of $[Au(PPh_3)]TlPF_6$ produced $[Ir_4(CO)_{10}(PPh_3)(AuPPh_3)]$, which underwent rearrangement to $[(\mu-Ph_3PAu)Ir_4(CO)_9(PPh_3)(\mu-PPh_2)]$. The kinetics of the rearrangement of $[Ir_4(CO)_{11}(PPh_2AuPPh_3)]$ into $[(\mu-Ph_3PAu)Ir_4(CO)_{10}(\mu-PPh_2)]$ was investigated and a dissociative mechanism is suggested, confirmed by the activation parameters, $\Delta H^\ddagger = 135,6 \pm 3,8 \text{ kJ. mol}^{-1}$ and $\Delta S^\ddagger = 81,2 \pm 10,9 \text{ J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

In Chapter 4, the synthesis of the pentanuclear cluster $[RhIr_4(CO)_{12}(\mu-PPh_2)]$, obtained from the reaction of $[Ir_4(CO)_{11}(PPh_2H)]$ and $[Rh(CO)_2Cl]_2$ in the presence of

BuLi, in THF, is described. The molecular structure of $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$ has been determined by an X-rays analysis. The cluster has a trigonal bipyramidal structure showing the rhodium atom in an apical position. The crystals are triclinic, spatial group P_1 (bar), a 8,286(1), b 20,59(1), c 9,165(7) Å, α 89,22(5), β 109,19(4), γ 92,04(3) °; Z = 2, R = 0,0858, for 6053 $[I > 2\sigma(I)]$ of 6506 measured reflections. The reaction of $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$ with PPh_3 yielded mono- bis- and trisubstituted clusters, characterized in solution by spectroscopic and analytical measurements. The kinetics of the CO substitution by PPh_3 in $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$ showed two steps: the formation of the bis- and trisubstituted clusters, both by a dissociative mechanism. The activation parameters were $\Delta H^\ddagger = 34,5 \pm 1,3 \text{ kJ. mol}^{-1}$ and $\Delta S^\ddagger = -9,97 \pm 4,39 \text{ J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ for the formation of the bisubstituted cluster, and $\Delta H^\ddagger = 41,5 \pm 1,4 \text{ kJ. mol}^{-1}$ e $\Delta S^\ddagger = -6,5 \pm 4,53 \text{ J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, for the formation of the trisubstituted cluster.

The experimental details of this work are described in Chapter 5.

ABREVIATURAS

cod - 1,5-ciclooctadieno

diars - diarsina

DBU - 1,5-diazabicyclo[5.4.0]-undeca-7-eno

FAB - "fast atom bombardment"

k_{obs} - constante de velocidade observada

THF - tetrahidrofurano

iv - infravermelho

ν_{CO} - frequência de estiramento da ligação CO (referente à espectroscopia iv)

sh - ombro

br - banda alargada

vs - banda muito forte

s - banda forte

m - banda média

w - banda fraca

vw - banda muito fraca

RMN - ressonância magnética nuclear

RMN de ^1H - ressonância magnética nuclear de próton

RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ - ressonância magnética nuclear de fósforo desacoplado de próton

RMN de ^{13}C - ressonância magnética nuclear de carbono

δ - deslocamento químico (referente à espectroscopia RMN)

J - acoplamento

s - singleto

d - dubleto

t - tripleto

m - multipleteo

UV - ultravioleta

INDICE

Capítulo Um - Introdução.....	1
1.1. Desenvolvimento da química de clusters metálicos carbonilados.....	2
1.2. Estruturas de clusters metálicos carbonilados.....	3
1.2.1. Modelos de ligações localizadas.....	6
(a) Regra dos 18 elétrons.....	6
(b) Regra do Número Atômico Efetivo.....	6
1.2.2. Modelos de ligações deslocalizadas.....	8
1.3. Síntese de clusters metálicos carbonilados.....	12
1.3.1. Sínteses que não necessitam condições redox.....	12
(a) pirólise.....	12
(b) fotólise.....	13
1.3.2. Sínteses que envolvem condições redox.....	14
1.4. Reatividade de clusters metálicos carbonilados.....	15
1.4.1. Reações de adição de agentes eletrofilicos.....	16
1.4.2. Reações com nucleófilos.....	17
(a) Reações de adição.....	17
(b) Reações de substituição.....	18
1.5. Química do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ e seus derivados.....	19
1.5.1. Síntese e estrutura cristalina.....	20
1.5.2. Estudos da reatividade de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (1-1).....	23
(a) Ativação térmica.....	23
(b) Ativação química.....	24
1.5.3. Estrutura dos compostos monossustituídos derivados de (1-1).....	25
1.5.4. Estudos cinéticos das reações de substituição de CO em (1-1).....	27
1.5.5. Estudos da reatividade do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_2\text{H})]$ (1-2).....	29
1.6. Objetivos.....	31
1.7. Bibliografia.....	32
Capítulo Dois - Clusters tetranucleados contendo cobalto e irídio.....	36
2.1. Introdução.....	36
2.2. Resultados e discussão.....	42

2.2.1. Síntese do cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ (2-1).....	42
2.2.2. Síntese dos clusters $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12-2n}(\text{cod})_n]$ ($n = 0 - 2$) e $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{12-2n}(\text{cod})_n]$ ($n = 1,2$).....	42
2.2.3. Estrutura dos clusters $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (2-2) e $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{10}$ - $(\text{cod})]$ (2-3) no estado sólido.....	47
2.3. Reatividade do cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ (2-1).....	54
(a) Reação com 1,5-ciclooctadieno.....	54
(b) Reações com fosfinas.....	56
(c) reação de termólise do cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ (2-6).....	66
2.4. Conclusões.....	67
2.5. Bibliografia.....	69
Capítulo Três - Clusters tetraedricos de irídio contendo fragmentos $[\text{MPR}_3]^+$: analogia isolobular entre os fragmentos H^+ e $[\text{AuPPh}_3]^+$	71
3.1. Introdução.....	71
3.2. Resultados e discussão.....	77
3.2.1. Síntese de clusters tetraedricos de irídio contendo o fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$: preparação de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-2) e $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2)]$ (3-4).....	77
3.2.2. Caracterização dos clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-2) e $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2)]$ (3-4).....	80
(a) estudo em solução.....	80
(b) estruturas dos clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-2) e $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2)]$ (3-4) no estado sólido.....	83
3.2.3. Reatividade do cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2)]$ (3-4).....	92
(a) Reações do composto (3-4) com fosfinas.....	92
(b) reação do cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2)]$ (3-4) com CF_3COOH	95
3.2.4. Rearranjo dos clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-2) em $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2)]$ (3-4) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-6) em $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)]$ (3-5).....	95
(a) estudos preliminares.....	95
(b) experiências cinéticas.....	97
3.3. Conclusões.....	102
3.4. Bibliografia.....	103

Capítulo Quatro - Síntese e reatividade do cluster $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\text{PP}_2)]$	106
4.1. Introdução.....	106
4.2. Resultados e discussão.....	108
4.2.1. Preparação do cluster $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_2)]$ (4-1).....	108
4.2.2. Caracterização do cluster (4-1).....	110
(a) estudos preliminares.....	110
(b) estudo de difração de raios-X do cluster (4-1).....	111
4.2.3. Estudos de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ e ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ a várias temperaturas do cluster (4-1).....	117
4.2.4. Reações de substituição de CO por trifenilfosfina no cluster (4-1).....	122
4.2.5. Caracterização dos produtos (4-2), (4-3) e (4-4).....	123
(a) $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)]$ (4-2).....	123
(b) $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2(\text{PPh}_2)]$ (4-3) e $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3(\text{PPh}_2)]$ (4-4).....	131
4.2.6. Estudo cinético da substituição de CO por PPh_3 no cluster $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_2)]$ (4-1).....	137
(a) estudos preliminares.....	137
(b) medidas cinéticas das reações de substituição.....	139
4.3. Conclusões.....	143
4.4. Bibliografia.....	144
Capítulo Cinco - Parte experimental.....	146
5.1. Parte experimental geral.....	146
5.2. Capítulo 2.....	148
5.3. Capítulo 3.....	151
5.4. Capítulo 4.....	154
5.6. Bibliografia.....	157
Conclusões Gerais.....	158
Apêndice I.....	159

Capítulo Um

Introdução

Uma análise da Tabela Periódica abaixo mostra que somente um número reduzido de elementos não é capaz de formar clusters moleculares, ou compostos contendo infinitas cadeias de clusters.¹

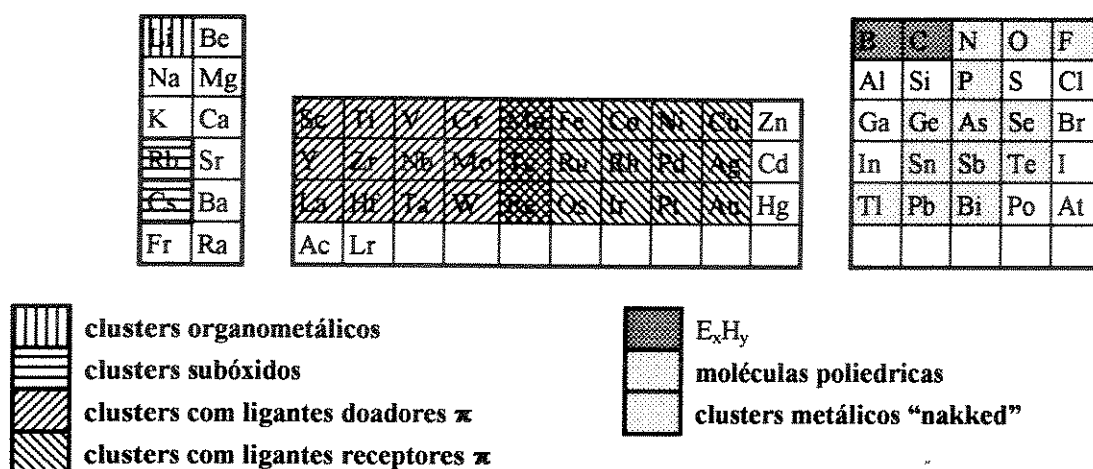


Figura 1.1. Elementos capazes de formarem clusters e tipos de clusters existentes.

Os clusters metálicos podem ser definidos como compostos que contém um grupo finito de átomos metálicos, mantidos unidos completamente ou em extensão significativa, por ligações diretas metal-metal, embora alguns átomos não metálicos possam também estar associados a eles^{1,2}.

Os clusters homonucleados contém somente um tipo de átomo metálico, enquanto que clusters heteronucleados ou clusters mistos, são definidos como compostos que possuem, pelo menos, uma ligação metal-metal entre átomos metálicos diferentes. Esta tese enfatizará clusters metálicos carbonilados homo- e heteronucleados, que possuem três ou mais átomos metálicos em baixo estado de

oxidação e são estabilizados por ligantes doadores σ e receptores π , sendo exemplos típicos desta classe de clusters as carbonilas binárias polinucleadas $[M_x(CO)_y]^{z(3)}$.

1.1: Desenvolvimento da química de clusters metálicos carbonilados

A descoberta dos compostos $[Co_2(CO)_8]^4$, $[Fe_2(CO)_9]^5$ e $[Fe_3(CO)_{12}]^{6,7}$ no início deste século marcou o nascimento da química dos clusters metálicos carbonilados.

Hieber⁸ descreveu, entre os anos 30 e 50, uma série de compostos neutros e aniônicos contendo mais de um átomo metálico. Nesta época, as estruturas dos compostos polimetálicos eram desconhecidas devido à inexistência de técnicas para a sua determinação e, portanto, o desenvolvimento completo de sua química era muito difícil.

A estrutura molecular do composto $[Fe_2(CO)_9]$ só foi descrita em 1939, por Powell e Ewens⁹, que coletaram os dados provenientes da difração de raios-X e os processaram a mão. A molécula exibe três ligantes CO em ponte entre os átomos de ferro, os quais por sua vez possuem três ligantes CO ligados terminalmente. Esta estrutura forneceu a primeira idéia da constituição de um cluster metálico carbonilado, pois a pequena distância entre os dois átomos de ferro (2,46 Å) indicava a possibilidade de uma ligação metal-metal. Essas características foram encontradas posteriormente em vários clusters. Outro marco no desenvolvimento desta área da química foi a determinação da estrutura do composto $[Mn_2(CO)_{10}]^{10}$, no qual foi visto pela primeira vez uma ligação metal-metal sem a sustentação de carbonilas em ponte que hoje constitui o tipo mais comum de ligação metal-metal em clusters metálicos carbonilados.

Houve um progresso notável no estudo desta área somente no momento em que os métodos para a determinação das estruturas dos compostos foram desenvolvidos. A partir da década de 60 difratômetros de raios-X acoplados a computadores cada vez mais potentes tornaram-se disponíveis. Também nesta época, foram desenvolvidas teorias para explicar as ligações em clusters metálicos carbonilados. Na década de 70, com o surgimento de imãs potentes, espectrômetros de RMN de alto campo passaram a ser utilizados, tornando possível a caracterização de vários novos compostos polimetálicos em solução. Os primeiros esforços no sentido de sistematizar rotas sintéticas só foram feitos posteriormente, nos anos 80, e existem poucos trabalhos que tratam de metodologias de síntese de clusters^{3,8,11-14}. Estudos sistemáticos acerca da reatividade de clusters metálicos carbonilados são recentes e raros na literatura¹².

1.2. Estruturas de clusters metálicos carbonilados

As estruturas de clusters metálicos carbonilados podem ser estudadas no estado sólido e em solução, e muitas vezes elas podem ser diferentes.

A melhor maneira de se determinar a estrutura molecular de um composto no estado sólido é, sem dúvida, através da análise de difração de raios-X em monocristais, que fornece distâncias e ângulos de ligações. Recentemente, tem havido um interesse muito grande no estudo do empacotamento desses clusters no estado sólido, isto é, na análise de suas estruturas cristalinas¹⁵.

Em solução, estudos estruturais são realizados por ressonância magnética nuclear, que pode ser utilizada para identificar ligantes coordenados a clusters metálicos e estudar seu comportamento dinâmico em solução. A RMN de ¹H é usada para detectar a presença de ligantes hidretos e também nos casos em que o composto possui ligantes orgânicos. Quando em combinação com a RMN de ¹³C, permite a

identificação dos seus modos de interação com os centros metálicos. A RMN de ^{13}C é também bastante utilizada no estudo da fluxionalidade dos ligantes carbonilas e ligantes orgânicos de clusters metálicos. Em geral, a análise é dificultada devido à abundância pequena do núcleo de ^{13}C , de 1,1%, e a amostra necessita ser enriquecida com $^{13}\text{CO}^{(16)}$. Em alguns casos, informações estruturais também podem ser obtidas quando o cluster contém outros núcleos ativos, tais como $^{31}\text{P}^{(17)}$, e até núcleos metálicos como $^{195}\text{Pt}^{(18)}$, $^{103}\text{Rh}^{(19)}$ e $^{59}\text{Co}^{(20)}$.

A espectrometria de massas, usando como fonte átomos ou ions de alta energia (FAB) tem sido bastante utilizada ultimamente para a caracterização principalmente de clusters aniônicos e instáveis termodinamicamente pois, quando comparada com a espectrometria de massas por impacto de elétrons, tem a vantagem de não destruir o cluster, através de fragmentação. Na maioria dos casos, o espectro fornece o pico molecular do cluster, e permite sua formulação, que pode ser confirmada pelos resultados da sua análise elementar. A espectroscopia infravermelho é bastante útil na identificação de compostos conhecidos, através da comparação com espectros existentes e é também utilizada no monitoramento de reações em solução. Para os clusters carbonilados, a faixa de varredura do espectro situa-se entre 2200 e 1600 cm^{-1} , onde se encontram os estiramentos relativos às carbonilas terminais e em ponte. Esses espectros na região do infravermelho são, na verdade, “impressões digitais” de clusters carbonilados¹¹.

Os clusters metálicos carbonilados apresentam um número imenso de formas²¹, que variam desde um simples arranjo triangular de três átomos metálicos até estruturas melhor descritas como fragmentos de redes metálicas de empacotamento compacto, como o hexagonal (hcp), o cúbico de face centrada (fcc) ou o cúbico de corpo centrado (bcc). Na Figura 1.2 estão ilustrados alguns exemplos das diferentes geometrias exibidas pelos clusters metálicos carbonilados.

No início dos anos 70 tornou-se aparente que as estruturas dos clusters metálicos carbonilados e as de clusters de elementos representativos podiam ser descritas em termos de um conjunto de regras de contagem de elétrons análogas àquelas desenvolvidas por Sidgwick e Powell²² e por Nyholm e Gillespie²³ (Teoria da Repulsão Eletrônica da Camada de Valência) para moléculas simples de elementos representativos, entretanto através deste modelo não era possível racionalizar a estrutura de clusters deficientes em elétrons, isto é, dos boranos e das carbonilas polinucleadas de nuclearidade maior que 5, e portanto foi necessário o desenvolvimento de modelos baseados em ligações deslocalizadas para que essas estruturas fossem melhor descritas.

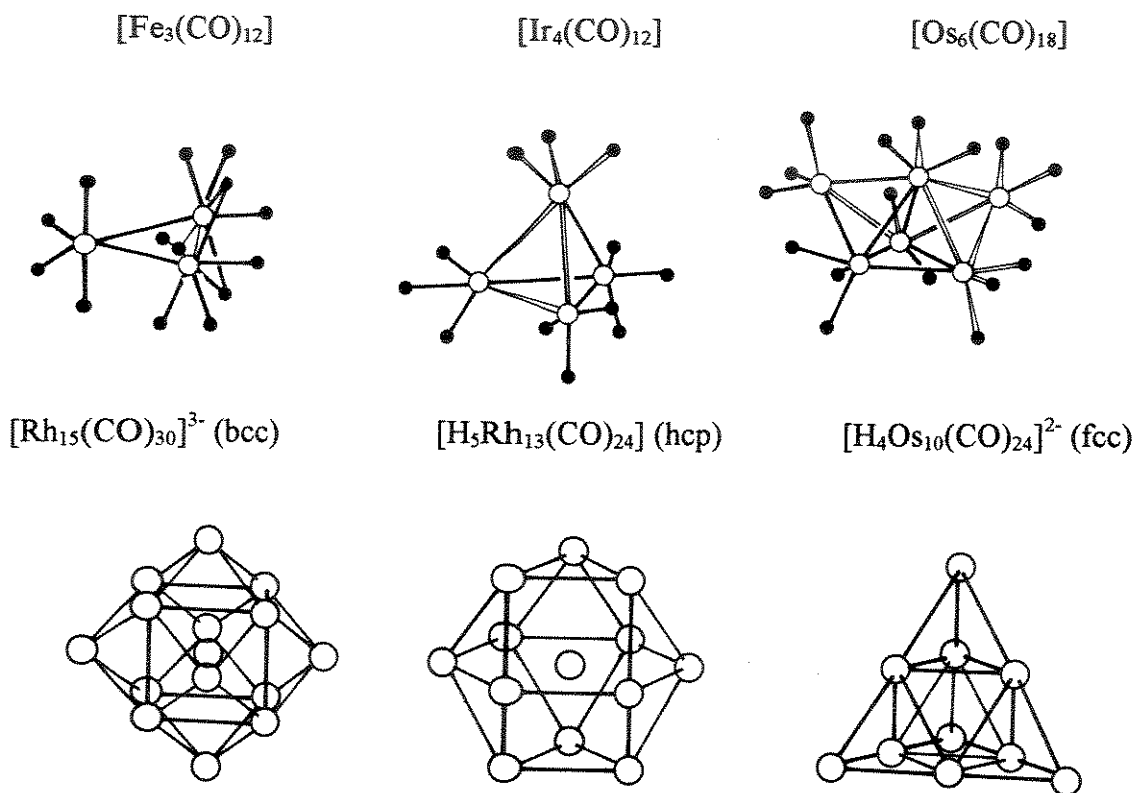


Figura 1.2. Exemplos de estruturas exibidas por clusters metálicos carbonilados.

1.2.1. Modelos de ligações localizadas

(a) Regra dos 18 elétrons²⁴

A regra dos 18 elétrons permite racionalizar, da maneira mais simples, a estrutura de clusters metálicos carbonilados pequenos. As ligações metal-metal são consideradas ligações localizadas nas arestas do esqueleto metálico, do tipo dois centros e dois elétrons. Os nove orbitais do metal (um orbital *s*, três orbitais *p* e cinco orbitais *d*) estão envolvidos em ligações metal-metal e metal-ligante (σ e π), o que leva à configuração estável de 18 elétrons de valência, como a de um gás nobre. Por exemplo, no cluster tetranucleado $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$, a cada centro metálico (Ir^0 , d^9) estão associados três ligantes CO doadores de dois elétrons e o metal pode ser visto como contendo quinze elétrons de valência. A presença de três ligações metal-metal permite que cada átomo de irídio obedeça formalmente à regra dos 18 elétrons.

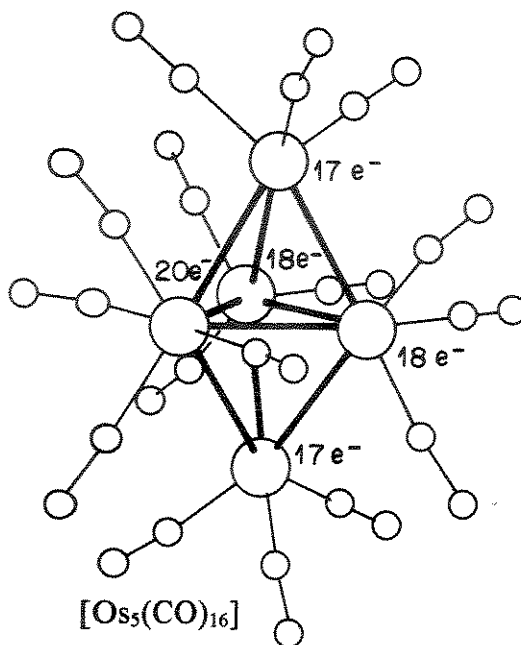
(b) Regra do número atômico efetivo²⁵

Em geral é mais conveniente contar os elétrons do cluster como um todo, do que realizar uma contagem dos elétrons associados a cada átomo metálico. Nesse caso, embora as arestas do poliedro metálico ainda representem ligações de dois centros metálicos e dois elétrons, não é necessário que cada metal possua 18 elétrons, mas que a contagem de elétrons do cluster como um todo seja satisfeita. A cada poliedro metálico está associado um “número mágico” de elétrons, por exemplo, ao triângulo, 48, ao tetraedro, 60, à bipirâmide trigonal, 72 e ao octaedro, 86 elétrons de valência.

O número total de elétrons de valência no cluster, N , é dado por: $N = 18n - 2E$ $\therefore E = (18n - N)/2$, onde n é o número de átomos metálicos, e E o número de arestas do anel ou poliedro. Por exemplo, para o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$, que possui 60

elétrons de valência ($E = [(18 \times 4) - 60] / 2 = 6$), são previstas seis ligações de dois centros e dois elétrons, e logo uma estrutura tetraédrica é esperada.

No caso do composto $[\text{Os}_5(\text{CO})_{16}]$, cuja estrutura molecular é mostrada abaixo, os átomos metálicos individualmente não obedecem à regra dos 18 elétrons, mas o cluster como um todo tem 72 elétrons de valência e $E = [(18 \times 5) - 72] / 2 = 9$, correspondendo à uma bipirâmide trigonal.



A regra do número atômico efetivo falha para muitos clusters, precisamente porque as arestas do poliedro metálico necessariamente não representam ligações formais de dois centros e dois elétrons. Por exemplo, para o cluster octaédrico $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$, o qual possui 86 elétrons de valência $[(9 \times 6) + (16 \times 2)]$, são previstas 11 ligações metal-metal $[E = (18 \times 6) - 86] / 2 = 11$. Desta forma, as ligações somente podem ser descritas em termos de ligações de dois centros e dois elétrons se considerarmos uma ressonância das onze ligações, previstas pela regra do número atômico efetivo, entre as doze arestas do octaedro²⁶.

1.2.2. Modelos de ligações deslocalizadas

Para clusters que não obedecem à regra do número atômico efetivo, o modelo mais aplicado para a contagem de elétrons é a teoria do par de elétrons do esqueleto metálico (Skeletal Electron Pair Theory - SEPT), também conhecida como Regras de Wade²⁷⁻²⁹, desenvolvidas por Wade³⁰ e Mingos³¹. Neste modelo, faz-se uma analogia entre o cluster metálico carbonilado e o cluster hidreto de boro, também chamado de borano, de nuclearidade correspondente.

A estequiometria dos boranos não permite que as ligações nestes compostos sejam descritas como nos hidrocarbonetos, pois o número de elétrons é insuficiente para permitir a ligação clássica de dois centros e dois elétrons. Wade desenvolveu o modelo denominado de ligações multicêntricas, no qual um par de elétrons pode ligar três ou mais átomos, para descrever as ligações nesses compostos deficientes em elétrons. Por exemplo, no composto $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$, cada átomo de boro utiliza um orbital híbrido sp e um elétron na ligação com o hidrogênio, restando três orbitais (um híbrido sp e dois orbitais p) e dois elétrons para formar as ligações boro-boro. Como os clusters metálicos carbonilados possuem estruturas que se assemelham muito às dos boranos, foi proposto que um mesmo número de orbitais e de elétrons estaria envolvido nas ligações dos esqueletos dos boranos e dos clusters metálicos carbonilados. As regras de Wade são sumarizadas a seguir:

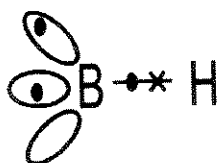
1. Somente três orbitais híbridos são usados para ligações metal-metal por fragmento metálico, sendo que os outros seis orbitais remanescentes são usados para ligações metal-carbonilas dos tipos σ e π .

2. Os seis orbitais são preenchidos primeiramente, requerendo $6n$ pares de elétrons do cluster, sendo n o número de átomos metálicos.

3. A geometria do esqueleto metálico pode ser estabelecida considerando o número de pares de elétrons restantes, $S = \frac{1}{2}(N - 12n)$, sendo N o número de elétrons de valência do cluster, para um poliedro com n vértices, $S = n + 1$, sendo S o número de pares de elétrons envolvidos nas ligações metal-metal.

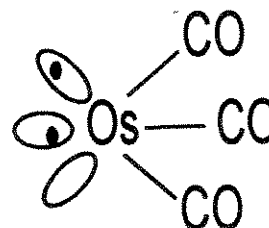
Para os clusters com $S > n + 1$, a terminologia usada foi a mesma dos hidretos de boro: $S = n + 1$ define uma estrutura *closo*, em que os n átomos metálicos definem os n vértices do poliedro; $S = n + 2$ define uma estrutura *nido*, em que um dos vértices do poliedro *closo* está ausente; $S = n + 3$ define uma estrutura *aracno*, em que dois dos vértices do poliedro básico estão ausentes.

A seguir, as regras de Wade são usadas para demonstrar que um mesmo número de pares de elétrons esqueletais estão envolvidos nas ligações dos poliedros octaédricos dos compostos $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ e $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$.



$$N = \{(3 \times 6) + 6 + 2\} = 26$$

$$S = \frac{1}{2}\{26 - (2 \times 6)\} = 7$$



$$N = \{(8 \times 6) + 36\} = 86$$

$$S = \frac{1}{2}\{86 - (6 \times 6 \times 2)\} = 7$$

Na Tabela a seguir estão descritos os poliedros metálicos previstos pelas Regras de Wade³², de acordo com o número de pares de elétrons envolvidos em ligações B-B e metal-metal nos boranos e clusters metálicos carbonilados, respectivamente.

S	poliedro de referência	número de átomos de boro ou metal do poliedro		
		closo	nido	aracno
5	tetraedro	4	3	2
6	bipirâmide trigonal	5	4	3
7	octaedro	6	5	4
8	bipirâmide pentagonal	7	6	5
13	icosaedro	12	11	10

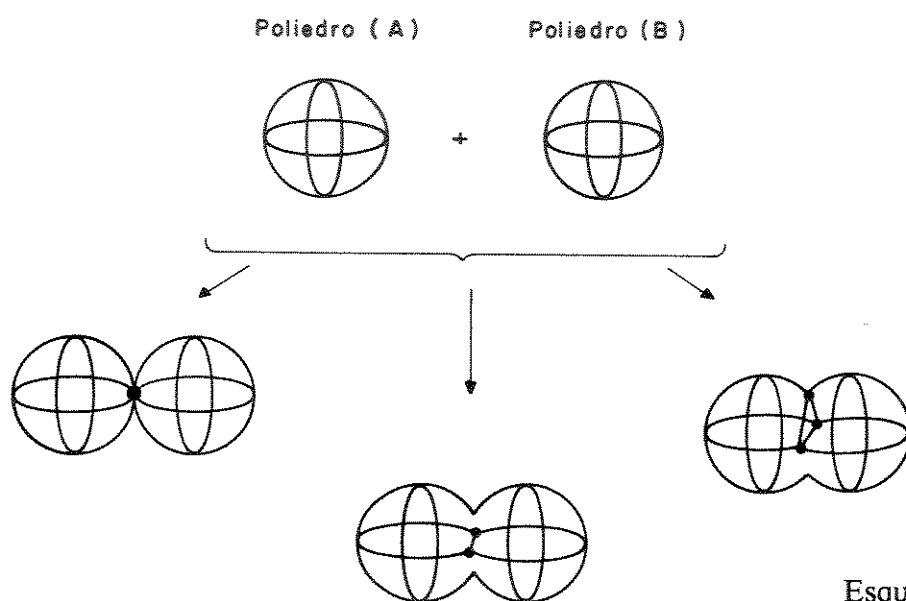
Por exemplo, no cluster $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$ seis dos nove orbitais de valência de cada metal estão envolvidos em ligações Rh-CO e esses orbitais são preenchidos primeiramente, o que significa que 72 ($6 \times 6 \times 2$) dos 86 elétrons de valência estão envolvidos em ligações M-CO dos tipos σ e π . Os quatorze elétrons restantes ($86-72$) estão envolvidos em ligações metal-metal, sendo S o número de pares de elétrons do esqueleto, igual a $14/2 = 7$, o que define um poliedro *closo*, no caso um octaedro.

Para os clusters tetraedricos da série $[\text{M}_4(\text{CO})_{12}]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$ e Ir), $S = \{[(9 \times 4) + (12 \times 2)] - (12 \times 4)\}/2 = 6$. A estrutura destes clusters tetranucleados deriva de uma bipirâmide trigonal com um vértice a menos (estrutura *nido*, $n = 4$), sendo pois, um tetraedro.

Mingos³³, através de estudos teóricos, estendeu as regras básicas de Wade, empregando o conceito de analogia isolobular^{34,35} para racionalizar a estrutura de clusters mistos. De acordo com esta analogia, se os orbitais de fronteira de diferentes fragmentos metálicos possuem simetria e energia similares, e doam o mesmo número de elétrons para o cluster, eles podem ser considerados isolobulares. Várias geometrias de clusters compostos por diferentes metais foram racionalizadas empregando esse conceito, em conjunto com as Regras de Wade²⁶.

As regras de Wade são um guia bastante útil para a racionalização da geometria de clusters contendo até dez átomos metálicos. Entretanto, clusters metálicos carbonilados de alta nuclearidade podem exibir uma grande variedade de

estruturas “condensadas”, as quais são derivadas de unidades pequenas, pelo compartilhamento de vértices, arestas ou faces. Um modelo usado para a contagem de elétrons nesse tipo de clusters é o Princípio de Fusão do Poliedro, desenvolvido por Mingos³⁶, adequado para dois ou mais clusters que possuem um átomo ou conjunto de átomos em comum. No Esquema 1.1 são ilustrados os três tipos fundamentais de condensação. Por exemplo, o cluster $[\text{Os}_5(\text{CO})_{15}]^{2-}$ pode ser descrito, usando este modelo de contagem de elétrons, como sendo resultante da fusão de dois tetraedros (2×60), os quais compartilham uma face triangular ($120 - 48$), formando uma bipirâmide trigonal de 72 elétrons de valência.



Outro modelo desenvolvido para racionalizar a estrutura eletrônica de clusters de alta nuclearidade é o da Contagem Topológica de Elétrons, desenvolvido por Teo³⁷⁻³⁹, baseado no teorema de Euler. Tendo em vista que o presente trabalho trata de clusters contendo no máximo cinco átomos metálicos, esses modelos não serão discutidos.

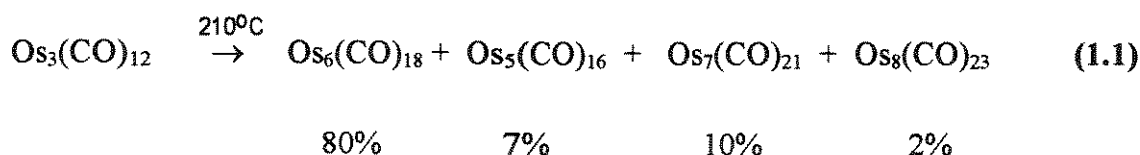
1.3. Síntese de clusters metálicos carbonilados

Para facilitar a discussão deste tema, neste trabalho foram consideradas reações de síntese aquelas que ocorrem com mudança da nuclearidade do cluster, e no item “reatividade” foram apresentadas reações que ocorrem sem mudança da nuclearidade. Os métodos existentes para a síntese de clusters metálicos carbonilados podem ser divididos em dois tipos: sínteses que não necessitam de condições redox e sínteses que necessitam de condições oxidantes ou redutoras.

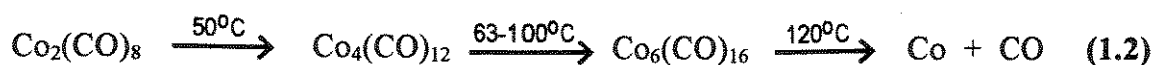
1.3.1. Sínteses que não necessitam de condições redox

(a) Pirólise

Este é o método mais usado na preparação de carbonilas homo- ou heteronucleadas binárias e envolve o aquecimento de clusters carbonilados ou espécies carbonílicas mononucleadas em um solvente, geralmente apolar, ou a vácuo. Devido ao aquecimento esta rota não é seletiva, como ilustra a pirólise a vácuo do composto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ (equação (1.1))⁴⁰.



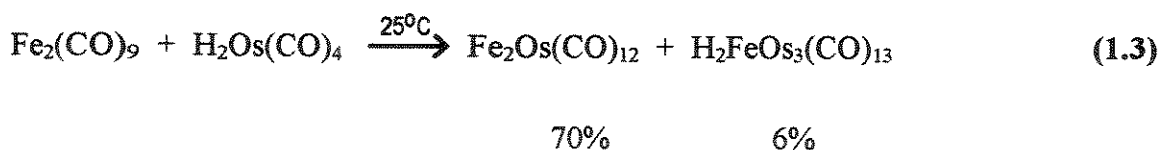
Em alguns casos, o controle da temperatura permite uma maior seletividade dos produtos, como mostrado na equação (1.2)⁴¹.



Ainda não há um completo entendimento do mecanismo de crescimento dos clusters carbonilados durante a pirólise, mas foram propostos mecanismos que envolvem a eliminação de fragmentos metálicos contendo 18 elétrons de valência, a

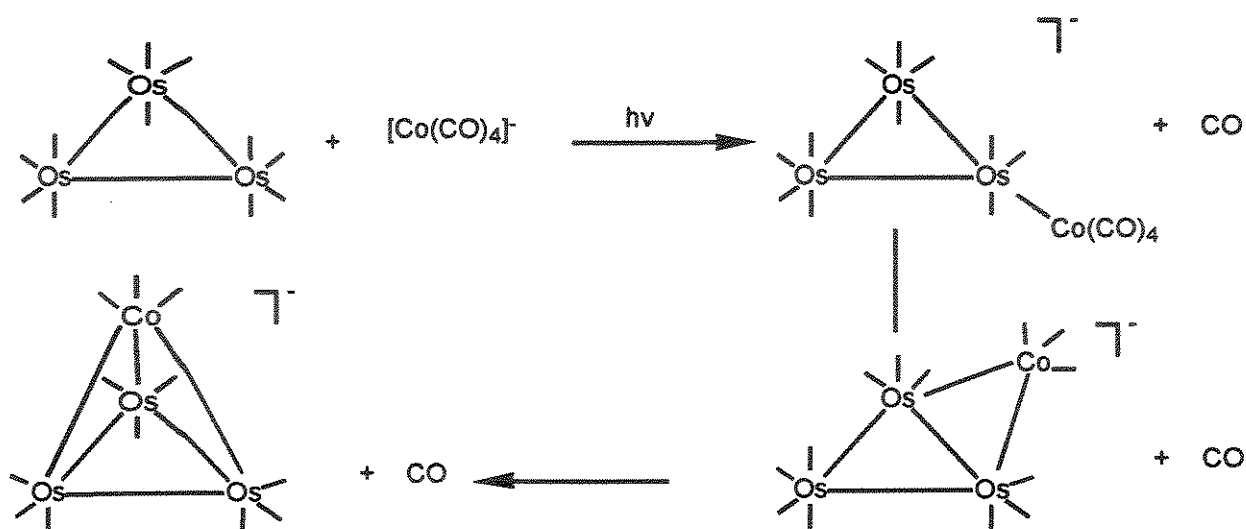
partir de clusters pequenos, seguido pela condensação dos fragmentos insaturados resultantes, como na formação dos compostos $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]$ e $[\text{Os}_5(\text{CO})_{16}]^{40}$, ou mesmo a condensação de espécies insaturadas, resultantes da dissociação de CO, como na formação de $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ a partir de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]^{41}$.

Apesar dos problemas de seletividade, esta é uma rota bastante usada para a síntese de clusters mistos, como exemplificado na equação (1.3)⁴².



(b) Fotólise

Este método é usado na síntese de clusters homo- ou heteronucleados, e embora não tenha sido um método sintético muito empregado, possui um grande potencial. As energias das ligações M-CO são da ordem do comprimento de onda da radiação ultravioleta. Desta maneira, na presença de radiação UV, a eliminação seqüencial de CO ocorre facilmente em clusters metálicos carbonilados, produzindo espécies estabilizadas pelo solvente ou deficientes em elétrons, que podem reagir com um complexo de 18 elétrons para formar uma ligação metal-metal do tipo doador-receptor. Um exemplo é a reação de $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ com $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, produzindo o monoânion $[\text{CoOs}_3(\text{CO})_{13}]^-$, e ilustrada no Esquema 1.2⁴³. Embora os intermediários desta reação não tenham sido observados, foi proposto que cada perda de CO é acompanhada pela formação de uma ligação metal-metal.



Esquema 1.2

1.3.2. Sínteses que envolvem condições redox

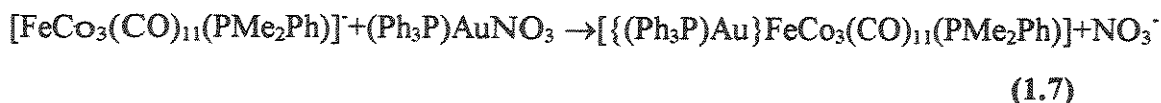
Os clusters metálicos carbonilados de pequena nuclearidade são geralmente produzidos diretamente, através da carbonilação redutiva de haletos ou óxidos de metais de transição, como exemplificado na equação (1.4)⁴⁴.



A maneira mais simples de aumentar a nuclearidade de um cluster é através da reação de um complexo carbonilado ou cluster neutro com um agente redutor, o que resulta na formação de fragmentos reativos que, por condensação, formam clusters de nuclearidade maior, como mostrado nas equações (1.5)⁴⁵ e (1.6)⁴⁶. Um grande problema associado ao uso desse método é a falta de seletividade, outro é a dificuldade de separação dos produtos formados.



A reação de clusters neutros ou aniônicos com fragmentos eletrofílicos também pode produzir clusters de nuclearidade maior, como ilustrado na equação (1.7)⁴⁷.

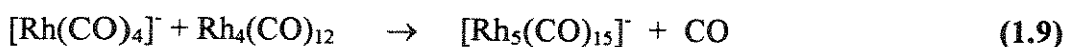


Outra maneira de se aumentar a nuclearidade de um cluster é através do deslocamento de haletos ou pseudohaletos de complexos metálicos por carbonilas aniônicas (equação (1.8))⁴⁸.



Através desse método de síntese pode-se obter bons rendimentos dos produtos, mas muitas vezes são formados clusters mistos inesperados de alta nuclearidade, como por exemplo o cluster $[\text{Ni}_6\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{48}\text{H}_{6-n}]^{n-}$, obtido na reação de PtCl_2 com $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ (49).

Finalmente, a nuclearidade de um composto pode ser aumentada de maneira controlada e sistemática pelo deslocamento de uma carbonila de um cluster neutro por uma carbonila metálica aniônica, como é mostrado na equação (1.9)⁵⁰.



O ânion pode ser mono- ou polinucleado, sendo que o processo de condensação ocorre com o deslocamento de ligantes CO e formação de ligações metal-metal em todos os casos.

1.4. Reatividade de clusters metálicos carbonilados

A racionalização das reações de clusters metálicos carbonilados é dificultada pois, muitas vezes, não se consegue estabelecer com certeza o sítio do ataque

nucleofílico ou eletrofílico e nem prever a natureza dos produtos formados. Mesmo em clusters contendo três ou quatro átomos metálicos são observados rearranjos no poliedro metálico e até mesmo fragmentação, que pode ser seguida da condensação dos fragmentos gerados, levando à formação de produtos inesperados de nuclearidade maior ³¹, ocasionando uma grande dificuldade na classificação destas reações. Todos estes fatores dificultam o entendimento das reações destes compostos.

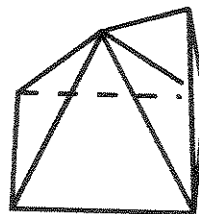
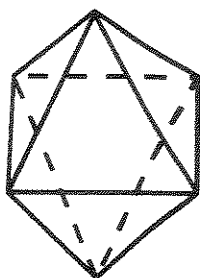
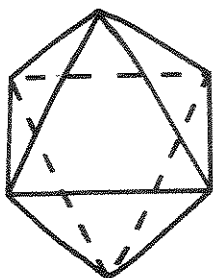
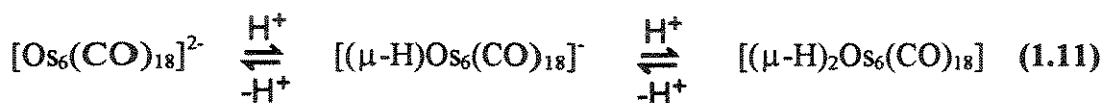
A seguir serão discutidas as principais classes de reações dos clusters metálicos carbonilados, que foram classificados na maioria dos casos de acordo com a natureza do produto formado, devido a ausência de dados de cinética.

1.4.1. Reações de adição de agentes eletrofílicos

Os clusters aniônicos são especialmente fáceis de serem protonados por ácidos, tais como HBF₄, CF₃COOH ou HX (X = haleto), em solventes orgânicos. Os produtos geralmente contem o hidreto em ponte entre dois metais, porém foram descritos clusters em que o hidrogênio se encontra ligado terminalmente^{51,52}, em ponte em uma face do poliedro metálico e até mesmo em posição intersticial^{11,54}. A remoção de ligantes H⁺ de clusters pode ser realizada usando haletos ou bases, como DBU ou KOH, em solventes apropriados. Um exemplo de desprotonação reversível de um hidreto metálico é mostrado na equação (1.10)⁵⁵.



A adição de H⁺ não altera o número de elétrons de valência do cluster logo, de acordo com as Regras de Wade, não são esperados rearranjos do poliedro metálico. Entretanto, as vezes podem ocorrer rearranjos, principalmente nos clusters contendo seis ou mais átomos metálicos (equação (1.11))⁵⁶, indicando que, nestes casos, várias estruturas de energias muito próximas são possíveis.



As reações de clusters aniônicos com eletrófilos mais volumosos, como por exemplo CH_3^+ , podem levar à formação de produtos em que o eletrófilo encontra-se ligado ao oxigênio da carbonila, como mostrado na equação (1.12)⁵⁷.



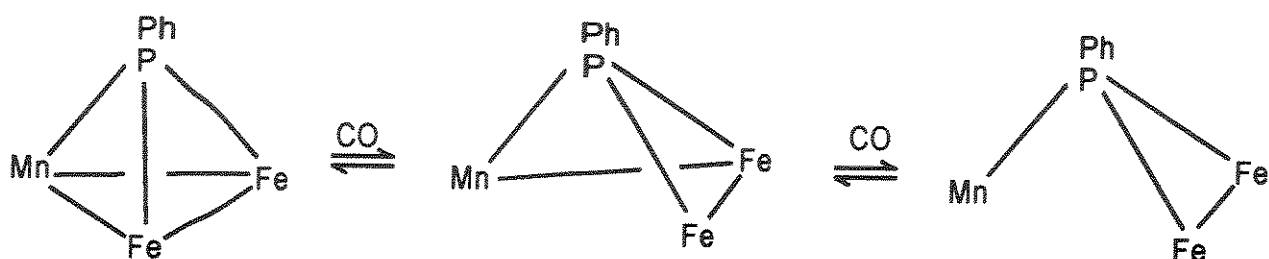
1.4.2. Reações com nucleófilos

As reações de clusters com nucleófilos podem ser divididas em duas categorias: aquelas que resultam na quebra de ligações metal-metal, com formação de produtos de adição e reações em que ocorre a substituição de ligantes.

(a) Reações de adição

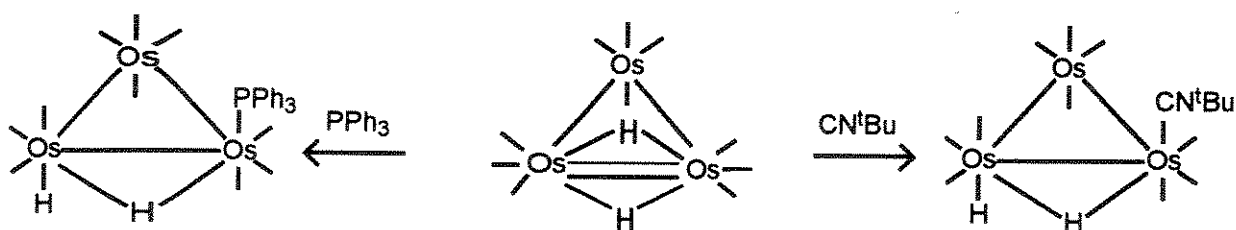
As ligações metal-metal de clusters de metais de transição do primeiro e segundo períodos são, em geral, mais fracas que as ligações metal-ligantes, e por isso são facilmente rompidas nas reações com nucleófilos¹². Este rompimento, frequentemente observado, pode proporcionar a degradação total do composto. Para que isto não ocorra é necessário que os metais estejam fortemente ligados por ligantes em ponte, que vão atuar como uma âncora, evitando assim a fragmentação do cluster durante a reação. Neste caso, a reação pode ser controlada, com o rompimento de

somente uma ligação metal-metal, por nucleófilo adicionado, como exemplificado no Esquema 1.3⁵⁸.



$[(\mu_3\text{-PhP})\text{Fe}_2\text{Mn}(\text{CO})_8(\text{cp})]$
 $[(\mu_3\text{-PhP})\text{Fe}_2\text{Mn}(\text{CO})_9(\text{cp})]$
 $[(\mu_3\text{-PhP})\text{Fe}_2\text{Mn}(\text{CO})_{10}(\text{cp})]$
 Esquema 1.3

Clusters insaturados são raros, e reagem com nucleófilos sem perda de ligante, já que ocorre o rompimento de uma ligação dupla metal-metal, como ilustrado no Esquema 1.4^{59,60}.



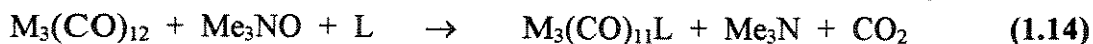
$[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)]$
 $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$
 $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NC}^t\text{Bu})]$
 Esquema 1.4

(b) Reações de substituição

Quando a reação com um nucleófilo ocorre com a substituição de uma carbonila, não há rompimento de ligação metal-metal. Esta substituição pode se dar através de ativação térmica que, por não ser muito seletiva, pode levar à formação de

uma mistura de produtos, os quais podem ser formados através de mecanismos dissociativos ou associativos, de modo semelhante aos complexos mononucleados. Entretanto os clusters podem também reagir com nucleófilos para formar produtos de substituição através de mecanismos que envolvem a dissociação de ligações metal-metal, com a fragmentação do composto⁶¹, e recombinação dos fragmentos para gerar um produto de mesma nuclearidade que o cluster inicial o que, obviamente, não ocorre em compostos mononucleados.

A substituição de ligantes pode ser efetuada através de ativação química, realizada com reagentes tais como Me₃NO, haletos ou por eletrocatalise. Estas reações são mais seletivas e geralmente levam à formação de um único produto. O Me₃NO reage com uma das carbonilas do cluster, oxidando-a a CO₂, e desta forma gerando um sítio insaturado. Esta reação pode ser feita na presença do nucleófilo que se deseja adicionar ao cluster, como ilustrado na equação (1.14)⁶², e geralmente o produto é obtido em rendimentos acima de 90%.



(M = Fe, Ru ou Os; L = PPh₃, AsPh₃ ou P(OPh)₃)

1.5. Química do cluster [Ir₄(CO)₁₂] e de seus derivados

O cluster dodecacarbonilatetrairídio, [Ir₄(CO)₁₂] (1-1), tem sido um dos compostos mais estudados dentre os clusters descritos na literatura. Os produtos das reações deste cluster com diferentes ligantes apresentam uma grande variedade de formas geométricas e, de maneira geral, são estáveis ao ar, o que não é o caso dos derivados análogos de cobalto e ródio.

A maior parte da química do cluster (1-1) foi desenvolvida a partir da década de 70. Em 1977, um trabalho de revisão bibliográfica sobre clusters tetranucleados⁶³

tratou da síntese e de alguns aspectos da reatividade deste composto. Desde então, vários artigos foram publicados a respeito do arranjo estereoquímico dos ligantes em seus derivados, dos processos fluxionais em solução e dos estudos cinéticos de substituição de CO⁶⁴⁻⁷⁸.

1.5.1. Síntese e estrutura cristalina

O composto (1-1) foi primeiramente sintetizado por Hieber e Lagally⁷⁹ em 1940, pela reação de IrX₃, [IrX₆]⁴⁻ ou [IrX₆]³⁻ (X = Cl, Br ou I) com monóxido de carbono, na presença de cobre ou prata como receptor de halogênio, sob condições severas (350 atm, 100-200°C), não tendo sido descrito o rendimento. Posteriormente, foram descritas rotas alternativas para a síntese de (1-1), tais como a reação de IrCl₃.6H₂O com monóxido de carbono, a 50 atm e 60°C, em metanol, com um rendimento de 50-60%⁸⁰ e a reação de Ir(CO)₂Cl(*p*-toluidina) com zinco na mistura de 2-metoxietanol e água na presença de CO (4 atm) a 90°C, com rendimento entre 80 a 85%⁸¹. Outro método para a síntese de (1-1) foi descrito por Whyman⁸² e envolve a reação de Na₂IrCl₆.6H₂O com CO (100 atm) em 2-metoxietanol, na presença de cobre, a 100°C, com um rendimento de 72-80%, que pode ser aumentado para 90% se a pressão for de 200 atm. Recentemente foi descrita uma nova rota sintética envolvendo a reação de soluções de cloretos de Ir(III) ou Ir(IV) em ácido fórmico 98%, a 100°C em uma ampola fechada, com rendimento de 100% de (1-1)⁸³.

A estrutura cristalina e molecular de (1-1) foi determinada em 1978 por Churchill e Hutckinson⁸⁴, através de uma análise de difração de raios-X, e é mostrada na Figura 1.3. O cluster (1-1) exhibe somente carbonilas ligadas terminalmente, cujo arranjo possui simetria *Td*, diferindo dos compostos análogos de cobalto⁸⁵ e ródio⁸⁶, os quais possuem três carbonilas ligadas em ponte nos três átomos metálicos basais, com o abaixamento da simetria molecular do arranjo dos ligantes CO para *C_{3v}*.

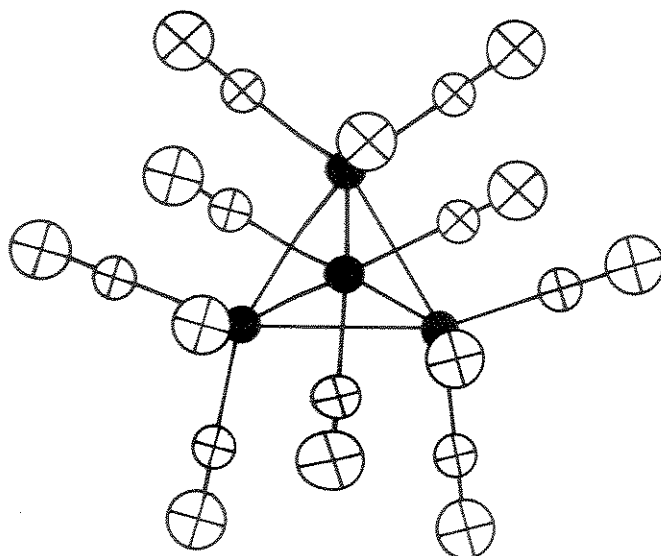


Figura 1.3. Estrutura molecular do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (1-1), determinada através de uma análise de difração de raios-X em monocristais⁸⁴.

Foram propostas várias explicações para as diferenças estruturais observadas nos clusters $[\text{M}_4(\text{CO})_{12}]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$ e Ir). Benfield e Johnson⁸⁷, investigaram a estereoquímica dos clusters $[\text{M}_4(\text{CO})_{12}]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$ e Ir), e observaram que as estruturas com simetria C_{3v} tem as carbonilas arranjadas aproximadamente segundo os vértices de um icosaedro, ao passo que o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (1-1), com simetria T_d , possui um empacotamento de carbonilas do tipo cubo octaédrico, como mostrado na Figura 1.4. Essa mudança de geometria pode ser vista como uma consequência do aumento do tamanho dos metais. O icosaedro é o empacotamento no qual as interações entre os ligantes carbonilas são minimizadas, sendo adotado pelos clusters com metais menores. Já no caso do cluster (1-1), os átomos metálicos são maiores e cabem melhor no interstício de um cubo octaédrico de ligantes CO.

Keper e Willians⁸⁸ propuseram que além do tamanho dos átomos, fatores eletrônicos devem também ser levados em conta. Desta forma, a preferência do cluster (1-1) pela estrutura T_d é atribuída à maior interpenetração dos orbitais 5d do irídio, isto é, a ligações metal-metal mais fortes do que no caso de $[M_4(CO)_{12}]$ ($M = Co$ ou Rh), o que resulta em um aumento de densidade eletrônica na direção dos vértices e favorece a ligação terminal dos ligantes CO.

Braga e Grepioni⁸⁹, numa análise sobre a relação entre as distâncias das ligações metal-metal e a presença de CO em ponte em clusters $[M_4(CO)_{12}]$ ($M = Co, Rh$ e Ir), verificaram que em geral a presença de carbonilas em ponte leva ao alongamento das ligações metal-metal, e concluíram que para o cluster (1-1), a presença de carbonilas terminais favorece a formação de ligações mais curtas.

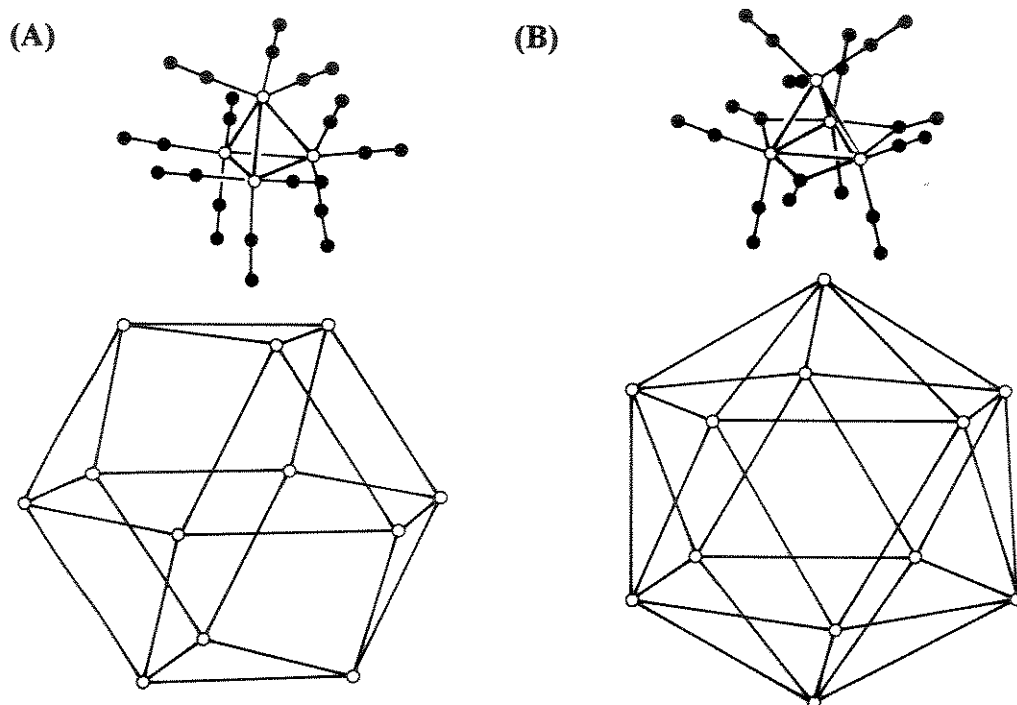
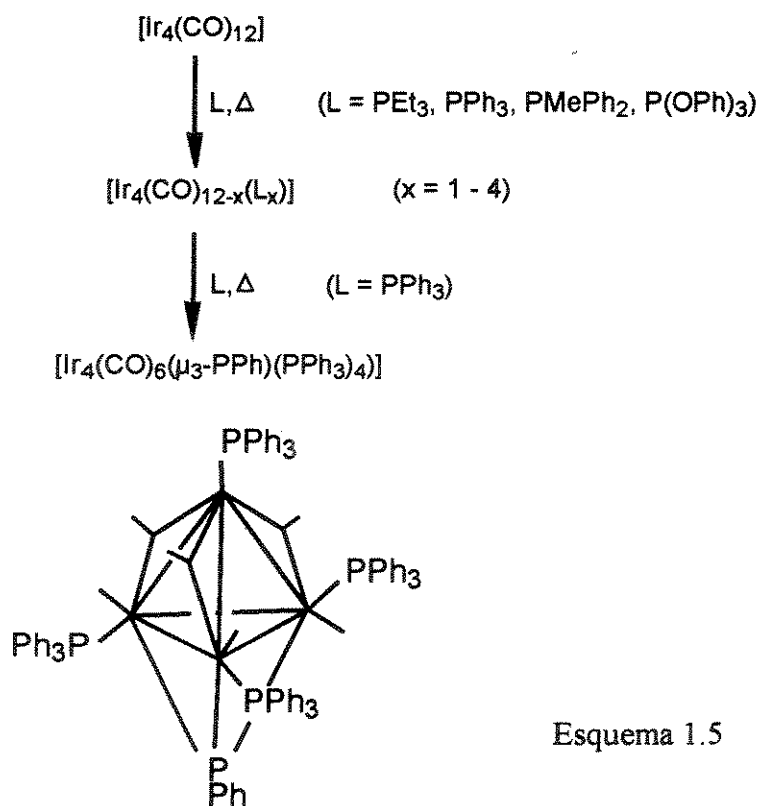


Figura 1.4. Diferenças estruturais observadas para os clusters: (A) $[Ir_4(CO)_{12}]$, empacotamento de carbonilas cubooctaédrico e (B) $[M_4(CO)_{12}]$ ($M = Co$ ou Rh), empacotamento de carbonilas icosaédrico.

1.5.2. Estudos da reatividade de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (1-1)

(a) Ativação térmica

As reações de (1-1) com fosfinas⁹⁰⁻⁹³, fosfitos terciários⁹³, arsinas⁹³ e alquenos^{64,94}, foram inicialmente investigadas a altas temperaturas, entre 80 e 120°C^{90,93,95-102} devido à baixa solubilidade do composto (1-1) em solventes orgânicos, à sua inércia e alta estabilidade termodinâmica, que são características dos clusters carbonilados do terceiro período. Vários estudos envolvendo a substituição de CO por fosfinas mostraram a impossibilidade de se isolar compostos mono- e bissubstituídos através desta rota sintética, uma vez que as altas temperaturas necessárias para solubilizar (1-1) favoreciam também a formação de derivados tri- e tetrassubstituídos⁹⁰⁻⁹² e até mesmo a formação de produtos resultantes de transformações de fosfinas¹⁰³ (Esquema 1.5).



Esquema 1.5

O aquecimento de (1-1) em clorobenzeno na presença de 1,5-ciclooctadieno, sob refluxo, produziu os clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_5(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{C}_8\text{H}_{10})]$ e $[\text{Ir}_7\text{CO})_{12}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{C}_8\text{H}_{11})(\text{C}_8\text{H}_{10})]^{67,94}$, mostrando que as condições drásticas necessárias para a substituição de carbonilas pela diolefina, promovem não somente a ativação das ligações C-H do substrato orgânico, como também a quebra de ligações metal-metal e formação de fragmentos insaturados, que se recombina para formar um cluster de alta nuclearidade.

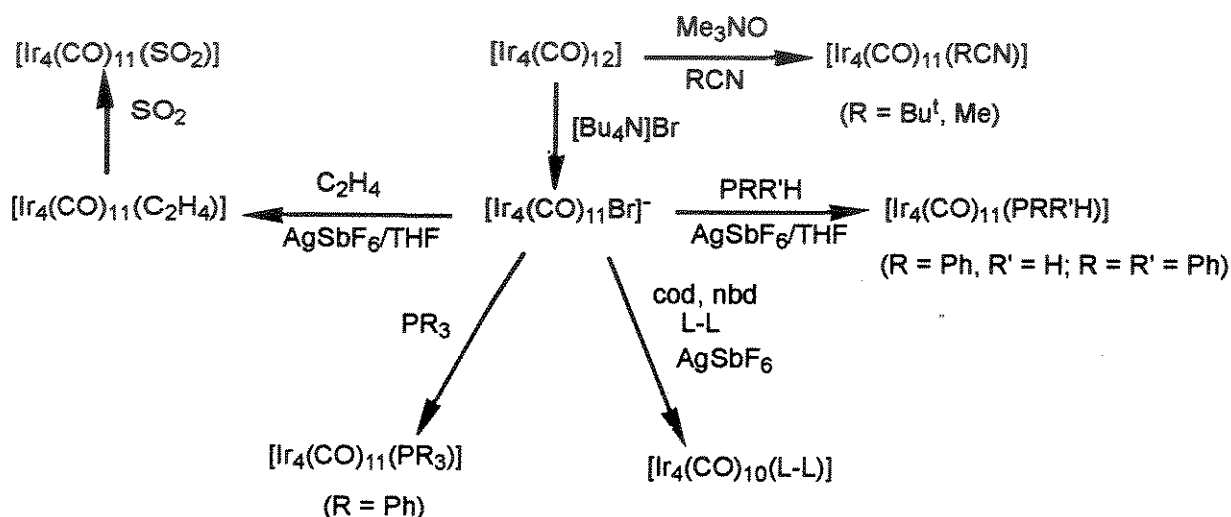
As reações de (1-1) com haletos e pseudo-haletos, em THF sob refluxo, por 3 a 4 h, produziram os clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$ e SCN)¹⁰⁴, ao passo que as reações de (1-1) com KOH^{46} ou amálgama de sódio levaram à formação de clusters de maior nuclearidade, tais como $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ e $[\text{Ir}_8(\text{CO})_{22}]^{2-}$. As reações do composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ com diferentes ligantes, sob condições termolíticas estão sumarizadas no Esquema 1.5.

(b) Ativação química

O uso de Me_3NO como agente descarbonilante, na presença do ligante desejado, não se mostrou muito efetivo na síntese de compostos mono- e bissubstituídos do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (1-1), como foi para os clusters $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$ ($\text{M} = \text{Ru}$ e Os)⁶², devido à alta temperatura necessária para solubilizar (1-1).

Até agora, a melhor alternativa encontrada para a síntese de derivados mono- e bissubstituídos de (1-1) contendo fosfinas, fosfitos, alquenos, alquinos e SO_2 envolve, em uma primeira etapa, a formação do ânion $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]^-$ (105,106), pela reação de (1-1) com $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ em THF, sob refluxo. O cluster $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$ é o único produto formado, mesmo na presença de excesso de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$. O haleto encontra-se fracamente ligado ao cluster, e é facilmente deslocado por fosfinas e fosfitos terciários e até mesmo por CO . No caso de fosfinas primárias e secundárias, e de nucleófilos

mais fracos, torna-se necessária a utilização de um sal de prata, geralmente AgSbF_6 , para deslocar o ion Br^- . A reação é feita a temperatura baixa, a fim de se estabilizar o intermediário deficiente em elétrons " $\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}$ ". Como a coordenação de fosfinas primárias e secundárias a centros metálicos resultam em um aumento na sua acidez, a eliminação total de Br^- é essencial nestes casos, para que não ocorram reações indesejáveis de desprotonação da fosfina. No Esquema 1.6 estão sumarizadas as reações do cluster (1-1) com diversos nucleófilos, produzidos através de ativação química.



Esquema 1.6

1.5.3. Estrutura dos compostos monossustituídos derivados de (1-1)

Ambos os fatores, eletrônicos e estéricos, devem ser considerados quando se analisam as estruturas dos derivados monossustituídos de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (1-1).

Levando-se em conta os fatores eletrônicos, a substituição de CO no cluster (1-1) por ligantes bons receptores π , como PF_3 ¹⁰⁷ ou CNBu^t (108,109), ocorre sem mudança na simetria *Td*. Entretanto a substituição de CO por ligantes que não são bons receptores π , tais como arsinas, fosfinas ou olefinas leva a uma mudança estrutural, e os compostos passam a exibir ligantes carbonilas terminais e em ponte⁶⁴. Neste caso, as carbonilas em ponte definem o plano basal, o qual contém os três átomos metálicos, como nas estruturas (B) e (C) da Figura 1.5.

No que diz respeito aos fatores estéricos, a substituição de uma carbonila por uma fosfina em (1-1) ocorre em um sítio axial (estrutura (B)), quando o ângulo de cone da fosfina é grande, como por exemplo PPh_3 ($\theta = 145^\circ$)⁶⁴, sugerindo que em espécies monossubstituídas esse sítio é o menos impedido estericamente. Estudos de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ e $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ a várias temperaturas mostraram que quando o ligante possui ângulo de cone pequeno, os compostos existem em solução na forma de uma mistura de isômeros (B e C), como por exemplo $\text{L} = \text{PMe}_3$ ($\theta = 118^\circ$)⁹⁵ mostrados na Figura 1.5, que sofrem interconversão rápida à temperatura ambiente, sugerindo que, neste caso os fatores eletrônicos são menos importantes na determinação do sítio de coordenação.

Os estudos de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ e $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]^{71}$ a várias temperaturas, mostraram que o mesmo se apresenta em solução como uma mistura de três isômeros, que sofrem interconversão. O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ em CD_2Cl_2 exibe três sinais em δ -65,2; -57,4 e -16,5 na razão de 1,00: 0,27 : 0,09, correspondentes aos isômeros (A), (B) e (C) mostrados na Figura 1.5. Dentre os derivados monossubstituídos contendo fosfinas pobres receptores π estudados até o momento, somente os clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPhH}_2)]$ apresentam o

isômero (A) em maior proporção, provavelmente devido ao pequeno tamanho da fosfina, o que parece favorecer a estrutura terminal.

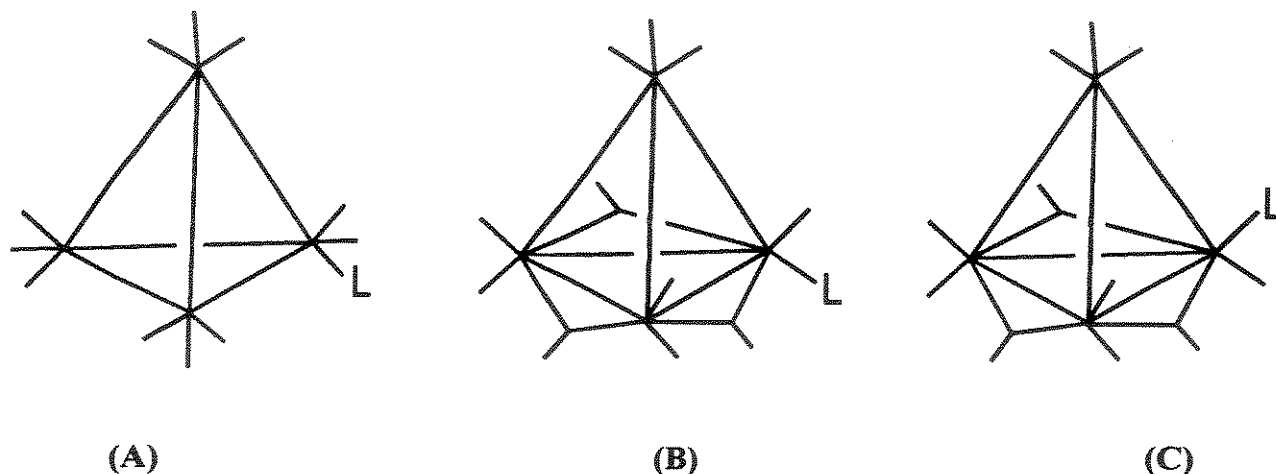


Figura 1.5. Isômeros possíveis para os compostos monossustituídos, derivados de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (1-1).

1.5.4. Estudos cinéticos das reações de substituição de CO em (1-1)

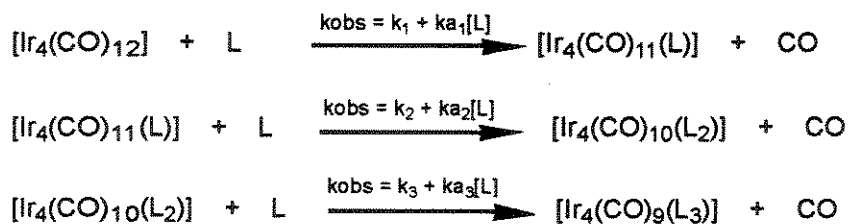
Ainda existe um número muito reduzido de informações sistemáticas a respeito dos mecanismos de reações envolvendo clusters metálicos carbonilados. Os estudos cinéticos da substituição de CO em tais espécies limitam-se basicamente aos clusters $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ e Os) e $[\text{M}_4(\text{CO})_{12}]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$ e Ir)¹¹⁰.

Os estudos acerca do mecanismo de substituição de CO no cluster (1-1) por nucleófilos como PPh_3 , AsPh_3 , P(OPh)_3 e NC^tBu mostraram que $k_{\text{obs}} = k_1 + k_2[\text{L}]$, isto

é, que as reações se processam através de um mecanismo dissociativo ($k_{obs} = k_1$) e um mecanismo associativo ($k_{obs} = k_2[L]$)¹¹⁰, concomitantemente.

Para a primeira substituição de CO, foi estabelecido que o caminho associativo é predominante, e que as constantes de velocidades relativas estão associadas a fatores estéricos, já que as reações de substituição de CO por ligantes que possuem ângulo de cone menor são mais rápidas.

Os estudos cinéticos das reações de substituição da série de compostos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12-n}\text{L}_n]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3, \text{P}(\text{OPh})_3, \text{PPh}_2\text{Me}, \text{PMe}_3, \text{PEt}_3, \text{PBu}_3^n$ e PPr_3^i ; $n = 0, 1, 2, 3$)¹¹⁰ mostraram que quanto maior o grau de substituição maior a componente dissociativa, embora uma pequena contribuição na constante de velocidade relativa ao passo associativo tenha sido notada, em todos os casos. Por exemplo, para as reações com $\text{L} = \text{PPh}_3$, mostradas no Esquema 1.7, as velocidades relativas do passo dissociativo encontradas foram $k_1 = k_2/30 = k_3/920$ ¹⁰⁰.



Esquema 1.7

Foi proposto que a velocidade menor, relativa à primeira substituição, está associada à mudança estrutural que ocorre nos compostos substituídos, já que o composto inicial só possui carbonilas terminais e os derivados substituídos possuem três carbonilas em ponte. Na segunda e terceira substituições, a velocidade de substituição de CO é maior, provavelmente porque as estruturas dos reagentes e produtos são similares, isto é, ambos os compostos possuem três carbonilas em ponte.

Desta maneira, foi proposto que a mudança estrutural envolvida na formação do estado ativado durante a primeira substituição ocasiona uma diminuição na velocidade da reação¹¹¹. Sonnenberger e Atwood¹⁰², sugeriram que o aumento da velocidade observado para o passo dissociativo relacionado à segunda e terceira substituições pode estar relacionado com a transferência de densidade eletrônica através das ligações de carbonilas em ponte para um átomo de irídio diferente daquele no qual a fosfina está ligada, labilizando as carbonilas presentes neste átomo e aumentando a velocidade de dissociação de CO.

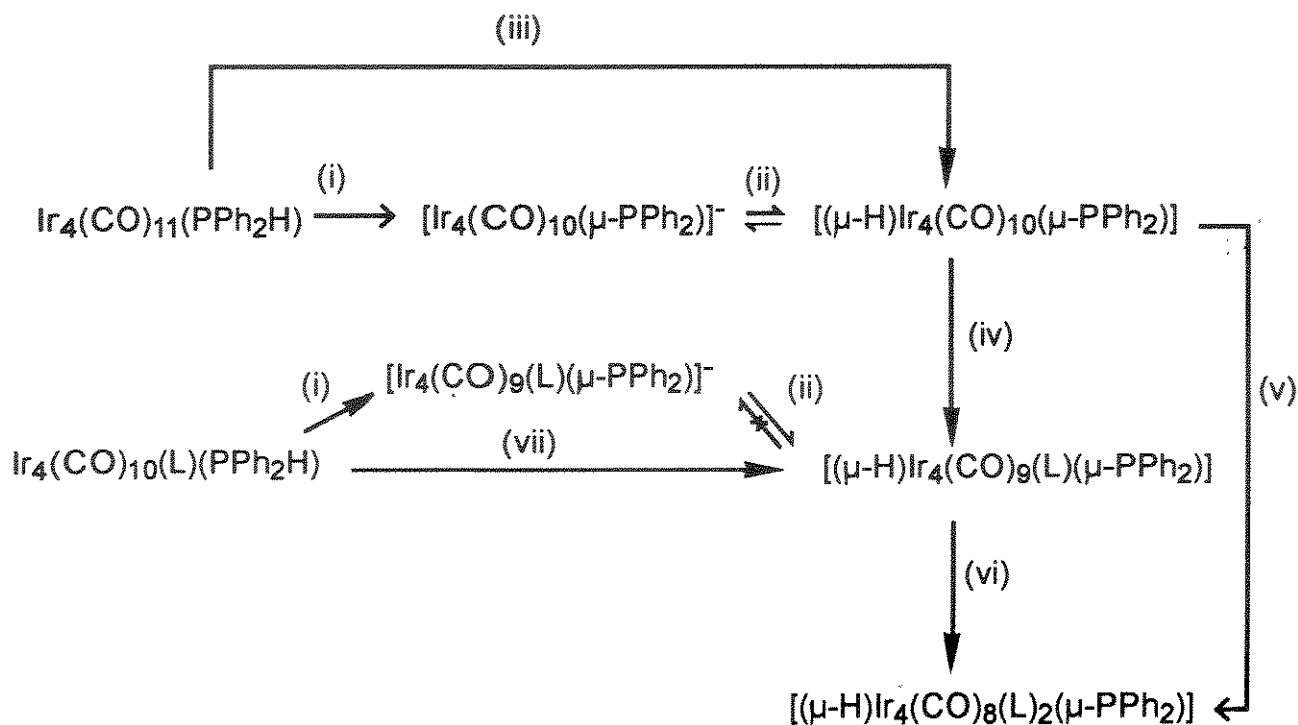
1.5.5. Estudos da reatividade do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ (1-2)

O cluster (1-2) reage com um equivalente de PPh_3 , sob condições termolíticas, para produzir somente o composto $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1-3a)⁵⁵. É interessante notar que este produto contém um hidreto e um ligante fosfido ligados em ponte, como resultado da adição oxidativa da difenilfosfina.

O composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2\text{H})(\text{PPh}_3)]$, o produto esperado da reação do cluster (1-2) com PPh_3 , foi sintetizado através de uma rota alternativa, pela reação do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)]$ com PPh_2H ¹¹², à temperatura ambiente, em CH_2Cl_2 , o que sugere que as condições relativamente drásticas da reação anterior são suficientes para ocasionar o rearranjo do ligante PPh_2H .

O cluster (1-2) é facilmente desprotonado com DBU, formando o composto aniônico $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]^-$, que após protonação com CF_3COOH forma o cluster $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1-4). Este, por sua vez, é bastante reativo, reagindo um equivalente de fosfinas tais como PPh_3 , PPhMe_2 , $\text{P}(\text{OMe})_3$ e $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-X})$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$,

Me) para produzir os derivados $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{L})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1-3) em altos rendimentos⁵⁵. Essas reações estão ilustradas no Esquema 1.8.



Reagentes e condições: (i) um equivalente de DBU em CH_2Cl_2 , ou BuLi em THF; (ii) HBF_4 em CH_2Cl_2 ; (iii) tolueno, 100°C , 1,5 h; (iv) 1,5 equivalentes de $\text{L} = \text{PPh}_3$, PPh_2Me , $\text{P}(\text{OPh})_3$ ou $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-X})_3$ ($\text{X} = \text{F}$, Cl , Me ou OMe) em CH_2Cl_2 , 25°C ; (v) 6 equivalentes de $\text{L} = \text{PPh}_3$ ou $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-X})_3$ ($\text{X} = \text{Cl}$ ou Me), em THF, 40°C ; (vi) 1 equivalente de PPh_3 , um equivalente de Me_3NO , em CH_2Cl_2 ; (vii) $\text{L} = \text{PPh}_3$, em tolueno, 100°C , 15 min.

Esquema 1.8

As reações do cluster (1-4) com o alquino $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$, sob várias condições, foram também investigadas e levaram à formação de uma série de produtos contendo o ligante $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ e produtos resultantes da clivagem da ligação P-C_{sp} , como por exemplo o composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ ^{16,113-115}.

1.6. Objetivos

Apesar da área de clusters carbonilados estar crescendo rapidamente e já terem sido sintetizados um número imenso de compostos, ainda são raros os trabalhos que tratam da síntese e da reatividade destes compostos de maneira sistemática.

Este trabalho tem como objetivo principal comparar a reatividade de alguns clusters análogos da série do cobalto. Os objetivos específicos de cada capítulo encontram-se em suas respectivas introduções.

1.7. Bibliografia

- ¹ F. A. Cotton, *Quarterly Rev.*, 1966, **20**, 389.
- ² D. M. P. Mingos e D. J. Wales, "Introduction to Cluster Chemistry", Prentice Hall, 1990, N. Jersey, Cap.1.
- ³ D. A. Roberts e G. L. Geoffroy, "Comprehensive Organometallic Chemistry", Ed. G. Wilkinson, F. A. Stone e G. Abel, Pergamon Press, 1982, Cap.40.
- ⁴ L. Mond, H. Hirtz e M. D. Coop, *J. Chem. Soc.*, 1910, **99**, 798.
- ⁵ J. Dewar e H. O. Jones, *Proc. R. Soc.*, 1905, **A76**, 558.
- ⁶ J. Dewar e H. O. Jones, *Proc. R. Soc.*, 1907, **A79**, 66.
- ⁷ W. Hieber, *Z. Anorg. Chem.*, 1932, **204**, 165.
- ⁸ W. Hieber, *Adv. Organomet. Chem.*, 1970, **8**, 1.
- ⁹ H. M. Powell e R. G. Ewens, *J. Chem. Soc.*, 1939, 286.
- ¹⁰ L. F. Dahl, E. Ishishi e R. E. Rundle, *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1750.
- ¹¹ M. D. Vargas e J. N. Nicholls, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1987, **30**, 123.
- ¹² H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.*, 1983, **22**, 169.
- ¹³ G. L. Geoffroy, "Metal Clusters in Catalysis", Ed. B. C. Gates, L. Guzzi e H. Knozinger, Elsevier, 1986, N. York, Cap. 1.
- ¹⁴ D. F. Shriver, H. D. Kaesz e R. D. Adams, "The Chemistry of Metal Clusters Complexes", VCH Publishers, 1990, N. York, Cap.3.
- ¹⁵ D. Braga e F. Grepioni, *Acc. Chem. Res.*, 1994, **27**, 51.
- ¹⁶ M. H. A. Benvenutti, M. D. Vargas, D. Braga, F. Grepioni, B. Mann e S. Naylor, *Organometallics*, 1993, **12**, 2947.
- ¹⁷ A. J. Carty, S. A. Maclaughlin e D. Nucciarone, "Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis - Organic Compounds and Metal Complexes", Ed. J. G. Verkade e L. D. Quin, VCH Publishers, 1987, Florida, Cap. 16.
- ¹⁸ J. C. Calabrese, L. F. Dahl, P. Chini, G. Longoni e S. Martinengo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 2614.
- ¹⁹ A. Ceriotti, G. Longoni, M. Manassero, M. Sansoni, R. Della Pergola, B. T. Heaton e D. O. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, 886.
- ²⁰ P. Braunstein, F. Y. Jiao, J. Rose, P. Granger, F. Balegroune, O. Bars e D. Grandjean, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 2543.
- ²¹ S. M. Owen, *Polyhedron*, 1988, **7**, 253.
- ²² N. V. Sidgwick e H. E. Powell, *Proc. R. Soc. A*, 1940, **176**, 153.
- ²³ R. S. Nyholm e R. J. Gillespie, *Quart. Rev. Chem. soc.*, 1957, **11**, 339.
- ²⁴ P. R. Mitchell e R. V. Parish, *J. Chem. Ed.*, 1969, **46**, 811.
- ²⁵ K. Wade, "Transition Metal Clusters", Ed. B. F. Johnson, J. Wiley e Sons, 1980, Chichester, Cap. 3.

- ²⁶ D. H. Farrar e R. J. Goudsmit, "Metal Clusters", Ed. M. Moskovits, J. Wiley e Sons, 1986, N. Y., Cap. 3.
- ²⁷ K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1976, **18**, 1.
- ²⁸ R. E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1976, **18**, 67.
- ²⁹ R. E. Williams, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 210.
- ³⁰ K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1971, 792.
- ³¹ D. M. P. Mingos, *Adv. Organomet. Chem.*, 1977, **15**, 1.
- ³² C. M. Lukehart, "Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry" Brooks/Cole, 1985, California, Cap. 2.
- ³³ D. G. Evans e D. M. P. Mingos, *Organometallics*, 1983, **2**, 435.
- ³⁴ R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1982, **21**, 711.
- ³⁵ F. G. A. Stone, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1984, **96**, 85.
- ³⁶ D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 706.
- ³⁷ B. K. Teo, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 1251, 1259.
- ³⁸ B. K. Teo, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 115, 4209.
- ³⁹ B. K. Teo, G. Longoni e F. R. K. Chung, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 1257.
- ⁴⁰ J. R. Moss e W. A. G. Graham, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, 95.
- ⁴¹ R. B. King, *Organomet. Syn.*, 1965, **1**, 93.
- ⁴² J. R. Moss e W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.*, 1970, **23**, C23.
- ⁴³ F. Ungavry e L. Markó, *J. Organomet. Chem.*, 1974, **71**, 283.
- ⁴⁴ B. F. G. Johnson, J. Lewis e C. W. Bradford, *Inorg. Synth.*, 1973, **13**, 92.
- ⁴⁵ G. Longoni, P. Chini e A. Cavalleri, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 3025.
- ⁴⁶ M. Angoletta, L. Malatesta e G. Gaglio, *J. Organomet. Chem.*, 1975, **94**, 99.
- ⁴⁷ A. A. Low e J. W. Lauher, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 3863.
- ⁴⁸ P. Braunstein, J. Dehand e J. F. Nennig, *J. Organomet. Chem.*, 1975, **92**, 117.
- ⁴⁹ A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna, G. Piva e M. Sansoni, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1985, **24**, 697.
- ⁵⁰ A. Fumagalli, T. Koetzle, F. Takusagawa, P. Chini, S. Martinengo e B. T. Heaton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 1740.
- ⁵¹ B. T. Heaton, L. Strona, S. Martinengo, D. Strumolo, R. J. Goodfellow e I. H. Sadler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1982, 1499.
- ⁵² B. F. G. Johnson, R. Khattar, J. Lewis, G. L. Powell e M. McPartlin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 50.
- ⁵³ G. Huttner e H. Lorenz, *Chem. Ber.*, 1975, **108**, 973.
- ⁵⁴ D. W. Hart, R. G. Teller, C. Y. Wei, R. Bau, G. Longoni, S. Campanella, P. Chini e T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 1458.
- ⁵⁵ F. S. Livotto, P. R. Raithby e M. D. Vargas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 1797.

-
- ⁵⁶ M. McPartlin, C. R. Eady, B. F. G. Johnson e J. Lewis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1976, 883.
- ⁵⁷ J. B. Keister, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, 214.
- ⁵⁸ G. Huttner, J. Schneider, H., D. Müller, G. Mohr, J. Von Seyerl e L. Wohlforth, *Ang. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1979, **18**, 76.
- ⁵⁹ R. D. Adams, N. M. Golembeski e J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 5862.
- ⁶⁰ R. D. Adams, N. M. Golembeski e J. P. Selegue, *Organometallics*, 1982, **1**, 240.
- ⁶¹ D. F. Shriver, H. D. Kaetz e R. D. Adams, "The Chemistry of Metal Cluster Complexes", VCH Publishers, 1990, N. York, Cap. 4.
- ⁶² J. -K. Shen, Y. -L. Shi, Y. -C. Gao, Q. -Z. Shi e F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 24D. 14.
- ⁶³ P. Chini e B. T. Heaton, *Top. Curr. Chem.*, 1977, **71**, 1.
- ⁶⁴ R. Ros, A. Scrivanti, V. G. Albano, D. Braga e L. Garlaschelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 2411.
- ⁶⁵ R. Ros, A. Scrivanti e R. Roulet, *J. Organomet. Chem.*, 1986, **303**, 273.
- ⁶⁶ R. Ros, F. Canziani e R. Roulet, *J. organomet. Chem.*, 1984, **267**, C9.
- ⁶⁷ G. F. Stuntz, J. R. Shapley e C. R. Pierpont, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 2596.
- ⁶⁸ U. Florke e H. -J. Haupt, *Z. Kristallogr.*, 1990, **191**, 149.
- ⁶⁹ B. E. Mann, C. M. Spencer e A. K. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 1983, **244**, C17.
- ⁷⁰ B. E. Mann, B. T. Pickup e A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989, 889.
- ⁷¹ B. E. Mann, M. D. Vargas e R. Khattar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 1725.
- ⁷² A. Orlandi, U. Frey, G. Suardi, A. E. Merbach e R. Roulet, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 1304.
- ⁷³ A. Strawczynski, R. Ros, R. Roulet, F. Greploni e D. Braga, *Helv. Chim. Acta*, 1988, **71**, 1885.
- ⁷⁴ G. Suardi, A. Strawczynski, R. Ros, R. Roulet, F. Greploni e D. Braga, *Helv. Chim. Acta*, 1990, **73**, 154.
- ⁷⁵ A. Strawczynski, R. Ros e R. Roulet, *Helv. Chim. Acta*, 1988, **71**, 867.
- ⁷⁶ D. C. Sonnemberger e J. D. Atwood, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 3243.
- ⁷⁷ K. Dahlinger, F. Falcone e A. J. Poë, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 2654.
- ⁷⁸ D. C. Sonnemberger e J. D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 2113.
- ⁷⁹ W. Hieber e H. Lagally, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1940, **245**, 321.
- ⁸⁰ S. H. H. Chaston e F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1967, 964.
- ⁸¹ G. F. Stuntz e J. R. Shapley, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1976, **12**, 49.
- ⁸² R. Whyman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 2294.
- ⁸³ F. P. Pruchnick, K. Wajda-Hermanowicz, *J. Organomet. Chem.*, 1990, **384**, 381.
- ⁸⁴ M. Churchill e J. P. Huetchinson, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 3528.
- ⁸⁵ F. H. Carre, F. A. Cotton e B. A. Frenz, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 380.

-
- ⁸⁶ C. H. Wei, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 2384.
- ⁸⁷ B. F. G. Johnson e R. E. Benfield, *Top. Stereochem.*, 1981, **12**, 253.
- ⁸⁸ D. L. Kepert e S. C. Williams, *J. Organomet. Chem.*, 1981, **217**, 235.
- ⁸⁹ D. Braga e F. Grepioni, *J. Organomet. Chem.*, 1987, **336**, C9.
- ⁹⁰ G. F. Stuntz e J. R. Shapley, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 1994.
- ⁹¹ K. J. Karel e J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 6812.
- ⁹² R. Whyman, *J. Organomet. Chem.*, 1970, **24**, C35.
- ⁹³ P. E. Cattermole, K. G. Orrell e A. G. Osborne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, 328.
- ⁹⁴ C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 2972.
- ⁹⁵ D. J. Darensbourg e Baldwin-Zuschke, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 3906.
- ⁹⁶ G. F. Stuntz e J. R. Shapley, *J. Organomet. Chem.*, 1981, **213**, 389.
- ⁹⁷ D. J. Darensbourg e M. J. Incorvia, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 1911.
- ⁹⁸ A. J. Drakesmith e R. Whyman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, 362.
- ⁹⁹ D. J. Darensbourg e M. J. Incorvia, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 2585.
- ¹⁰⁰ D. Sonnenberger e J. D. Atwood, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 3243.
- ¹⁰¹ D. Sonnenberger e J. D. Atwood, *Organometallics*, 1982, **1**, 694.
- ¹⁰² D. Sonnenberger e J. D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 2113.
- ¹⁰³ F. Demartin, M. Manassero, M. A. Sansoni, L. Garlaschelli e U. Sartorelli, *J. Organomet. Chem.*, 1981, **204**, C10.
- ¹⁰⁴ P. Chini, G. Ciani, L. Garlaschelli, M. Manassero, S. Martinengo, A. Sironi e F. Canziani, *J. Organomet. Chem.*, 1978, **152**, C35.
- ¹⁰⁵ P. Chini, G. Ciani, L. Garlaschelli, M. Manassero, S. Martinengo, A. Sironi e F. Canziani, *J. Organomet. Chem.*, 1978, **152**, C35.
- ¹⁰⁶ G. Ciani, M. Manassero e A. Sironi, *J. Organomet. Chem.*, 1980, **199**, 271.
- ¹⁰⁷ H. Eshtiagh-Hosseini e J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.*, 1978, **150**, 129.
- ¹⁰⁸ J. R. Shapley, G. F. Stuntz, M. R. Churchill e J. P. Hutchinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, 219.
- ¹⁰⁹ M. R. Churchill e J. P. Hutchinson, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 2451.
- ¹¹⁰ A. J. Poë, "Metal Clusters", Ed. M. Moskovits, J. Wiley e Sons, 1986, N. Y., Cap. 4.
- ¹¹¹ K. J. Karel e J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **19**, 2585.
- ¹¹² M. D. Vargas, resultados não publicados.
- ¹¹³ D. Braga, M. H. A. Benvenutti, F. Grepioni e M. D. Vargas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1730.
- ¹¹⁴ M. D. Vargas, R. M. S. Perelra, D. Braga e F. Grepioni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 1008.
- ¹¹⁵ M. H. A. Benvenutti, M. D. Vargas, D. Braga, F. Grepioni, E. Parisine e B. Mann, *Organometallics*, 1993, **12**, 2955.

Capítulo Dois

Clusters Tetranucleados Contendo Cobalto e Iridio

2.1. Introdução

O primeiro cluster misto carbonilado, $[(\mu\text{-H})\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}]$, foi sintetizado em 1959 por Chini e colaboradores¹, um dos grupos pioneiros na área de clusters metálicos carbonilados. Esta descoberta catalisou o desenvolvimento de um novo campo de pesquisa, a química de clusters carbonilados contendo metais diferentes.

Em 1973, Martinengo *et al.*² publicaram o primeiro trabalho sistemático sobre a síntese dos clusters mistos carbonilados da série $[\text{M}_2\text{M}'_2(\text{CO})_{12}]$ ($\text{M} = \text{Co}$, $\text{M}' = \text{Rh}$ ou Ir ; $\text{M} = \text{Rh}$, $\text{M}' = \text{Ir}$) e $[\text{M}_3\text{M}'(\text{CO})_{12}]$ ($\text{M} = \text{Co}$, $\text{M}' = \text{Rh}$; $\text{M} = \text{Rh}$, $\text{M}' = \text{Ir}$). A Tabela 2.1 resume as propriedades desses compostos e dos clusters homometálicos do grupo do cobalto. Os compostos $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ e $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ são os únicos compostos da série que podem ser volatilizados sem decomposição, isto é, são termicamente estáveis, já o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ não é volátil. Observa-se que os compostos contendo cobalto tendem a ser instáveis ao ar, não somente em solução, mas também no estado sólido.

Dentre os clusters mistos carbonilados com estrutura tetraédrica da série descrita, os mais estudados tem sido os compostos $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]$ e $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}]$ ^{3,4}. Ambos apresentam estrutura análoga à dos clusters homometálicos $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ ^{5,6} e $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ ⁶, com o arranjo das carbonilas com simetria aproximada C_{3v} , isto é com três carbonilas em ponte na base do tetraedro. Em ambos os casos, pelo menos um átomo de ródio encontra-se na base do tetraedro.

Tabela 2.1. Algumas propriedades de clusters tetranucleados do grupo do cobalto.

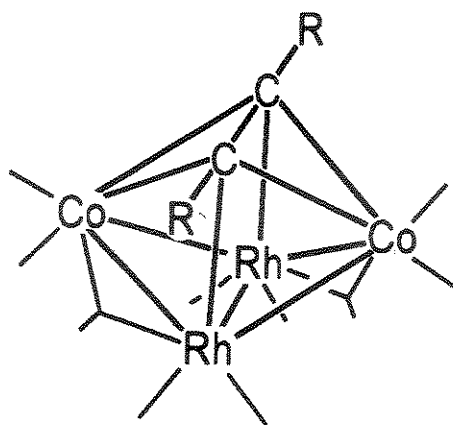
Composto	Cor	Temp. dec. (°C)	Volatilidade (60°/0,01 mm Hg)	Reatividade	
				ar	THF
[Co ₄ (CO) ₁₂]	marrom escura	100	+	+	+
[Co ₃ Rh(CO) ₁₂]	marrom	130 (60) ^a	dec.	+	+
[Co ₂ Rh ₂ (CO) ₁₂]	marrom	120 (60) ^a	dec.	+	+
[Co ₂ (Ir ₂ (CO) ₁₂)]	vermelha escura	190	+	- ^b	+
[Rh ₄ (CO) ₁₂]	vermelha	130 (25) ^a	dec.	-	-
[RhIr ₃ (CO) ₁₂]	vermelha	130 (85) ^a	dec.	-	-
[Rh ₂ Ir ₂ (CO) ₁₂]	laranja	≈150	dec.	-	-
[Ir ₄ (CO) ₁₂]	amarela	210	-	-	-

^avalores entre parênteses referem-se às temperaturas de decomposição em solução para produzir espécies [M₆(CO)₁₆]; ^bestável vários dias no estado sólido, mas menos tempo em solução.

De modo geral, as reações de clusters mistos carbonilados com nucleófilos são semelhantes às dos clusters homometálicos, isto é, dependendo do cluster, do nucleófilo e das condições reacionais, formam-se produtos de adição do nucleófilo, substituição de carbonilas ou fragmentação do poliedro metálico. A diferença marcante entre esses dois tipos de clusters no que diz respeito à sua reatividade é que os clusters heterometálicos geralmente exibem seletividade de sítio, isto é, determinados ligantes preferem certos sítios metálicos em detrimento de outros.

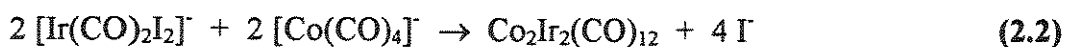
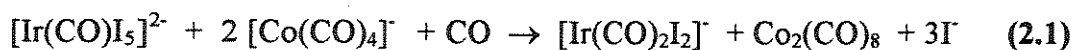
Por exemplo, a reação do cluster [Co₃Rh(CO)₁₂] com trimetilfosfito, leva à formação dos produtos de substituição [Co₃Rh(CO)_{12-x}L_x] (x = 1-3; L = P(OMe)₃), cujo grau de substituição depende da razão das concentrações cluster/fosfito utilizadas⁷. Foi observado o ataque seletivo do fosfito ao átomo de ródio na primeira substituição. Estes compostos sofrem redistribuição de metais, detectada através de seus espectros de massas, gerando compostos com esqueletos Co₂Rh₂ e CoRh₂. Deve ser notado que tais processos de redistribuição de metais e ligantes, comumente observados em clusters mistos tetraédricos formados por Co e Rh, ainda não foram observados em clusters similares contendo cobalto e irídio^{2,8}.

A reação do composto $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]$ com nucleófilos mostrou-se bastante dependente da natureza do nucleófilo. Com alquinos, a reação se processa *via* inserção específica de $\text{RC}_2\text{R}'$ na ligação Co-Co, produzindo o cluster do tipo “borboleta” $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-RC}_2\text{R}')] (R = R' = \text{C}_6\text{F}_5, \text{Ph}; R = \text{H}, R' = \text{Ph}; R = \text{Me}, R' = \text{Ph})^9$, cuja estrutura, mostrada a seguir, é semelhante a do cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{HCCH})]^{10}$, obtido na reação análoga de $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ com HCCH.



Em contraste, as reações do cluster $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]$ com até dois equivalentes de PEt_3 resultam na formação de produtos de substituição de CO, $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12-n}(\text{PEt}_3)_n] (n = 1,2)$, com as PEt_3 coordenadas aos átomos de ródio^{3,4}. Entretanto, a exemplo dos clusters homonucleados análogos, foi observada a fragmentação do cluster $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]$ na presença de um excesso do nucleófilo (4 equivalentes de PEt_3), com a formação do composto dinucleado $[\text{CoRh}(\text{CO})_5(\text{PEt}_3)_2]$.

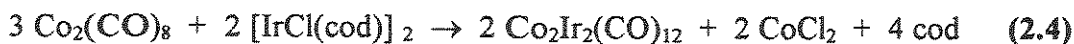
O cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ (2-1) foi sintetizado através da reação de condensação de $\text{K}_2[\text{Ir}(\text{CO})\text{I}_5]$ com $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ em solução aquosa, de acordo com as equações (2.1) e (2.2), e obtido em rendimentos de 60 a 70 %².



É interessante notar que o cluster tetrassubstituído $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_8(\text{PF}_3)_4]^{11}$, que contém ligantes PF_3 bastante semelhantes ao CO em termos das suas propriedades doadoras σ e receptoras π , foi sintetizado por uma rota semelhante, que envolve o deslocamento do cloreto em $[\text{IrCl}(\text{PF}_3)_2]_2$ pelo metalato $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, segundo a Equação 2.3.



Uma preparação alternativa do cluster (2-1) envolveu a reação da carbonila neutra $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ com $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, em hexano por 24 h, à temperatura ambiente, com rendimento de 60%, presumivelmente de acordo com a Equação 2.4⁸.



O composto (2-1) foi caracterizado por métodos analíticos e por espectroscopia infravermelho e UV-visível. A sua estrutura molecular no estado sólido foi estabelecida através de uma análise de difração de raios-X de monocristais e é mostrada na Figura 2.1¹². O poliedro consiste de um tetraedro metálico e o arranjo das carbonilas é semelhante ao encontrado nas estruturas dos clusters $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ e $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$, com três carbonilas em ponte na base do tetraedro.

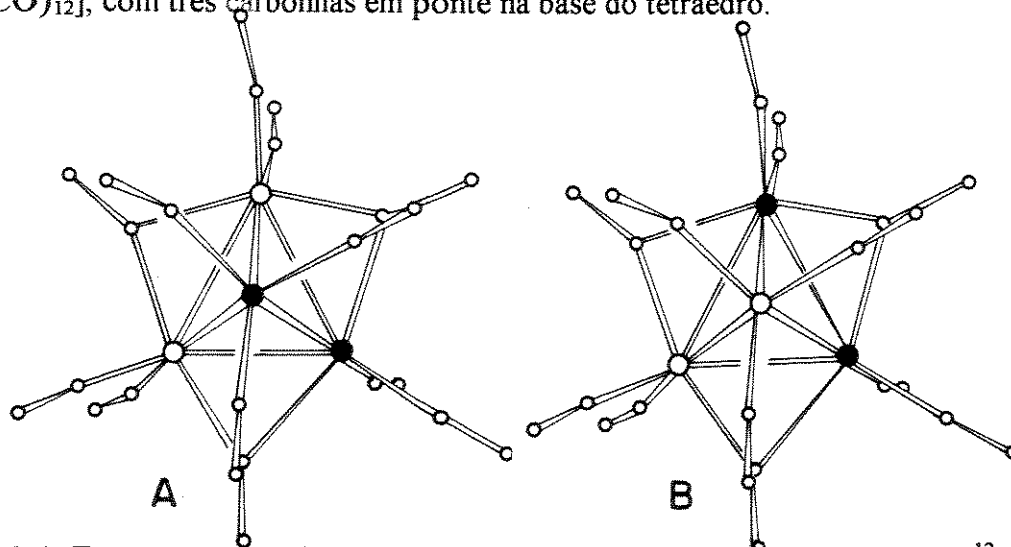


Figura 2.1. Estrutura molecular do cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ (2-1) no estado sólido¹².

A estrutura apresenta desordem, que foi racionalizada em termos dos dois isômeros (A) e (B) possíveis estarem presentes no cristal. O isômero (A), que contém o átomo de irídio em posição apical ligado somente a carbonilas terminais é da ordem de cinco vezes mais abundante que o isômero (B), o que confirma que o átomo de irídio prefere coordenar-se a carbonilas terminais. Supõe-se que os dois isômeros estejam presentes também em solução, mas não existe nenhum estudo a esse respeito. É interessante notar que o composto $[\text{Rh}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]^{13}$, cuja estrutura foi estudada através de RMN de ^{13}C a várias temperaturas, não exhibe isomeria. Neste caso, das duas estruturas possíveis, somente aquela correspondente ao isômero (A) do composto (2-1), isto é, a estrutura contendo um átomo de irídio na posição apical, existe em solução.

Na literatura existe somente um trabalho acerca da reatividade do cluster (2-1), que trata das suas reações com $\text{P}(\text{OMe})_3$ ⁽⁸⁾. Os compostos da série $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12-n}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_n]$ ($n = 1-4$) foram sintetizados, e caracterizados através de espectrometria de massas, análise elementar, espectroscopia infravermelho e RMN de ^1H . Com base unicamente nos dados de RMN de ^1H foi proposto que os derivados mono- e bissubstituídos exibem fluxionalidade dos ligantes CO, ao passo que os derivados tri- e tetrassubstituídos não são fluxionais nesta temperatura. Nenhuma destas espécies sofre redistribuição de ligantes, como notado no caso do composto $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_8(\text{PF}_3)_4]^{11}$. A abordagem deste trabalho é bastante superficial. Não foram propostos os sítios de coordenação dos ligantes em cada uma das espécies.

A relativa ausência de dados na literatura sobre as reações do cluster (2-1) com nucleófilos é surpreendente, principalmente quando se leva em conta que dentre os clusters mistos do grupo do cobalto descritos na Tabela 2.1, este composto é o único a não sofrer fragmentação na presença de nucleófilos, processo que dificulta os estudos dessas reações. Sendo assim, o composto (2-1) seria um candidato ideal para estudos

de reatividade envolvendo clusters de composição variável de metais do grupo do cobalto.

Neste capítulo foram estabelecidas as melhores condições para a obtenção do cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ (2-1). A influência da variação da razão molar entre $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ e $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ na formação do cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ (2-1) e dos novos clusters mistos $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (2-2) e $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (2-3) foi investigada. Foi também estudada a reatividade de (2-1) com as fosfinas PPh_2H , PCy_3 e PPhMe_2 , e as estruturas dos produtos comparadas às dos derivados análogos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ e $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$. Parte do trabalho descrito foi publicado e uma cópia da publicação encontra-se no Apêndice 1¹⁴.

2.2. Resultados e Discussão

2.2.1. Síntese do cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ (2-1)

A síntese do cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ (2-1) a partir de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ e $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ foi descrita por Poilblanc *et al.*⁸ em 1982, sem muitos detalhes inclusive a respeito da estequiometria da reação. O rendimento de 60% descrito nesta síntese só foi obtido após uma pequena modificação no procedimento original. Estudos realizados na tentativa de melhorar o rendimento da reação mostraram que o produto é obtido em maior quantidade pela mistura dos compostos $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ e $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ na proporção de 3:2, em hexano, e posterior agitação da mistura por 24 h, à temperatura ambiente. O precipitado obtido através dessa reação foi filtrado e lavado várias vezes com pequenas porções de diclorometano, que foi usado com a finalidade de extrair o produto, que é pouco solúvel em hexano. O procedimento original indicava a lavagem do precipitado com hexano e assim, parte do produto permanecia retida no filtro, juntamente com o CoCl_2 formado como subproduto da reação, diminuindo bastante o

rendimento. O volume da solução foi reduzido a vácuo e a purificação do produto feita em placa preparativa usando CH_2Cl_2 /hexano, 1:4 como eluente. Alternativamente, o solvente foi quase totalmente evaporado, foi adicionado hexano e a solução resultante foi colocada no congelador para cristalização. Após 24 horas obteve-se o produto $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ (2-1) em 62% de rendimento.

2.2.2. Síntese dos clusters $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12-2n}(\text{cod})_n]$ ($n = 0, 1$ e 2) e $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{12-2n}(\text{cod})_n]$ ($n = 1$ e 2)

A variação da razão molar dos compostos $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ e $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ resultou, não somente em alterações do rendimento do cluster (2-1), mas também na formação de outros produtos. Quando a razão molar dos compostos $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ e $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ foi de 1:2, foram obtidos quatro produtos, não tendo sido observada a formação do cluster (2-1).

Ao serem separados através de cromatografia em placa preparativa, usando CH_2Cl_2 /hexano 1:4 como eluente, os quatro compostos deslocaram-se muito próximos um do outro, dois a dois, sendo possível sua separação completa somente após várias eluições. Os compostos resultantes foram formulados baseado nos dados espectroscópicos e analíticos (Tabela 2.2) como sendo $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (2-2) de cor marrom, $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (2-3), de cor vermelha, ambos em rendimentos aproximados de 25%, e $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_8(\text{cod})_2]$ (2-4) de cor vermelha, e $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_8(\text{cod})_2]$ (2-5) de cor verde, ambos em rendimentos em torno de 5%, sendo também observada a presença de decomposição na linha de base das placas cromatográficas.

Os espectros na região do infravermelho em solução de hexano dos compostos bissubstituídos (2-2) e (2-3) (Figura 2.2) são bastante semelhantes e o mesmo é

observado para os compostos tetrassubstituídos (2-4) e (2-5) (Figura 2.3), todos eles exibindo bandas características de carbonilas terminais e em ponte. Os derivados tetrassubstituídos foram caracterizados somente através de seus espectros na região do infravermelho, não somente por serem produzidos em quantidades muito pequenas, mas também por serem sensíveis ao ar. Seus espectros exibem bandas de ν_{CO} deslocadas de aproximadamente 25 cm^{-1} em relação aos compostos bissubstituídos, como é esperado para compostos em que as duas carbonilas foram substituídas por um ligante doador de quatro elétrons, melhor doador σ e pior receptor π do que o CO.

Os espectros de RMN de ^1H dos compostos (2-2) e (2-3) à temperatura ambiente mostram, em ambos os casos, a presença de três multipletos distintos, relativos ao 1,5-ciclooctadieno, em δ 3,68, 2,88 e 2,06 e em δ 3,58, 2,77 e 2,02, respectivamente. Esses resultados podem ser vistos na Tabela 2.2, e estão de acordo com aqueles obtidos para o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{cod})]^{15,16}$, cujo espectro na temperatura de coalescência mostra a presença de uma única espécie em solução e exibe multipletos em δ 3,98, 2,78 e 2,00, atribuídos aos prótons olefinicos axial e radial, aos prótons do grupamento CH_2 internos e aos prótons do grupamento CH_2 externos, respectivamente. Como não foi possível realizar estudos a várias temperaturas, não se sabe se os compostos (2-2) e (2-3) estão presentes em solução na forma de dois isômeros. Este fato é provável, se levarmos em conta a fluxionalidade exibida pelos clusters desta série e particularmente pelo composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$.

Levando-se em consideração a rota sintética usada para a síntese dos clusters (2-2) e (2-3), bem como a semelhança entre os espectros de RMN de ^1H destes compostos com o espectro do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{cod})]^{15,16}$ sugeriu-se que nos clusters (2-2) e (2-3) o ligante cod encontra-se ligado a um átomo de irídio. Entretanto foram necessários estudos de difração de raios-X de monocristais dos compostos (2-2) e

(2-3) para se determinar inequivocamente as posições ocupadas pelo ligante cod nessas espécies.

É importante mencionar que os compostos $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (2-3) e $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_8(\text{cod})_2]$ (2-5) foram os primeiros clusters sintetizados que possuem um átomo de cobalto e três átomos de irídio.

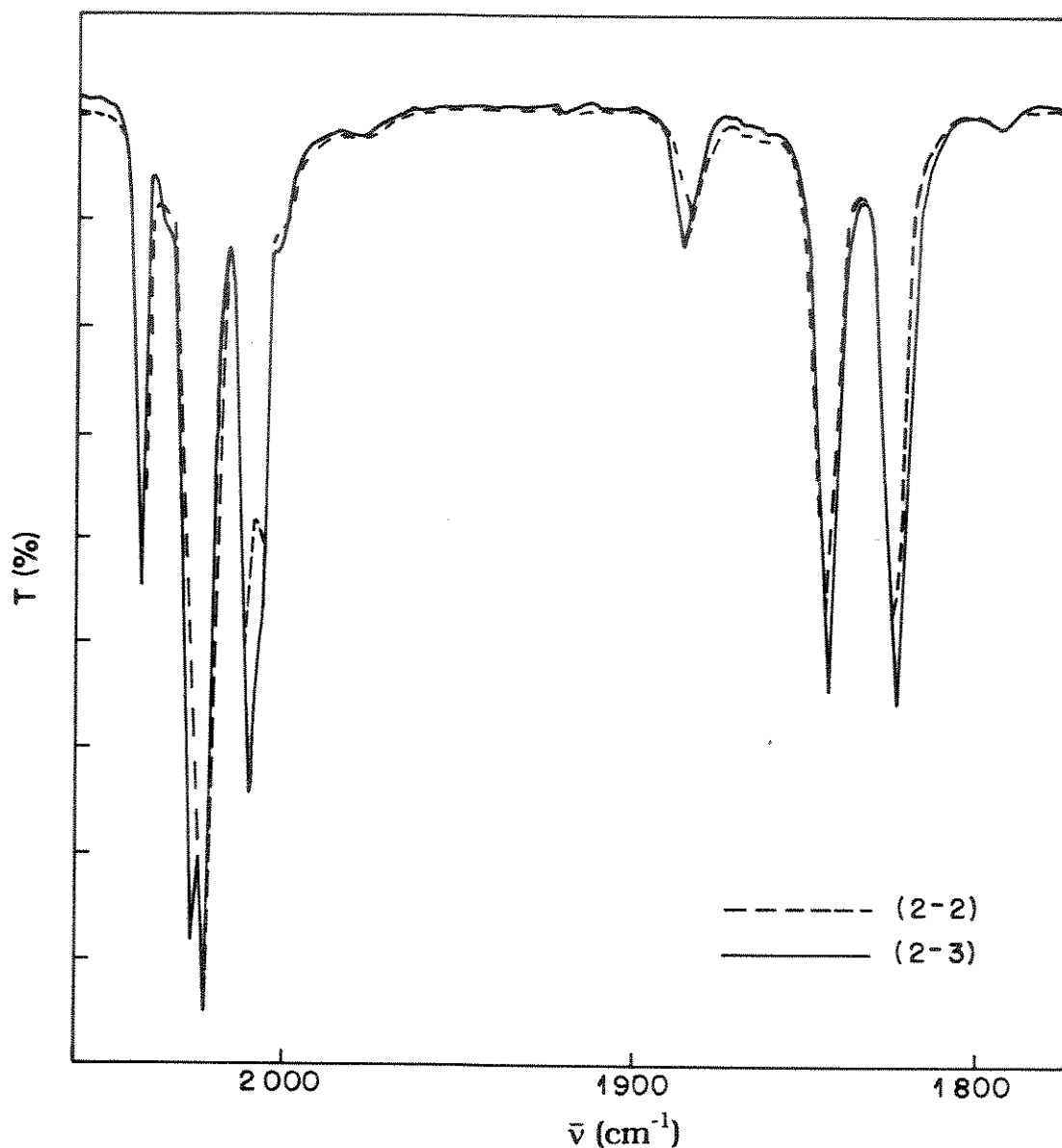


Figura 2.2. Espectros infravermelho dos clusters $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (2-2) e $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (2-3) entre 2200 e 1750 cm^{-1} , em hexano.

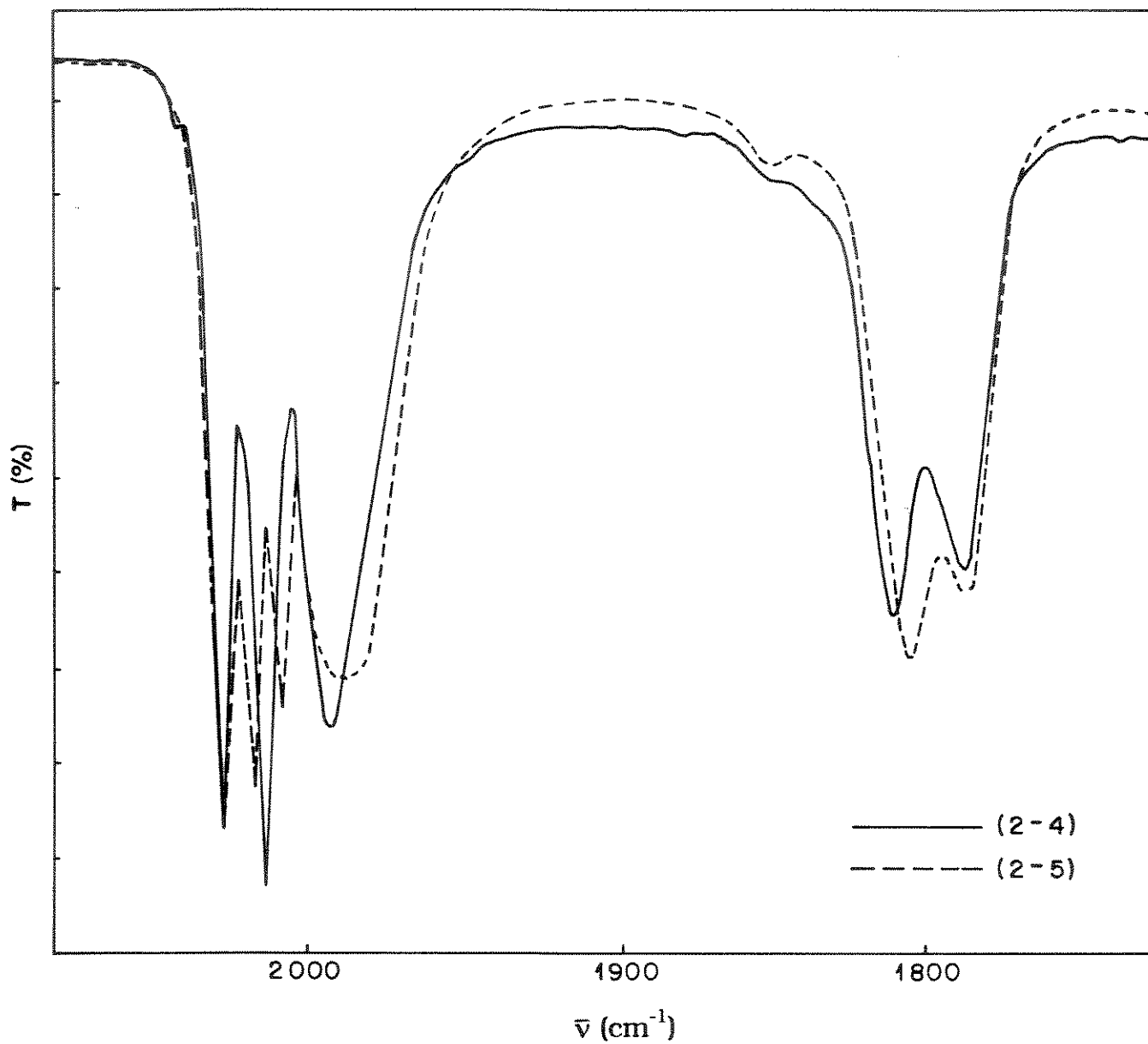


Figura 2. 3. Espectros infravermelho dos clusters $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_8(\text{cod})_2]$ (2-4) e $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_8(\text{cod})_2]$ (2-5) entre 2200 e 1700 cm^{-1} , em hexano.

Tabela 2.2. Dados analíticos e espectroscópicos^a para os clusters $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ (2-1) e derivados contendo cod.

Composto	cor	rendimento (%) ^b	análise elementar (%)	$\nu(\text{CO})^c / \text{cm}^{-1}$	RMN de $^1\text{H}^d$
			C H		
(2-1) $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$	vermelha	62	—	2072s, 2060vs, 2032m, 1894vw, 1868s(sh), 1865s	—
(2-2) $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$	marrom	25	24,0 (24,3)	2084m, 2050vs, 2044vs, 2022m, 2014m, 1886vw, 1847m, 1827m	3,68; 2,88; 2,06 (m, H)
(2-3) $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$	vermelha	25	23,3 (23,6)	2084m, 2056vs, 2048vs, 2022s, 2016m(sh), 1888vw, 1846m, 1826m	3,58; 2,77; 2,02 (m, H)
(2-4) $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_8(\text{cod})_2]$	vermelha	5	— ^e	2062s, 2036vs, 2000vs, 1889m, 1823m, 1796m	— ^e
(2-5) $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_8(\text{cod})_2]$	verde	3	— ^e	2062m, 2054vs, 2040vs, 1998s, 1818m, 1805w, 1793m, 1781w	— ^e

^avalores calculados estão entre parênteses, ^bbaseado em $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$; ^cem hexano; ^dem CDCl_3 à temperatura ambiente; ^erendimento muito pequeno e compostos sensíveis ao ar; ^fna referência 8 análise elementar de Co e Ir.

2.2.3. Estrutura dos clusters $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (2-2) e $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (2-3) no estado sólido¹⁷

Monocristais dos clusters (2-2) e (2-3) foram obtidos a partir de uma solução concentrada em hexano, à temperatura de -18°C . Suas estruturas moleculares são mostradas nas Figuras 2.4 e 2.5, respectivamente. Nas Tabelas 2.3 e 2.4 encontram-se as distâncias e ângulos de ligação mais relevantes para os clusters (2-2) e (2-3), respectivamente, e na Tabela 2.5 estão apresentados os dados cristalográficos e os detalhes das medidas para os compostos (2-2) e (2-3).

A geometria do poliedro metálico de ambos os compostos é tetraédrica, semelhante à dos compostos homometálicos $[\text{M}_4(\text{CO})_{12}]$ ($\text{M} = \text{Co}^{5,6}$, Rh^6 e Ir^{18}) e à maioria de seus derivados. A distribuição dos ligantes carbonilas nos clusters (2-2) e (2-3) é comum à maioria das espécies Ir_4 ¹⁹⁻²² e Co_4 ^{23,24} substituídas. Existem três ligantes CO em ponte, definindo o plano basal do poliedro metálico. A diolefina ocupa, em ambos os casos, posições axial e radial no átomo de Ir(1), como estabelecido através de uma análise de raios-X para o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ ¹⁵.

O cristal do composto $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (2-2) apresentou desordem envolvendo o átomo de Co(1) e o átomo de irídio apical, sendo que o mesmo tipo de desordem foi encontrado anteriormente no cristal do cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ ¹² (2-1). As distâncias metal-metal no cluster (2-2) variam de 2,683(1) Å, ligação mais longa entre os átomos Ir(1) e Ir(2), a 2,496(3) Å, ligação mais curta entre os átomos Co(1) e Co(2). As ligações Co-Ir tem valores intermediários entre esses dois valores, e a média dos comprimentos de ligações é de 2,605(1) Å. Como esperado, esses valores situam-se entre aqueles encontrados para os clusters $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ ^{5,6} (2,44-2,53 Å) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ ¹⁸ (2,67-2,69 Å), e são também comparáveis aos valores das ligações

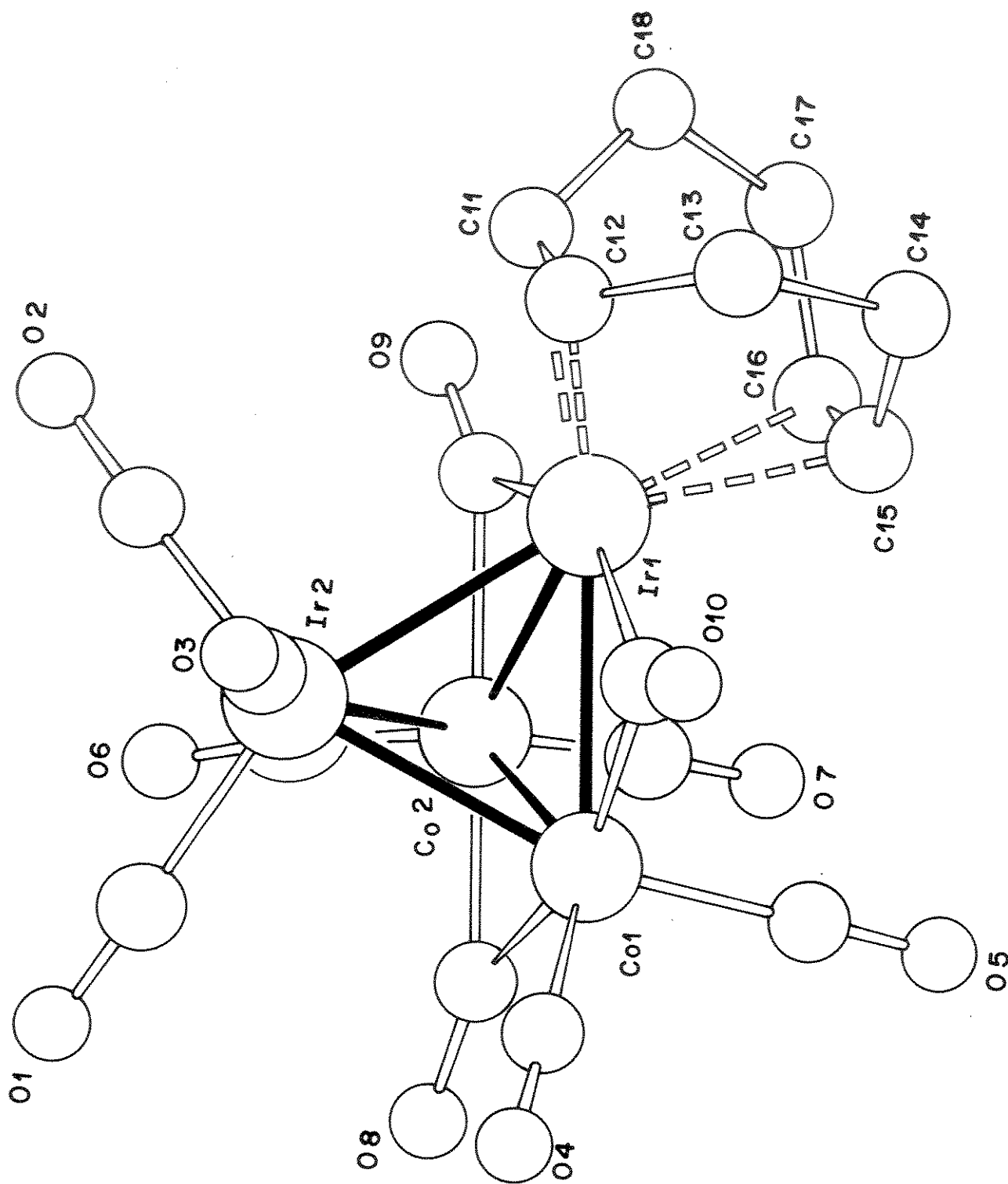


Figura 2.4. Estrutura molecular do cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (2-2), mostrando a numeração cristalográfica. Os átomos de carbono dos grupamentos CO tem o mesmo número que os oxigênios correspondentes.

Tabela 2.3. Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (2-2). Desvios padrão entre parêntesis.

Co(1)-Co(2)	2,496(3)	Ir(1)-C(15)	2,23(2)
Co(1)-Ir(1)	2,624(2)	Ir(1)-C(16)	2,22(2)
Co(1)-Ir(2)	2,612(2)	C(1)-O(1)	1,13(3)
Co(2)-Ir(1)	2,636(2)	C(2)-O(2)	1,13(2)
Co(2)-Ir(2)	2,578(2)	C(3)-O(3)	1,14(3)
Ir(1)-Ir(2)	2,683(1)	C(4)-O(4)	1,16(3)
Ir(2)-C(1)	1,90(2)	C(5)-O(5)	1,07(2)
Ir(2)-C(2)	1,91(2)	C(6)-O(6)	1,14(3)
Ir(2)-C(3)	1,86(2)	C(7)-O(7)	1,14(2)
Co(1)-C(4)	1,75(3)	C(8)-O(8)	1,17(2)
Co(1)-C(5)	1,85(2)	C(9)-O(9)	1,17(2)
Co(2)-C(6)	1,73(2)	C(10)-O(10)	1,19(2)
Co(2)-C(7)	1,81(2)	C(11)-C(12)	1,41(3)
Co(1)-C(8)	1,93(2)	C(11)-C(18)	1,46(3)
Co(2)-C(8)	1,95(2)	C(12)-C(13)	1,51(3)
Co(2)-C(9)	1,95(2)	C(13)-C(14)	1,61(3)
Ir(1)-C(9)	2,07(2)	C(14)-C(15)	1,54(3)
Co(1)-C(10)	1,96(2)	C(15)-C(16)	1,38(3)
Ir(1)-C(10)	2,04(2)	C(16)-C(17)	1,49(3)
Ir(1)-C(11)	2,21(2)	C(17)-C(18)	1,55(3)
Ir(1)-C(12)	2,21(2)		
O(1)-C(1)-Ir(2)	178(2)	O(8)-C(8)-Co(1)	141(2)
O(2)-C(2)-Ir(2)	178(2)	O(8)-C(8)-Co(2)	139(2)
O(3)-C(3)-Ir(2)	176(2)	O(9)-C(9)-Co(2)	137(2)
O(4)-C(4)-Co(1)	180(2)	O(9)-C(9)-Ir(1)	141(2)
O(5)-C(5)-Co(1)	180(2)	O(10)-C(10)-Co(1)	134(2)
O(6)-C(6)-Co(2)	172(2)	O(10)-C(10)-Ir(1)	144(2)
O(7)-C(7)-Co(2)	175(2)		

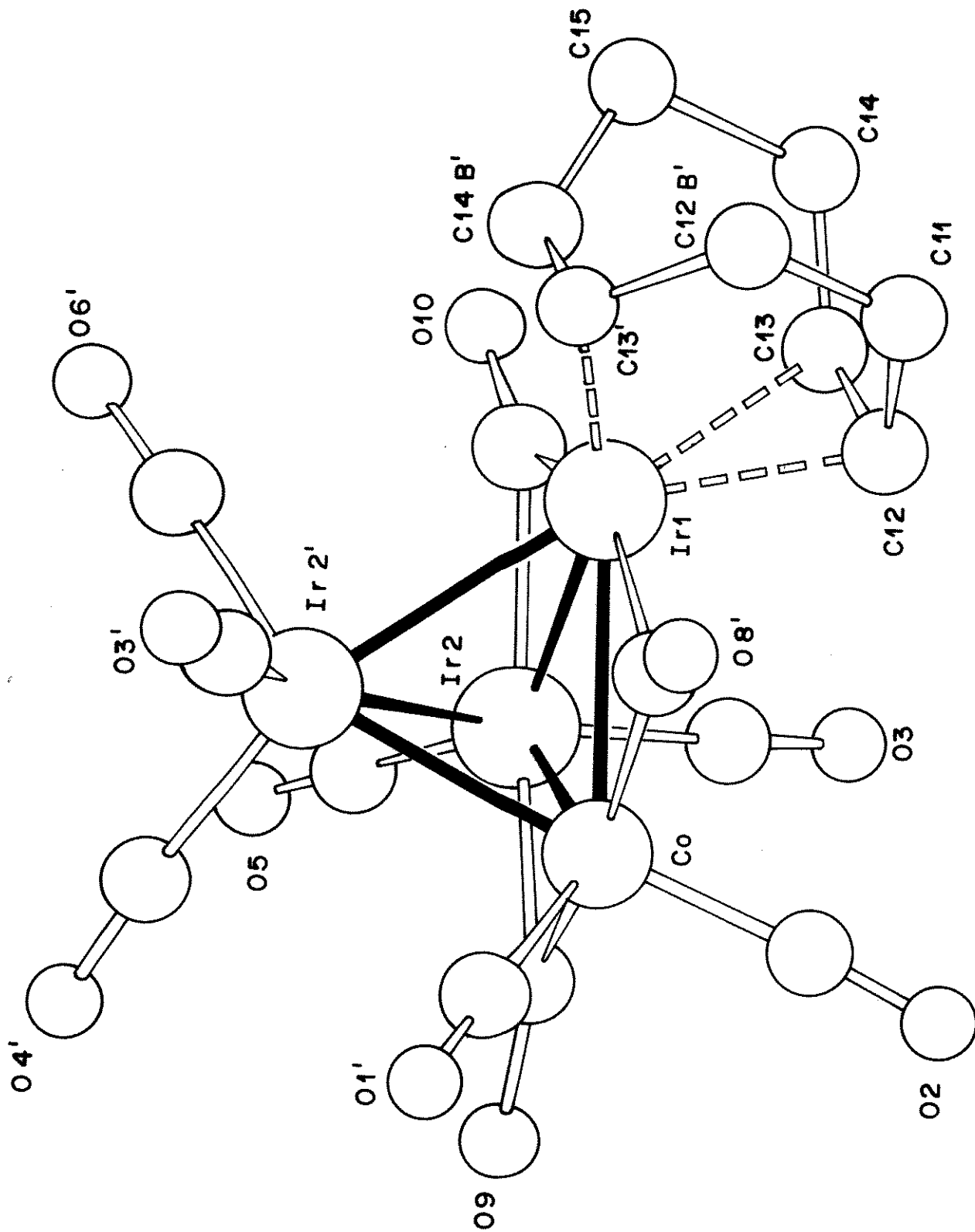


Figura 2.5. Estrutura molecular do cluster $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (2-3), mostrando a numeração cristalográfica. Os átomos de carbono dos grupamentos CO tem o mesmo número que os oxigênios correspondentes.

Tabela 2.4. Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o cluster [CoIr₃(CO)₁₀(cod)] (2-3). Desvios padrão entre parêntesis.

Co-Ir(1)	2,669(2)	C(1)-O(1)	1,06(4)
Co-Ir(2)	2,606(1)	C(2)-O(2)	1,12(4)
Ir(1)-Ir(2)	2,710(1)	C(3)-O(3)	1,12(2)
Ir(2)-Ir(2)'	2,695(1)	C(4)-O(4)	1,13(4)
Co-C(1)	1,82(3)	C(5)-O(5)	1,08(4)
Co-C(2)	1,79(3)	C(6)-O(6)	1,14(4)
Ir(2)-C(3)	1,91(2)	C(8)-O(8)	1,17(4)
Ir(2)-C(4)	1,91(3)	C(9)-O(9)	1,26(3)
Ir(2)-C(5)	1,88(2)	C(10)-O(10)	1,22(3)
Ir(2)-C(6)	1,91(3)	C(11)-C(12)	1,61(5)
Co-C(8)	1,92(3)	C(11)-C(12B)	1,48(3)
Ir(1)-C(8)	2,11(3)	C(12)-C(13)	1,47(3)
Co-C(9)	1,87(2)	C(12B)-C(13)	1,53(4)
Ir(2)-C(9)	2,07(2)	C(13)-C(14)	1,38(3)
Ir(1)-C(10)	2,07(2)	C(13)-C(14B)	1,47(3)
Ir(2)-C(10)	2,08(2)	C(14)-C(15)	1,77(4)
Ir(1)-C(12)	2,23(3)	C(14B)-C(15)	1,43(3)
Ir(1)-C(13)	2,21(1)		
Ir(1)-C(14B)	2,16(3)		
O(1)-C(1)-Co	177(3)	O(8)-C(8)-Co	142(2)
O(2)-C(2)-Co	176(3)	O(8)-C(8)-Ir(1)	135(2)
O(3)-C(3)-Ir(2)	178(1)	O(9)-C(9)-Co	141(2)
O(4)-C(4)-Ir(2)	176(3)	O(9)-C(9)-Ir(2)	136(2)
O(5)-C(5)-Ir(2)	176(3)	O(10)-C(10)-Ir(1)	142(2)
O(6)-C(6)-Ir(2)	176(3)	O(10)-C(10)-Ir(2)	137(2)

Tabela 2.5. Dados cristalográficos referentes à coleta de dados de difração de raios-X para os clusters [Co₂Ir₂(CO)₁₀(cod)] **(2-2)** e [CoIr₃(CO)₁₀(cod)] **(2-3)**. Desvios padrão entre parêntesis.

Composto	(2-2) [Co ₂ Ir ₂ (CO) ₁₀ (cod)]	(2-3) [CoIr ₃ (CO) ₁₀ (cod)]
Fórmula	C ₁₈ H ₁₂ Co ₂ Ir ₂ O ₁₀	C ₁₈ H ₁₂ CoIr ₃ O ₁₀
M _r	890,6	1023,8
Tamanho do cristal (mm ³)	0,13 × 0,15 × 0,12	0,10 × 0,15 × 0,14
Sistema cristalino	monoclinico	monoclinico
Grupo espacial	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/m</i>
a (Å)	8,891(2)	8,5994(9)
b (Å)	10,746(3)	12,047(3)
c (Å)	22,648(8)	10,799(3)
β (°)	95,16(3)	98,30(1)
U (Å ³)	2155,1	1107,0
Z	4	2
F(000)	1632	916
D _c calculada (g cm ⁻³)	2,74	3,07
(Mo K α) (Å)	0,71069	0,71069
μ (Mo K α) (cm ⁻¹)	133,70	180,82
Variação de θ (°)	2,5-25	2,5-28
Modo de varredura	<i>ω / 2θ</i>	<i>ω / 2θ</i>
Largura de varredura, ω (°)	1,70	0,90
Tempo máximo de varredura (s)	90	100
Reflexões medidas	2576	2711
Reflexões únicas usadas no refinamento; [I > 2σ(I _o)]	2393	2071
Número de parâmetros refinados, (m)	291	241
Correções das absorções (fatores de correção mínimos e máximos)	0,78-1,00	0,77-1,00
R, R ^w	0,048; 0,050	0,037; 0,040
S ^b	1,32	1,36
k; g	0,065; 0,0051	1,09; 0,0010

^aR' = Σ[(F_o - F_c)w^{1/2}] / ΣF_ow^{1/2}, onde w = k / [σ²(F) + |g|F²]; ^bS = Σ[(F_o - F_c) / σ(I)]² / (n-m).

metal-metal do cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ (2-1), que variam entre 2,693(4) a 2,594(6) Å, apesar de servirem apenas como uma referência, já que são a média ponderada dos valores das distâncias Co-Co, Co-Ir e Ir-Ir, devido à desordem observada no cristal¹². Esta média também é comparável àquelas descritas para a maioria das espécies dissustituídas derivadas de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$, como por exemplo $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{diars})]$ (2,723(2) Å)²⁵.

O cluster $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (2-3) apresenta distâncias de ligações entre 2,710(1) a 2,606(1) Å, com uma média de 2,670(1) Å, mas a estrutura cristalina é complicada pela presença de desordem do ligante. A molécula exibe um plano especular cristalográfico, o qual contém os átomos Ir(1), Co, e dois átomos de carbono do ligante cod, e passa através da metade da ligação Ir(2)-Ir(2)'. Esse elemento de simetria relaciona os pontos nos quais os ligantes CO e cod estão desordenados. Na Figura 2.6 é mostrado o modelo de desordem que afeta o ligante cod no cluster (2-3).

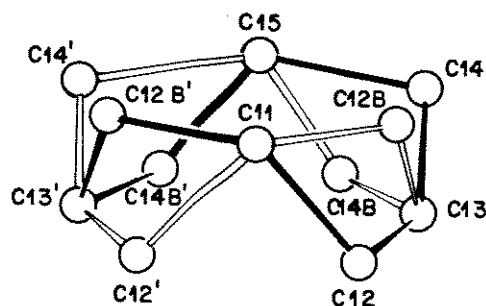


Figura 2.6. Modelo da desordem afetando o ligante 1,5-ciclooctadieno no cluster $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (2-3).

2.3. Reatividade do cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ (2-1)

(a) Reação com 1,5-ciclooctadieno

A reação do cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ (2-1) com cod em THF a 50°C, produziu após uma hora, o composto bissubstituído $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (2-2a), de cor vermelha clara. Este produto foi purificado através de cromatografia em camada delgada, usando-se como eluente $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ 1:8, em no máximo 50% de rendimento. O seu espectro infravermelho na região de ν_{CO} , em hexano, exibe bandas em 2086m, 2048vs, 2022vs, 1888vw, 1846m e 1826m. O espectro é bastante semelhante ao espectro do cluster (2-2) de cor marrom, (Tabela 2.2), obtido da reação de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ com $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ descrita no item 2.2.2, e cuja estrutura molecular (Figura 2.1) exibe o ligante cod coordenado ao átomo basal de irídio. Sugere-se então, que o produto (2-2a) seja um isômero do composto (2-2), com o ligante 1,5-cod coordenado a um dos átomos de cobalto em posição basal. Não foi possível caracterizar melhor este produto, devido à pequena quantidade disponível do material e por ele ser sensível ao ar.

A formação do derivado de (2-1) contendo o ligante 1,5-cod coordenado ao átomo de cobalto como produto da reação de substituição de duas carbonilas por 1,5-cod é explicada pela maior labilidade do cobalto em comparação com o irídio, ao passo que a formação do outro isômero contendo o ligante 1,5-cod coordenado ao átomo de irídio é consequência da rota de síntese, em que o composto $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ é fonte de ambos irídio e cod.

É interessante comparar a reatividade dos clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ (2-1) e $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ frente a diolefinas.

Devido à baixa solubilidade de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ em solventes orgânicos e à sua relativa inércia, a substituição direta de duas carbonilas por cod não foi possível e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ não foi isolado²⁶. A melhor rota de síntese do composto bissubstituído envolve o uso do intermediário lábil $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]^-$, do qual o ligante brometo é abstraído por Ag^+ na presença de cod¹⁵. A reação do cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ com cod não foi descrita na literatura, entretanto o composto reage com cicloheptatrieno ou ciclooctatetraeno em hexano, sob refluxo, produzindo somente $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_3\text{H}_8)]$ na reação com ciclooctatetraeno, com a fragmentação do cluster²⁷. Em conclusão, a presença de átomos de irídio no cluster (2-1) torna as ligações metal-metal mais fortes que na espécie homonucleada $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$, impedindo sua fragmentação, enquanto os átomos de cobalto em (2-1) levam a uma maior labilidade, quando comparado com $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$.

Apesar do ligante cod encontrar-se coordenado ao átomo de irídio em (2-2), ele é facilmente deslocado por CO (1 atm) em tolueno a 50°C. Após uma hora de reação, o composto (2-2) transforma-se quantitativamente no cluster (2-1). O mesmo comportamento foi observado recentemente nas reações dos clusters $[\text{Rh}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ e $[\text{Rh}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{nbd})]$, que reagem com CO (1 atm) produzindo quantitativamente $[\text{Rh}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ ¹³. Entretanto, o cluster $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (2-3) não reagiu com CO, quando submetido às mesmas condições reacionais descrita para a carbonilação de (2-1) e, acima de 60°C, sofre decomposição. Este resultado mostra como a reatividade de um dos centros metálicos em um cluster heterometálico pode ser alterada pela substituição por outros átomos metálicos e é um bom exemplo do efeito cooperativo em clusters heterometálicos.

(b) Reações com fosfinas

As reações do cluster (2-1) com um equivalente de fosfina $L = PPh_2H$ ou $PPhMe_2$, à temperatura ambiente, em CH_2Cl_2 , produziram, após aproximadamente 1,5 h, os compostos mono- e bissubstituídos $[Co_2Ir_2(CO)_{12-n}(L)_n]$ ($L = PPh_2H$, $n = 1$ (2-6) e $n = 2$ (2-9) ou $L = PPhMe_2$, $n = 1$ (2-8) e $n = 2$ (2-10)), respectivamente. A reação com PCy_3 nas mesmas condições resultou somente na formação do produto monossubstituído $[Co_2Ir_2(CO)_{11}(PCy_3)]$ (2-7). Nos três casos, houve a formação de dois isômeros do produto monossubstituído, entretanto, somente os isômeros dos clusters contendo PCy_3 e $PPhMe_2$, (2-7) e (2-8), respectivamente, puderam ser separados por cromatografia em placas preparativas após sucessivas eluições, usando-se como eluente CH_2Cl_2 -hexano na proporção de 1:10, para o cluster (2-7) e 1:5 para o cluster (2-8). Apesar dos isômeros do composto (2-8) serem vermelhos, como o composto inicial, os isômeros do composto (2-7) exibem cor verde (isômero A) e vermelha (isômero B), o que pode sugerir que os isômeros são diferentes nos dois casos.

Todos os produtos das reações dos cluster (2-1) com fosfinas foram caracterizados por espectroscopia infravermelho em solução, na região de ν_{CO} (Tabela 2-6). Os espectros dos compostos monossubstituídos são bastante semelhantes, apesar das pequenas diferenças nos deslocamentos das ν_{CO} e exibem 4 ou 5 bandas associadas à carbonilas terminais e três bandas estiramento de carbonilas em ponte. Na Figura 2.7 são mostrados os espectros dos isômeros (A) e (B) do derivado de PCy_3 (2-7) para comparação. Os perfis desses espectros são bastante semelhantes ao do composto análogo $[Co_2Ir_2(CO)_{11}\{P(OMe)_3\}]$ descrito na literatura⁸. É interessante que a existência de isômeros do derivado monossubstituído contendo $P(OMe)_3$ não tenha sido notada.

Na tentativa de se induzir a interconversão entre os dois isômeros do cluster (2-7), os isômeros (A) e (B) foram deixados separadamente sob agitação, em CH_2Cl_2 , à temperatura ambiente por 1 h. Não foi observada qualquer modificação nos espectros infravermelho destas soluções e a purificação de cada isômero por cromatografia em placas indicou somente a presença do isômero estudado em cada caso. Concluindo, nas condições investigadas, os isômeros (A) e (B) não sofrem interconversão.

Os espectros infravermelho das espécies bissubstituídas (2-9) e (2-10) também se assemelham ao espectro do composto $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]$ descrito na literatura⁸.

Na maioria dos casos, as análises elementares dos compostos derivados do cluster (2-1) foram inconclusivas apesar de inúmeras tentativas, devido à sensibilidade dos compostos ao ar. O cluster (2-9) foi o único que pode ser identificado pelo seu espectro de massas usando fonte de FAB, sendo detectado o ion molecular correspondente a $[\text{M} + \text{H}]^+$ em $m/z = 1155$ e os ions $[\text{M} + \text{H} - n\text{CO}]^+$ ($n = 1-10$), devido à perda sucessiva de dez carbonilas.

A formação de derivados bissubstituídos de (2-1) mesmo quando foi usado somente um equivalente de PPh_2H ou PPhMe_2 , ilustra a maior reatividade do cluster (2-1) e de seus derivados monossubstituídos (2-6) e (2-8) em relação ao cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$. A formação unicamente do derivado monossubstituído na reação com PCy_3 deve estar relacionada a fatores estéricos, tendo em vista o grande ângulo de cone desta fosfina (170°), comparado com os ângulos de cone de PPh_2H (128°) e PPhMe_2 (122°)²⁸.

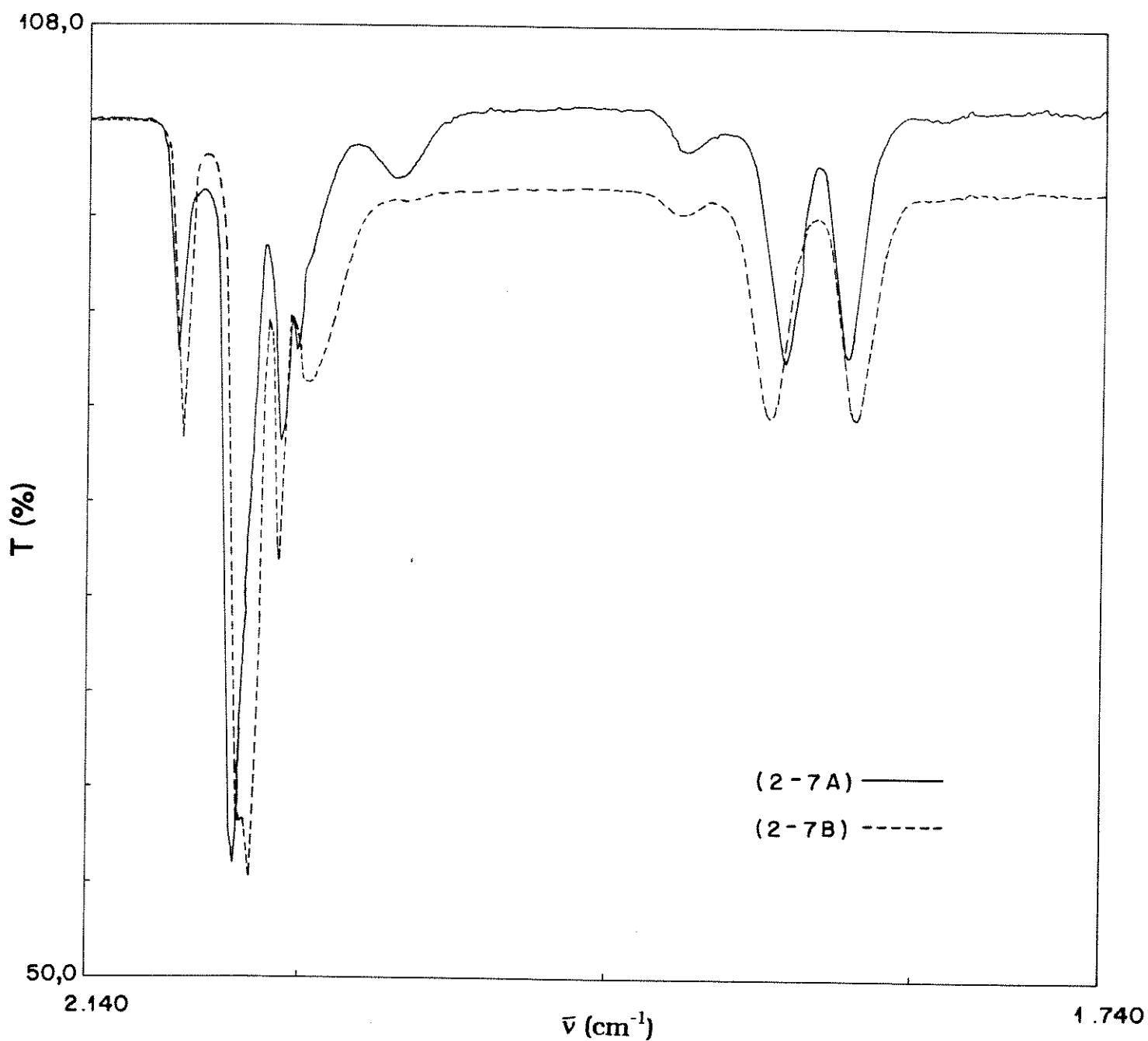


Figura 2.7. Espectros infravermelho dos isômeros (A) e (B) do cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{11}(\text{PCy}_3)]$ (2-7) entre 2200 e 1700 cm^{-1} , em hexano.

Os compostos monossustituídos com PCy₃ e PPhMe₂ do composto (2-1) foram caracterizados por RMN de ³¹P-{¹H} (Tabela 2.7), entretanto somente o espectro do composto contendo PPh₂H (2-6) foi investigado a várias temperaturas.

O espectro da mistura dos dois isômeros do cluster [Co₂Ir₂(CO)₁₁(PPh₂H)] (2-6) em CD₂Cl₂, a 293 K, apresenta dois picos em δ -14,3 e -35,9, na razão aproximada de 5:1. Com o abaixamento da temperatura até 203 K, sete sinais são observados, em δ -5,1, -9,9, -13,1, -20,8, -22,2, -33,8 e -48,1, com uma razão de intensidades de 0,15:1,00:0,17:0,10:0,49:0,05:0,16. Os espectros de RMN de ³¹P-{¹H} a várias temperaturas do cluster (2-6), são mostrados na Figura 2.8.

Tabela 2.6. Dados analíticos^a e físicos para os clusters derivados de [Co₂Ir₂(CO)₁₂] (2-1) com fosfinas.

Composto	cor	rendimento (%)	análise elementar (%)		ν(CO) ^e /cm ⁻¹
			C	H	
(2-6) [Co ₂ Ir ₂ (CO) ₁₁ (PPh ₂ H)]	vermelha	76	—	— ^b	2084m, 2044vs, 2026s, 2016m, 1887vw, 1860m, 1837m
(2-7) [Co ₂ Ir ₂ (CO) ₁₁ (PCy ₃)]	verde	35	—	— ^b	2082w, 2046vs, 2018m, 2008w, 1975vw, 1879vw, 1847m, 1827m
(2-8) [Co ₂ Ir ₂ (CO) ₁₁ (PPhMe ₂)]	vermelha	35	33,2	2,90	2078m, 2044s(sh), 2018s, 2002w, 1882vw, 1852m, 1824m
			(33,1)	(3,50) ^c	
(2-9) [Co ₂ Ir ₂ (CO) ₁₀ (PPh ₂ H) ₂]	vermelha	40	24,1	1,08 ^d	2084w, 2040s, 2028m, 2006w, 1991vw, 1878vw, 1848w, 1830w
			(24,0)	(1,16)	2082m, 2044vs, 2038vs, 2022s, 2012m, 1884vw, 1855m, 1829m
(2-10) [Co ₂ Ir ₂ (CO) ₁₀ (PPhMe ₂) ₂]	vermelha	10	35,0	3,33	2060s, 2028vs, 2004s(sh), 1873vw(sh), 1839m, 1811m
(2-11) [(μ-H)Co ₂ Ir ₂ (CO) ₁₀ (μ-PPh ₂)]	vermelha	85	(35,3)	(1,91)	2060s, 2024vs, 2003s(br), 1977m(sh), 1855vw, 1828m, 1808w(sh), 1795m
			—	— ^b	2082w, 2046vs, 2020w, 2008w, 1880vw(sh), 1854w
(2-11a) reação com O ₂	amarela	—	—	—	2086w, 2064m, 2038s, 1960w, 1858w, 1832w

^avalores calculados estão entre parênteses,^b submetidos para análise várias vezes, mas resultados inconclusivos;

^cCo₂Ir₂C₂₈H₃₃O₁₁P_{0,5}C₆H₁₂; ^d foram analisados cristais da mistura; ^e em hexano.

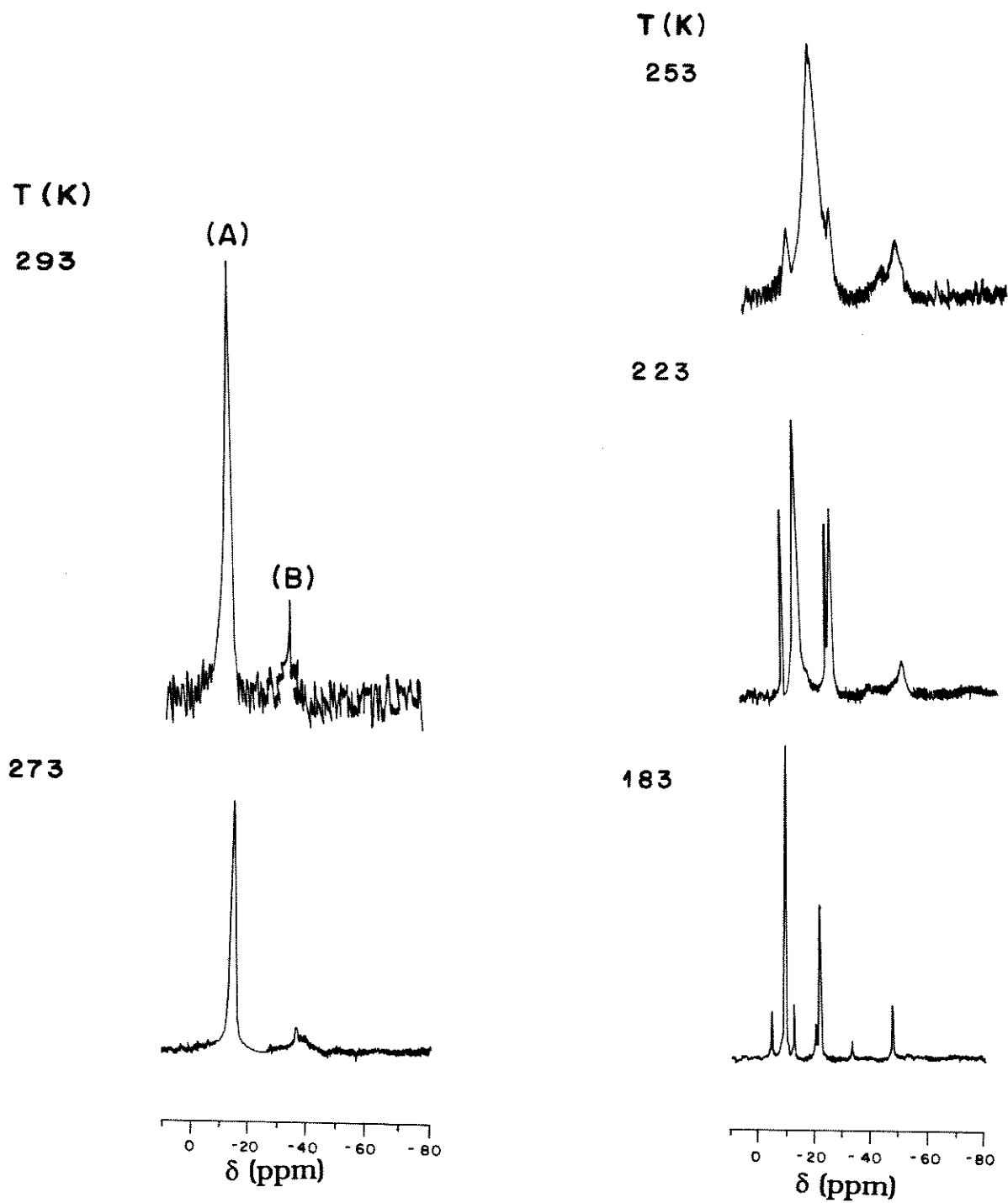


Figura 2.8. Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ do cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ (2-6), a várias temperaturas.

Tabela 2.7. Dados de RMN de ^1H e $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ para os clusters derivados de $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ (2-1) com fosfinas.

Composto	RMN de $^1\text{H}^a$	RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}^a$
(2-6) $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ (dois isômeros)	7,41 (m, Ph) ^b (A) 6,8 (d, PPh_2H ; $J_{\text{P-H}} = 390,2\text{Hz}$) (B) 6,7 (d, PPh_2H ; $J_{\text{P-H}} = 400\text{ Hz}$)	(A) -14,2 (s, br, PPh_2H) (B) -35,9 (s, PPh_2H)
(2-7) $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{11}(\text{PCy}_3)]$	(A) 1,0-2,2 (m, Cy) (B) 0,9-2,2 (m, Cy)	(A) 56,8 (s, br, PCy_3) (B) 42,3 (s, PCy_3)
(2-8) $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{11}(\text{PPhMe}_2)]$	(A) 7,36 (m, Ph); 1,76 (d, Me; $J_{\text{P-H}} = 9,8\text{ Hz}$) (B) 7,49 (m, Ph); 2,13 (d, Me; $J_{\text{P-H}} = 10,9\text{ Hz}$)	(A) 11,7 (s, br, PPhMe_2) (B) -18,9 (s, br, PPhMe_2)
(2-9) $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2\text{H})_2]$	—	22,3; -13,3; -40,7; -48,3 (s, br, PPh_2H)
(2-11) $[(\mu\text{-H})\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$	7,43 (m, Ph); -10,4 (s (br), H)	261,6 (s, PPh_2)

^aem CDCl_3 à temperatura ambiente; ^bem CD_2Cl_2 à temperatura ambiente

Nos clusters tetraedricos homonucleados com estruturas semelhantes à de $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$, existem três posições possíveis para a substituição de um ligante, duas na base do tetraedro (posições axial ou equatorial) e uma localizada em posição apical²⁹. Quando os quatro metais não são idênticos, o número de isômeros possíveis é maior⁸.

A fim de se proporem estruturas para os isômeros do cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ (2-6), deve-se, primeiramente, analisar a estrutura do cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ (2-1). Este último apresenta-se no estado sólido como uma mistura de dois isômeros, (A) e (B), na razão aproximada de 5:1, respectivamente, como mostrado na Figura 2.1¹². No isômero (A), presente em maior proporção, o átomo de irídio ocupa a posição apical, enquanto que no isômero (B), é o átomo de cobalto que

A estrutura do composto **(2-1)** não foi investigada em solução mas é provável, que também neste caso, o composto esteja presente na forma de dois isômeros descrita acima. Levando-se em consideração a maior labilidade do composto **(2-1)** quando comparado com $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ e com os seus derivados e o fato dos clusters Ir_4 e Co_4 serem todos fluxionais em solução, conclui-se que o composto **(2-1)** também deve ser fluxional em solução, isto é, seus isômeros devem estar sofrendo interconversão.

Em segundo lugar, podem-se comparar os resultados obtidos pelo abaixamento da temperatura no espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ do cluster **(2-6)** com aqueles obtidos para o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]^{30}$. O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ do cluster homonucleado $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$, a -100°C , exibe três picos correspondentes a três isômeros **A**, **B** e **C**, em δ -16,5, -57,4 e -65,2, na razão de 0,09:0,27:1,00. Foi estabelecido que o isômero em maior proporção apresenta somente carbonilas terminais, enquanto os outros dois isômeros, com δ -16,5 e -57,4, possuem três carbonilas basais em ponte, e o ligante PPh_2H nas posições equatorial (**A**) e axial (**B**), respectivamente. Estes três isômeros são fluxionais à temperatura ambiente e sofrem interconversão. Uma comparação dos valores dos deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ com aqueles observados no espectro do cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ **(2-6)**, não permite estabelecer se estão presentes isômeros contendo somente carbonilas terminais, mas já que o composto **(2-1)** só exibe isômeros com carbonilas em ponte, é razoável supor que seus derivados também o façam.

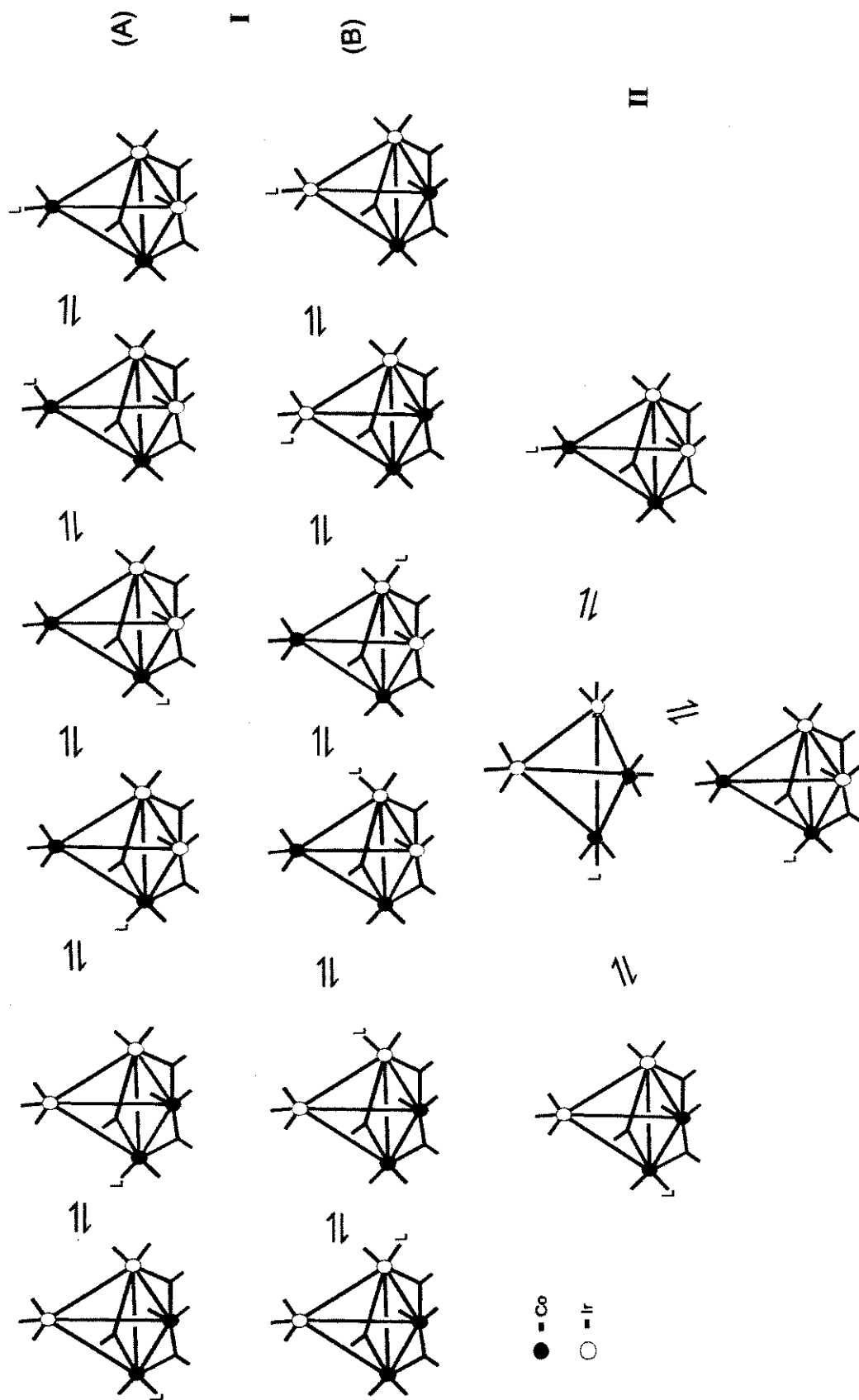


Figura 2.9. (I) Estruturas possíveis para os isômeros do cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{11}(\text{PPH}_2\text{H})]$ (2-6) ($\text{L} = \text{PPH}_2\text{H}$) em solução: (A) com o ligante PPH_2H coordenado a um átomo de cobalto; (B) com o ligante PPH_2H coordenado a um átomo de irídio; (II) Mecanismo provável de interconversão entre as estruturas contendo o ligante PPH_2H coordenado a um átomo de cobalto.

Na Figura 2.9 (I) estão esquematizados os isômeros possíveis do cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ (2-6), com estruturas contendo três carbonilas basais em ponte. É justificável o descarte dos possíveis isômeros com todas as carbonilas terminais devido à presença de átomos de cobalto^{5,6}. Os isômeros possíveis foram separados em duas séries: aqueles contendo o ligante coordenado a um átomo de cobalto (A) e os isômeros com o ligante PPh_2H coordenado a um dos átomos de irídio (B). É bastante provável que as ressonâncias observadas no espectro de RMN de ^{31}P , à temperatura ambiente, em δ -14,3 e -35,9 (5:1), estejam associados à série de isômeros contendo o ligante PPh_2H coordenado a um átomo de cobalto (A) e à série de isômeros contendo o ligante PPh_2H coordenado a um átomo de irídio (B), respectivamente. À temperatura ambiente, os isômeros de cada série estariam sofrendo interconversão, através de processos que não envolveriam a dissociação do ligante PPh_2H , mas somente o rearranjo das carbonilas através da abertura e fechamento das ligações $\mu\text{-CO}$, como sugerido na Figura 2.9 (II). Em outras palavras, os isômeros contendo o ligante L coordenado a um átomo de cobalto não se converteriam nos isômeros contendo o ligante L coordenado ao átomo de irídio. Este tipo de processo de interconversão foi proposto anteriormente para explicar a fluxionalidade de um grande número de clusters tetraédricos, tais como $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}]$ (L = PEt_3 , PPh_2H e PPhH_2). Entretanto, Bondietti *et al.*¹³, através de estudos de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, a temperaturas variáveis, sugeriram que os clusters $[\text{Rh}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)]$ e $[\text{RhIr}_3(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)]$ exibem um novo tipo de processo fluxional, no qual o ligante PPh_3 é móvel. Como não existe na literatura nenhum outro exemplo deste tipo de fluxionalidade, e sabendo-se que os clusters $[\text{Rh}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ e $[\text{RhIr}_3(\text{CO})_{12}]$ sofrem redistribuição de metais através de quebra e reformação de ligações M-M, é bem possível que esta proposta não tenha validade.

(c) Reação de termólise do cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ (2-6)

A termólise do cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ (2-6) em hexano à temperatura de refluxo foi monitorada por espectroscopia infravermelho, que mostrou o desaparecimento das ν_{CO} características de (2-6) após 1 h e o aparecimento de novas bandas ν_{CO} atribuídas ao cluster $[(\mu\text{-H})\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2-11). Esta reação é semelhante à termólise do composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]^{31}$ em tolueno, à temperatura de refluxo, por 1h que resulta na formação do composto $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$. A reação do cluster misto ocorre em condições bem mais brandas que a do composto de irídio, devido à presença dos átomos de cobalto, mais lábeis que os átomos de irídio^{2,31}. O composto (2-11) não pode ser purificado por cromatografia devido à sua extrema sensibilidade ao ar.

A presença do hidreto metálico, resultante da adição oxidativa da ligação P-H ao poliedro metálico foi confirmada por RMN de ^1H . À temperatura ambiente, o alargamento do sinal, em δ -10,4, tanto pode ser devido ao efeito quadrupolar do ^{59}Co (spin = 7/2) quanto à fluxionalidade do hidreto. O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ exibe um sinal em campo baixo, em δ 261,6, consistente com a presença de um ligante fosfido em ponte. No caso do composto análogo $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ este sinal aparece em δ 286,9 e portanto é provável que no cluster (2-11) o ligante PPh_2 esteja em ponte entre dois átomos de irídio.

O cluster $[(\mu\text{-H})\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2-11) na presença de oxigênio produz um composto de cor amarela que não foi caracterizado totalmente devido às quantidades mínimas disponíveis. O interessante é que ele exibe bandas na região de ν_{CO} (Tabela 2.6) e pode ser o resultado da adição oxidativa de O_2 . Vale a pena mencionar que quando clusters carbonilados reagem facilmente com oxigênio, os produtos são óxidos metálicos.

A reação do cluster (2-11) com um equivalente de PPh_3 não resultou na simples substituição de uma carbonila, como observado para o cluster $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$. É provável que tenha ocorrido fragmentação do cluster, pois após 10 min de reação o espectro infravermelho da mistura reacional exibiu bandas com aproximadamente metade da intensidade das bandas do composto inicial.

2.4. Conclusões

A reação de síntese do cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ (2-1) mostrou-se extremamente sensível à variação da razão molar dos reagentes $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ e $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, sendo formados os novos clusters mistos tetraedricos $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (2-2), $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (2-3), $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_8(\text{cod})_2]$ (2-4) e $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_8(\text{cod})_2]$ (2-5), quando a razão molar de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ e $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ foi de 1:2.

Os compostos (2-2) e (2-3) tiveram suas estruturas determinadas através de análises de difração de raios-X de monocristais e possuem o ligante cod coordenado nas posições axial e radial de um átomo de irídio da base do tetraedro e estruturas semelhantes à do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$, sintetizado previamente. Apesar de não ter sido possível a obtenção de cristais de boa qualidade para a análise de difração de raios-X dos clusters tetrassubstituídos, (2-4) e (2-5), propõem-se, baseando-se somente nos espectros infravermelho, que os ligantes cod estejam coordenados aos átomos de irídio.

As reações do cluster (2-1) com as fosfinas PPh_2H , PCy_3 e PPhMe_2 evidenciam a maior reatividade deste cluster em reações de substituição, quando comparado com o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$, pois ocorrem rapidamente e em condições brandas, como as reações análogas do cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$. Desta maneira conclui-se que a substituição de Ir por Co no cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ altera totalmente sua reatividade.

Os estudos de RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ do cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ (2-6) a várias temperaturas mostram que o composto existe em solução na forma de pelo menos sete isômeros, de dois tipos. No isômero mais abundante, o ligante PPh_2H estaria ligado a um dos átomos de cobalto, enquanto que no isômero em menor concentração, o ligante PPh_2H estaria coordenado ao átomo de irídio.

A termólise do cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ (2-6) produziu o cluster $[(\mu\text{-H})\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2-11) em condições muito mais brandas que as da transformação do análogo homonucleado $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ em $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$. Baseando-se somente nos dados de RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ propõe-se que o ligante fosfido no cluster (2-11) esteja ligado aos dois átomos de irídio.

2.5. Bibliografia

- ¹ P. Chini, Resumos do XVII Congresso da IUPAC, Vol. 1, Weinheim Verlag Chemie, 1959, pág. 23.
- ² S. Martinengo, P. Chini, V. G. Albano, F. Cariati e T. Salvatori, *J. Organomet. Chem.*, 1973, **59**, 379.
- ³ I. T. Horváth, *Organometallics*, 1986, **5**, 2333.
- ⁴ I. T. Horváth, *Polyhedron*, 1988, **7**, 2345.
- ⁵ F. H. Carre, F. A. Cotton e B. A. Frenz, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 380.
- ⁶ C. H. Wei, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 2384.
- ⁷ L. Labroue, R. Queau e R. Pollblanc, *J. Organomet. Chem.*, 1980, **186**, 101.
- ⁸ D. Labroue, R. Queau e R. Pollblanc, *J. Organomet. Chem.*, 1982, **233**, 359.
- ⁹ I. T. Horváth, L. Zsolnai e G. Huttner, *Organometallics*, 1986, **5**, 180.
- ¹⁰ G. Gervasio, R. Rossetti e P. L. Stanghellini, *Organometallics*, 1985, 1612.
- ¹¹ H. Eshtiaq-Hosseini e F. J. Nixon, *J. Organomet. Chem.*, 1978, **195**, 129.
- ¹² V. G. Albano, G. Ciani e S. Martinengo, *J. Organomet. Chem.*, 1974, **78**, 265.
- ¹³ G. Bondietti, G. Suardi, R. Ros, R. Roulet, F. Greploni e D. Braga, *Helv. Chim. Acta*, 1993, **76**, 2913.
- ¹⁴ F. S. Livotto, M. D. Vargas, F. Greploni e D. Braga, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **452**, 197.
- ¹⁵ A. Strawczynski, R. Ros, R. Roulet, F. Greploni e D. Braga, *Helv. Chim. Acta*, 1988, **71**, 1885.
- ¹⁶ R. Ros, F. Canziani e R. Roulet, *J. Organomet. Chem.*, 1984, **267**, C9.
- ¹⁷ A determinação da estrutura cristalina foi feita pelo Dr. D. Braga e Dra. F. Greploni na Università degli Studi di Bologna, Itália.
- ¹⁸ M. R. Churchill e J. P. Hutchinson, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 3528.
- ¹⁹ P. Chini e B. T. Heaton, *Top. Curr. Chem.*, 1977, **71**, 1.
- ²⁰ V. G. Albano, P. L. Bellon e V. Scatturin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1967, 730.
- ²¹ G. Ciani, M. Manassero e A. Sironi, *J. Organomet. Chem.*, 1980, **199**, 271.
- ²² L. Garlaschelli, S. Martinengo, P. Chini, F. Canziani e R. Bau, *J. Organomet. Chem.*, 1981, **213**, 379.
- ²³ D. J. Darensbourg e M. J. Incorvia, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 1911.
- ²⁴ K. Bartl, R. Boese e G. Schmid, *J. Organomet. Chem.*, 1981, **206**, 331.
- ²⁵ M. R. Churchill e J. P. Hutchinson, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 2765.
- ²⁶ G. F. Stuntz, J. R. Shapley e C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 2596.
- ²⁷ T. Kitamura e T. Joh, *J. Organomet. Chem.*, 1974, **65**, 235.
- ²⁸ Tolman, *Chem. Rev.*, 1977, **3**, 330.

-
- ²⁹ M. Bojczuk, B. T. Heaton, S. Johnson, C. A. Ghilardi e A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.*, 1988, **341**, 473.
- ³⁰ B. E. Mann, M. D. Vargas e R. Kathar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 1725.
- ³¹ G. F. Holland, D. E. Ellis, D. R. Tyler, H. B. Gray e W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 4276.
- ³² L. Kane-Maguire, E. Sinn e M. D. Vargas, resultados não publicados.

Capítulo Três

Clusters Tetraedricos de Irídio Contendo Fragmentos $[\text{MPR}_3]^+$: Analogia Isolobular Entre Fragmentos H^+ e $[\text{AuPPh}_3]^+$

3.1. Introdução

Os clusters mistos formados com metais do grupo IB e outros metais de transição tem despertado o interesse dos pesquisadores, em grande parte, devido à relação isolobular existente entre o ion hidrogênio (H^+) e o fragmento $[\text{AuPPh}_3]^{+(1,2)}$.

A Figura 3.1 mostra esquematicamente uma comparação entre os orbitais de fronteira do hidrogênio e dos fragmentos $[\text{MPH}_3]^+$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ou Au)³. O hidrogênio liga-se ao metal através do seu orbital $1s$, enquanto os fragmentos $[\text{MPH}_3]^+$ usam seus orbitais híbridos $s-p_z$, pois os orbitais d encontram-se preenchidos.

Uma comparação entre as energias relativas dos orbitais p_x e p_y , dos três metais da série, mostra que ocorre um aumento considerável de energia quando $\text{M} = \text{Au}$. Este fato proporciona uma menor contribuição dos orbitais p_x e p_y do fragmento $[\text{AuPH}_3]^+$ na formação do esqueleto metálico em relação aos fragmentos $[\text{MPH}_3]^+$ ($\text{M} = \text{Cu}$ ou Ag)³, o que se reflete na estrutura dos compostos. A unidade $[\text{CuPR}_3]^+$ tende a formar uma ponte tripla em uma das faces triangulares do cluster metálico (“capping”), ao passo que o fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$ usualmente liga-se em ponte entre dois metais⁴.

Os clusters contendo fragmentos $[\text{AuPPh}_3]^+$ são extremamente importantes do ponto de vista estrutural quando obedecem à analogia isolobular, pois vários clusters que possuem hidrogênio são bastante instáveis ou reativos e nestes casos a

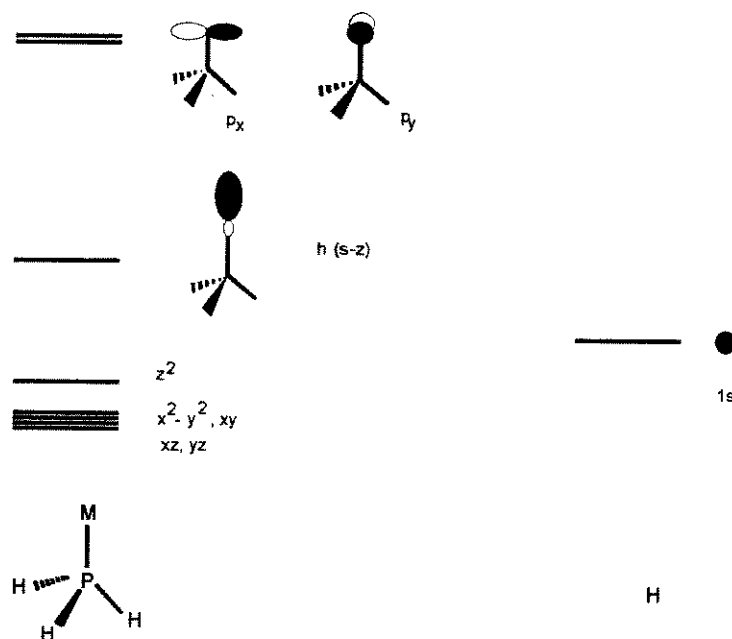
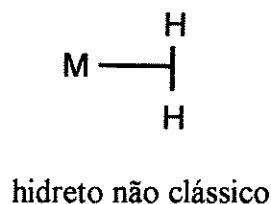
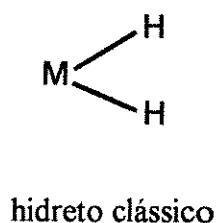
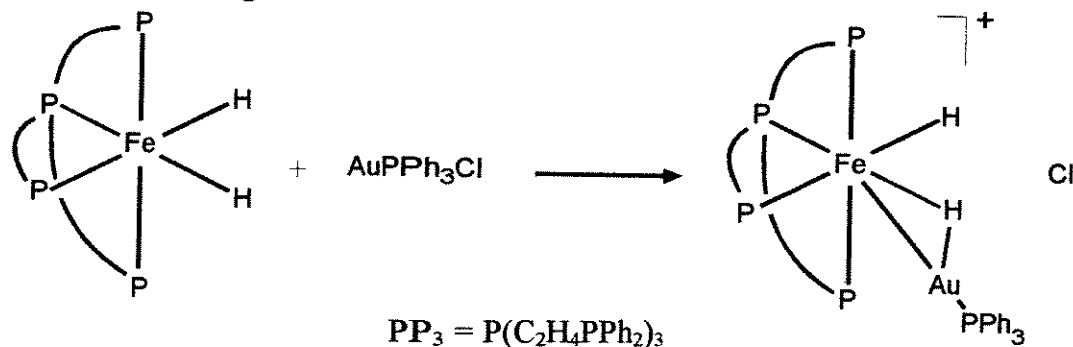


Figura 3.1. Comparação entre os orbitais moleculares de fronteira do hidrogênio e de fragmentos $[\text{MPH}_3]^+$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ou Au).

caracterização do cluster análogo contendo a unidade $[\text{AuPPh}_3]^+$ fornece informações a respeito da estrutura desses compostos. Eles também podem ser utilizados nos casos em que a localização do hidrogênio é difícil através de difração de raios-X, devido ao seu pequeno tamanho, uma vez que a unidade $[\text{AuPPh}_3]^+$ é consideravelmente maior⁵ e, nos casos em que o composto que contém o hidrogênio é fluxional em solução, pois a substituição pelo fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$ resulta frequentemente em um composto modelo para o isômero mais estável⁶. Além disto, as unidades $[\text{AuPPh}_3]^+$ podem ser usadas para diagnosticar a presença de hidretos clássicos e não clássicos^{7,8}.

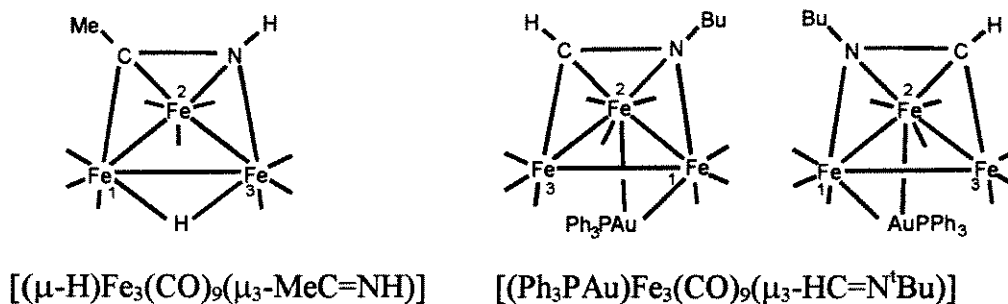


Os compostos R_3PAuCl interagem com ligações M-H de hidretos clássicos, formando adutos do tipo $[M-H-AuPR_3]Cl$, como na reação do complexo $[(PP_3)Fe(H)_2]$ com R_3PAuCl que resulta na formação de $[(PP_3)Fe(H)_2(AuPPh_3)]Cl$, conforme mostrado abaixo. No caso de hidretos não clássicos, ocorre a reação entre o hidrogênio molecular com os nucleófilos (Cl^- ou PR_3), que resulta na desprotonação ou o deslocamento do hidrogênio molecular desses compostos^{7,8}.

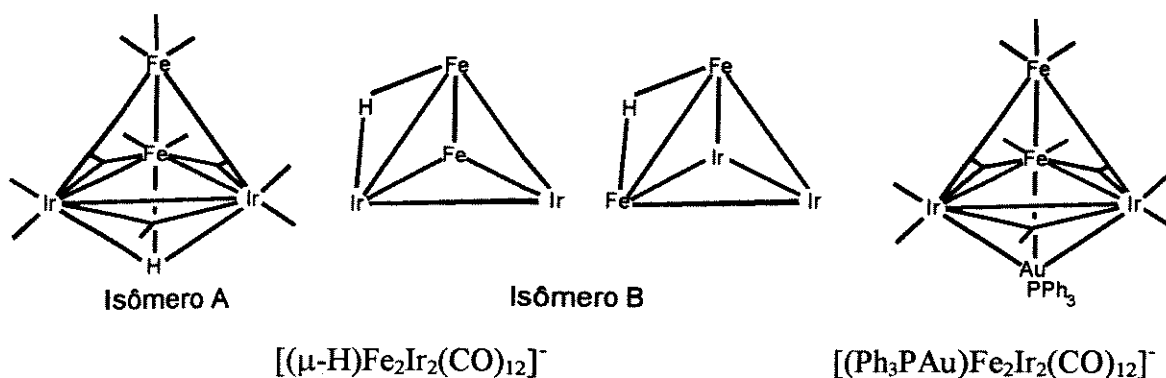


Quando o cluster contém somente uma unidade $[AuPPh_3]^+$, são raros os casos em que a analogia isolobular não é obedecida, isto é, o composto exibe estrutura semelhante àquela que contém um hidreto⁹.

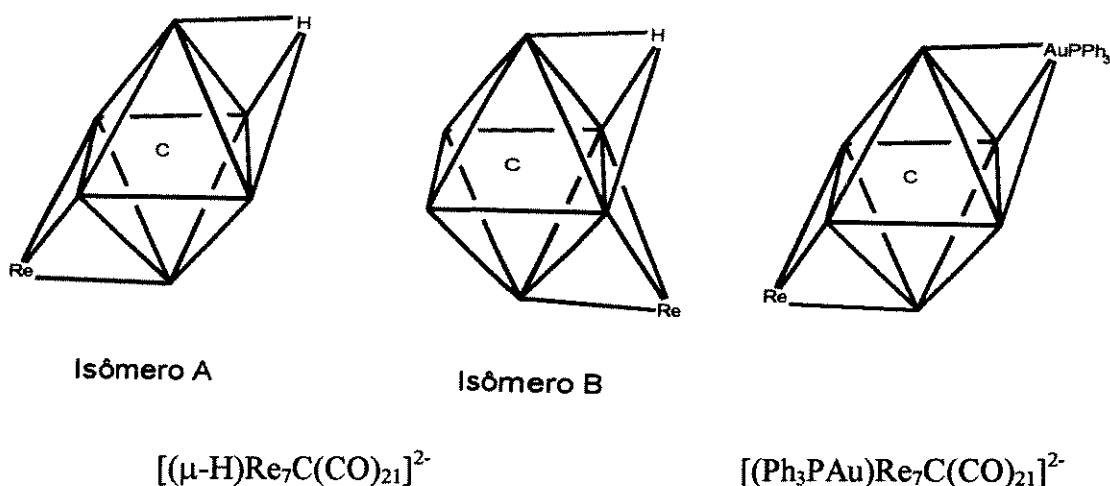
Um dos exemplos encontrados na literatura em que a analogia isolobular não é obedecida é o do cluster $[(Ph_3PAu)Fe_3(CO)_9(\mu_3-HC=N^tBu)]^{10}$. No estado sólido, o fragmento $[AuPPh_3]^+$ liga-se a um vértice diferente do plano trigonal formado pelos átomos de ferro, quando comparado ao composto análogo contendo o hidrogênio, $[(\mu-H)Fe_3(CO)_9(\mu_3-MeC-NH)]^{11}$, entretanto não foi encontrada uma razão eletrônica ou estérica óbvia para esta diferença estrutural.



O cluster aniônico $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]^-$ ⁽¹²⁾ existe em solução na forma de dois isômeros. Baseando-se nos dados de RMN de ^1H a várias temperaturas, foi proposto que a estrutura do isômero em maior proporção (**A**) é a mesma que a do composto análogo contendo o fragmento $[\text{AuPPH}_3]^+$, cuja estrutura foi estabelecida por uma análise de difração de raios-X, mas no caso do outro isômero (**B**), propôs-se que o hidreto está ligado, ou a uma face diferente, ou em ponte entre um átomo metálico basal e o átomo de ferro apical.



O ânion $[(\mu\text{-H})\text{Re}_7\text{C}(\text{CO})_{21}]^{2-}$ ⁽¹³⁾ também existe na forma de dois isômeros em solução. O isômero presente em maior proporção (**A**) tem o hidreto ligado de maneira semelhante ao cluster análogo $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Re}_7\text{C}(\text{CO})_{21}]^{2-}$, mas o isômero em menor proporção (**B**) tem o hidreto ligado a uma face diferente, como mostrado abaixo.



Os clusters que contêm dois fragmentos $[\text{AuPR}_3]^+$ podem adotar vários modos de ligação diferentes, exemplificados na Figura 3.2¹⁴⁻¹⁷. Os fragmentos $[\text{AuPR}_3]^+$ podem ligar-se a arestas ou a uma face do poliedro metálico, podendo ou não haver interação entre eles.

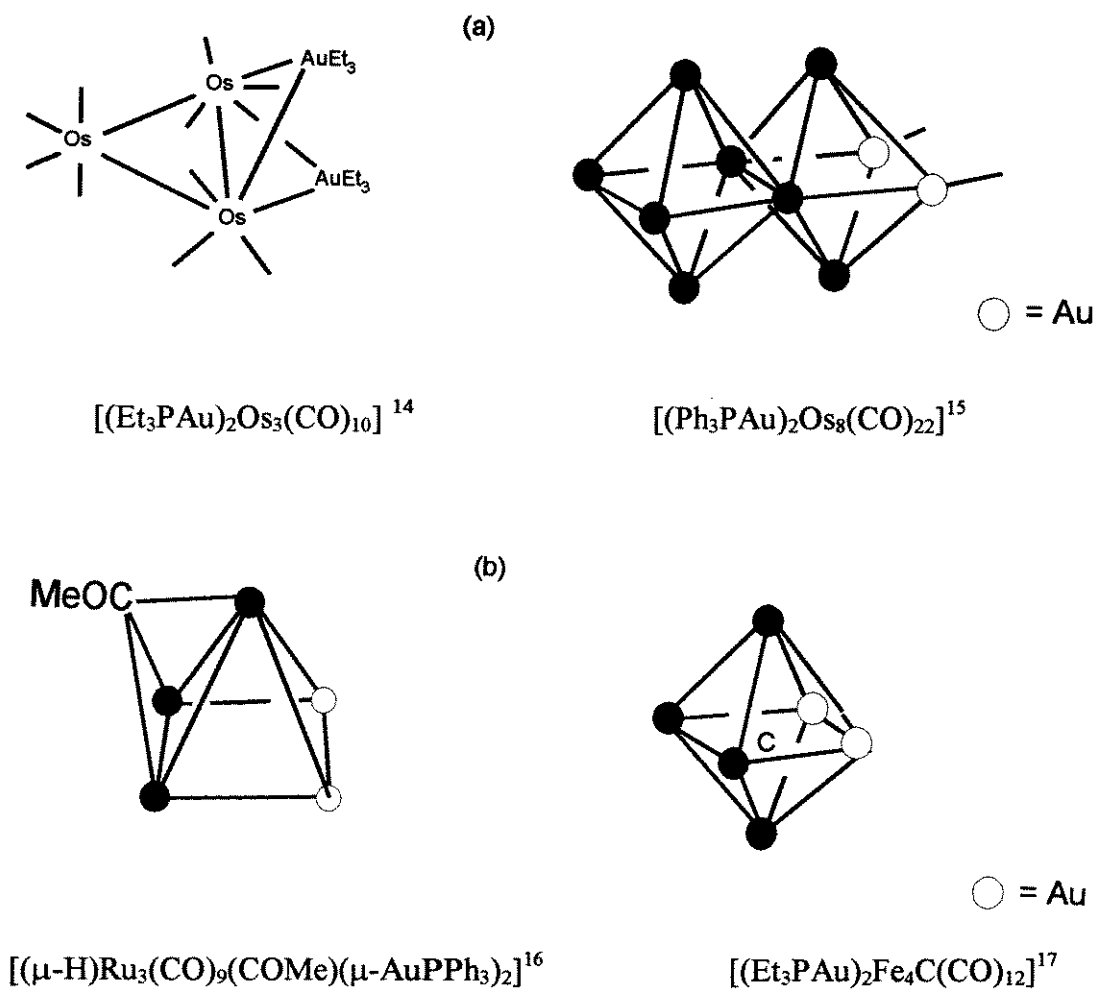
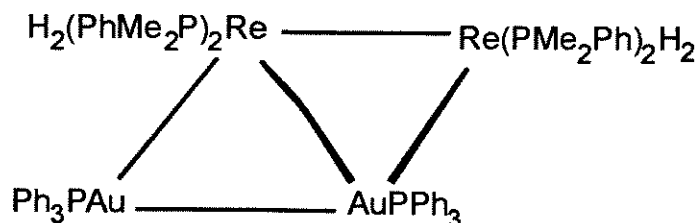


Figura 3. 2. Exemplos de clusters contendo dois fragmentos $[\text{AuPR}_3]^+$: (a) que não interagem entre si, (b) que interagem entre si.

Quando as unidades $[\text{AuPR}_3]^+$ interagem entre si, essas interações são maximizadas em arranjos poliedricos triangulares fechados, como no cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{Re}_2\text{H}_6(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]^{18}$.



A existência de interações entre os fragmentos $[\text{AuPR}_3]^+$ nos compostos contendo mais de uma dessas unidades representa uma descontinuidade da analogia isolobular, uma vez que este tipo de interação não é observada em compostos similares contendo hidrogênio⁹. Porém, em um trabalho recente, Bruce *et al*¹⁹ sugeriram que a analogia isolobular entre H_2 e $[\text{AuPR}_3]_2$ e entre H_3^+ e $\{[\text{AuPPh}_3]_3\}^+$ pode ser útil. Por exemplo, a reação do cluster $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})]$ com $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}][\text{BF}_4]$ levou à formação do cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$, com estrutura análoga à do conhecido cluster insaturado $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$. Da mesma maneira, a reação de quantidades equimolares de $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}][\text{BF}_4]$ com $\text{PPN}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ e o cluster $[\text{Fe}_2\text{Ir}(\text{CO})_8(\mu\text{-C}_2\text{Ph})(\text{PPh}_3)]$, produziu o composto $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{Fe}_2\text{Ir}(\text{CO})_7(\mu\text{-C}_2\text{Ph})(\text{PPh}_3)]$, que possui um análogo isolobular produzido pela reação do cluster $[\text{Fe}_2\text{Ir}(\text{CO})_8(\mu\text{-C}_2\text{Ph})(\text{PPh}_3)]$ com H_2 .

Os clusters contendo três ou mais fragmentos $[\text{AuPR}_3]^+$ são mais raros e apresentam, invariavelmente, interações entre os átomos de ouro⁹.

Apesar dos numerosos estudos estruturais descritos na literatura sobre clusters análogos contendo os fragmentos H^+ ou $[AuPR_3]^+$, ainda são raros os estudos comparativos da reatividade dessas espécies. Este capítulo trata da síntese, caracterização estrutural e reatividade de uma série de clusters tetranucleados de irídio contendo o fragmento $[AuPPh_3]^+$ e da comparação de algumas de suas reações com aquelas dos compostos análogos contendo hidretos.

Este trabalho foi publicado e cópias dos artigos encontram-se no Apêndice 1²⁰.

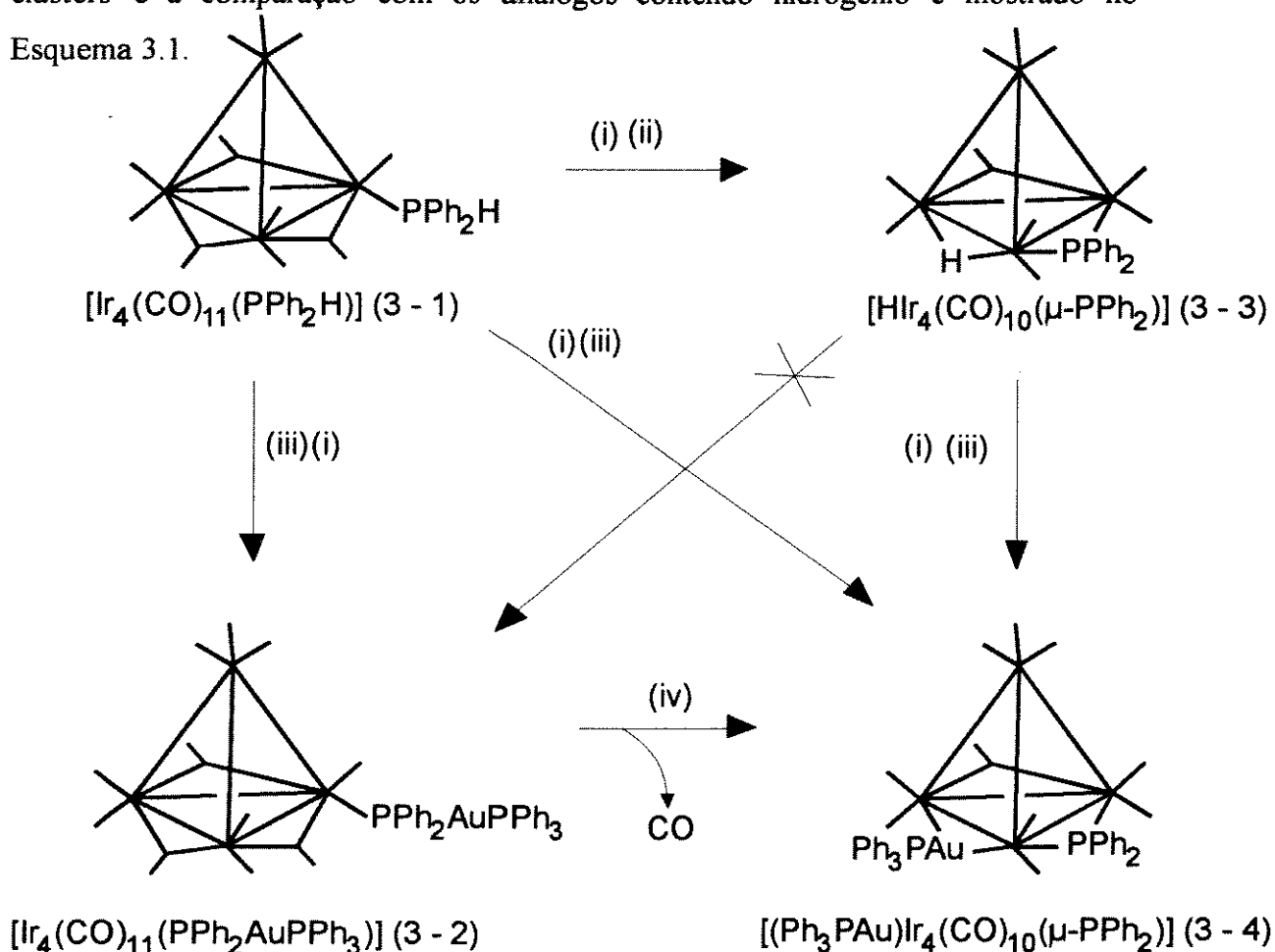
3.2. Resultados e Discussão

3.2.1. Síntese de clusters tetraedricos de irídio contendo o fragmento $[AuPPh_3]^+$: Preparação de $[Ir_4(CO)_{11}(PPh_2AuPPh_3)]$ (3-2) e $[(Ph_3PAu)Ir_4(CO)_{10}(\mu-PPh_2)]$ (3-4)

A reação do cluster $[Ir_4(CO)_{11}(PPh_2H)]$ (3-1) com o composto $(Ph_3P)AuI$ em diclorometano, à temperatura ambiente, na presença da base DBU e do receptor de haleto $TiPF_6$, produziu os clusters $[Ir_4(CO)_{11}(PPh_2AuPPh_3)]$ (3-2) e $[(Ph_3PAu)Ir_4(CO)_{10}(\mu-PPh_2)]$ (3-4), cujos rendimentos dependeram da ordem de adição dos reagentes. Quando DBU foi adicionada a uma suspensão contendo o cluster $[Ir_4(CO)_{11}(PPh_2H)]$ (3-1), $(Ph_3P)AuI$ e $TiPF_6$, em diclorometano, houve a formação do cluster $[Ir_4(CO)_{11}-(PPh_2AuPPh_3)]$ (3-2), de cor amarela, em 90% de rendimento. Quando a base DBU foi primeiramente adicionada ao cluster amarelo $[Ir_4(CO)_{11}(PPh_2H)]$ (3-1) em diclorometano, mesmo em uma solução saturada de CO, houve a formação do cluster aniônico, de cor vermelha, $[Ir_4(CO)_{10}(\mu-PPh_2)]^-$, como

previamente descrito²⁵. A adição deste ânion a uma suspensão de $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuI}$ e TIPF_6 , em diclorometano, formou o cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-4), de cor vermelha, em 90% de rendimento.

Os clusters (3-2) e (3-4) são solúveis nos solventes orgânicos comuns, e estáveis no estado sólido sob atmosfera de nitrogênio ou argônio. Ambos foram formulados com base nos dados espectroscópicos e de microanálise sumarizados nas Tabelas 3.1 e 3.2, que serão discutidos a seguir. Um resumo das reações de síntese de ambos os clusters e a comparação com os análogos contendo hidrogênio é mostrado no Esquema 3.1.



Esquema 3. 1. Reagentes e condições: (i) 1,3 equiv. DBU; (ii) CF_3CCOH ; (iii) 1,3 equiv. $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{I}]$ e 2 equiv. TIPF_6 ; (iv) tolueno, 80°C , 30 min.

Tabela 3.1. Dados analíticos^a e espectroscópicos para os clusters AuIr₄.

Composto	cor	rendimento (%) ^b	v(CO) ^c /cm ⁻¹	análise elementar(%)
				C H
(3-2) [Ir ₄ (CO) ₁₁ (PPh ₂ AuPPh ₃)]	amarela	90	2082m, 2052vs, 2045vs, 2015m, 2003m, 1998m(sh), 1988w(sh), 1967vw(sh), 1880vw(sh), 1848m, 1832w, 1813m	28,5 (28,6) 1,40 (1,45)
(3-4) [(Ph ₃ PAu)Ir ₄ (CO) ₁₀ (μ-PPh ₂)]	vermelha	90	2070s, 2042vs, 2028vs, 2015vs, 2008s, 1995w, 1963w, 1838m	28,3 (28,4) 1,60 (1,50)
(3-4a) [(C ₆ H ₄ -4OMe) ₃ PAu}Ir ₄ (CO) ₁₀ (μ-PPh ₂)]	vermelha	90	2070s, 2044vs, 2030vs, 2016vs, 2006s, 2001s(sh), 1978w, 1964w(br), 1827m(br)	29,0 (28,9) 1,90 (1,75)
(3-5) [(Ph ₃ PAu)Ir ₄ (CO) ₉ (PPh ₃)(μ-PPh ₂)]	vermelha	90	2058s, 2020m, 2006vs, 1966w(br), 1804w, 1778vw	35,6 (35,5) 2,55 (2,05)
(3-6) [Ir ₄ (CO) ₁₀ (PPh ₃)(PPh ₂ AuPPh ₃)] ^d	alaranjada	85	2058m, 2032s, 1998s(br), 1864vw, 1827w(br), 1795w(br)	— —

^a valores calculados estão entre parênteses. ^b baseado na irídio. ^c em hexano. ^d converte-se facilmente no cluster (3-5).

Tabela 3.2. Dados de RMN de ¹H e ³¹P-{¹H} para os clusters AuIr₄.

Composto	RMN de ³¹ P-{ ¹ H}
(3-2) [Ir ₄ (CO) ₁₁ (PPh ₂ AuPPh ₃)]	42,6 (d, PPh ₂) ; 20,8 (d, AuPPh ₃); J _{P-P} = 287,5
(3-4) [(Ph ₃ PAu)Ir ₄ (CO) ₁₀ (μ-PPh ₂)]	229,7 (d, PPh ₂); 67,9 (d, AuPPh ₃); J _{P-P} = 50,4
(3-4a) [(C ₆ H ₄ -4OMe) ₃ PAu}Ir ₄ (CO) ₁₀ (μ-PPh ₂)] ^b	—
(3-5) [(Ph ₃ PAu)Ir ₄ (CO) ₉ (PPh ₃)(μ-PPh ₂)]	A 224,6 (dd, PPh ₂); 68,9 (d, AuPPh ₃); ³ J _{P-P} = 50,2; -1,8 (d, PPh ₃) ^c ; ² J _{P-P} = 14,7 B 245,2 (d (br), PPh ₂); 69,1 (d, AuPPh ₃); ³ J _{P-P} = 50,3; -1,8 (s, PPh ₃) ^c C 199,5 (d, PPh ₂); 70,4 (d, AuPPh ₃); ³ J _{P-P} = 50,0; 8,7 (s, PPh ₃) ^c
(3-6) [Ir ₄ (CO) ₁₀ (PPh ₃)(PPh ₂ AuPPh ₃)]	51,1 (d, AuPPh ₃); 5,9 d, (PPh ₂); J _{P-P} = 295,3; -2,0 (s, PPh ₃) ^c

^a em CD₂Cl₂, à temperatura ambiente, J em Hz. ^b RMN de ¹H (CDCl₃): δ 3,83 (s, CH₃) e 7,00-7,51 (m, Ph). ^c em CDCl₃.

3.2.2. Caracterização dos clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-2) e $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-4).

(a) Estudo em solução

A estrutura do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-2) foi inicialmente proposta levando-se em conta as semelhanças entre os espectros infravermelho em solução, na região de ν_{CO} deste composto e o do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)]^{21}$ (Figura 3.3), que possui o ligante trifenilfosfina ligado terminalmente a um átomo de irídio basal²².

Esta proposta foi confirmada pela comparação dos espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ (3-1) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-2). O isômero presente em maior proporção no espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do cluster (3-1)²³ apresenta um singleto em δ -62,5, e o espectro do composto (3-2) exibe dois dubletos, um em δ 42,6, atribuído ao átomo de fósforo da trifenilfosfina ligada ao ouro, e outro em δ 20,8, atribuído ao átomo de fósforo do grupamento PPh_2 , com $J_{\text{P-P}} = 287,5$ Hz. A comparação da magnitude do valor deste acoplamento com outros valores encontrados na literatura mostra que os dois átomos de fósforo devem se encontrar em posição *trans*. O acoplamento entre dois átomos de fósforo em posição *trans* é maior que o acoplamento entre dois átomos de fósforo em posição *cis*. Por exemplo no dímero $[\text{PtCl}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PEt}_3)]_2$, o acoplamento entre o fósforo da PEt_3 com o fósforo do ligante PPh_2 *trans* a ele é $^2J_{\text{P-P}} = 347,3$ Hz, enquanto que aquele entre o fósforo da PEt_3 com o fósforo do ligante PPh_2 *cis* é $^2J_{\text{P-P}} = 4,5$ Hz²⁴.

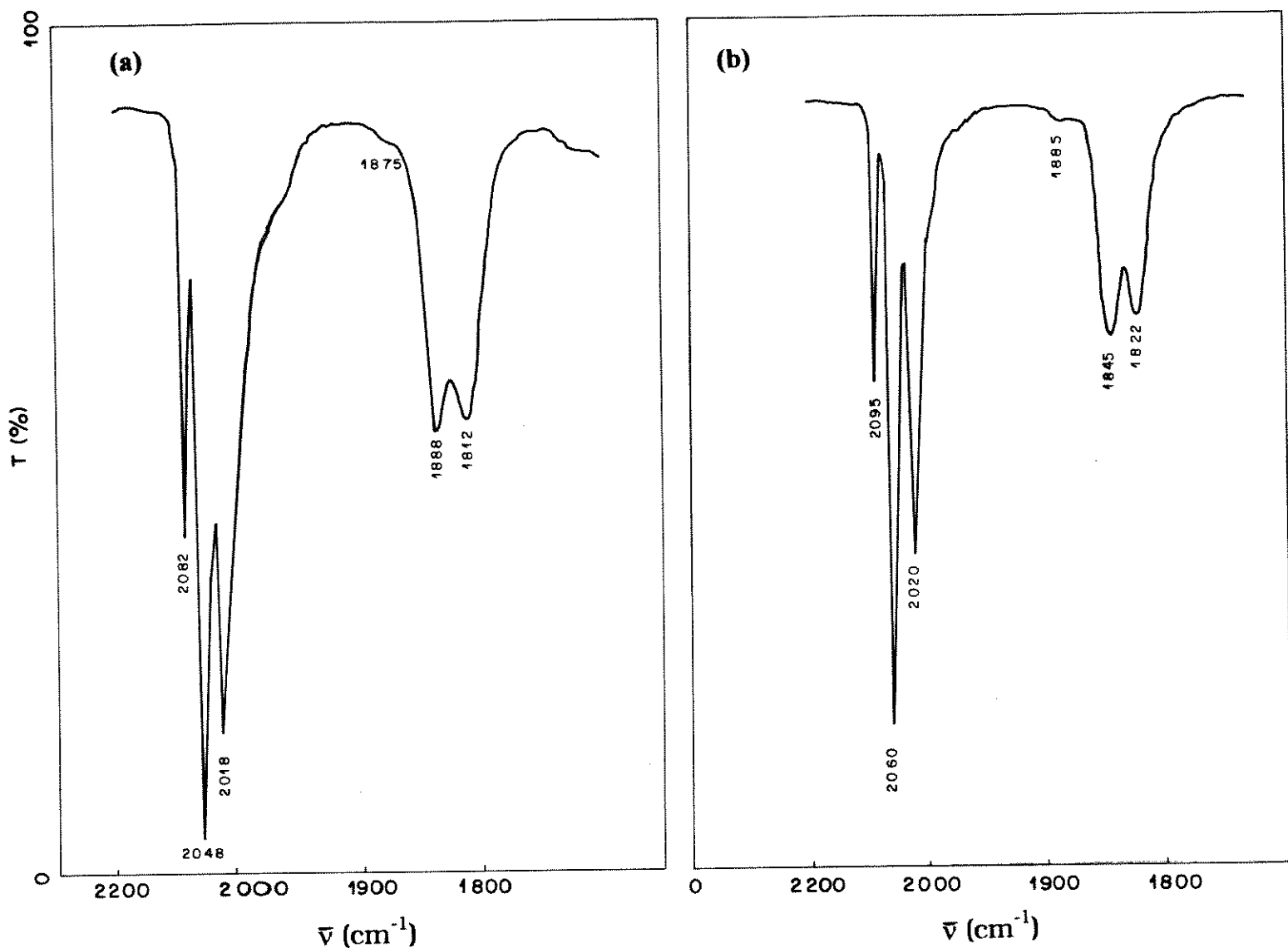


Figura 3.3. Espectros infravermelho em diclorometano, na região entre 2200 a 1600 cm^{-1} , dos clusters (a) $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-2) e (b) $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)]$.

Uma comparação entre os espectros infravermelho em solução na região de ν_{CO} do cluster $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-3), de cor laranja, sintetizado previamente²⁵, e do cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-4), de cor vermelha, indica que existem semelhanças entre suas estruturas, como mostrado na Figura 3.4. Como pode ser notado, ambos exibem uma banda relativa à carbonila em ponte, de intensidade média, em 1847 e 1838 cm^{-1} , respectivamente.

O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do cluster **(3-3)** apresenta um singlete em δ 286,9, relativo ao átomo de fósforo do fosfido, enquanto que o do composto **(3-4)** exibe dois dubletos, um em δ 229,7, atribuído ao átomo de fósforo do fosfido, e um em δ 67,9, atribuído ao átomo de fósforo da trifenilfosfina.

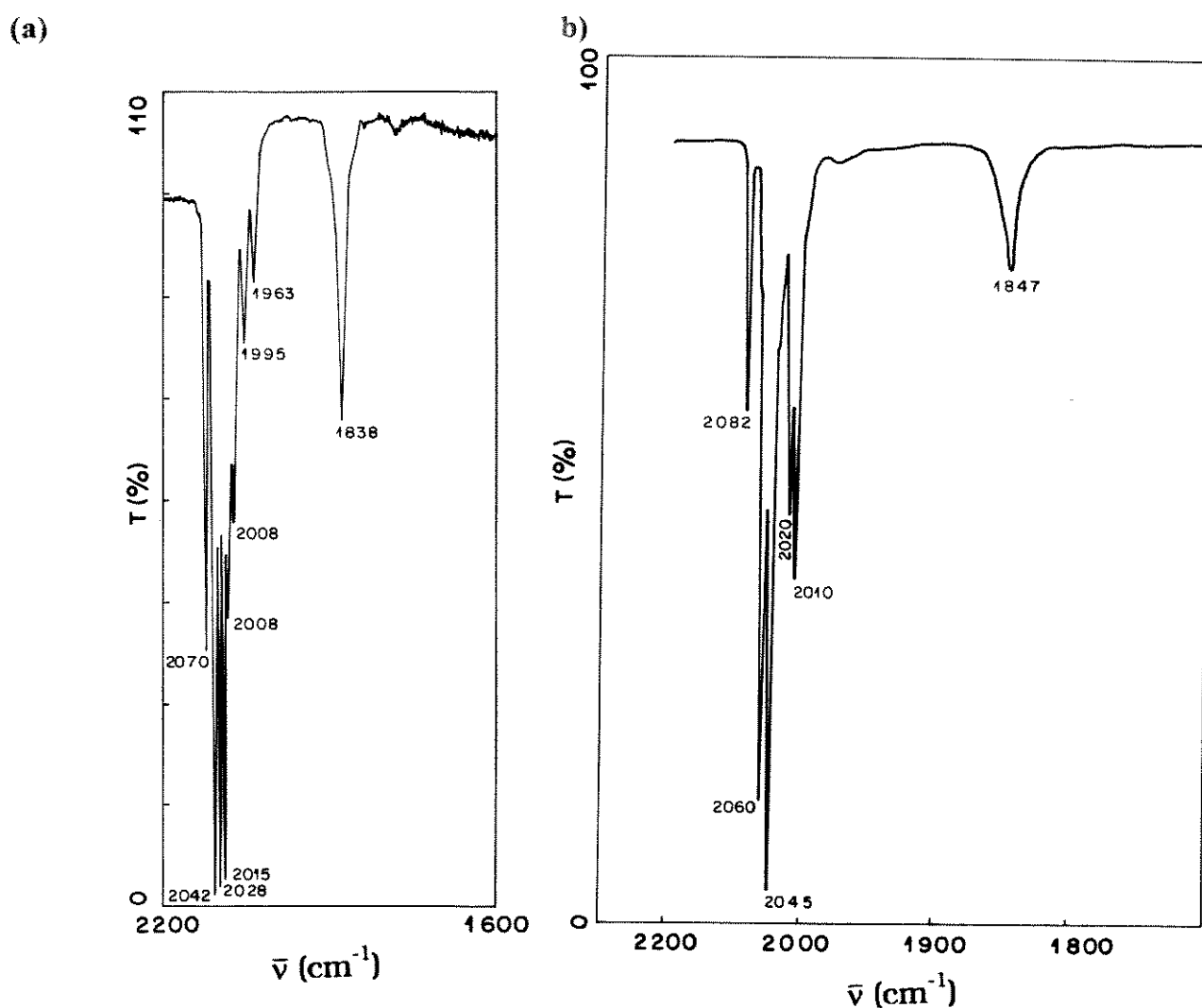


Figura 3.4. Espectros infravermelho, em hexano, entre 2200 e 1600 cm^{-1} dos clusters **(a)** $(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)$ **(3-4)** e **(b)** $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(3-3)**.

Baseando-se nestes dados pode-se propor que os clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-2) e $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-4) sejam análogos isolobulares dos clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ (3-1) e $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-3), mas para determinar inequivocamente suas estruturas, foram feitas análises de difração de raios-X em monocristais de ambos os compostos.

(b) Estruturas dos clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-2) e $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-4) no estado sólido²⁶.

As estruturas moleculares resultantes da análise de difração de raios-X dos clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-2) e $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-4) encontram-se nas Figuras 3.5 e 3.6, respectivamente. Algumas distâncias interatômicas e ângulos de ligações selecionadas para os clusters (3-2) e (3-4) encontram-se nas Tabelas 3.3 e 3.4, respectivamente e os dados cristalográficos e detalhes das medidas para os compostos (3-2) e (3-4) na Tabela 3.5.

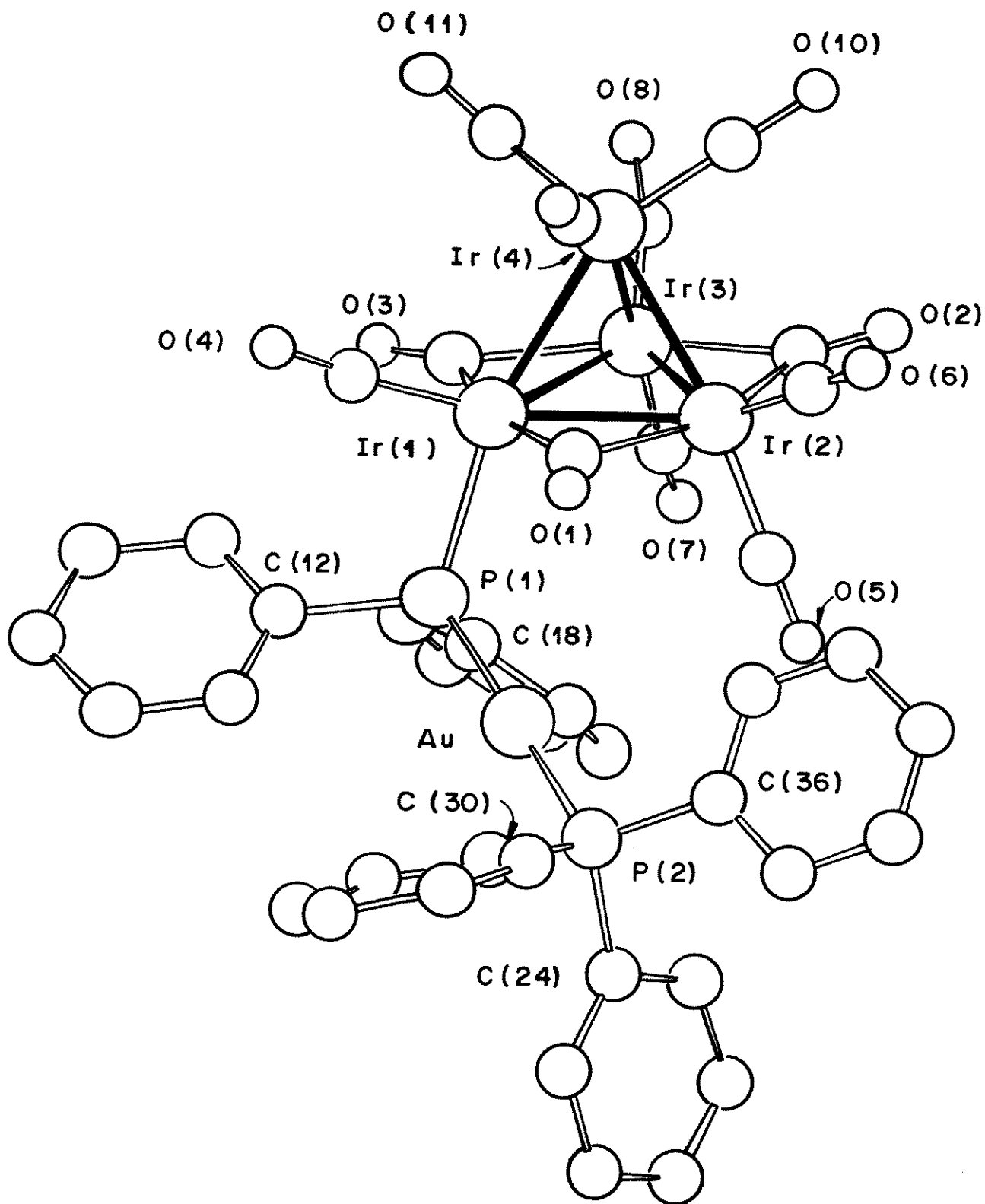


Figura 3.5. Estrutura molecular do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-2), mostrando a numeração cristalográfica. Os átomos de carbono dos grupamentos CO tem o mesmo número dos oxigênios correspondentes.

Tabela 3.3. Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-2). Desvios padrão entre parêntesis

Ir(1)-Ir(2)	2,732(1)	Ir(4)-C(9)	1,91(3)
Ir(2)-Ir(3)	2,706(1)	Ir(4)-C(10)	1,84(3)
Ir(1)-Ir(3)	2,745(1)	Ir(4)-C(11)	1,88(3)
Ir(1)-Ir(4)	2,722(1)	P(1)-C(12)	1,84(2)
Ir(2)-Ir(4)	2,713(1)	P(1)-C(18)	1,85(2)
Ir(3)-Ir(4)	2,701(1)	P(2)-C(24)	1,76(2)
Ir(1)-P(1)	2,36(1)	P(2)-C(30)	1,82(3)
Au-P(1)	2,34(1)	P(2)-C(36)	1,80(2)
Au-P(2)	2,30(1)	C(1)-O(1)	1,15(3)
Ir(1)-C(1)	2,06(3)	C(2)-O(2)	1,15(3)
Ir(2)-C(1)	2,25(3)	C(3)-O(3)	1,15(3)
Ir(2)-C(2)	2,08(3)	C(4)-O(4)	1,15(3)
Ir(3)-C(2)	2,11(3)	C(5)-O(5)	1,13(2)
Ir(3)-C(3)	2,19(3)	C(6)-O(6)	1,14(2)
Ir(1)-C(3)	2,06(3)	C(7)-O(7)	1,08(3)
Ir(1)-C(4)	1,80(3)	C(8)-O(8)	1,14(3)
Ir(2)-C(5)	1,83(2)	C(9)-O(9)	1,08(3)
Ir(2)-C(9)	1,85(3)	C(10)-O(10)	1,19(3)
Ir(3)-C(7)	1,96(3)	C(11)-O(11)	1,12(3)
Ir(3)-C(8)	1,86(3)		
Ir(1)-P(1)-Au	113,4(2)	Au-P(2)-C(24)	116(1)
P(1)-Au-P(2)	177,9(2)	Au-P(2)-C(30)	109(1)
Ir(1)-P(1)-C(12)	111(1)	Au-P(2)-C(36)	115(1)
Ir(1)-P(1)-C(18)	113(1)		

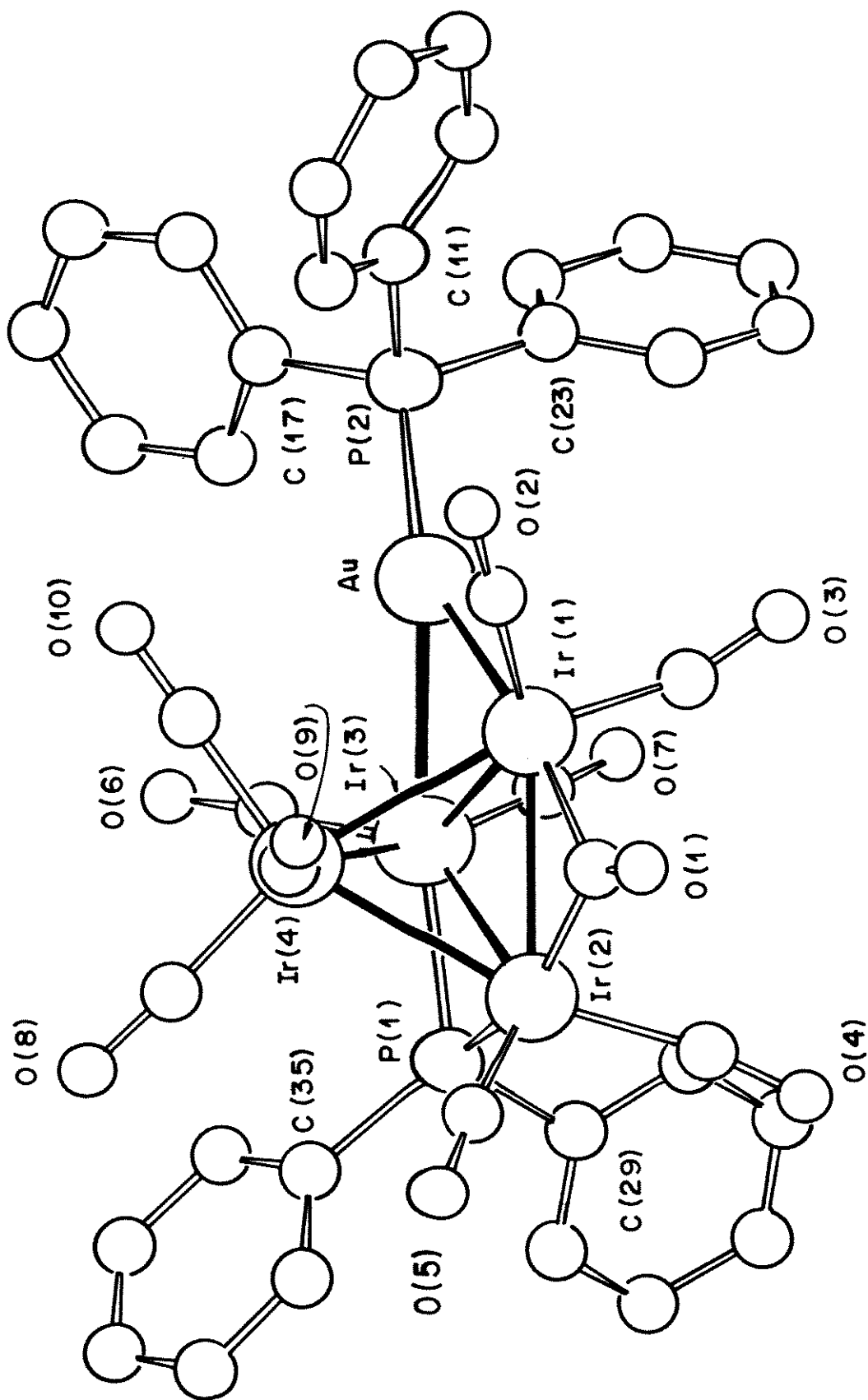


Figura 3.6. Estrutura molecular do cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-4), mostrando a numeração cristalográfica. Os átomos de carbono dos grupamentos CO tem o mesmo número dos oxigênios correspondentes.

Tabela 3.4. Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-4). Desvios padrão entre parêntesis.

Ir(1)-Ir(2)	2,778(2)	Ir(4)-C(8)	1,86(3)
Ir(2)-Ir(3)	2,832(2)	Ir(4)-C(9)	1,96(4)
Ir(1)-Ir(3)	2,736(2)	Ir(4)-C(10)	1,86(4)
Ir(1)-Ir(4)	2,689(2)	P(2)-C(11)	1,82(3)
Ir(2)-Ir(4)	2,739(2)	P(2)-C(17)	1,84(3)
Ir(3)-Ir(4)	2,719(2)	P(2)-C(23)	1,79(3)
Ir(1)-Au	2,788(2)	P(1)-C(29)	1,82(3)
Ir(3)-Au	2,731(2)	P(1)-C(35)	1,81(3)
Ir(2)-P(1)	2,36(1)	C(1)-O(1)	1,28(3)
Ir(3)-P(1)	2,29(1)	C(2)-O(2)	1,17(4)
Au-P(2)	2,27(1)	C(3)-O(3)	1,17(4)
Ir(1)-C(1)	2,01(3)	C(4)-O(4)	1,17(3)
Ir(2)-C(1)	2,01(3)	C(5)-O(5)	1,18(4)
Ir(1)-C(2)	1,83(5)	C(6)-O(6)	1,16(4)
Ir(1)-C(3)	1,86(4)	C(7)-O(7)	1,14(4)
Ir(2)-C(4)	1,90(3)	C(8)-O(8)	1,17(4)
Ir(2)-C(5)	1,83(4)	C(9)-O(9)	1,13(4)
Ir(3)-C(6)	1,82(4)	C(10)-O(10)	1,16(4)
Ir(3)-C(7)	1,87(4)		
Ir(1)-Au-Ir(3)	59,4(1)	Au-P(2)-C(11)	115(1)
Ir(2)-P(1)-Ir(3)	75,2(3)	Au-P(2)-C(17)	114(1)
C(29)-P(1)-C(35)	103(1)	Au-P(2)-C(23)	113(1)

Tabela 3.5. Dados cristalográficos referentes à coleta de dados de difração de raios-X para os clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-2) e $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-4). Desvios padrão entre parêntesis.

Composto	(3-2) $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$	(3-4) $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$
Fórmula	$\text{C}_{41}\text{H}_{25}\text{Au}_1\text{Ir}_4\text{O}_{11}\text{P}_2$	$\text{C}_{40}\text{H}_{25}\text{Au}_1\text{Ir}_4\text{O}_{10}\text{P}_2$
M_r	1721,3	1693,3
Tamanho do cristal (mm^3)	$0,15 \times 0,12 \times 0,20$	$0,10 \times 0,10 \times 0,20$
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a (Å)	9,336(6)	11,836(5)
b (Å)	16,308(4)	27,581(5)
c (Å)	28,862(7)	14,532(2)
β (°)	93,06(3)	113,27(2)
U (Å ³)	4387,8	4358,0
Z	4	4
$F(000)$	3103	3048
D_c calculada (g cm^{-3})	2,61	2,58
μ (Mo-K α) (cm^{-1})	149,7	150,7
Variação de θ (°)	2,0 -20	2,0 -25
Largura de varredura, ω (°)	0,6	0,8
Tempo máximo de varredura (s)	120	100
Reflexões medidas	4372	8145
Reflexões únicas usadas no refinamento; [$I > 2\sigma(I_o)$]	2130	2576
Correções das absorções (fatores de correção mínimos e máximos)	0,65; 1,10	0,84; 1,32
R, R^w	0,028; 0,027	0,052; 0,046
S^b	1,37	1,68
$k; g$	1,1; 0,0003	1,8; 0,0007

^a $R = \sum[(F_o - F_c)w^{1/2}] / \sum F_o w^{1/2}$, onde $w = k / [\sigma^2(F) + |g| F^2]$; ^b $S = \sum[(F_o - F_c) / \sigma(I)]^2 / (n-m)$.

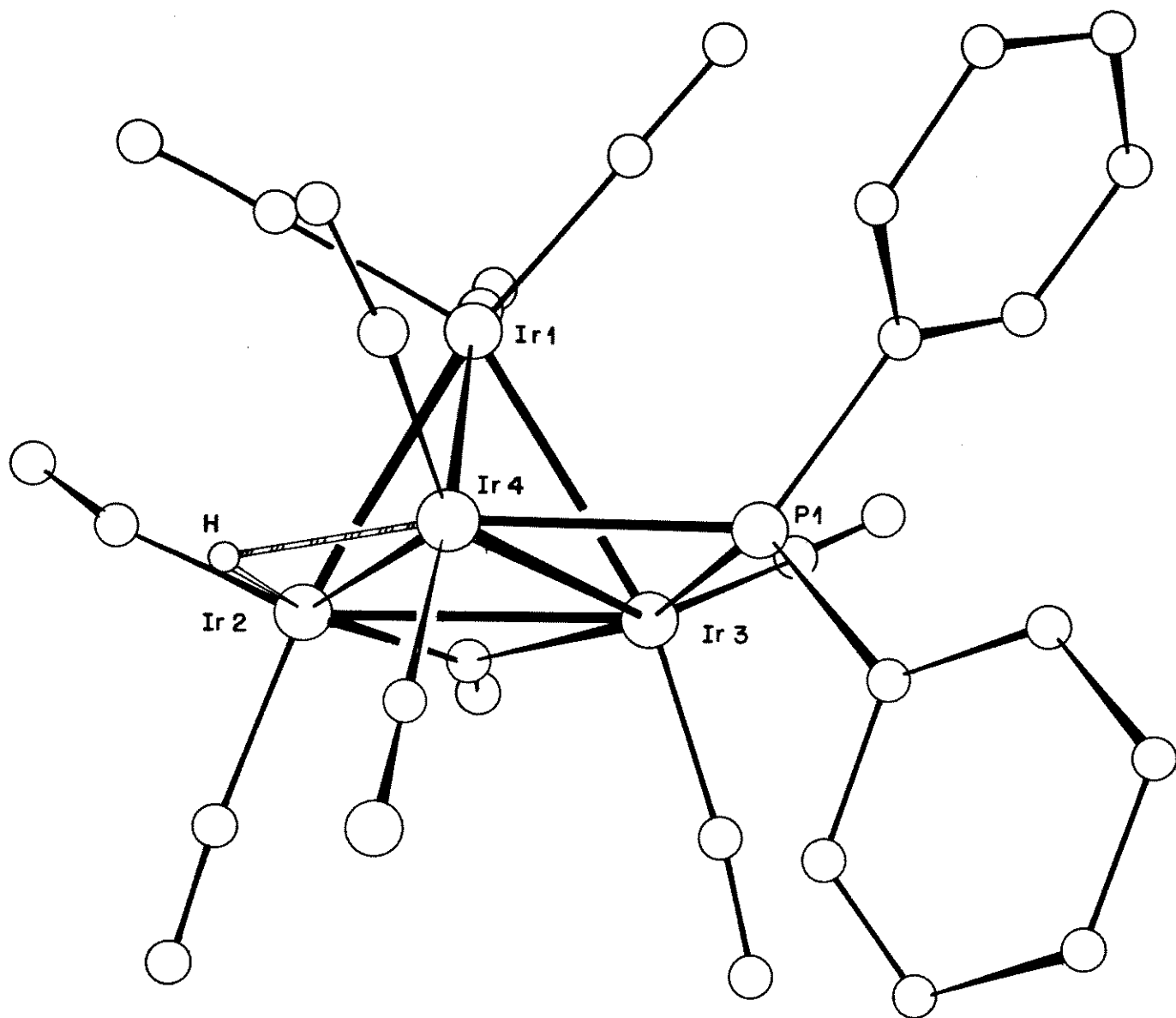


Figura 3.7. Estrutura molecular do cluster $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-3), mostrando a numeração cristalográfica.

Os compostos **(3-2)** e **(3-4)** apresentam estruturas bastante semelhantes, consistindo de um tetraedro de átomos de irídio, com as distâncias das ligações Ir-Ir variando entre 2,701(1) a 2,745(1) Å no cluster **(3-2)**, e 2,689(2) a 2,832(2) Å no cluster **(3-4)**.

No cluster **(3-2)** existem três ligantes CO ligados em ponte na base do tetraedro metálico, e o grupamento $\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3$ liga-se terminalmente, em posição axial, a um átomo de irídio. Esta é a posição preferencial de substituição de CO em compostos tetranucleados de irídio por fosfinas com ângulo de cone grande, como PPh_3 ²⁷, sugerindo que para espécies monossustituídas esta posição é menos impedida estericamente²⁸. As ligações Ir-Ir da base do tetraedro no cluster **(3-2)**, onde estão as carbonilas em ponte, são mais longas [média de 2,728(1) Å] do que as ligações Ir-Ir onde só há carbonilas terminais [média 2,712(1) Å], e esses dados estão de acordo com a observação de que o “efeito de encurtamento” da ligação metal-metal atribuído à presença de ligantes CO em ponte em clusters tetraedricos M_4 só é efetiva nos complexos de cobalto²⁹.

O cluster **(3-4)** exhibe três ligantes em ponte diferentes na base do tetraedro, e devido a esta assimetria, apresenta um maior alongamento das ligações Ir-Ir [média 2,749(2) Å] quando comparado ao cluster **(3-2)** [média 2,720(1) Å]. Os três ligantes em ponte tem efeitos bastante diferentes nas ligações Ir-Ir basais: enquanto a ligação onde a carbonila em ponte se encontra tem um valor intermediário [2,778(2) Å], a presença do fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$ leva a um encurtamento da ligação Ir-Ir [2,736(2) Å], ao passo que a presença do ligante fosfido proporciona um alongamento da ligação [2,832(2) Å]. O cluster **(3-4)** possui uma distribuição de ligantes comparável à observada no cluster $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(3-3)**, cuja estrutura é mostrada na Figura 3.7. Este cluster também contém um ligante fosfido, e no lugar do grupamento $[\text{AuPPh}_3]^+$ presente no cluster **(3-4)**, há um hidreto. As distâncias das ligações Ir-Ir

basais onde se encontram o ligante μ -PPh₂ no cluster **(3-3)** [2,796(2) Å] e no cluster **(3-4)** [2,832(2) Å] são comparáveis, o mesmo ocorrendo com a distância da ligação Ir-Ir na qual se encontra o hidreto no cluster **(3-3)** [2,769(2) Å] e o fragmento [AuPPh₃]⁺ no cluster **(3-4)** [2,736(2) Å].

O cluster **(3-2)** representa o primeiro caso de um composto polinucleado contendo o fragmento [AuPPh₃]⁺ ligado terminalmente a um átomo de fósforo. Compostos deste tipo são raros e, na verdade, o único outro composto descrito na literatura é a espécie mononucleada [Mn(CO)₃(bipy)(PPh₂AuPR₃)]PF₆ (R = C₆F₅)³⁰. Entretanto, foram sintetizados vários compostos da série do ferro, nos quais o átomo de ouro está ligado a átomos de carbono ou boro, por exemplo [(μ -H)Fe₄C(CO)₁₂(AuPR₃)] (R = Ph₃ ou Et₃)¹⁷ [Fe₅C(CO)₁₄(AuPEt₃)₂]³¹, [Os₆C(CO)₂₀Au(μ -OMe)]³², [{(μ -H)Fe₄(CO)₁₂BH}₂Au]³³, [Fe₄(CO)₁₂BH(AuL)₂] (L = AsPh₃ ou PPh₃)³⁴, [(μ -H)Ru₄B(CO)₁₂(AuPPh₃)₂]³⁵ e [Ru₅B(CO)₁₅(AuPPh₃)]³⁶, mas em nenhum dos casos a unidade [AuPPh₃]⁺ se encontra ligada terminalmente ao elemento representativo.

Uma comparação entre as estruturas exibidas pelos clusters [Ir₄(CO)₁₁(PPh₂H)] **(3-1)** e [Ir₄(CO)₁₁(PPh₂AuPPh₃)] **(3-2)** e pelos clusters [(μ -H)Ir₄(CO)₁₀(μ -PPh₂)] **(3-3)** e [(Ph₃PAu)Ir₄(CO)₁₀(μ -PPh₂)] **(3-4)** mostra que a analogia isolobular é obedecida em ambos os pares, como é esperado para compostos que possuem somente uma unidade [AuPPh₃]⁺.

3.2.3. Reatividade do cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-4)

(a) Reações do composto (3-4) com fosfinas

A reação do cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-4) com um equivalente de PPh_3 , em CH_2Cl_2 , resultou na substituição de um ligante CO, produzindo o cluster monossustituído $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-5), que foi caracterizado somente através de dados analíticos e espectroscópicos, devido à impossibilidade de obtenção de cristais de boa qualidade para a análise de difração de raios-X. Os resultados das análises elementares e os espectros infravermelho na região de ν_{CO} encontram-se na Tabela 3.1.

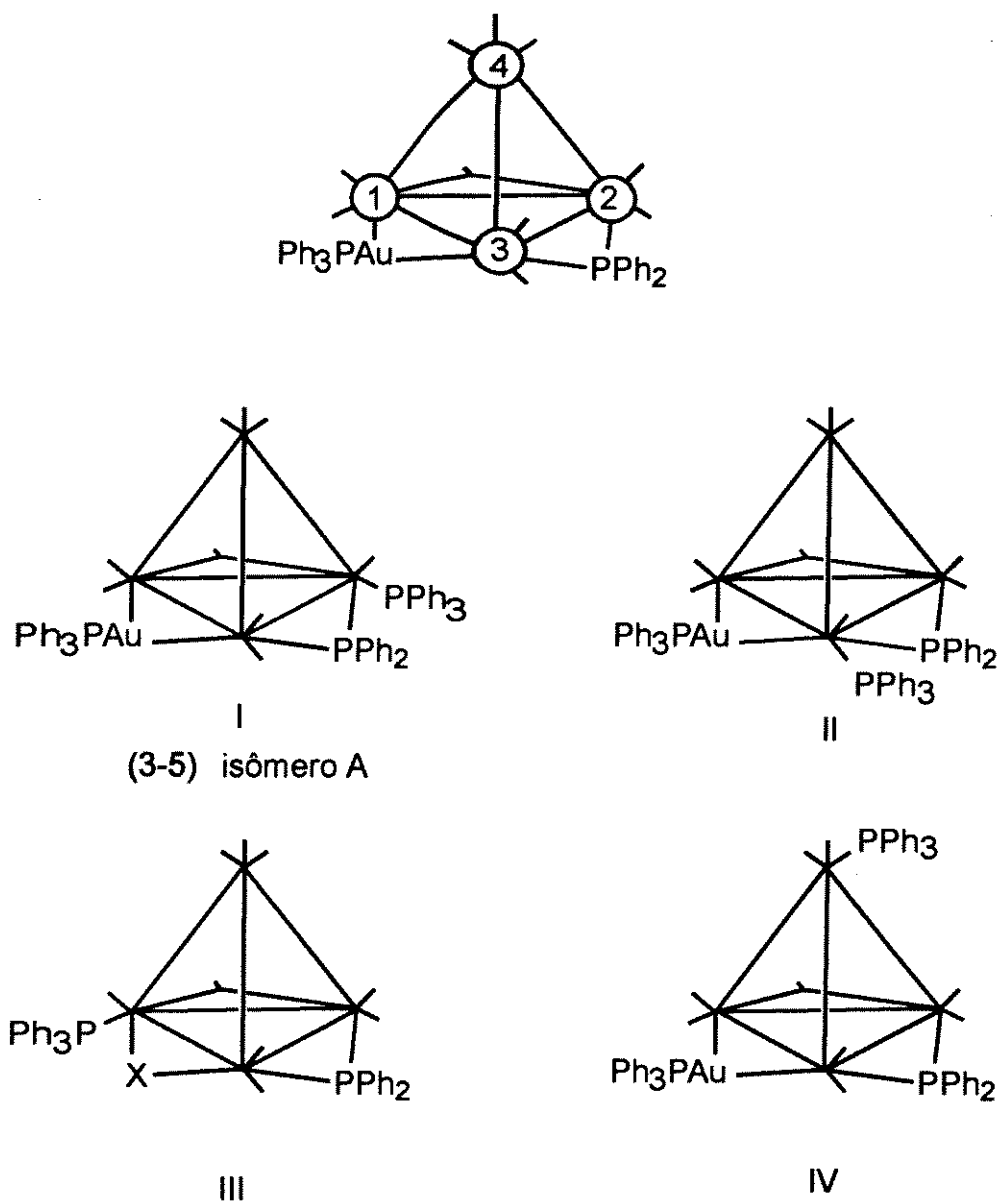
O espectro infravermelho do cluster (3-5) indica a presença estiramentos relativos à carbonilas terminais e de pelo menos uma carbonila em ponte. O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}$ (Tabela 3.2) exhibe ressonâncias atribuídas a três isômeros, presentes em solução na razão aproximada A:B:C = 6:15:0,3. Nos três casos, observa-se a presença de um dubleto em campo baixo com uma constante de acoplamento de aproximadamente 50 Hz, atribuído ao átomo de fósforo do fosfido e de um dubleto em campo relativamente alto, com mesma constante de acoplamento, atribuído ao átomo de fósforo do fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$, sugerindo que as estruturas desses compostos são semelhantes àquela do composto não substituído $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-4), com os grupamentos fosfido e $[\text{AuPPh}_3]^+$ em posição *trans* um em relação ao outro. O ligante PPh_3 no isômero A aparece como um dubleto em δ -1,8, acoplado ao átomo de fósforo do fosfido, com $J_{\text{P-P}} = 14,7$ Hz, e este isômero deve apresentar uma das estruturas, I ou II, mostradas no Esquema 3.2. Por razões estéricas, propõe-se que o ligante PPh_3 esteja ligado axialmente a um dos

átomos de irídio, que também interage com o grupamento fosfido. Dentre as estruturas I e II, a primeira deve ser a mais provável, uma vez que na estrutura II o ligante PPh₃ estaria bastante impedido estericamente.

Com base nos dados de RMN de ³¹P-¹H é impossível diferenciar os isômeros B e C, os quais podem exibir as estruturas III ou IV, uma vez que o ligante PPh₃ aparece como um singlete em campo baixo, em cada caso.

É interessante comparar a estrutura do composto [(μ-H)Ir₄(CO)₉(PPh₃)-(μ-PPh₂)] (3-7), que foi estabelecida em solução e no estado sólido através de uma análise de difração de raios-X²⁵, com as dos isômeros propostos para o composto análogo (3-5). Como mostrado no Esquema 3.2, a substituição de CO pelo ligante PPh₃ no cluster [(μ-H)Ir₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)] (3-3) ocorreu em uma posição axial de um átomo de irídio basal, não associado com o ligante fosfido (Estrutura III). Deste modo, pode-se concluir que a substituição de H⁺ por [AuPPh₃]⁺ leva, não só a ausência de seletividade de sítio, mas também a uma preferência por sítios diferentes.

Uma comparação entre as condições reacionais dos clusters (3-3) e (3-4) com PPh₃, tais como temperatura e tempo de reação, mostra que no primeiro caso a reação se processa em condições mais brandas (25°C, 2h)²⁵ do que o segundo (50°C, 2h). Sabe-se que o mecanismo pelo qual a reação do cluster [(μ-H)Ir₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)] (3-3) com PPh₃ ocorre é associativo³⁷, e se a reação do cluster [(Ph₃PAu)Ir₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)] (3-4) com PPh₃ ocorre pelo mesmo mecanismo, a presença do fragmento [AuPPh₃]⁺ pode acarretar um maior impedimento estérico, em comparação ao hidreto, o que pode explicar as condições mais drásticas necessárias para que esta ocorra.



X = AuPPh₃ isômero B ou C (3-5)

X = H (3-3)

Esquema 3.2

A reação do cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-4) com $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe})_3$, produziu o cluster $[\{(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe})_3\text{PAu}\}\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-4a), resultante da substituição da trifenilfosfina ligada ao átomo de ouro pela fosfina mais básica. Essa reação evidencia a presença de mais um sítio possível para substituição, inexistente no

cluster (3-3), contendo hidreto. A clivagem da ligação Au-P é outro tipo de reação característica de compostos contendo o fragmento $[\text{AuPPh}_3]^{+(9)}$.

(b) Reação do cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-4) com CF_3COOH

A tentativa de protonação do cluster (3-4) em diclorometano com excesso de ácido trifluoroacético, à temperatura ambiente, resultou na clivagem do fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$ e produziu o cluster $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$. Esta reação já havia sido observada anteriormente na tentativa de protonação de clusters contendo o fragmento $[\text{AuPPh}_3]^{+(38)}$.

3.2.4. Rearranjo dos clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-2) em $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-4) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)\text{-}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-6) em $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-5)

(a) Estudos preliminares

O cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-5) foi também obtido através da termólise de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-6), que foi sintetizado pela reação de desprotonação do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2\text{H})]$ (3-8) com DBU, na presença de $\text{Ph}_3\text{PAuI/TIPF}_6$, como descrito na síntese do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-2). O cluster (3-6) foi caracterizado através de métodos espectroscópicos que sugerem que sua estrutura é similar à do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2]^{39}$, o qual possui uma molécula PPh_3 ligada axialmente a um átomo de irídio da base do tetraedro, e a outra

trifenilfosfina ligada em posição equatorial a um átomo de irídio adjacente, também da base do tetraedro.

Os espectros de massa dos compostos **(3-2)**, **(3-4)**, $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(3-5)** e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ **(3-6)** foram obtidos usando-se fonte de FAB, na matriz álcool p-nitrobenzílico. O espectro de massas do composto **(3-4)** mostrou o ion molecular correspondente a $[\text{M} + \text{H}]^+$ em $m/z = 1697$ e fragmentos devidos à perda seqüencial de sete ligantes CO, de um grupamento fenila e de um ligante PPh_3 . No caso do cluster **(3-2)**, foi detectado o ion molecular $[\text{M} + \text{H} - \text{CO}]^+$, correspondente ao composto **(3-4)**, mostrando que a perda de um ligante carbonila e o rearranjo de **(3-2)** em **(3-4)** estavam ocorrendo durante o bombardeamento.

O espectro de massas do composto **(3-6)** mostrou o ion molecular correspondente, $[\text{M} + \text{H}]^+$ em $m/z = 1959$, juntamente com o ion molecular $[\text{M} + \text{H} - \text{CO}]^+$ em $m/z = 1931$, que corresponde ao cluster **(3-5)**, o que também indica a ocorrência de rearranjo durante o bombardeamento. Como vários processos químicos observados durante o bombardeamento já foram reproduzidos em solução, foram investigadas as termólises dos clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ **(3-2)** e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ **(3-6)**.

Foi observada a conversão quantitativa do composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ **(3-2)** em $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(3-4)** quando o mesmo foi aquecido em tolueno, a 70°C , por 2,5 h, e a conversão total do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ **(3-6)** em $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(3-5)** pelo aquecimento em tolueno, a 70°C , por 15 minutos. Observa-se que a conversão de **(3-6)** em **(3-5)** é muito mais rápida que a de **(3-2)** em **(3-4)**. Este fato já havia sido observado anteriormente nas reações de substituição de CO por ligantes contendo fósforo dos clusters da série $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{(12-n)}\text{L}_n]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PBu}_3$ e P(OPh)_3)⁴⁰, em que a velocidade da reação aumenta com o aumento do número de ligantes fosfina ou fosfito presentes

no cluster. O aumento da labilidade com o aumento do número de ligantes presentes foi atribuído à mudança estrutural que ocorre no cluster, passando de um composto que possui somente carbonilas terminais $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ para compostos que contêm três carbonilas em ponte $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{(12-n)}\text{L}_n]$ ($n = 1, 2$ ou 3)⁴¹.

A fim de determinar os parâmetros de ativação e o mecanismo pelo qual a reação se processa, foram feitas medidas cinéticas da conversão do cluster (3-2) em (3-4), que são descritas a seguir.

(b) Experiências cinéticas

A reação de conversão do composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-2) em $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-4) foi estudada através de espectroscopia na região do visível, entre 400 a 500 nm. Em nenhuma das concentrações estudadas foi observada a presença compostos provenientes da fragmentação do cluster. A Figura 3.7 mostra uma série de espectros obtidos durante uma experiência cinética típica, na qual se pode observar um ponto isobéstico em 414 nm, indicando que os intermediários produzidos durante a reação não foram formados em concentrações detectáveis nas condições reacionais⁴². As medidas de absorvância (A_t) foram feitas em 460 nm, onde se observou a maior variação do espectro do produto em relação ao espectro do reagente. A faixa de temperaturas usadas situou-se entre 70 a 80°C, pois a temperaturas mais baixas a velocidade foi muito lenta para ser medida sem que houvesse decomposição do cluster, e a temperaturas acima de 80°C, ocorreram problemas de termostatização no sistema usado para realizar os experimentos.

As constantes de pseudo-primeira ordem (k_{obs}) foram obtidas através de gráficos da dependência exponencial da absorvância *versus* tempo. Os valores de A_∞ foram

medidos após pelo menos quatro meias-vidas da reação, e os gráficos $\ln (A_t - A_\infty)$ versus tempo foram lineares usualmente por mais de três meias-vidas.

A análise ponderada de mínimos quadrados da dependência de k_{obs} pela concentração do cluster mostraram que os dados estão de acordo com a equação: $k_1 = k_{obs}$, sugerindo um mecanismo dissociativo⁴³. Os valores das constantes de primeira ordem encontrados são mostrados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6. Constantes de velocidade de primeira ordem da conversão de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-2) em $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-4).

T/ °C	10^5 [cluster]/ moles.l ⁻¹	$10^4 k_1$ ^a / s ⁻¹	σ ^b
70,0	5,8	2,31	(1,1)
	8,0	3,00	
	10,0	2,88	
73,0	5,8	4,42	(0,73)
	8,0	3,89	
	10,0	3,81	
75,0	5,8	6,28	(0,54)
	8,0	5,85	
	10,0	6,01	
78,0	5,8	8,72	(0,36)
	8,0	8,02	
	10,0	7,94	
80,0	5,8	11,03	(1,38)
	8,0	11,10	
	10,0	10,96	

^aos valores de k_1 mostrados são a média em cada concentração; ^bos limites de erro estão em um intervalo de confiança de 95%.

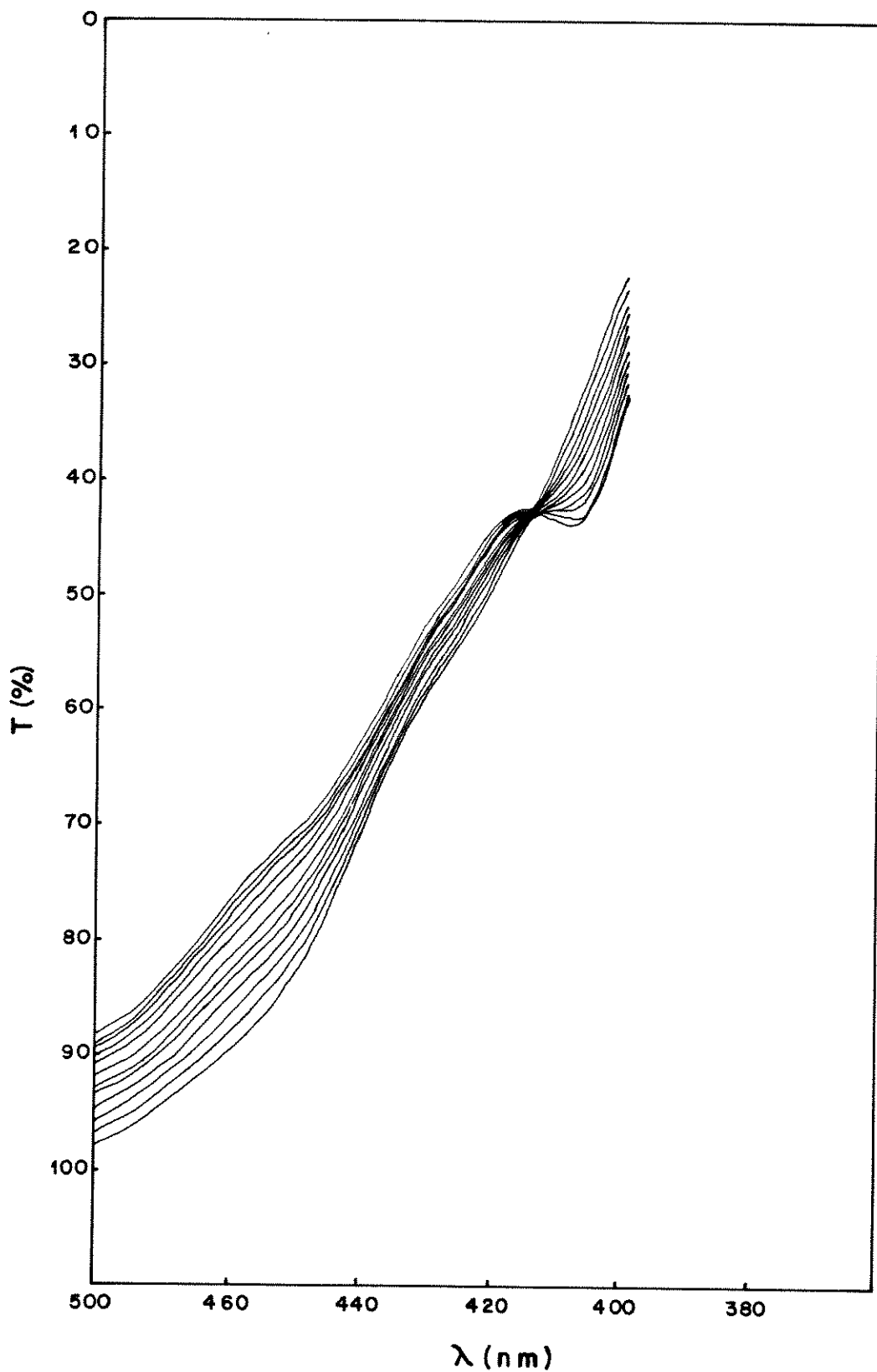
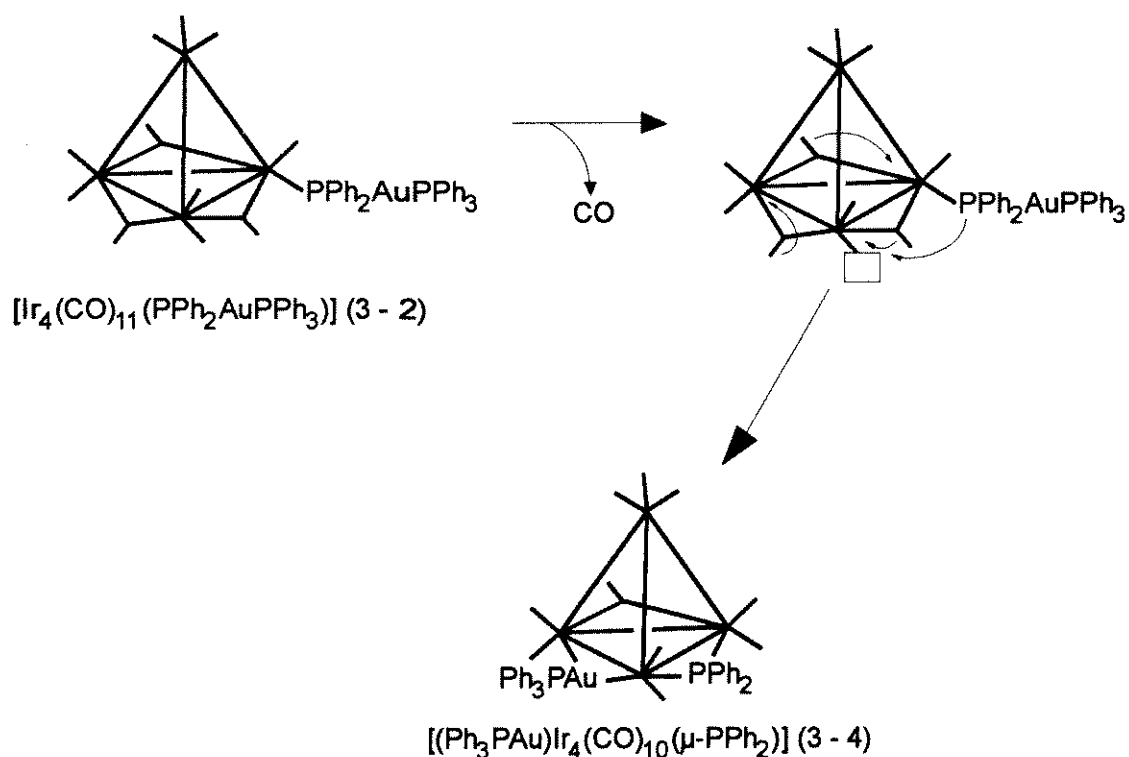


Figura 3.7. Variações do espectro visível observadas durante a termólise do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-2), em tolueno na concentração de $8,0 \times 10^{-5}$ moles.l⁻¹, a 80°C.

Geralmente assume-se que reações governadas por k_1 se processam através de um mecanismo dissociativo simples⁴⁴, isto é, que a dissociação de um ligante CO é o passo determinante da velocidade da reação. Entretanto outros mecanismos são possíveis⁴⁵⁻⁵¹, por exemplo, quebra de ligação metal-metal, mas no presente caso não há nenhuma evidência deste processo. Deste modo, consideramos a conversão do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (**3-2**) em $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**3-4**) como sendo de natureza dissociativa simples, e o mecanismo pelo qual a reação se processa é proposto no Esquema 3.3.

Os parâmetros de ativação foram obtidos através de uma análise de mínimos quadrados não ponderada da dependência de $\ln(k_1/T)$ por $1/T$ e são mostrados na Tabela 3.7, juntamente com seus desvios-padrões. O valor dos parâmetros de ativação encontram-se em concordância com a proposta de mecanismo dissociativo⁴³.



Esquema 3.3

Os parâmetros cinéticos da reação de conversão do cluster (3-2) no cluster (3-4) podem ser comparados (Tabela 3.7) aos obtidos anteriormente para as reações de dissociação de CO na série de reações de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}]$ ($\text{L} = \text{P}(\text{OPh})_3$, PPh_3 e PBu_3) com L^{52} .

Tabela 3.7. Constantes de primeira ordem e parâmetros de ativação para a dissociação de CO em $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}]$, a 80°C^{52} .

L	$\theta/^\circ$	$\Delta\text{h.n.p.}^a$ /mV	$10^5 k_1 / \text{s}^{-1}$	$\Delta\text{H}_1^\ddagger / \text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta\text{S}_1^\ddagger / \text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
$\text{P}(\text{OPh})_3^b$	128	875	1	128,0 (3,3)	29,3 (9,6)
PPh_3^b	145	573	15	133,9 (4,2)	59,8 (11,3)
PBu_3^b	132	131	29	138,1 (1,7)	77,0 (4,6)
$\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3^b$	145 (?)	—	110	135,6 (3,8)	81,2 (10,9)

^a $\Delta\text{h.n.p.}$ significa a diferença no potencial de meia neutralização relativo à N , N' -difenilguanidina; quanto menor o seu valor, maior a basicidade; ^b em clorobenzeno; ^c em tolueno.

Observa-se que a velocidade da reação de conversão do cluster (3-2) no cluster (3-4) é muito maior que a velocidade de substituição de CO por fosfinas na série mencionada acima. Apesar de não ter sido calculado, o valor do ângulo de cone do ligante $\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3$ deve ser próximo ao do ligante PPh_3 (145°), mas parece que os efeitos estéricos não influenciam a velocidade da reação, uma vez que k_1 é aproximadamente 100 vezes maior para $\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3$ que para $\text{L} = \text{P}(\text{OPh})_3$, um ligante com ângulo de cone muito menor. Deste modo, o fator eletrônico parece ser o responsável pelo aumento da velocidade, sugerindo que o ligante $\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3$ é o mais básico desta série.

Além das constantes de velocidade, os parâmetros de ativação também podem ser examinados. O valor de $\Delta\text{H}_1^\ddagger$ obtido para a reação de conversão do cluster (3-2)

em **(3-4)** encontra-se na mesma faixa dos valores de ΔH_1^\ddagger obtidos para as reações de substituição de CO por ligantes L nos clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}]$, no entanto observa-se que o valor de ΔS_1^\ddagger é maior no primeiro caso. Este fato parece refletir a mudança estrutural que acontece no estado ativado, quando ocorre a adição oxidativa da ligação P-Au ao esqueleto metálico, em que dois ligantes CO em ponte são substituídos pelo ligante fosfido e pelo ligante AuPPh_3 , formando o cluster **(3-4)**. Comparativamente, nas reações de substituição de CO por L na série $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}]$, o passo dissociativo ocorre somente com mudança de um CO terminal por L, não havendo modificação estrutural substancial relacionada às carbonilas em ponte.

3.3. Conclusões

Os clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ **(3-2)** e $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(3-4)** foram sintetizados através da reação do composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ **(3-1)** com $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuI}$, na presença de DBU e TIPF_6 , e os rendimentos dependeram da ordem de adição dos reagentes. Os produtos são análogos isolobulares aos compostos contendo hidrogênio, $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ **(3-1)** e $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(3-3)**, respectivamente. O composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ **(3-2)** é o primeiro cluster descrito no qual o fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$ liga-se terminalmente a um átomo de um elemento representativo.

A reação do cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(3-4)** com um equivalente de PPh_3 levou à formação do composto $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(3-5)**, semelhantemente à reação de seu análogo isolobular $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(3-3)** com PPh_3 , porém **(3-4)** reage sob condições mais drásticas (50°C , 2h), do que **(3-3)** (25°C , 2h), provavelmente devido ao impedimento estérico causado pela presença do grupo $[\text{AuPPh}_3]^+$. A substituição de H^+ pelo fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$ leva a uma ausência

de seletividade de sítio, pois enquanto a reação do cluster (3-3) com PPh₃ produz somente um composto, a reação de (3-4) com PPh₃ produz três isômeros, com estruturas diferentes da do derivado do cluster (3-3).

A reação do cluster (3-4) com um equivalente da fosfina mais básica [P(C₆H₄-4-OMe)₃] acarreta na substituição do ligante PPh₃ ligado ao átomo de ouro por esta fosfina, preferencialmente à substituição de um CO, e a reação com CF₃COOH resulta na formação do cluster [(μ-H)Ir₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)] (3-3), havendo substituição do fragmento [AuPPh₃]⁺ por H⁺.

A cinética da conversão do cluster (3-2) em (3-4) foi investigada e ficou estabelecido que a reação ocorre através de um mecanismo dissociativo, com perda de um ligante CO, seguida de adição oxidativa da ligação Au-P ao esqueleto metálico. A constante de velocidade (*k*₁) obtida na reação de conversão do cluster (3-2) em (3-4) é maior do que as constantes de velocidade do passo dissociativo das reações de substituição de CO por fosfinas e fosfitos dos clusters da série [Ir₄(CO)₁₁L] com L (L = P(OPh)₃, PPh₃ ou PBU₃). Comparando-se os efeitos eletrônicos e estéricos nestas reações, conclui-se que o efeito eletrônico parece ser o responsável pelo aumento da velocidade na reação de conversão, o que sugere que o ligante PPh₂AuPPh₃ tenha caráter mais básico que os ligantes investigados, e este fator eletrônico é predominante na reação.

3.4. Bibliografia

¹ R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1982, **21**, 711.

² F. G. A. Stone, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1984, **23**, 89.

³ P. Brausnteln e J. Rosé, *Gold Bull.*, 1985, **18**, 17.

⁴ D. G. Evans e D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.*, 1982, **232**, 171.

- ⁵ B. F. G. Johnson, R. Khattar, J. Lewis e P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989, 1421.
- ⁶ J. W. Lauher e K. Wald, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 7648.
- ⁷ C. Bianchini, M. Peruzzini e F. Zanobini, *J. Organomet. Chem.*, 1990, **390**, C16.
- ⁸ C. Bianchini, A. Mell, M. Peruzzini, A. Vacca, F. Vizza e A. Albinati, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 3841.
- ⁹ I. D. Salter, *Adv. Organomet. Chem.*, 1989, **29**, 249.
- ¹⁰ M. I. Bruce e B. K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.*, 1983, **250**, 627.
- ¹¹ M. A. Andrews, G. Van Buskirk, G. B. Knobler e H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 7245.
- ¹² R. Della Pergola, L. Garlaschelli, F. Demartin, M. Manassero, N. Masciocchi e M. Sansoni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 127.
- ¹³ T. J. Henly, J. R. Shapley e A. L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.*, 1986, **310**, 55.
- ¹⁴ K. Burgess, B. F. G. Johnson, D. A. Kaner, J. Lewis, P. R. Raithby e S. N. A. B. Syed-Mustafa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 455.
- ¹⁵ B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. H. Nelson, P. R. Raithby e S. N. A. B. Syed-Mustafa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 455.
- ¹⁶ W. L. Bateman, M. Green, K. A. Mead, M. R. Mills, I. D. Salter, F. G. A. Stone e P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1983, 2599.
- ¹⁷ B. F. Johnson, B. A. Kaner, J. Lewis, P. R. Raithby, M. J. Rosales, *J. Organomet. Chem.*, 1982, **231**, C59.
- ¹⁸ B. R. Sutherland, D. M. Ho, J. C. Huffman e K. G. Caulton, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1987, **26**, 135.
- ¹⁹ M. I. Bruce, P. E. Cobrin, P. A. Humphrey, G. A. Koutsantonis, M. J. Liddell e E. R. T. Tiekink, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 674.
- ²⁰ D. Braga, F. Greploni, F. S. Livotto e M. D. Vargas, *J. Organomet. Chem.*, 1990, **391**, C28; *idem*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 577.
- ²¹ D. C. Sonnemberger e J. D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 2113.
- ²² R. Ros, A. Scrivanti, V. G. Albano, D. Braga e L. Garlaschelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 2411.
- ²³ B. E. Mann, R. Khattar e M. D. Vargas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 1725.
- ²⁴ J. B. Brandon e K. R. Dixon, *Can. J. Chem.*, 1981, **59**, 1188.
- ²⁵ F. S. Livotto, P. R. Raithby e M. D. Vargas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 1797.
- ²⁶ A estrutura cristalina dos clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (**3-2**) e $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**3-4**) foi determinada por D. Braga e F. Greploni, Università degli Studi di Bologna, Itália.
- ²⁷ G. F. Stuntz e J. R. Shapley, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 1994.
- ²⁸ R. Ros, A. Scrivanti, V. G. Albano, D. Braga e L. Garlaschelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 2411.

-
- ²⁹ D. Braga e F. Greploni, *J. Organomet. Chem.*, 1987, **336**, C9.
- ³⁰ G. A. Carriedo, V. Riera, M. L. Rodriguez, P. G. Jones e J. Lautner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989, 639.
- ³¹ B. F. G. Johnson, D. A. Kaner, J. Lewis e M. J. Rosales, *J. Organomet. Chem.*, 1982, **238**, C73.
- ³² C. M. Hay, B. F. G. Johnson, J. Lewis, N. D. Prior, P. R. Raithby e W. T. Wong, *J. Organomet. Chem.*, 1991, **401**, C20.
- ³³ S. M. Draper, C. E. Housecroft, J. E. Rees, M. S. Shongwe, B. S. Haggerty e A. L. Rheingold, *Organometallics*, 1992, **11**, 2356.
- ³⁴ C. E. Housecroft e A. L. Rheingold, *Organometallics*, 1987, **6**, 1332.
- ³⁵ A. K. Chipperfield, C. E. Housecroft e A. L. Rheingold, *Organometallics*, 1990, **9**, 681.
- ³⁶ C. E. Housecroft, D. M. Matthews e A. L. Rheingold, *Organometallics*, 1992, **11**, 2959.
- ³⁷ L. K. Maguire, M. D. Vargas e E. Sinn, resultados não publicados.
- ³⁸ M. J. Mays, P. R. Raithby, P. L. Taylor e K. Henrich, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 959.
- ³⁹ U. Flörke e H. -J. Haupt, *Z. Kristallogr.*, 1990, **191**, 149.
- ⁴⁰ D. C. Sonnenberger e J. D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 2113.
- ⁴¹ K. J. Karel e J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 6812.
- ⁴² D. J. Taube e P. C. Ford, *Organometallics*, 1986, **5**, 99.
- ⁴³ F. Basolo e R. G. Pearson, "Mechanisms of Inorganic Reactions", 2. Ed., Wiley, 1967, N. York
- ⁴⁴ J. A. S. Howell e P. M. Birkinshaw, *Chem. Rev.*, 1983, **83**, 557.
- ⁴⁵ S. Brettshaft e F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 2702.
- ⁴⁶ L. I. B. Haines e A. J. Poë, *J. Chem. Soc. (A)*, 1969, 2824.
- ⁴⁷ D. Dewit, J. P. Fawcett e A. J. Poë, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, 528.
- ⁴⁸ D. P. Keeton, S. K. Malik e A. J. Poë, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, 233.
- ⁴⁹ D. Taube e P. Ford, *Organometallics*, 1986, **5**, 99.
- ⁵⁰ A. J. Poë, *Inorg. Chim. Acta*, 1987, **129**, L17.
- ⁵¹ S. Malik e A. J. Poë, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 1484.
- ⁵² A. J. Poë, "Metal Clusters", Ed. M. Moskovits, Cap. 4, Wiley, 1986, N. York.

Capítulo Quatro

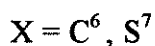
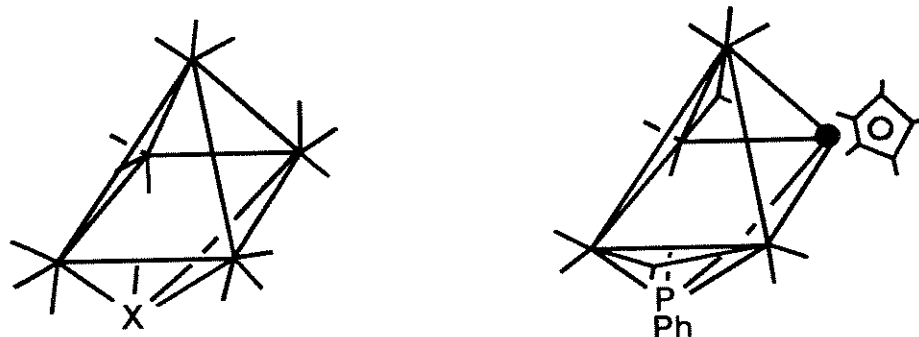
Síntese e Reatividade do Cluster [RhIr₄(CO)₁₂(μ-PPh₂)]

4.1. Introdução

Os clusters pentanucleados, ao contrário dos clusters tetranucleados, exibem uma grande variedade de estruturas. Este fato reflete a posição intermediária que ocupam entre os clusters menores, nos quais as ligações metal-metal são localizadas, onde cada átomo metálico possui a configuração de 18 elétrons, e os clusters maiores, nos quais os elétrons de valência encontram-se deslocalizados por toda a estrutura¹. Dentre as estruturas exibidas pelos clusters pentanucleados, a bipirâmide trigonal (bpt) com 72 elétrons de valência, prevista pela regra do número atômico efetivo, é a mais comum². Apesar do número reduzido de clusters pentanucleados com 72 elétrons, já ficou claro que existem duas classes distintas desses compostos. O cluster heteronucleado [PtIr₄(CO)₁₂]²⁻ é um bom exemplo da classe das bpt que sofrem adição reversível de duas carbonilas com a formação do composto estável de 76 elétrons de valência, [PtIr₄(CO)₁₄]²⁻, cujo poliedro metálico consiste de uma bpt alongada. Pertencem à segunda classe das bpt com 72 elétrons de valência, os clusters homometálicos [Os₅(CO)₁₆]⁽³⁾, [Os₅(CO)₁₅I]⁽⁴⁾ e [HOs₅(CO)₁₅]⁽⁵⁾, cuja estabilidade parece estar relacionada a fatores estéricos, que atuam no sentido de impedir a coordenação de mais ligantes, para produzir espécies de 76 elétrons. A reação com nucleófilos produz, nesses casos, ruptura de ligações metal-metal.

A segunda geometria mais comum exibida por clusters pentanucleados é a pirâmide de base quadrada (pbq), contendo 74 elétrons de valência. Todos esses

clusters contém átomos como C, N ou S, ou ligantes como PEt ou PPh na face que forma a base da pirâmide², conforme exemplificado a seguir.



Esquema 4.1

Em relação à reatividade dos clusters pentanucleados, há uma ausência notável de informações acerca das reações e dos mecanismos de substituição de ligantes nesses compostos, quando comparado ao grande volume de dados existentes para os clusters trinucleados, da série $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ou Os), e clusters tetranucleados, da série $[\text{M}_4(\text{CO})_{12}]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$ ou Ir)⁸.

Na literatura, a única informação disponível a respeito de cinética de reações de clusters pentanucleados é proveniente das reações de substituição de CO por fosfinas e fosfitos no cluster $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}]^9$. A reação de substituição de CO produzindo derivados monossubstituídos pode ocorrer através de dois mecanismos. Com nucleófilos pequenos (ângulo de cone $\theta \leq 132^\circ$) ocorre a formação de um aduto resultante da clivagem de uma ligação Ru-Ru, seguida da dissociação lenta de CO e reformação da ligação Ru-Ru. Com nucleófilos maiores (ângulo de cone $\theta \geq 145^\circ$) a

reação ocorre através de um mecanismo concertado, pois neste caso a dissociação de CO seria muito lenta, se houvesse a formação inicial de um aduto. É importante notar que neste caso, o carbeto atua como uma âncora, ajudando a manter a integridade do cluster.

Visto que muito pouco ainda é conhecido a respeito da síntese e dos mecanismos das reações de clusters de nuclearidade maior que quatro, e que toda informação a esse respeito é considerada de grande importância, resolveu-se investigar a síntese e a reatividade de clusters pentanucleados derivados do composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$. Anteriormente a este trabalho, os clusters pentanucleados $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{M}\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-PPh})]$ ($\text{M} = \text{Rh}$ ou Ir) haviam sido sintetizados em nosso laboratório, a partir do composto análogo $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPhH}_2)]$, através da desprotonação da fosfina primária coordenada na presença das espécies dicatiônicas $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NCMe})_3]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Rh}$ ou Ir)¹⁰ por uma rota análoga. Desta maneira, a síntese do composto $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-1) por uma rota análoga foi investigada e a cinética de suas reações com o nucleófilo PPh_3 estudadas.

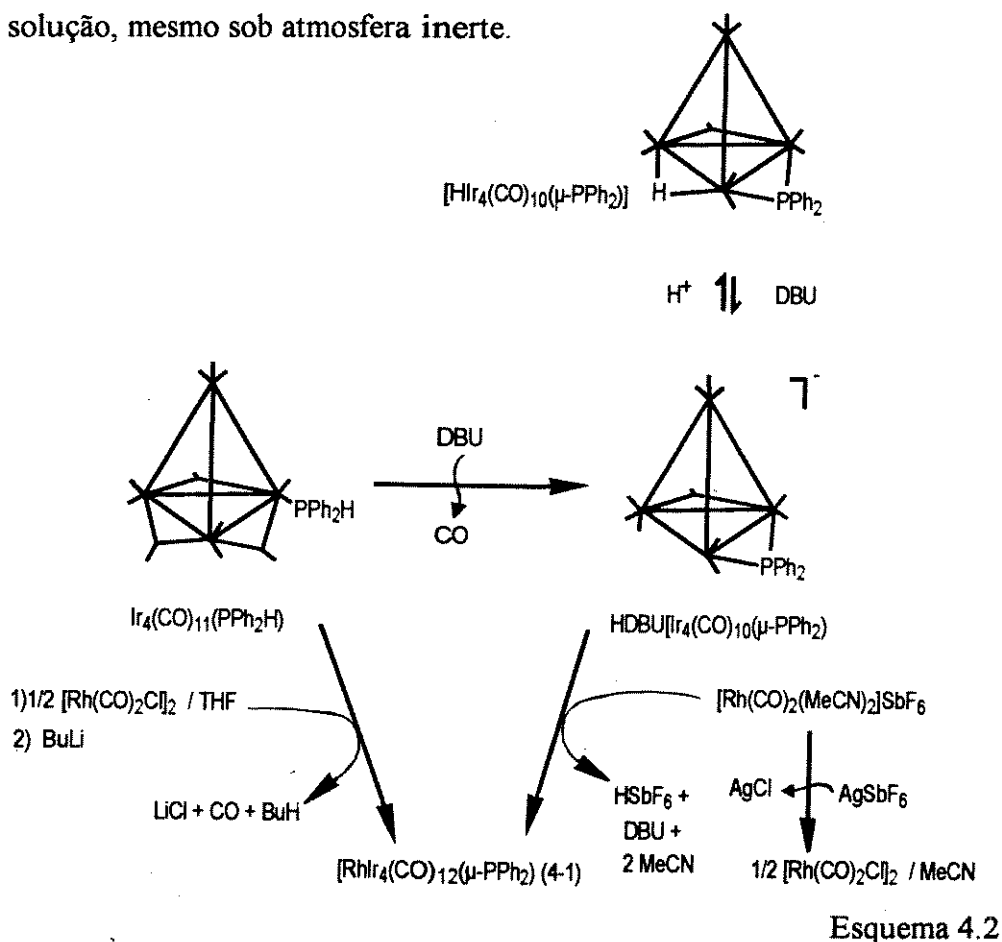
4.2. Resultados e Discussão

4.2.1. Preparação do cluster $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-1)

O composto vermelho $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-1) foi obtido por dois caminhos alternativos, ilustrados no Esquema 4.2. A reação de condensação do ânion $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]^-$, produzido pela desprotonação do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ com o fragmento eletrofílico $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{MeCN})]^{+2}$, que foi formado *in situ* na reação do dímero $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ com AgSbF_6 em MeCN, resultou na formação do produto em 60% de rendimento. Alternativamente, o composto (4-1) foi produzido diretamente pela reação de $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ na presença de BuLi, em THF, a

qual forneceu o produto em rendimento superior a 90% após purificação. O maior rendimento obtido na segunda rota de síntese parece estar relacionado ao fato dela se processar muito mais rapidamente que a anterior. A primeira rota sintética envolve várias etapas (Esquema 4.2), e é possível que, durante o processo, ocorra decomposição do o ânion $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]^-$, que é bastante instável. O composto (4-1) foi purificado por cristalização em MeCN, ou alternativamente, por cromatografia em placas preparativas usando-se como eluente $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ na proporção de 1:3.

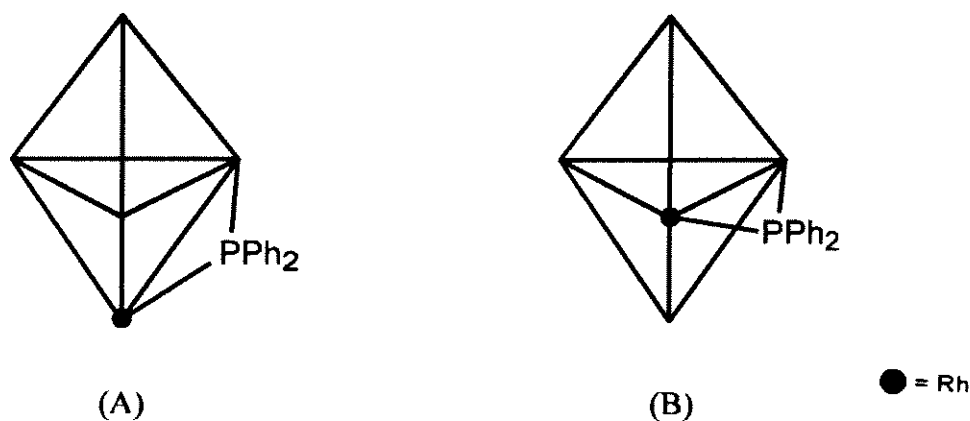
O cluster (4-1) é bastante solúvel em solventes orgânicos polares, e menos solúvel em solventes orgânicos apolares. O composto é pouco estável no estado sólido e em solução, mesmo sob atmosfera inerte.



4.2.2. Caracterização do cluster $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-1)

(a) Estudos preliminares

O cluster (4-1) foi formulado com base nos dados de análise elementar e espectroscópicos (Tabela 4.4). O espectro infravermelho de (4-1) em solução, na região de ν_{CO} apresenta bandas características de estiramentos de carbonilas terminais entre 2092 e 2014 cm^{-1} e uma banda larga relativa ao estiramento de carbonilas em ponte em 1871 cm^{-1} . O espectro de massas usando fonte de FAB mostrou o pico molecular $[\text{M}]^+$ em $m/z = 1396$ e a perda sucessiva de 6 carbonilas. O espectro de RMN de $^3\text{P}\{-^1\text{H}\}$ à temperatura ambiente apresenta um dubleto em δ 129,4 com um $J_{(\text{P-Rh})} = 110$ Hz. Esse acoplamento é característico de compostos com ligação direta entre o ligante fosfido e o átomo de ródio, cujo núcleo ^{103}Rh tem spin 1/2 e abundância de 100%, como exemplifica a série $[(\text{cod})\text{Rh}(\mu\text{-PPh}_2)_2\text{Rh}(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \text{PEt}_3$, PPh_3 ou PPh_2Me), na qual os valores dos acoplamentos $J_{(\text{PPh}_2\text{-Rh})}$ observados encontram-se na faixa de 95,2 a 97,2 Hz^{11} . Baseando-se nesses dados, puderam ser propostas duas estruturas alternativas para o composto (4-1) em forma de uma bipirâmide trigonal e contendo 72 elétrons de valência, mostradas abaixo. A estrutura (A) contém o ligante fosfido ligado a um dos átomos de irídio da base e ao átomo de ródio em posição apical da bipirâmide trigonal enquanto que a estrutura (B) contém o ligante fosfido ligado a um átomo de irídio e ao átomo de ródio, ambos na base da bipirâmide trigonal. Como a formação da estrutura (B) envolveria a clivagem de uma das ligações Ir-Ir do tetraedro metálico no cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\mu\text{-PPh}_2)]^+$ e de uma ligação Ir-P, com a formação de ligações Rh-Ir e Rh-P, esta estrutura é, em princípio, desfavorecida em relação à estrutura (A).



(b) Estudo de difração de raios-X do cluster $[RhIr_4(CO)_{12}(\mu-PPh_2)] (4-1)^{12}$

Para se estabelecer inequivocamente a estrutura molecular do composto (4-1) foi realizada uma análise de difração de raios-X. Monocristais do composto (4-1) foram obtidos em hexano, por evaporação lenta do solvente à temperatura ambiente.

A configuração do cluster (4-1) é mostrada na Figura 4.1, juntamente com a numeração cristalográfica. A Tabela 4.1 contém os dados cristalográficos da estrutura do cluster (4-1), enquanto que as distâncias internucleares e os ângulos de ligação selecionados encontram-se nas Tabelas 4.2 e 4.3.

A análise de difração de raios-X confirmou que a estrutura (A), proposta a partir dos métodos espectroscópicos, é a correta. O esqueleto metálico consiste de uma bipirâmide trigonal contendo o átomo de ródio em uma das posições apicais e o ligante PPh₂ em ponte entre um átomo de irídio basal e o átomo de ródio. Desta forma, a substituição de um próton no cluster $[(\mu-H)Ir_4(CO)_{10}(\mu-PPh_2)]$ pelo fragmento $[Rh(CO)_2]^+$ resultou em um rearranjo do ligante fosfido, que atuou como uma âncora, possivelmente ajudando o processo de condensação.

Os quatro átomos de irídio e o átomo de ródio definem uma bipirâmide trigonal distorcida, como pode ser visto na Figura 4.1. Os comprimentos de ligação Ir-Ir no cluster (4-1), variam entre 2,684(2) e 2,766(3) Å e são comparáveis às distâncias Ir-Ir encontradas no cluster $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]^{13}$, que se situam entre 2,677(2) e 2,797(2) Å. O comprimento da ligação Rh-Ir(1), aresta na qual se encontra ligado o fosfido em ponte, é de 2,856(3) Å, maior que o comprimento das ligações Rh-Ir(2), de 2,740(3) Å, e Rh-Ir(3), de 2,717(4) Å, arestas nas quais estão as duas carbonilas em ponte.

Tabela 4.1. Dados cristalográficos referentes à coleta de dados de difração de raios-X para o cluster $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-1). Desvios padrão entre parêntesis.

Fórmula	$\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{O}_{12}\text{PRhIr}_4$
M (g.mol ⁻¹)	1393
Tamanho do cristal (mm ³)	0,13 × 0,15 × 0,12
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	$P_{\bar{1}}$
a (Å)	8,286(1)
b (Å)	20,59(1)
c (Å)	9,165(7)
α (°)	89,22(5)
β (°)	109,19(4)
γ (°)	92,04(3)
U (Å ³)	1476(1)
Z	2
F(000)	1236
D_c calculada (g. cm ⁻³)	3,14
Variação de θ (°)	3,0-27
Reflexões medidas	6506
Reflexões únicas usadas no refinamento; [$I > 2\sigma(I_o)$]	6053
Número de parâmetros refinados (m)	295
R	0,0858

^aR' = $\sum[(F_o - F_c)w^{1/2}] / \sum F_o w^{1/2}$, onde $w = k / [\sigma^2(F) + |g| F^2]$; ^bS = $\sum[(F_o - F_c) / \sigma(I)]^2 / (n-m)$.

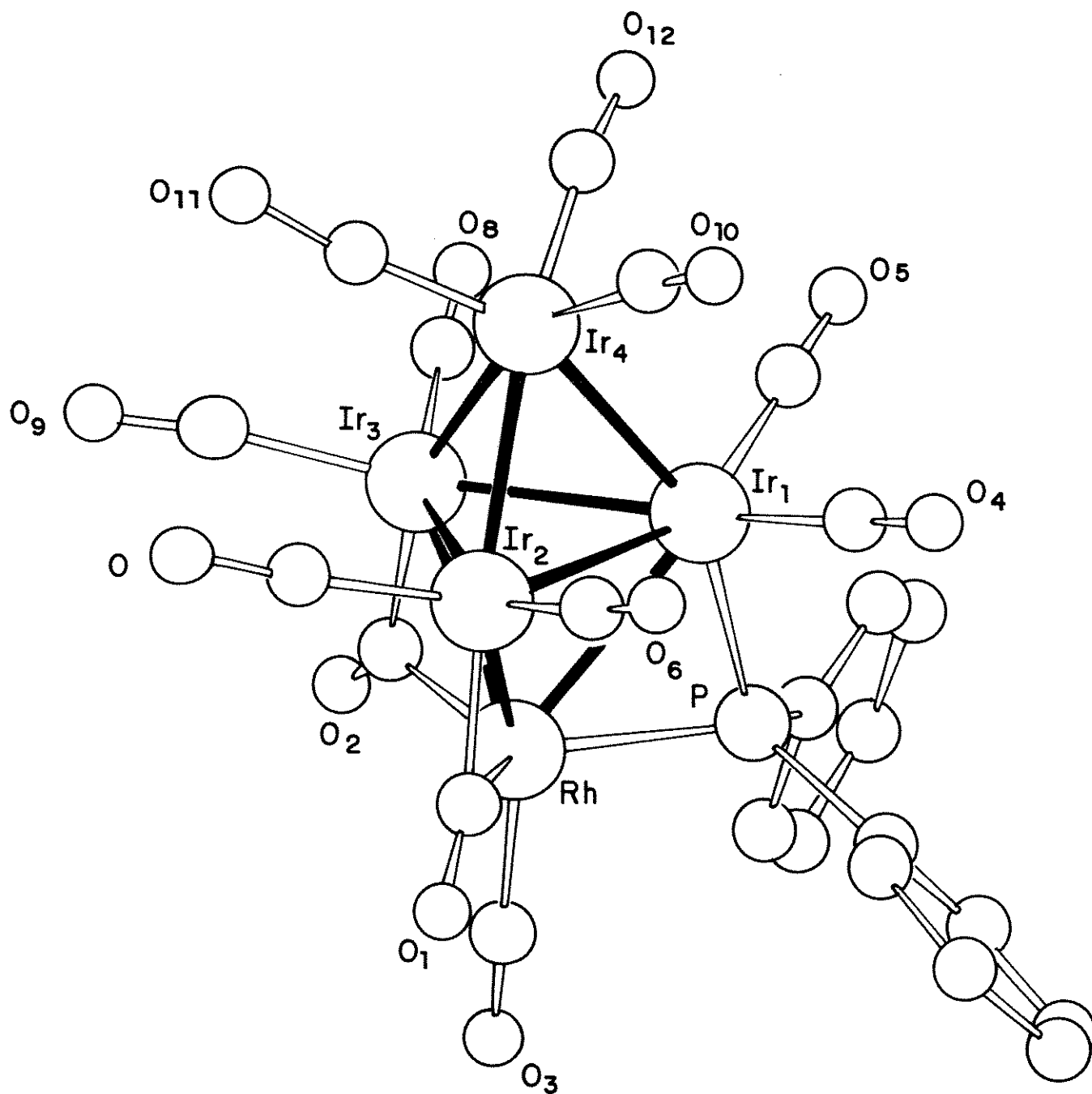


Figura 4.1. Estrutura molecular do cluster $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**4-1**) mostrando a numeração cristalográfica. Os átomos de carbono dos grupamentos CO tem o mesmo número que os oxigênios correspondentes.

Tabela 4.2. Comprimentos de ligação (Å) selecionados para o cluster $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-1). Desvios padrão entre parêntesis.

Ir(1)-Ir(2)	2,746(2)	C(1)-O(1)	1,13(4)
Ir(1)-Ir(3)	2,743(2)	C(2)-O(2)	1,07(4)
Ir(1)-Ir(4)	2,700(2)	C(3)-O(3)	1,14(7)
Ir(2)-Ir(3)	2,766(3)	C(4)-O(4)	1,22(4)
Ir(2)-Ir(4)	2,694(2)	C(5)-O(5)	1,08(4)
Ir(3)-Ir(4)	2,684(2)	C(6)-O(6)	1,18(4)
Rh-Ir(1)	2,856(3)	C(7)-O(7)	1,17(4)
Rh-Ir(2)	2,740(3)	C(8)-O(8)	1,09(4)
Rh-Ir(3)	2,717(4)	C(9)-O(9)	1,07(4)
Ir(1)-P	2,286(9)	C(10)-O(10)	1,17(4)
Rh-P	2,21(1)	C(11)-O(11)	1,09(4)
Ir(1)-C(4)	1,82(3)	C(12)-O(12)	1,09(4)
Ir(1)-C(5)	1,91(3)	P-C(13)	1,82(4)
Ir(2)-C(1)	1,97(3)	P-C(19)	1,87(3)
Ir(2)-C(6)	1,85(3)	C(13)-C(14)	1,39
Ir(2)-C(7)	1,88(3)	C(13)-C(18)	1,39
Ir(3)-C(2)	2,09(4)	C(14)-C(15)	1,39
Ir(3)-C(8)	1,91(3)	C(15)-C(16)	1,39
Ir(3)-C(9)	1,93(3)	C(16)-C(17)	1,39
Ir(4)-C(10)	1,88(4)	C(17)-C(18)	1,39
Ir(4)-C(11)	1,94(3)	C(19)-C(20)	1,39
Ir(4)-C(12)	1,93(4)	C(19)-C(24)	1,39
Rh-C(1)	2,28(3)	C(20)-C(21)	1,39
Rh-C(2)	2,12(4)	C(21)-C(22)	1,39
Rh-C(3)	1,80(7)	C(22)-C(23)	1,39
		C(23)-C(24)	1,39

Tabela 4.3. Ângulos de ligação (°) selecionados para $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-1).

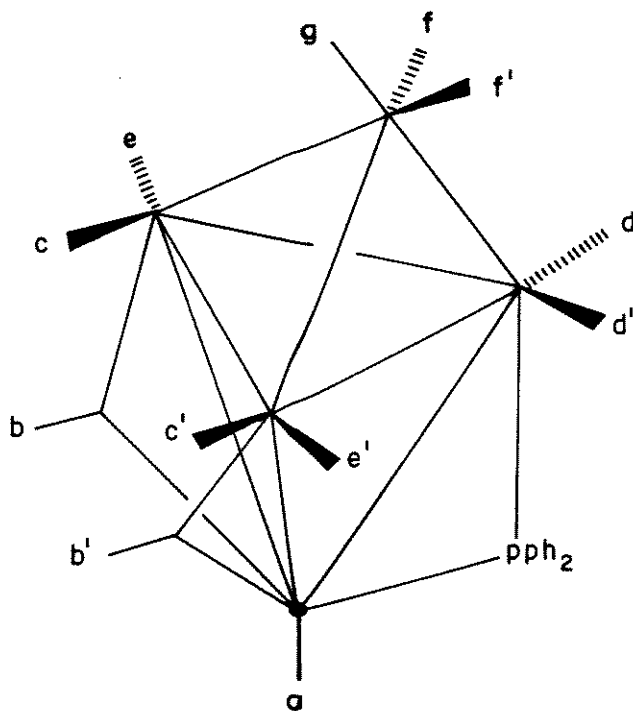
Ir(1)-Ir(2)-Ir(3)	59,70(6)	Ir(4)-Ir(3)-Rh	110,66(8)
Ir(1)-Ir(3)-Ir(2)	59,79(5)	Ir(1)-Rh-Ir(2)	58,73(7)
Ir(2)-Ir(4)-Ir(1)	61,21(6)	Ir(1)-Rh-Ir(3)	58,92(7)
Ir(3)-Ir(1)-Ir(2)	60,50(6)	Ir(2)-Rh-Ir(3)	60,90(8)
Ir(3)-Ir(4)-Ir(1)	61,27(5)	Rh-Ir(2)-Ir(1)	62,74(7)
Ir(3)-Ir(4)-Ir(2)	61,90	Rh-Ir(2)-Ir(3)	59,12(8)
Ir(4)-Ir(1)-Ir(2)	59,29(6)	Rh-Ir(3)-Ir(1)	63,07(7)
Ir(4)-Ir(1)-Ir(3)	59,07(5)	Rh-Ir(3)-Ir(2)	59,98(8)
Ir(4)-Ir(2)-Ir(1)	59,51(6)	Rh-P-Ir(1)	78,9(3)
Ir(4)-Ir(2)-Ir(3)	58,87(6)	Ir(2)-C(1)-Rh	80(1)
Ir(4)-Ir(3)-Ir(1)	59,66(5)	Ir(3)-C(2)-Rh	80(1)
Ir(4)-Ir(3)-Ir(2)	59,23(6)	O(1)-C(1)-Ir(2)	153(3)
Ir(2)-Ir(1)-Rh	58,53(7)	O(2)-C(2)-Ir(3)	146(4)
Ir(3)-Ir(1)-Rh	58,00(7)	O(1)-C(1)-Rh	127(3)
Ir(4)-Ir(1)-Rh	106,11(8)	O(2)-C(2)-Rh	133(4)
Ir(4)-Ir(2)-Rh	109,63(9)		

O átomo de irídio apical, Ir(4), possui três carbonilas terminais, de modo semelhante aos clusters tetraedricos de irídio¹⁴. As duas carbonilas em ponte encontram-se ligadas aos átomos Ir(2) e Ir(3) e ao átomo de ródio, que também contém um CO terminal. As outras seis carbonilas distribuem-se duas a duas nos átomos de irídio basais de modo que cada átomo metálico obedeça à regra dos 18 elétrons, e o cluster à regra do número atômico efetivo. O número de elétrons de valência previsto para poliedros metálicos com estruturas do tipo bipirâmide trigonal é de 72 elétrons de valência: $N = 18n - 2E$. O cluster (4-1) obedece esta regra, pois $N = [(18 \times 5) - (2 \times 9)] = 90 - 18 = 72$.

4.2.3. Estudos de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a várias temperaturas do cluster (4-1)¹⁵

O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ do composto (4-1) em CD_2Cl_2 não mostrou nenhuma mudança no intervalo de temperaturas de 298 a 205K.

Os espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de uma amostra do cluster (4-1) enriquecida com ^{13}CO (9%) do cluster (4-1) em CD_2Cl_2 , a várias temperaturas, estão mostrados na Figura 4.2. O espectro no limite do regime de troca lenta, obtido a 198 K, consiste de sete sinais, em δ 211,9 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 89,1$ Hz); 178,3 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 24,1$ Hz); 163,5(s); 160,9(s); 159,0(s); 156,5(s) e 155,1 (d, $J_{\text{C-P}} = 39,4$ Hz), de intensidades relativas 1:2:2:2:2:1, e está de acordo com a estrutura do composto (4.1) determinada no estado sólido, como mostrado abaixo.



O sinal em δ 211,9 foi atribuído com segurança baseado no valor do acoplamento J_{C-Rh} e na sua intensidade relativa 1, à carbonila COa ligada terminalmente ao átomo de ródio. O duplete em δ 178,3, de intensidade relativa 2, foi atribuído às duas carbonilas em ponte equivalentes COb e COb', enquanto que o duplete em δ 155,1 foi atribuído à carbonila COg, ligada ao átomo de irídio apical e em posição transóide ao ligante fosfido, já que exibe intensidade relativa 1 e um acoplamento J_{C-P} . A atribuição dos demais sinais somente pode ser realizada através de uma análise dos espectros obtidos a várias temperaturas, que permite também entender os processos fluxionais em operação.

O espectro à temperatura ambiente (298 K) exibe o duplete em δ 212,5, atribuído à carbonila COa, e um singlete alargado em δ 163,9, o que indica que somente a COa não toma parte no processo fluxional, que equilibra as onze outras carbonilas nesta temperatura. A 223 K, o aparecimento dos sinais referentes a cinco carbonilas, em δ 163,5 (2 CO), 158,9 (2 CO) e em 155,1 (1 CO), este último atribuído à carbonila COg, indica que, a temperaturas abaixo de 223 K, somente seis das onze carbonilas continuam fluxionais. Finalmente, a 205 K é observado o congelamento das carbonilas COb e COb' e das quatro carbonilas, cujos sinais aparecem em δ 160,9 (2 CO) e 156,5 (2 CO).

Baseando-se nestes dados e em estudos descritos na literatura sobre a fluxionalidade de compostos tetranucleados derivados do cluster $[Ir_4(CO)_{12}]$, foi possível realizar as demais atribuições. Os sinais em δ 156,5 e 160,9 foram atribuídos às carbonilas COc, COc', e COe, COe', respectivamente, e o processo fluxional de menor energia foi interpretado em termos de um rearranjo das seis carbonilas COb, COb', COc, COc', COe e COe' na face RhIr(2)Ir(3). Como podiam ser propostos dois mecanismos muito semelhantes para este rearranjo, ilustrados no Esquema 4.3, foram

feitas simulações dos espectros obtidos pelo Prof. Dr. F. Y. Fujiwara¹⁵, que confirmaram o mecanismo (A) proposto para o processo.

O processo fluxional de energia intermediária foi interpretado em termos de um rearranjo envolvendo as carbonilas, cujos sinais aparecem em δ 159,0, CO_f e CO_f' , em δ 163,9, CO_d e CO_d' e a carbonila CO_g, como mostrado no Esquema 4.4. As energias de ativação de ambos os processos descritos acima foram determinadas através de análises das larguras dos sinais das carbonilas envolvidas em cada caso a 223 K, temperatura na qual os dois processos exibem velocidades diferentes (veja os espectros na Figura 4.2). Os valores das energias de ativação para os processos de menor e maior energia são $\Delta G_{1^\ddagger 223} \cong 45 \text{ kJ. mol}^{-1}$ e $\Delta G_{2^\ddagger 223} \cong 49 \text{ kJ. mol}^{-1}$, respectivamente. Finalmente, não foi possível propor um mecanismo que explicasse o processo de fluxionalidade que envolve todas as carbonilas com exceção de CO_a, à temperatura ambiente

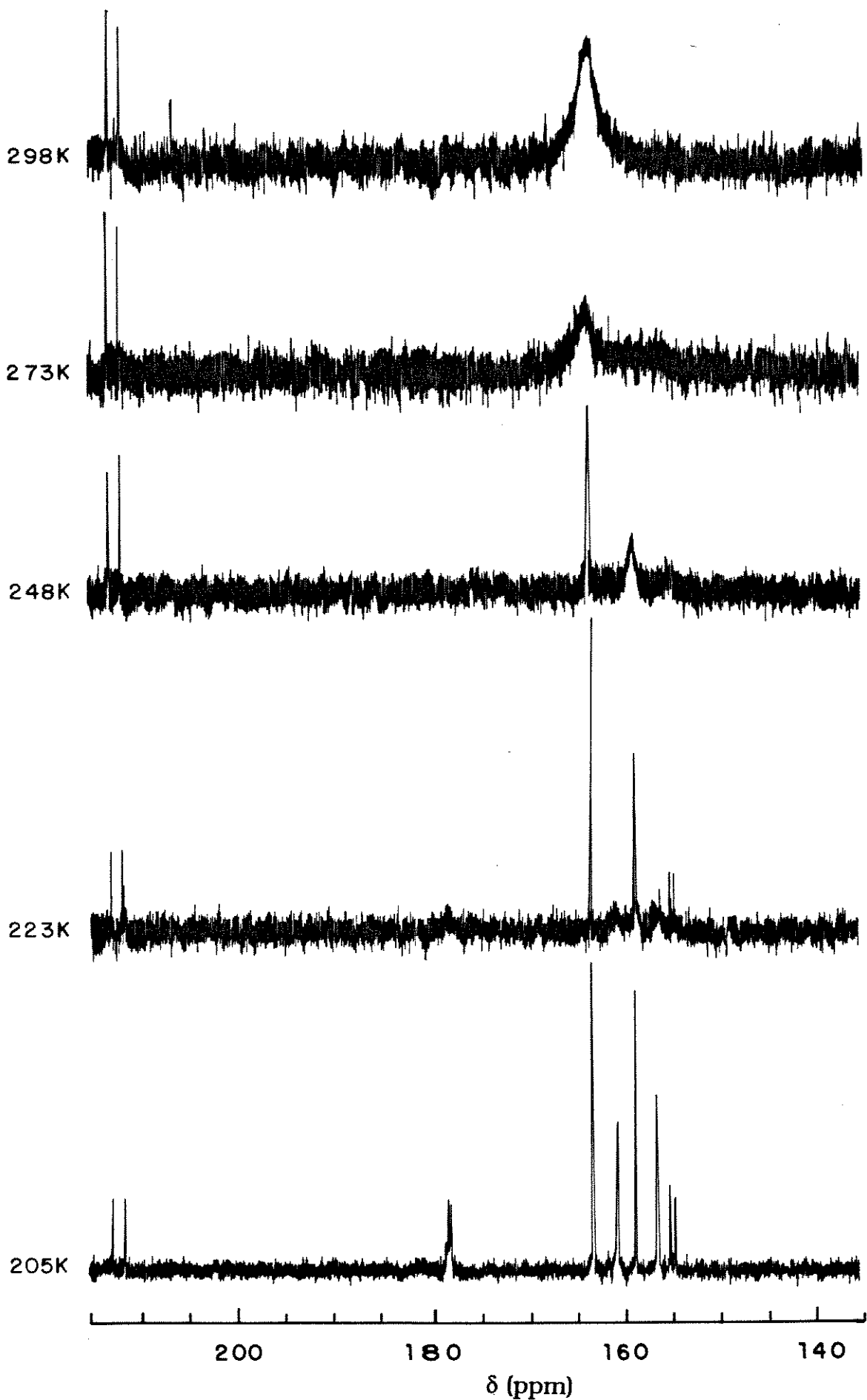
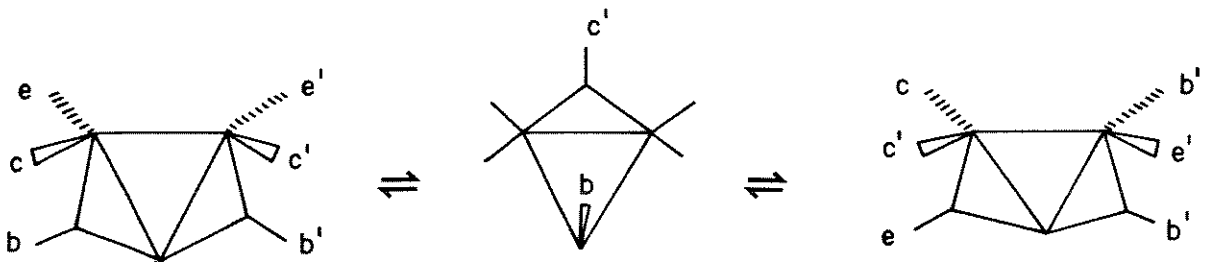
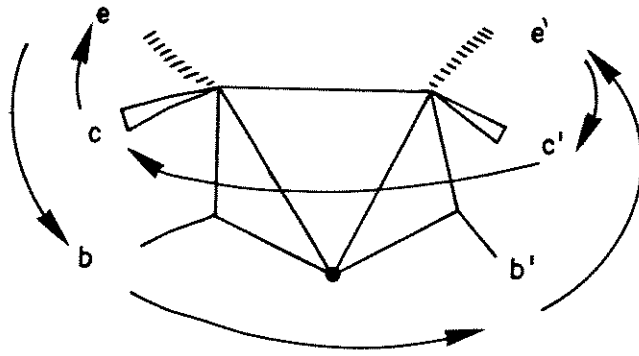
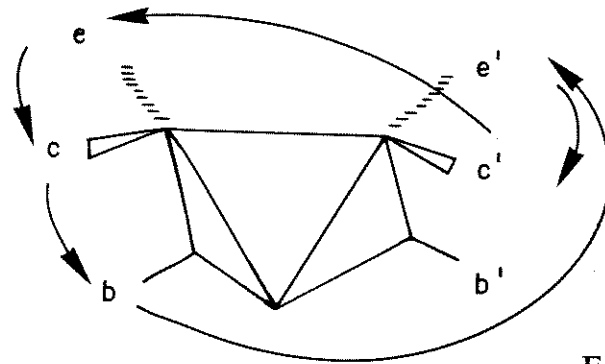


Figura 4.2. Espectros de RMN de ^{13}C do cluster (4-1) à temperaturas variáveis, em CD_2Cl_2 .

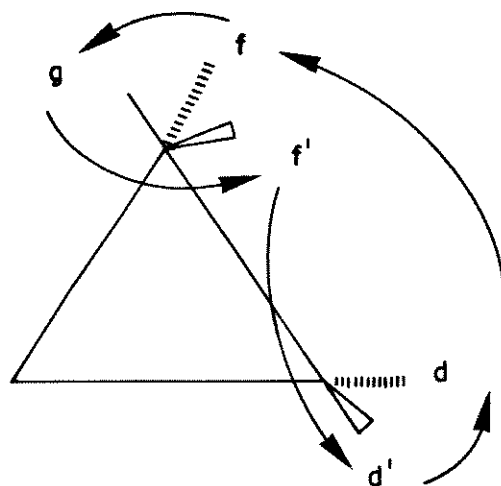
Mecanismo (A)



Mecanismo (B)



Esquema 4.3



Esquema 4.4

4.2.4. Reações de substituição de CO por trifenilfosfina no cluster (4-1)

O composto (4-1) é extremamente lábil e reage com um equivalente de trifenilfosfina em tolueno à temperatura de 50 °C, formando, após 15 min, os compostos mono- e bissubstituídos $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-2) e $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-3), em rendimentos de 49% e 17%, respectivamente. Os compostos foram convenientemente separados através de cromatografia em camada delgada, usando-se placas preparativas e uma mistura de 3:2 de hexano/diclorometano como eluente.

Na tentativa de otimizar a síntese dos compostos mono- e bissubstituídos, foi investigada a reação usando-se dois equivalentes de PPh_3 . Foi notada uma diminuição no rendimento do composto monossubstituído para 10% e um aumento no rendimento do composto bissubstituído para 60%. O uso de três equivalentes de PPh_3 produziu o composto bissubstituído (4-3) com rendimento de 20%, juntamente com o cluster trissubstituído $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-4), em rendimento de 70% e, nestas

condições, não foi observada a formação do composto tetrassubstituído. Deve-se notar que em todos os casos ocorreu a formação de produtos de decomposição, que ficaram na linha de base durante o processo de separação cromatográfica, e de $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$, em rendimento menor que 5%, como resultado da decomposição de (4-1), provavelmente devido à presença de traços de água na mistura.

Os espectros infravermelho em solução na região de ν_{CO} de todos os derivados do composto (4-1) com PPh_3 exibem bandas na região de carbonilas terminais e em ponte. No caso do composto trissubstituído, as bandas fracas em 1744 e 1720 cm^{-1} indicam a presença de carbonilas ligadas triplamente em ponte. É notado o deslocamento esperado das frequências destas bandas para valores menores, com o aumento do grau de substituição de ligantes CO por PPh_3 , devido à maior capacidade σ doadora da PPh_3 , em comparação com o CO.

As estruturas dos compostos (4-2), (4-3) e (4-4) foram propostas somente com base nos espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, tendo em vista a impossibilidade de se obter cristais adequados para análises de difração de raios-X desses compostos.

4.2.5. Caracterização dos produtos (4-2), (4-3) e (4-4)

Na Tabela 4.4 encontram-se os dados analíticos e espectroscópicos para a série de clusters sintetizados.

(a) $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-2)

Os espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ do composto monossubstituído (4-2) em CD_2Cl_2 , a várias temperaturas, encontram-se na Figura 4.3. O espectro à temperatura ambiente apresenta dois picos bastante alargados em δ 152,0 e 4,1, indicando um

comportamento fluxional. Com o abaixamento da temperatura ocorre a separação concomitante de duas séries de picos, que se tornam bem definidos a 203 K. Esse comportamento indica a presença de dois isômeros, que provavelmente sofrem interconversão a temperaturas acima de 203 K.

O isômero (I), em maior proporção apresenta, mesmo a 203 K, um sinal bastante alargado em δ 125,3, provavelmente devido ao início da sua precipitação. Este sinal deve corresponder ao átomo de fósforo do ligante fosfido P(1), possivelmente acoplado ao átomo de ródio. O singlete em δ 14,5 foi atribuído ao átomo de fósforo da trifenilfosfina P(2).

O isômero (II), em menor proporção, apresenta um tripleto em δ 156,7, compatível com a presença de um ligante fosfido P(1)', cujo átomo de fósforo acopla com o átomo de ródio, $^1J_{P1'-Rh} = 122$ Hz, e com o átomo de fósforo da trifenilfosfina P(2)', $^2J_{P1'-P2'} = 116$ Hz. O dubleto em δ -13,5 foi atribuído ao átomo de fósforo da trifenilfosfina P(2)' que acopla com o átomo de fósforo do fosfido.

Tabela 4.4. Dados analíticos, físicos e RMN de $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ para os clusters contendo o esqueleto metálico RhIr_4 .

Composto	Cor	ν_{CO} (cm^{-1}) ^e	Análise elementar ^b %C %H	RMN de $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ ^c δ (ppm)
$[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-1)	vermelho	2092w, 2050vs, 2042s, 2014m, 1863vw(br)	–	129,4 (d, PPh ₂ , J _{P-Rh} = 110 Hz)
$[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-2)	vermelho	2064w, 2034vs, 2012m, 2006m, 1972vw(sh), 1885vw(sh), 1861w, 1834vw, 1802vw	30,8 (30,2) 2,07 (1,54)	(I) 125,3 (s, br, PPh ₂); 14,5 (s, PPh ₃) ^d (II) 156,7(t, PPh ₂ , J _{P1-Rh} = 122 Hz, J _{P1-P2} = 116 Hz); -13,5 (d, PPh ₃ , J _{P1-P2} = 116 Hz) ^d
$[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-3)	vermelho	2054m, 2018vs, 1991m, 1963w, 1824w, 1802w	36,8 (37,4) 2,80 (2,16)	(I) 223,2 (d, PPh ₂ , J _{P1-P2} = 75 Hz); 35,3 (dd, PPh ₃ , J _{P1-P2} = 75 Hz, J _{P2-P3} = 3 Hz, J _{P2-Rh} = 135 Hz); 16,2 (d, PPh ₃ , J _{P2-P3} = 3 Hz) (II) 224,4 (d, PPh ₂ , J _{P1-P2} = 55 Hz); 42,1 (dd, PPh ₃ , J _{P1-P2} = 55 Hz, J _{P2-P3} = 10 Hz, J _{P2-Rh} = 141 Hz); 8,3 (d, PPh ₃ , J _{P2-P3} = 10 Hz)
$[\text{RhIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-4)	vermelho	2022w, 1999s, 1969m, 1955m(sh), 1802w, 1744w, 1720w	43,8 (43,0) 3,98 (2,65)	199,2 (d, PPh ₂ , J _{P1-P2} = 66 Hz); 36,7 (dd, PPh ₃ , J _{P1-P2} = 66 Hz, J _{P2-Rh} = 143 Hz); 7,8 (d, PPh ₃ , J _{P2-P3} = 8 Hz); 2,6 (s, PPh ₃)

^a espectro em hexano; ^b valor calculado entre parênteses; ^c espectro em CD_2Cl_2 , à temperatura ambiente; ^d espectro em CD_2Cl_2 a 203 K.

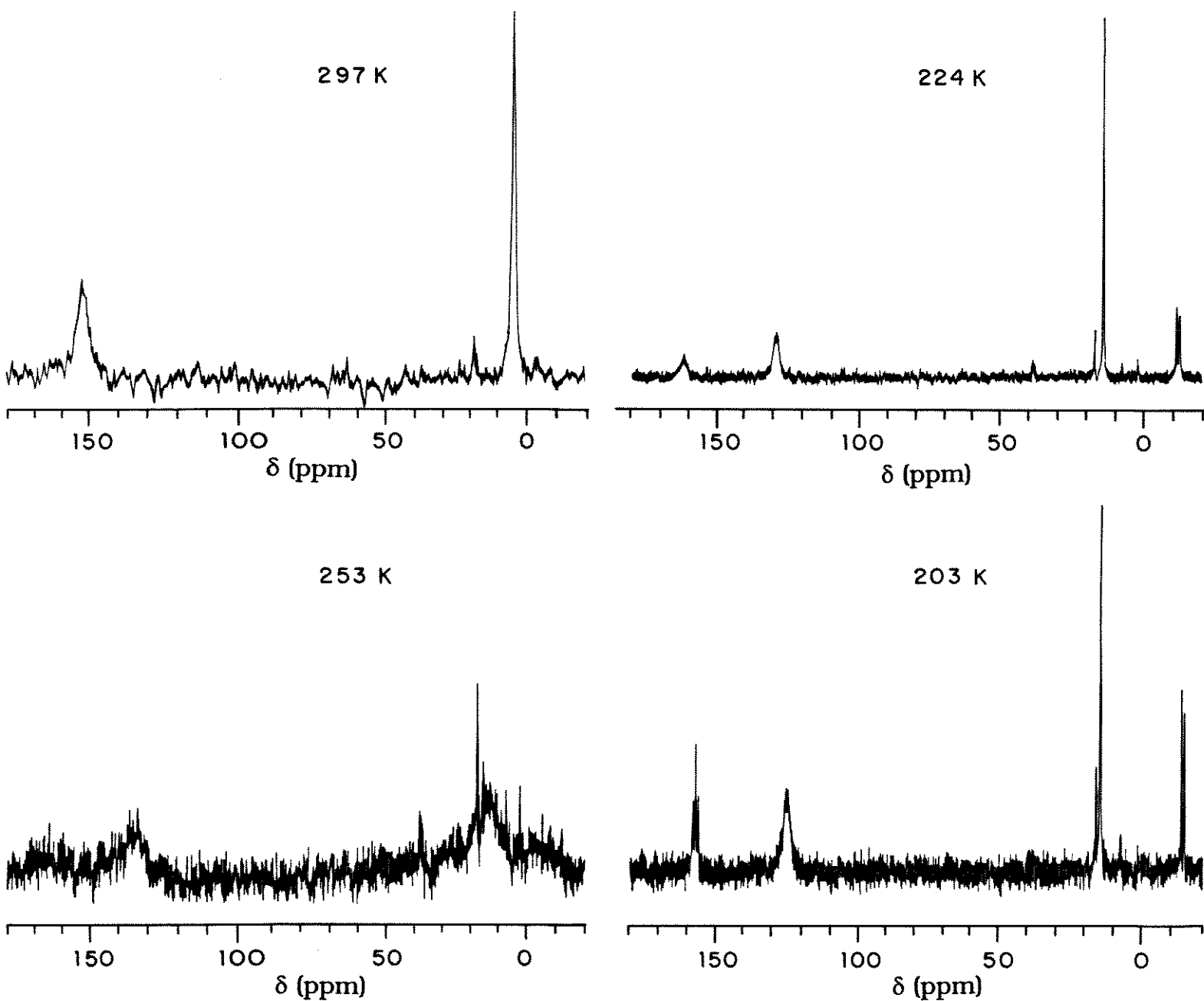


Figura 4.3. Espectros de RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ do cluster $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-2) em CD_2Cl_2 , a várias temperaturas.

Baseando-se somente nos dados de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, podem ser propostos três tipos básicos de estruturas possíveis para os dois isômeros do composto monossustituído, isto é, estruturas resultantes da substituição simples de CO por PPh_3 , sem rearranjo do poliedro metálico (tipo **A**), estruturas resultantes da substituição de CO por PPh_3 e do rearranjo do poliedro metálico (tipos **B** e **C**). Essas estruturas estão ilustradas na Figura 4.4. As carbonilas foram omitidas nos poliedros metálicos por não se conhecer sua distribuição devido à impossibilidade de indicar corretamente a orientação dos ligantes PPh_3 , foi apenas indicado a que átomos metálicos eles estariam coordenados.

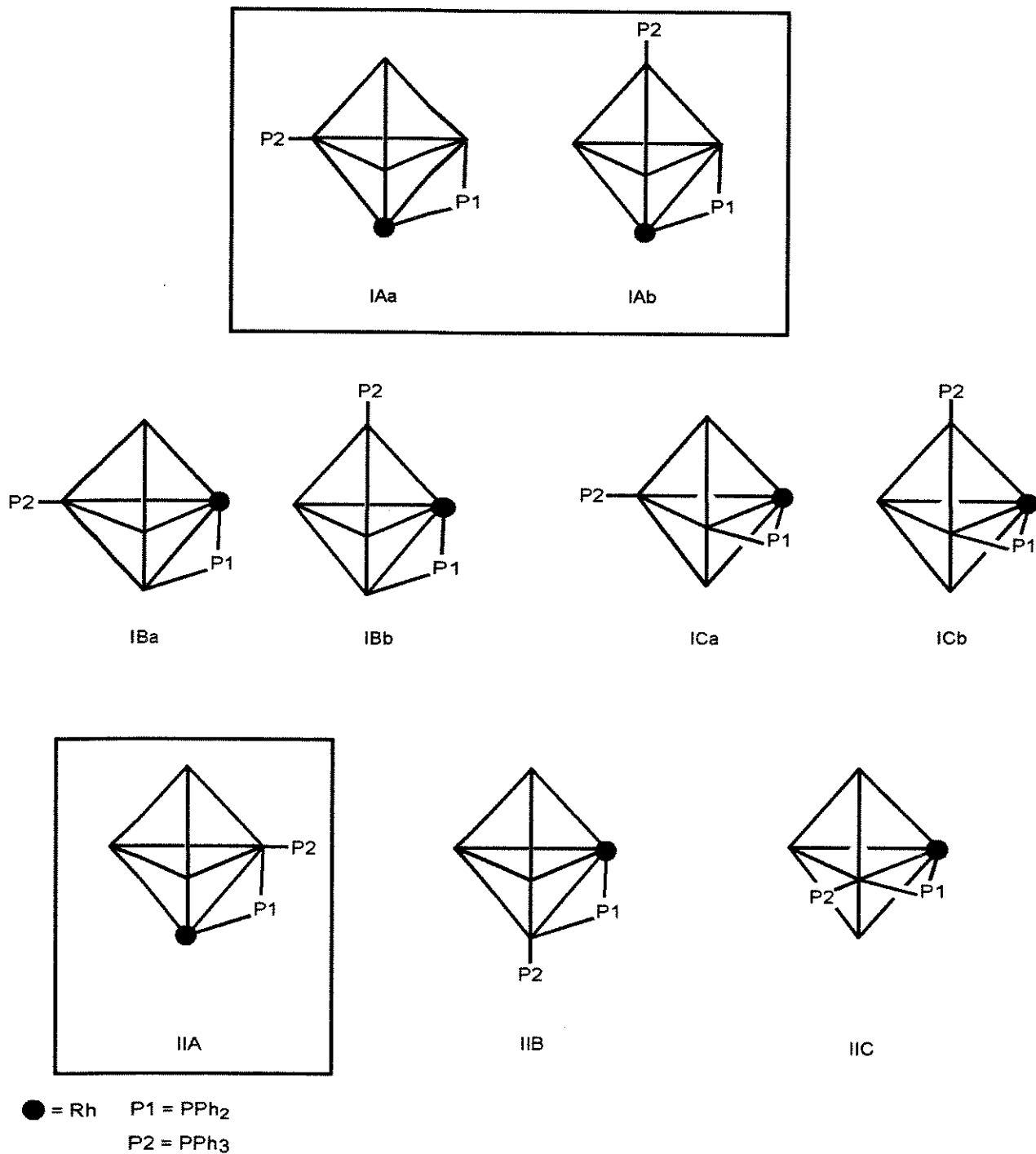


Figura 4.4. Estruturas possíveis para os isômeros (I) e (II) do composto $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-2).

Propõe-se que as estruturas **(IA)** e **(IIA)** exibam o poliedro metálico e a posição do ligante fosfido iguais aos do composto de partida. As estruturas **(IB)** e **(IIB)** seriam o resultado de um rearranjo no poliedro metálico durante o processo da substituição, semelhante àquele proposto para explicar a fluxionalidade de boranos, chamado processo diamante-quadrado-diamante (DQD)¹⁶ (em inglês DSD - diamond-square-diamond) e mostrado abaixo na Figura 4.5. Este processo consiste no rompimento de uma aresta comum a duas faces triangulares e a formação de uma nova aresta perpendicular a ela. Finalmente, as estruturas **(IC)** e **(IIC)** seriam o resultado tanto do rearranjo no poliedro metálico quanto do ligante fosfido.

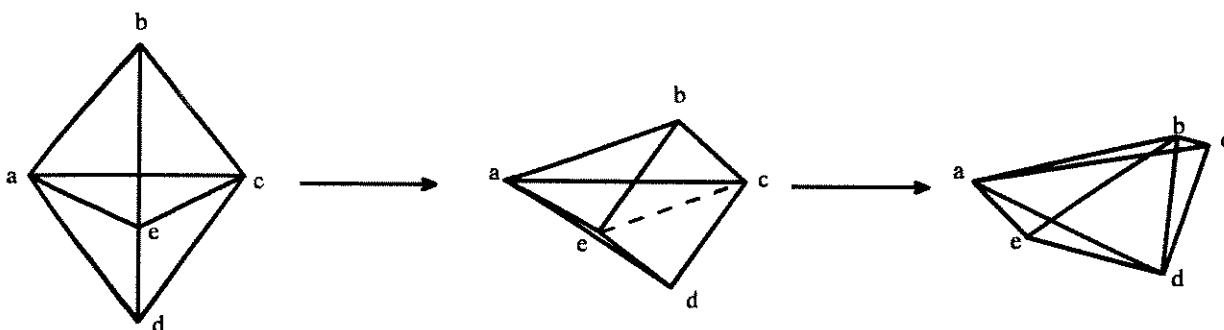


Figura 4.5. Processo diamante-quadrado-diamante proposto para o rearranjo observado em $[B_5H_5]^{2-}$.

Os deslocamentos químicos dos átomos de fósforo dos ligantes fosfido observados para o cluster **(4-1)** em δ 129,4 e para os dois isômeros do composto monossustituído **(4-2)**, estruturas **(I)** e **(II)**, em δ 125,3 e 156,7, respectivamente, são próximos o suficiente para indicar uma semelhança entre os poliedros metálicos desses compostos (veja discussão a seguir das estruturas dos isômeros do composto bissustituído **(4-3)**). Consequentemente as estruturas **(IAa)** e **(IAb)**, para o isômero **(I)** e **(IIA)**, para o isômero **(II)**, são as mais prováveis.

O deslocamento de 25 ppm para campo mais baixo da ressonância do átomo de fósforo do fosfido do isômero (II), em relação ao cluster (4-1) e ao isômero (I), deve-se provavelmente a uma modificação no ângulo Rh-P-Ir ocasionada pelo ligante PPh₃ que, neste isômero, encontra-se ligado ao mesmo átomo de irídio que o fosfido. Os dados da literatura indicam que o deslocamento químico do fósforo do ligante fosfido é bastante dependente do ângulo M-P-M¹⁷ e que uma diminuição neste ângulo resulta em um deslocamento da frequência de ressonância para um valor mais alto e vice-versa. A PPh₃, por ser um ligante melhor doador σ e pior receptor π que o CO deve estar contribuindo para aumentar a “ordem da ligação” Rh-Ir, isto é, para diminuir o ângulo da ligação Ir-P-Rh, o que resulta em um deslocamento químico do átomo de fósforo do fosfido do isômero (II) para campo mais baixo do que no isômero (I).

É interessante que nos dois isômeros do cluster monossustituído, a substituição tenha ocorrido em um dos átomos de irídio e não no átomo de ródio como seria esperado, por este ser mais lábil¹⁸. Uma possível explicação para este resultado é que a posição equatorial neste cluster seja mais favorecida que as posições apicais, a ponto de haver preferência pela substituição nesta posição, apesar da maior labilidade do ródio. Neste caso, dentre as duas estruturas (IAa) e (IAb), ilustradas na Figura 4.4, a primeira seria a mais provável. Uma evidência adicional a favor da estrutura (IAa) é o fato de que os dois isômeros parecem sofrer interconversão em solução, de acordo com uma análise dos espectros de RMN de ³¹P-¹H discutidos acima. A interconversão entre as estruturas (IAa) e (IIA) envolveria a abertura da ponte do fosfido em (IAa), com clivagem da ligação P-Ir e formação de nova ponte fosfido, através da interação deste ligante com o átomo de irídio coordenado à PPh₃, para formar (IIA). No caso da estrutura (IAb), a dissociação do ligante PPh₃ teria que ocorrer para que a interconversão fosse possível, e tal processo é bastante improvável.

(b) $[RhIr_4(CO)_{10}(PPh_3)_2(\mu-PPh_2)]$ (4-3) e $[RhIr_4(CO)_9(PPh_3)_3(\mu-PPh_2)]$ (4-4)

O espectro de RMN de $^{31}P\{-^1H\}$ do composto bissubstituído, mostra que o mesmo não apresenta fluxionalidade à temperatura ambiente e que está presente em solução na forma de dois isômeros **(I)** e **(II)**, de estruturas bastante semelhantes, na proporção aproximada de 5:1.

O isômero **(I)**, em maior proporção, exibe um dubleto em δ 223,2, atribuído ao átomo de fósforo do fosfido P(1), que acopla ao átomo de fósforo da trifenilfosfina P(2), com $J_{P1-P2} = 75$ Hz. Em δ 35,3 um duplo dubleto de dubletos foi atribuído à trifenilfosfina P(2), que se encontra ligada ao átomo de ródio ($J_{P2-Rh} = 135$ Hz) e cujo átomo de fósforo também acopla com o átomo de fósforo do ligante fosfido P(1) ($J_{P1-P2} = 75$ Hz). O acoplamento entre os fósforos P(2) e P(3) das moléculas de PPh_3 é pequeno ($J_{P2-P3} = 3$ Hz). Esse mesmo acoplamento é observado no sinal em δ 16,2, que é atribuído à segunda molécula de PPh_3 (P(3)) presente no cluster.

O isômero **(II)**, em menor proporção, exibe um dubleto em δ 224,4, atribuído ao átomo de fósforo do fosfido P(1)', que acopla ao átomo de fósforo da trifenilfosfina P(2)' ($J_{P1'-P2'} = 55$ Hz). Em δ 42,1 foi observado um duplo dubleto de dubletos, como no isômero **(I)**, atribuído à trifenilfosfina, cujo átomo de fósforo P(2)' acopla com o átomo de ródio ($J_{P2'-Rh} = 141$ Hz) e com o átomo P(1)' do fosfido. O acoplamento entre os dois átomos de fósforo das trifenilfosfinas P(2)' e P(3)' é neste caso de 10 Hz. O dubleto em δ 8,3 foi atribuído ao átomo de fósforo da segunda trifenilfosfina P(3)', acoplado com P(2)' ($J_{P2'-P3'} = 10$ Hz).

A ausência do acoplamento $J_{(PPh_2)-Rh}$ nos espectros de ambos os isômeros do composto **(4-3)** indica que ocorreu um rearranjo intramolecular importante, de tal

forma que o ligante fosfido não mais se encontra coordenado ao átomo de ródio, como nos clusters (4-1) e (4-2).

O deslocamento do pico do fósforo do fosfido P(1) de δ 129,4, 125,3 e 156,7 nos clusters (4-1) e nos isômeros (I) e (II) do cluster (4-2), respectivamente, para δ 223,2 e 224,4 nos isômeros do cluster bissubstituído (4-3), é uma indicação adicional da modificação estrutural ocorrida. Os valores dos deslocamentos químicos do fósforo do ligante fosfido P(1) nos isômeros do cluster (4-3) são semelhantes aos valores de deslocamentos químicos observados para o ligante fosfido em ponte entre dois átomos de irídio, nos clusters $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]^{13}$ e $[(\mu\text{-Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (veja Capítulo 3), em δ 286,9 e 229,7, respectivamente.

O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ do cluster $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-4), à temperatura ambiente, mostra que o composto não apresenta fluxionalidade e nem isomeria (Figura 4.6). O dubleto em δ 199,20 foi atribuído ao átomo de fósforo do fosfido P(1), que está acoplado a um átomo de fósforo da trifenilfosfina P(2) ($J_{\text{P1-P2}} = 66$ Hz) e não acopla com o átomo de ródio. Em δ 36,7 o dubleto de dubletes foi atribuído ao átomo de fósforo da trifenilfosfina P(2), acoplado ao átomo de ródio ($J_{\text{P2-Rh}} = 143$ Hz) e acoplado ao átomo de fósforo do fosfido P(1). O dubleto em δ 7,8 foi atribuído ao átomo de fósforo da trifenilfosfina P(3) que deve estar acoplado ao átomo de fósforo P(2) e cujo acoplamento, $J_{\text{P2-P3}} = 8$ Hz, não foi observado naquele átomo provavelmente devido à alta diluição da amostra. Finalmente, a terceira molécula de trifenilfosfina apresenta um sinal em δ 2,6, com um pequeno acoplamento, que não foi bem definido. A razão pela qual o átomo de fósforo do ligante fosfido no composto (4-4) aparece em campo mais alto com relação aos átomos de fósforo dos ligantes fosfido no isômeros (I) e (II) do cluster (4-3) está provavelmente relacionada a fatores estéricos resultantes da substituição de um CO, com ângulo de cone de 95°

pela PPh_3 com ângulo de cone de 145° , levando a um aumento no ângulo da ligação Ir-P-Ir.

Para se propor as estruturas dos dois isômeros do composto bissubstituído (4-3) e do composto trissubstituído (4-4) seriam necessários estudos de RMN de ^{13}C . Infelizmente, não foi possível dispor destas espécies enriquecidas com ^{13}C para tais experimentos. Teria sido possível obter espectros de RMN de ^{13}C de ambos os compostos se eles fossem solúveis o suficiente, para que soluções bastante concentradas (da ordem de 60 mg/ml) pudessem ser obtidas, o que não foi o caso. Entretanto, uma análise dos dados de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ obtidos para estes compostos levam a conclusões importantes, que permitem propor estruturas básicas possíveis para estes compostos. Estes resultados indicam que: 1) a reação de substituição de uma carbonila por um ligante PPh_3 no composto monos-substituído (4-2), presente em solução na forma de dois isômeros interconversíveis, resultou na formação do composto bissubstituído (4-3). Este processo, ao que tudo indica, deu-se através de um rearranjo do poliedro básico $\text{RhIr}_4(\text{PPh}_2)$ de (4-2), envolvendo pelo menos a migração do ligante fosfido. É possível que um rearranjo do poliedro metálico do tipo DQD descrito anteriormente tenha ocorrido;

2) o produto (4-3) existe em solução na forma de dois isômeros bastante semelhantes, que não sofrem interconversão à temperatura ambiente;

3) a substituição de uma carbonila por PPh_3 em (4-3) leva à formação de um único produto, o cluster (4-4), com o mesmo poliedro básico que aquele exibido pelos isômeros de (4-3), isto é a substituição de uma carbonila nos dois isômeros resulta na formação de um mesmo produto.

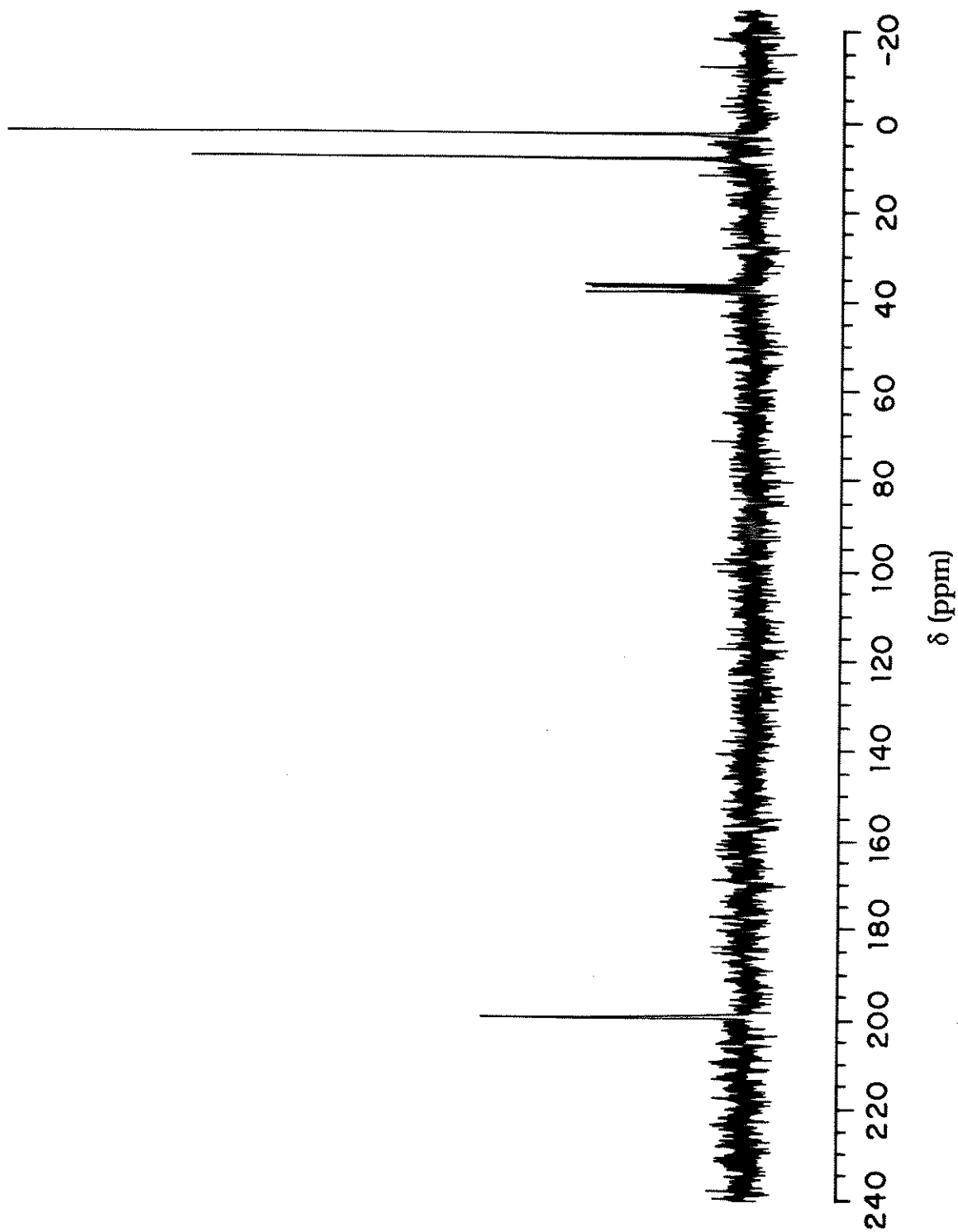


Figura 4.6. Espectro de RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ do composto $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3(\mu\text{-PPH}_2)]$ (4-4) em CD_2Cl_2 , à temperatura ambiente.

Baseando-se nestes dados pode-se propor quatro tipos básicos de estruturas para os clusters (4-3) e (4-4) ilustrados na Figura 4.7. As estruturas do tipo **A** e **B**, propostas para os isômeros (I) e (II) do composto (4-3), seriam resultantes somente da modificação no modo de coordenação do ligante fosfido durante o processo de substituição de uma carbonila no composto (4-2), enquanto que as estruturas **C** e **D** resultariam de um rearrajo do poliedro metálico, do tipo DQD, e do ligante fosfido. Nos casos das estruturas **B** e **C**, os isômeros difeririam apenas na orientação dos ligantes PPh_3 coordenados aos átomos de Rh(P2) e Ir(P3) .

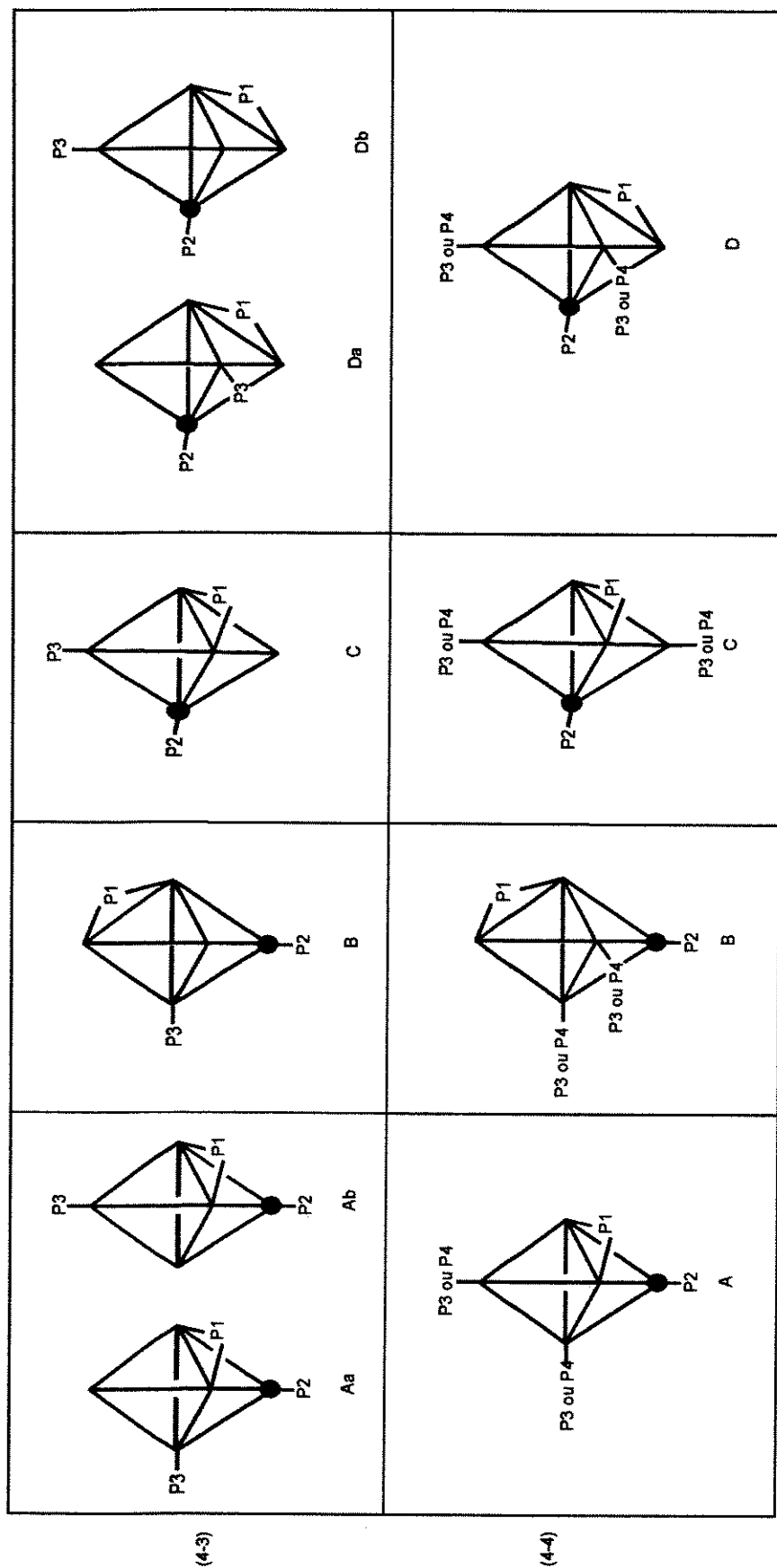


Figura 4.7. Estruturas possíveis para os isômeros (I) e (II) do composto $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-3), e para o composto $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-4).

4.2.6. Estudo cinético da substituição de CO por PPh₃ no cluster [RhIr₄(CO)₁₂(μ-PPh₂)] (4-1)

(a) Estudos preliminares

A reação do cluster (4-1) com PPh₃, em todas as concentrações estudadas, produziu clusters resultantes unicamente da substituição de até três carbonilas por CO, não tendo sido observada a fragmentação do composto e nem a formação do produto tetrassubstituído.

A reação de substituição de CO por trifenilfosfina, que leva à formação do composto monossubstituído, é muito rápida até mesmo quando é usado um equivalente do nucleófilo, e por isto foi impossível medir a sua velocidade, mesmo com o emprego do método "stopped-flow".

O cluster bissubstituído (4-3) foi obtido diretamente a partir da reação do cluster (4-1) com trifenilfosfina, em condições de pseudo-primeira ordem, a 25°C, em tolueno, como mostrado pelo espectro infravermelho da solução, que acusou o aparecimento de bandas em 2051 e 2019 cm⁻¹, características desse composto. As reações foram lentas o suficiente para serem monitoradas continuamente por espectroscopia no infravermelho na região de ν_{CO}. Após 50 minutos foi notado o completo desaparecimento das bandas relativas ao composto bissubstituído (4-3) e o aparecimento de novas bandas em 2029 e 1994 cm⁻¹, atribuídas ao composto trissubstituído (4-4).

As reações foram também acompanhadas por mudanças nítidas no espectro eletrônico na região do visível, conforme pode ser visto na Figura 4.8. O segundo passo, que produziu o cluster (4-3), foi acompanhado em 372 nm, onde existe um

ponto isobéptico, e dessa maneira pode-se medir esse passo independentemente do passo seguinte. No terceiro passo, que produziu o composto (4-4), as medidas foram feitas em 492 nm, já que não ocorre interferência do composto bissubstituído (4-3) nesse comprimento de onda.

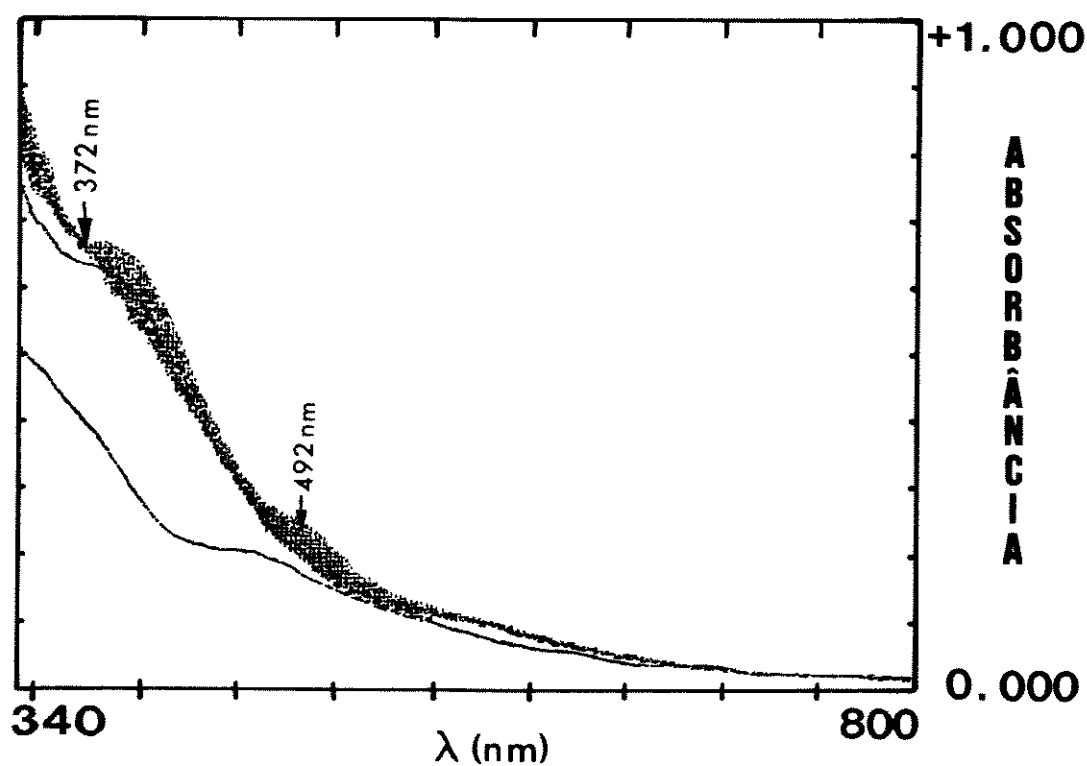


Figura 4.8. Variações no espectro eletrônico do cluster (4-1) (concentração = $2,5 \times 10^{-5}$ moles.L⁻¹) durante 50 min da reação com PPh₃, a 25°C, em tolueno.

(b) Medidas cinéticas das reações de substituição

A concentração do cluster usada nos experimentos foi de $2,5 \cdot 10^{-5}$ moles.L⁻¹, usando-se tolueno como solvente e foram mantidas condições de pseudo-primeira ordem, com um excesso de ligante de no mínimo dez vezes a concentração do cluster.

As medidas cinéticas foram convenientemente monitoradas através de espectroscopia UV-visível, pelo crescimento dos picos relacionados aos produtos bis- e trissubstituído (Tabelas 4.5 e 4.6), e percebe-se que as velocidades de formação dos produtos são independentes dos valores da concentração de PPh₃.

Tabela 4.5. Valores de k_{obs} obtidos para o passo referente à formação do produto bissubstituído (4-3) (segundo passo), da reação do cluster (4-1) e PPh₃.

T (°C)	$10^3 \cdot [PPh_3]$ (mol·L ⁻¹)	$10^2 \cdot k_{obs}$ (s ⁻¹)	$10^{-2} \cdot \sigma$
15,0	0,55	1,76	0,03
	1,71	1,70	0,02
	2,24	1,65	0,02
	2,91	1,71	0,02
	4,18	1,80	0,01
25,0	0,55	4,30	0,19
	1,71	4,09	0,15
	2,44	3,57	0,01
	2,91	4,54	0,01
35,0	0,55	13,6	5,8
	1,71	14,2	5,6
	2,44	13,7	4,9
	2,91	13,1	4,4

Desta maneira, ambas as reações processam-se através de mecanismos dissociativos, de acordo com a equação $k_{obs} = k_1$. Os valores dos parâmetros de

ativação encontrados no segundo e terceiro passos da reação são mostrados na Tabela 4.7.

Uma comparação dos valores de ΔH_1^\ddagger estabelecidos previamente para o passo dissociativo das reações de substituição de CO por fosfinas e fosfitos na série $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12-x}(\text{L})_x]$ ($x = 0-4$)¹⁹ e para a reação de conversão do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ ²⁰ em $[(\mu\text{-Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ descrita no Capítulo 3 (Tabela 3.2), com os valores de ΔH_1^\ddagger estabelecidos para os dois passos da reação de dissociação de CO do cluster (4-1) mostra que esses valores são muito menores nos últimos dois casos. Esses menores valores de ΔH_1^\ddagger podem indicar um menor impedimento estérico no cluster (4-1) em relação aos clusters tetraedricos mencionados²¹.

Os baixos valores de ΔS_1^\ddagger encontrados nos dois passos da reação do cluster (4-1) e PPh_3 não são típicos daqueles encontrados em reações de substituição de compostos mononucleados e de clusters de metais de transição, que ocorrem através de mecanismos dissociativos^{10,22,23}.

Tabela 4.6. Valores de k_{obs} obtidos para o passo referente à formação do produto trissubstituído (4-4) (terceiro passo) da reação do cluster (4-1) com PPh_3 .

T (°C)	$10^3 \cdot [\text{PPh}_3]$	$10^4 \cdot k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$	$10^4 \cdot \sigma$
25,0	0,38	6,06	0,08
	1,71	5,52	0,07
	2,44	5,82	0,08
	4,18	6,57	0,09
	5,73	6,50	0,04
	7,72	7,05	0,08
	10,0	8,05	0,05
	16,7	8,43	0,04
	21,0	8,67	0,07
	27,1	8,97	0,07
35,0	0,38	18,5	0,02
	0,55	16,9	0,02
	1,71	17,1	0,02
	2,44	17,8	0,02
	2,91	16,6	0,02
	4,18	19,7	0,02
	5,73	19,8	0,03
	7,72	22,2	0,03
	10,0	22,2	0,03
	16,7	22,1	0,01
22,0	22,8	0,01	
27,1	23,1	0,02	
45,0	0,38	57,3	0,01
	1,71	59,0	0,01
	2,44	58,0	0,01
	2,91	55,1	0,01
	4,18	54,2	0,01
	7,72	60,4	0,01

Tabela 4.7. Valores dos parâmetros de ativação encontrados no segundo e terceiro passos da reação do cluster (4-1) com PPh₃.

Passo	ΔH^\ddagger (kJ·mol ⁻¹) ^a	ΔS^\ddagger (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹) ^a
Segundo	35,4 ± 1,3	-9,97 ± 4,39
Terceiro	41,5 ± 1,4	-6,50 ± 4,53

(a) Os valores do desvio padrão foram calculados como no Capítulo 3.

Na literatura, são mencionadas reações de clusters que se processam através de mecanismos dissociativos, nas quais foram obtidos valores de ΔS_1^\ddagger também baixos²⁴⁻²⁷, como por exemplo a reação do cluster [Ru₃(CO)₁₁(P(OEt)₃)] com ligantes contendo fósforo e arsênio²⁸. Esses valores foram atribuídos a rearranjos que podem ocorrer no cluster durante a perda das carbonilas, a fim de manter a configuração de 18 elétrons em cada átomo metálico. Levando-se em conta este argumento, os valores de ΔS_1^\ddagger obtidos na reação de dissociação de CO do cluster (4-1) fortalecem a proposta baseada nos dados de RMN de ¹³C de que ocorre um rearranjo estrutural importante durante o processo de formação do composto bissubstituído.

É interessante notar que as reações de substituição de CO por diferentes fosfinas no cluster [(μ-H)Ir₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)] processam-se através de um mecanismo associativo²⁹. Desta maneira pode-se sugerir que a presença do átomo de ródio, ligado a uma face do cluster tetraédrico de irídio, ocasiona um maior impedimento estérico que o hidreto, dificultando reações que se processam através de caminhos associativos.

4.3. Conclusões

O cluster (4-1) possui a estrutura de uma bipirâmide trigonal, com o átomo de ródio e um átomo de irídio em posições apicais. No processo de condensação do ânion $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\mu\text{-PPh}_2)]^{(13)-}$ com o cátion $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{MeCN})]^{2+}$, houve um rearranjo do ligante fosfido, já que no produto este ligante encontra-se ligado a um átomo de irídio basal e ao átomo de ródio.

A reação do cluster (4-1) com um equivalente de PPh_3 produziu os clusters mono- e bissubstituídos, e a reação com dois equivalentes de PPh_3 produziu os clusters bis- e trissubstituídos, indicando uma grande labilidade dos clusters (4-1), (4-2) e (4-3). Não foi observada a fragmentação do reagente inicial e nem dos produtos e não foi notada a formação do produto tetrassubstituído.

Estudos de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostraram que o cluster monossubstituído existe na forma de dois isômeros em solução, e que ambos apresentam estrutura análoga ao cluster (4-1), com uma PPh_3 coordenada ao átomo de irídio e não ao átomo de ródio. Entretanto, foi evidenciado que nos clusters bis- e trissubstituídos a substituição se deu também no átomo de ródio e houve rearranjo do ligante fosfido, que passou a ligar-se a dois átomos de irídio.

As experiências cinéticas indicaram que o mecanismo de substituição de CO por PPh_3 no cluster (4-1) é dissociativo, tanto na formação do cluster bissubstituído como na formação do cluster trissubstituído, porém, foi impossível medir a constante de velocidade de formação do composto monossubstituído, dada a rapidez com a qual ela ocorre.

Os baixos valores de ΔS_1^\ddagger determinados para os dois passos que levam à formação dos produtos bis- e trissubstituído confirmam nossa sugestão de que esses

derivados foram produzidos através de um mecanismo que envolve um rearranjo drástico na estrutura molecular, tal como foi indicado pelos espectros de RMN de ^{31}P dos produtos.

4.4. Bibliografia

- ¹ C. J. Adams, M. I. Bruce, B. W. Skelton e A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 26.
- ² D. F. Shriver, H. D. Kaetz e R. D. Adams, "The Chemistry of Metal Clusters Complexes", VCH Publishers, 1990, Nova York, Cap. 2.
- ³ C. R. Eady, B. F. G. Johnson, J. Lewis, B. E. Reichert e G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1976, 271.
- ⁴ P. F. Jackson, Tese de Doutorado, Universidade de Cambridge, 1980.
- ⁵ J. J. Guy e G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, 1978, **B34**, 1722.
- ⁶ P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. N. Nicholls, M. Mc Partlin e W. J. H. Nelson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, 564.
- ⁷ M. D. Vargas e J. N. Nicholls, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1986, **30**, 123.
- ⁸ A. J. Poë, "Metal Clusters", Ed. M. Moskovits, J. Wiley e Sons, 1986, Nova York, Cap. 4.
- ⁹ A. J. Poë, D. Farrar e Y. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 5146.
- ¹⁰ D. Braga e M. D. Vargas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 1443.
- ¹¹ P. E. Kreter e D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 319.
- ¹² A estrutura cristalina do cluster $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$ foi determinada pelo Dr. D. Braga e Dra. F. Grepioni, na Università degli Studi di Bologna, Itália.
- ¹³ F. S. Livotto, P. R. Raithby e M. D. Vargas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 1797.
- ¹⁴ M. R. Churchill e J. P. Hutckinson, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 3528.
- ¹⁵ Os espectros de ^{13}C a várias temperaturas do cluster $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_2)]$ foram feitos pelo Prof. Dr. Fred Y. Fujivara, no Instituto de Química da UNICAMP.
- ¹⁶ D. M. P. Mingos, "Introduction to Cluster Chemistry", Prentice Hall, 1990, N. Jersey, Cap. 6.
- ¹⁷ A. J. Carty, S. A. MacLaughlin e D. Nucciarone, "Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis - Organic Compounds and Metal Complexes", Ed. J. G. Verkade e L. D. Quin, VCH publishers, 1987, Flórida, Cap. 16.
- ¹⁸ P. Chini e B. T. Heaton, *Top. Curr. Chem.*, 1977, **71**, 1.
- ¹⁹ A. J. Poë, "Metal Clusters", Ed. M. Moskovits, Wiley, 1986, N. York, Cap.4.
- ²⁰ F. S. Livotto, M. D. Vargas, D. Braga e F. Grepioni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 577.
- ²¹ K. Dahlinger, F. Falcone e A. J. Poë, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 2654.

²² F. Basolo e R. G. Pearson, "Mechanisms of Inorganic Reactions", 2^a Ed., Wiley, 1967, N. York.

²³ F. Basolo, *Polyhedron*, 1990, **9**, 1503.

²⁴ S. K. Malik e A. J. Poë, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 1241.

²⁵ A. J. Poë, C. N. Sampson e C. V. Sekar, *Inorg.Chem.*, 1986, **26**, 1057.

²⁶ D. J. Darensbourg, D. J. Zalewski e T. Delord, *Organometallics*, 1984, **3**, 1210.

²⁷ D. J. Darensbourg e D. J. Zalewski, *Organometallics*, 1985, **4**, 92.

²⁸ L. Chen e A. J. Poë, *Can. J. Chem.*, 1989, **67**, 1924.

²⁹ L. K. Maguire, M. D. Vargas e E. Sinn, resultados não publicados.

Capítulo Cinco

Parte Experimental

5.1. Parte experimental geral

Todas as reações foram feitas usando-se vidraria do tipo "Schlenk", sob atmosfera de argônio, sendo os solventes secos com agentes secantes apropriados: hexano e tolueno com sódio metálico, THF com sódio metálico e benzofenona, diclorometano com hidreto de lítio e alumínio e acetonitrila com pentóxido de fósforo. Todos os solventes foram destilados e coletados sob atmosfera inerte antes do uso.

Os compostos a seguir foram usados sem qualquer purificação prévia: PPh_2H (Strem), PPh_3 , PCy_3 , CS_2 , PPhMe_2 , $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe})_3$, CF_3COOH , AgSbF_6 , AgBF_4 , TIPF_6 , BuLi em solução de hexano, AuPPh_3I e Bu_4NBr (Aldrich). A base 1,5-diazabicyclo[5.4.0]-undeca-7-eno (DBU) e 1,5-ciclooctadieno (cod) (Aldrich) foram destilados a vácuo. O composto $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (Strem) é extremamente instável ao ar, por isto foi mantido em ampolas seladas (aproximadamente 500 mg) sob atmosfera inerte. Sua manipulação foi feita em "glove-bag", e a pesagem sob atmosfera inerte.

Os compostos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]^1$, $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}]$ ($\text{L} = \text{PPh}_2\text{H}^{2,3}$ e PPh_3^4), $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2\text{H})]^5$, $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2^6$ e $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2^7$ foram preparados de acordo com métodos existentes na literatura. O composto $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]^8$ foi sintetizado com modificações, que são descritas a seguir. Todos os clusters sintetizados foram armazenados em atmosfera inerte, pois se decompõem lentamente ao ar.

O enriquecimento de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ com ^{13}CO foi feita pela Dra. Márcia Martinelli, na Universidade de Cambridge, de acordo com método descrito na literatura. O teor de enriquecimento foi determinado por espectrometria de massas.

O progresso das reações foi monitorado através de espectroscopia infravermelho, usando-se um espectrofotômetro JASCO IR-700, no intervalo de 2200 e 1600 cm^{-1} , em celas de CaF_2 para líquido com caminho ótico de 0,5 mm, ou através de cromatografia em camada delgada, utilizando-se placas analíticas (sílica gel 60G Fluka ou Merck).

Os compostos foram separados através de cromatografia em camada delgada, utilizando-se placas preparativas (20 × 20) com espessura de 1,0 mm (sílica gel 60G Fluka ou Merck).

Os espectros de RMN de ^1H , ^{31}P de alguns compostos sintetizados no capítulo 3 foram obtidos no espectrofotômetro Varian XL100, os demais espectros de RMN de ^1H , ^{31}P e ^{13}C foram obtidos no espectrofotômetro Bruker 300 AC-P, na UNICAMP, ou no espectrofotômetro Bruker 400 AM, no University Chemical Laboratories, Cambridge, Inglaterra, usando-se solventes deuterados como "lock", e como referência SiMe_4 para ^1H e ^{13}C , e H_3PO_4 como referência externa para ^{31}P . Os espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ a várias temperaturas do cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker WH400, usando-se H_3PO_4 como referência externa, pelo Dr. B. E. Mann, em Sheffield, Inglaterra. Os espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ e ^{13}C a várias temperaturas do cluster $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$ foram medidos no espectrometro Bruker 300 AC-P, pelo Dr. Fred Fujiwara, no Instituto de Química, UNICAMP.

Os espectros de massa, com fonte FAB ("fast atom bombardment") foram obtidos pelo Dr. Stephen Naylor, no University Chemical Laboratories, Cambridge, Inglaterra, em um espectrômetro KRATOS MS50, com um feixe de xenônio de 8 kV e

uma corrente de 40 μA . A matriz usada foi álcool *p*-nitrobenzílico, e todos os valores m/z referem-se ao ^{193}Ir .

As análises elementares dos compostos foram obtidas em um analisador elementar Perkin Elmer CHN-2400, no Instituto de Química, UNICAMP.

5.2. Capítulo 2 - Clusters Tetranucleados Contendo Cobalto e Irídio (Pag.36)

Os compostos foram caracterizados em solução, e os dados analíticos e espectroscópicos encontram-se nas Tabelas 2.2, 2.6 e 2.7.

Síntese de $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ (2-1); modificação da rota existente na literatura. Uma solução contendo $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (434 mg; 0,646 mmoles) e $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (331 mg, 0,968 mmoles) em hexano (10 ml) foi agitada por 24 h, à temperatura ambiente. Durante este período houve a formação de um precipitado (CoCl_2) que foi filtrado em atmosfera inerte no final da reação. Após a lavagem do sólido retido no filtro com CH_2Cl_2 (4 vezes 0,5 ml), o solvente foi evaporado, o resíduo dissolvido em hexano (1 ml) e colocado no congelador por 12 h. Houve precipitação de $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$, que foi separado por decantação e lavado com pequenas quantidades de hexano, produzindo 300 mg (62 %) do cluster (2-1). Quando o composto foi separado por cromatografia, usou-se CH_2Cl_2 como eluente, na proporção de 1:4, e o rendimento foi em torno de 60%.

Síntese dos compostos $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12-2n}(\text{cod})_n]$ ($n = 1$ (2-2); $n = 2$ (2-4)) e $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{12-2n}(\text{cod})_n]$ ($n = 1$ (2-3); $n = 2$ (2-5))

Na síntese do cluster (2-1) quando a razão entre os números de moles de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ e $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ foi de 0,5, nas condições descritas acima, houve a formação

de quatro compostos, caracterizados como $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (2-2) (25%), de cor marrom, $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (2-3) (25%), de cor vermelha, $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_8(\text{cod})_2]$ (2-4) (5%), de cor vermelha, e $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_8(\text{cod})_2]$ (2-5) (5%), de cor verde.

Reação do composto $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (2-1) com 1,5-ciclooctadieno - Foram aquecidos em THF (10 ml), a 50°C , $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ (2-1) (30 mg; 0,036 mmoles) e cod (4,5 μl ; 0,036 mmoles). A coloração mudou de vermelho escuro para vermelho claro, e após 1 h, o solvente foi evaporado e a mistura reacional separada por cromatografia em camada delgada ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ - 1:7). O composto $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (2-2) foi obtido em rendimento de 16 mg (50%), havendo também a presença de reagente inicial (10%) e decomposição.

Reação de $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ e $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (2-3) com CO — Uma solução de aproximadamente 10 mg do cluster (2-2) em tolueno (5 ml) foi agitado por 1 h, a 50°C , sob CO, a uma pressão levemente superior a 1 atm, e após este tempo houve conversão completa em (2-1), observada pelo espectro infravermelho na região de ν_{CO} .

Seguindo o mesmo procedimento descrito acima, o cluster (2-3) não reagiu, de acordo com o espectro de infravermelho, nem mesmo após 2 h de aquecimento sob CO. Ao aquecer a solução a 60°C por 2,5 h, foi observada a decomposição do cluster.

Síntese de $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ (2-6) — A uma solução de $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ (2-1) (50 mg, 0,060 mmoles) em CH_2Cl_2 (10 ml), foi adicionada lentamente uma solução contendo PPh_2H (10,4 μl ; 0,060 mmoles) em CH_2Cl_2 (2 ml). A reação foi agitada por 1:30 h, à temperatura ambiente. O solvente foi evaporado e a mistura separada por cromatografia em camada delgada ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ - 1:5). O composto $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ (2-6), foi obtido como uma mistura de dois isômeros de cor vermelha (44,7 mg; 76%), que não puderam ser separados apesar das inúmeras

tentativas, usando-se várias proporções dos eluentes CH_2Cl_2 /hexano ou acetato de etila, e o produto bissubstituído $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2\text{H})_2]$ (**2-9**) (6,6 mg; 10%).

Síntese de $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{11}(\text{PCy}_3)]$ (2-7**)** — Uma suspensão de $\text{PCy}_3 \cdot \text{CS}_2$ (34 mg; 0,095 mmoles) em tolueno (3 ml) foi agitada por 5 min, e após este tempo o solvente foi evaporado. A fosfina livre de CS_2 foi, então, dissolvida em CH_2Cl_2 (6 ml). A metade do volume desta solução de fosfina (0,048 mmoles) foi adicionada lentamente a uma solução de $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ (**2-1**) (40 mg; 0,048 mmoles) em CH_2Cl_2 (10 ml). Após agitação da mistura por 1:15 h, à temperatura ambiente, observou-se o escurecimento da solução, originalmente vermelha. O solvente foi evaporado a vácuo e a mistura separada por cromatografia (CH_2Cl_2 /hexano - 1:10), produzindo dois isômeros do composto $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{11}(\text{PCy}_3)]$ de cores verde (**2-7A**) (18 mg, 35%) e vermelha (**2-7B**) (18 mg, 35%), além de decomposição.

Síntese de $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{11}(\text{PPhMe}_2)]$ (2-8**)** — Uma solução de PPhMe_2 (6,8 μl ; 0,048 mmoles) em CH_2Cl_2 (2 ml) foi adicionada lentamente a uma solução de $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ (**2-1**) (40 mg, 0,048 mmoles) em CH_2Cl_2 (8 ml). Após 1:30 h, sob agitação, à temperatura ambiente, o solvente foi evaporado e os produtos separados através de cromatografia (CH_2Cl_2 /hexano - 1:5). Houve formação de dois isômeros de $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{11}(\text{PPhMe}_2)]$ (**2-8**), de cores vermelho escuro (**2-8A**) (10 mg; 22%) e vermelho claro (**2-8B**) (18 mg; 40%), e também de dois isômeros de cor vermelha de $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{PPhMe}_2)_2]$ (**2-10 A e B**) (1:1; 7mg, 15%), além de decomposição.

Reação de Termólise de $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ (2-6**)** — Uma solução do cluster (**2-6**) (30 mg; 0,030 mmoles) foi aquecida em hexano (10 ml) sob refluxo, por 1 h. A solução foi então concentrada a vácuo e mantida a -10°C por 12 h, resultando na cristalização do cluster $[(\mu\text{-H})\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2-11**) (28 mg; 95%), que é instável ao oxigênio, mesmo no estado sólido, transformando-se em um composto de

cor amarela, não identificado (2-12), mas caracterizado somente por espectroscopia infravermelho.

5.3. Capítulo 3 - Clusters Tetraedricos de Irídio contendo Fragmentos [MPR₃]⁺ (Pag. 71)

Os compostos foram caracterizados em solução, e os dados analíticos e espectroscópicos encontram-se nas Tabelas 3.1 e 3.2.

Síntese de [Ir₄(CO)₁₁(PPh₂AuPPh₃)] (3-2) — Uma suspensão cinza de [Ph₃PAuI] (18 mg, 0,031 mmoles) e TlPF₆ (17 mg, 0,048 mmoles) em diclorometano (4 ml) foi agitada por 1 h, à temperatura ambiente, tornando-se amarela-esverdeada após este tempo. A esta suspensão, foi adicionada uma solução amarela de [Ir₄(CO)₁₁(PPh₂H)] (3-1) (30 mg, 0,024 mmoles) em CH₂Cl₂ (8 ml). A mistura foi agitada por 10 min e tratada com DBU (4,6 µl, 0,031 mmoles). Neste estágio não foi observada mudança de coloração da solução. Após 10 min de agitação, a mistura foi filtrada sobre sílica, sob atmosfera inerte, e o solvente foi evaporado a vácuo. O filtrado foi purificado por cromatografia (CH₂Cl₂/hexano, 1:1), produzindo somente o composto [Ir₄(CO)₁₁(PPh₂AuPPh₃)] (3-2) (37 mg, 90%).

Síntese de [(Ph₃PAu)Ir₄(CO)₁₀(µ-PPh₂)] (3-4) — Uma solução amarela de [Ir₄(CO)₁₁(PPh₂H)] (3-1) (30 mg, 0,024 mmoles) em CH₂Cl₂ (8 ml) foi tratada com DBU (4,6 µl, 0,031 mmoles) à temperatura ambiente, com mudança de coloração para vermelho. Após 10 min de agitação, a mistura foi adicionada a uma suspensão de [Ph₃PAuI] (18 mg, 0,031 mmoles) e TlPF₆ (17 mg, 0,048 mmoles) em diclorometano (4 ml), previamente agitada por 1 h. A solução foi filtrada sobre sílica, sob atmosfera inerte e o solvente foi evaporado a vácuo. Após purificação por cromatografia (CH₂Cl₂/hexano, 1:1), o único produto resultante foi caracterizado como

$[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**3-4**) (37 mg, 90%). O espectro de massas usando fonte de FAB apresenta o ion molecular $[M + \text{H}]^+$ em m/z 1967.

Reações do cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-4**) —**

(a) com PPh_3 - Uma solução contendo PPh_3 (5 mg, 0,017 mmoles) em hexano (2,5 ml) foi adicionada a uma solução do cluster (**3-4**) (30 mg, 0,017 mmoles) em hexano (10 ml) e a mistura foi agitada por 2 h, a 50°C . O solvente foi evaporado, e a mistura purificada por cromatografia ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$, 1:1), produzindo o cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)-(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**3-5**) (20 mg, 60%), e um composto que não foi caracterizado, em pequeno rendimento, bem como decomposição.

(b) com $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe})_3$ - A uma solução do cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**3-4**) (50 mg, 0,030 mmoles) em CH_2Cl_2 (10 ml), foi adicionada lentamente uma solução de $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4})_3$ (11 mg, 0,030 mmoles) em CH_2Cl_2 (3 ml). A reação foi monitorada através de cromatografia em camada delgada com placas analíticas ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$, 1:1), uma vez que não houve nenhuma mudança de coloração ou no espectro de infravermelho da mistura. Após 15 min sob agitação, o produto foi purificado através de cromatografia, usando-se o mesmo eluente mencionado acima e foi caracterizado como $[\{(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe})_3\text{Au}\}\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**3-4a**) (47 mg, 90%).

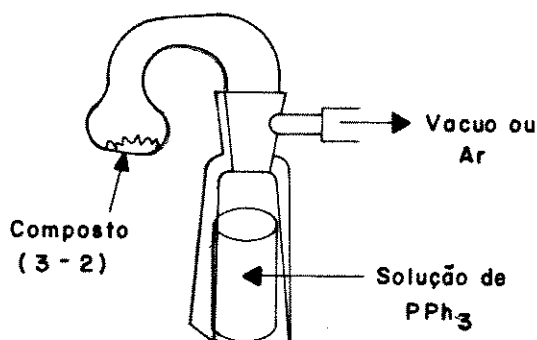
(c) com CF_3COOH - A uma solução de $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**3-4**) (30 mg, 0,017 mmoles) em CH_2Cl_2 (10 ml) sob agitação, à temperatura ambiente, foi adicionado um excesso de ácido trifluoroacético (3 gotas). A cor mudou imediatamente de vermelha para amarela. O solvente foi evaporado a vácuo e a mistura foi purificada por cromatografia ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$, 1:1), produzindo somente $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**3-3**).

Síntese de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-6) — A uma suspensão de TIPF_6 (69 mg, 0,20 mmoles) e $[\text{Ph}_3\text{PAuI}]$ (70 mg, 0,12 mmoles) em CH_2Cl_2 (8 ml) agitada por 1 h, à temperatura ambiente, foi adicionada uma solução de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2\text{H})]$ (3-7) (150 mg, 0,10 mmoles) em CH_2Cl_2 (20 ml). Após agitação por 10 min, a mistura foi tratada com DBU (17 μl , 0,12 mmoles) e mantida sob agitação por mais 10 min. A mistura foi então filtrada em atmosfera inerte e o solvente evaporado a vácuo. A cristalização em hexano produziu o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-6) (166 mg, 85%). O espectro de massas usando fonte de FAB mostra o ion molecular $[M + \text{H}]^+$ em m/z 1959

Reação de rearranjo dos clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-2) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-6) nos clusters $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-4) e $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-5), respectivamente — Uma solução do cluster (3-6) (30 mg, 0,015 mmoles) em tolueno (10 ml) foi aquecida a 70°C por 15 min. Após este tempo o solvente foi evaporado e a mistura purificada por cromatografia ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$, 1:1) produzindo $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-5) (26 mg, 90%). Espectro de massas usando fonte de FAB: m/z 1931 $[M + \text{H}]^+$. O mesmo procedimento foi usado na reação de conversão do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-2) em $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-4), e a única diferença foi o tempo de reação, de 2,5 h.

Experiências cinéticas - Reação de transformação do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ (3-2) em $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-4) — As experiências cinéticas foram feitas em um espectrofotômetro Carl Zeiss DMR21, numa faixa de comprimentos de onda de 500 a 400 nm. As soluções foram preparadas diretamente em uma cela de UV-visível sob atmosfera inerte na faixa de concentrações entre $5,8 \times 10^{-5}$ a $10,0 \times 10^{-5}$ moles. l^{-1} , conforme é ilustrado abaixo. A cela foi colocada em um

dispositivo termostatzado do espectrofotômetro ($70-80 \pm 0,1^\circ\text{C}$) e deixada até atingir o equilíbrio térmico.



Os valores de k_{obs} foram calculados usando o método KORE⁹. Os valores de ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger foram obtidos através de análise de mínimos quadrados linear não ponderada da dependência dos valores individuais de $\ln(k_1/T)$ por $(1/T)$. As incertezas calculadas correspondem ao desvio-padrão corrigido para o número de graus de liberdade, a fim de que o limite de confiança de 95% possa ser obtido pela multiplicação do fator de Student apropriado (1,96) para um número infinito de graus de liberdade.

5.4. Capítulo 4 - Síntese e Reatividade do Cluster $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (Pag. 106)

Os compostos foram caracterizados em solução, e os dados analíticos e espectroscópicos encontram-se na Tabela 4.4.

Síntese de $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-1) — (método 1) - A uma solução contendo $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (4,6 mg; 0,012 mmoles) em 4 ml de MeCN foi adicionado AgBF_4 (4,6 mg; 0,024 mmoles) e após agitação por 45 min, a solução foi filtrada sob atmosfera inerte, para eliminação do AgCl precipitado. A solução anterior foi então adicionada a uma solução de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ (30 mg, 0,024 mmoles) em 20 ml de MeCN. A mistura foi agitada por 10 min, e foi adicionado 5,3 μl de DBU, ocorrendo uma mudança de coloração de amarelo para vermelho. Após agitação por duas horas à temperatura ambiente, a mistura reacional foi colocada na geladeira, e o sobrenadante removido após a precipitação do produto, que foi lavado duas vezes com aliquotas de 3 ml de MeCN, produzindo 20 mg (60 %) de $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-1). Alternativamente o composto foi purificado em placas preparativas, usando-se como eluente $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ na proporção de 1:3.

Síntese de $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-1) — (método 2) - A uma solução contendo $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ (50 mg; 0,040 mmoles) e $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (8 mg; 0,040 mmoles), foram adicionados a -30°C , aproximadamente 0,2 ml de BuLi 1,6 $\text{moles}\cdot\text{L}^{-1}$, até mudança da coloração de amarela para vermelha intensa. A reação foi agitada por 10 min e, após esse tempo, o solvente foi evaporado sob vácuo a -30°C . O produto foi separado por cromatografia ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$; 1:3), produzindo $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-1) (30 mg, 90%), $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (menos que 5%) e decomposição.

Reação de $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-1) com um equivalente de PPh_3 — uma mistura de $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (32 mg; 0,025 mmoles) e PPh_3 (6 mg; 0,025 mmoles) em tolueno (10 ml) foi aquecida sob agitação por 15 min a 50°C . Após esse tempo o solvente foi evaporado a vácuo e a mistura separada por cromatografia ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ -1:3), sendo obtidos os produtos $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-2)

(20 mg; 49%) e $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**4-3**) (10 mg; 17%), além do reagente inicial e decomposição.

Reação de $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1**) com três equivalentes de PPh_3** — uma mistura de $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (32 mg; 0,025 mmoles) e PPh_3 (18 mg; 0,075 mmoles) em tolueno (10 ml) foi aquecida sob agitação por 30 min a 50°C. Após esse tempo o solvente foi evaporado a vácuo e a mistura separada por cromatografia ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ -1:3), sendo obtidos os produtos $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**4-3**) (8,6 mg; 20%) e $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**4-4**) (33 mg; 70%), além do reagente inicial e decomposição

Experiências cinéticas da reação de substituição de CO por PPh_3 em (4-1**)¹⁰**

As soluções do composto (**4-1**) usadas nos estudos cinéticos foram preparadas pela adição de 3 ml de tolueno a 1,05 mg ($7,5 \times 10^{-4}$ mmoles) de (**4-1**) em tubo "Schlenk" equipado com septo de borracha, a fim de permitir a retirada de alíquotas da amostra com o uso de seringa.

As soluções de PPh_3 em tolueno, calculadas para conterem concentrações entre 0,55 a $27,1 \times 10^{-3}$ moles.L⁻¹ nas celas, a fim de serem mantidas condições de pseudo-primeira ordem, foram preparadas em balões volumétricos, purgados previamente com argônio. Quantidades suficientes das soluções de (**4-1**) e PPh_3 foram colocadas em cela de quartzo, com caminho óptico de 0,5 cm no segundo passo da reação e de 1,0 cm no terceiro passo da reação. As soluções foram termostatizadas por um tempo de aproximadamente 10 minutos em banho termostatizado Lauda RSC-6 e após esse período as soluções foram misturadas e procederam-se as medidas, que foram feitas num espectrofotômetro UV-visível Hewlett Packard modelo 8254 no segundo passo, e num espectrofotômetro UV-visível Carry 2200 no terceiro passo da reação.

As reações foram seguidas, concomitantemente, pela medida da absorvância *versus* tempo, através de espectroscopia de infravermelho tendo sido usado um espectrofotômetro Nicolet 5DX, usando-se celas de NaCl, de caminho óptico de 1,0 mm.

5.5. Bibliografia

- ¹ R. J. Whyman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1982, 2294.
- ² J. N. Nicholls, P. R. Raithby e M. D. Vargas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1617.
- ³ B. E. Mann, M. D. Vargas e R. Khattar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 1725.
- ⁴ R. Ros, A. Scrivanti, V. G. Albano, D. Braga e L. Garlaschelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 2411.
- ⁵ M. D. Vargas, resultados não publicados.
- ⁶ J. L. Herde, J. C. Lambert e C. V. Senoff, *Inorg. Synth.*, 1974, **15**, 18.
- ⁷ J. A. Mc Cleverty e G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, 1966, **8**, 211.
- ⁸ D. Labroue, R. Queau e R. Pollblanc, *J. Organomet. Chem.*, 1982, **233**, 359.
- ⁹ C. G. Swain, M. S. Swain e L. F. Berg, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1980, **20**, 47.
- ¹⁰ As experiências cinéticas foram realizadas sob a orientação do Prof. Dr. A. Poë, na Universidade de Toronto, Canadá.

Conclusões Gerais

— O presente trabalho foi motivado pela possibilidade do estudo da seletividade de sítio dos clusters sintetizados, tendo em vista que em todos os casos houve a formação de clusters mistos, entretanto observou-se que nem sempre esta é obedecida. Também observou-se que nem sempre a substituição de ligantes se dá nos átomos metálicos mais lábeis.

— Em muitos casos, ocorreu a formação de muitos isômeros, fato que dificultou a caracterização dos compostos e em alguns casos o próprio entendimento dos mecanismos envolvidos.

— Apesar das dificuldades encontradas em alguns casos, nossos estudos contribuíram grandemente na compreensão da química dos clusters carbonilados, tendo em vista o número ainda restrito de trabalhos existentes a respeito de rotas sintéticas e reatividade desses compostos.

APÊNDICE I

JOM 23329

Synthesis and structural characterization of the mixed-metal species $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\eta^4\text{-cod})]$ and $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{10}(\eta^4\text{-cod})]$ (cod = 1,5-cyclooctadiene)

Fatima S. Livotto and Maria D. Vargas

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, Campinas, 13081 (Brazil)

Fabrizia Grepioni and Dario Braga

Dipartimento di Chimica "G. Ciamician", Università di Bologna, Via Selmi 2, 40126 Bologna (Italy)

(Received September 29, 1992)

Abstract

The new mixed-metal clusters $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (**4**) and $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (**5**) (cod = 1,5-cyclooctadiene) have been obtained from $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (**2**) and $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2]$ (**3**). Alternatively, $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ (**1**) reacts with cod to yield **4**, which in the presence of CO reforms **1**. Under the same conditions, however, **5** is inert. The solid state structures of **4** and **5** have been established by X-ray analyses, and the disorder shown by the two species is discussed. Compound **4** is monoclinic, space group $P2_1/c$, a 8.891(2), b 10.746(3), c 22.648(8) Å, β 95.16(3)°, $Z = 4$, $R = 0.048$, $R' = 0.050$, for 2393 [$I > 2\sigma(I)$] of 2596 absorption corrected reflections; compound **5** is also monoclinic, space group $P2_1/m$, a 8.5994(9), b 12.047(3), c 10.799(3) Å, β 98.30(1)°, $Z = 2$, $R = 0.037$, $R' = 0.040$, for 2071 [$I > 2\sigma(I)$] of 2711 absorption corrected reflections.

1. Introduction

The substitution reactions of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ with cod (cod = 1,5-cyclooctadiene) have been the subject of previous studies. Species containing as many as three cod ligands, *i.e.* $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12-2x}(\text{cod})_x]$ ($x = 1-3$) have been isolated from the reaction of the binary carbonyl with cod in the presence of Me_3NO [1]. A high-yield synthesis of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ has also been discovered, starting from $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]^-$ [2,3]. In the case of $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$, however, attempted substitution of CO by diolefins was found to be complicated by changes in the nuclearity of the cluster [4]. We became interested in studying the CO substitution-chemistry of the mixed-metal cluster analogue $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ (**1**) [5], both with diolefins and phosphines; only one report on the reactions of this species with $\text{P}(\text{OMe})_3$ has appeared in the literature [6], although $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_8(\text{PF}_3)_4]$ has been synthesised from the reaction of

$[\{\text{IrCl}(\text{PF}_3)_2\}_2]$ and $\text{Ti}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ [7]. Besides possible site selectivity, a higher thermal stability due to the presence of Ir–Ir bonds was expected, compared to the Co_4 system. We report here that a modification of the synthetic route to $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ [6] that uses $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (**2**) and $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2]$ (**3**) as starting materials yields $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12-x}(\text{cod})_x]$ [$x = 1$ (**4**) or 2 (**6**)] and $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{12-x}(\text{cod})_x]$ [$x = 1$ (**5**) or 2 (**7**)].

2. Results and discussion

2.1. Synthesis and chemical characterization

The mixed-metal cluster $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ (**1**) was first synthesised from the reaction of $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ and $\text{K}_2[\text{Ir}(\text{CO})\text{I}_5]$ in 60–70% yield [5]. A later route to this species used $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (**2**) and $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2]$ (**3**) as starting materials [6] but no preparative details were given and we were unable to produce **1** in the claimed 60% yield. Investigations of this reaction under a variety of conditions has shown that best yields of **1** are obtained when a hexane solution of **2** and **3** in 3/2 molar ratio is stirred for 24 h at room temperature, and

Correspondence to: Dr. M.D. Vargas or Dr. F. Grepioni.

the resulting solid filtered and washed with a little CH_2Cl_2 , instead of hexane as reported, before the solution finally obtained is cooled for crystallization.

When the molar ratio of 2/3 is 0.5, four other products are obtained, which run on the TLC plates very closely together in pairs: the brown species $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (4) and the red compound $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (5), in about 25% yield each, as well as the tetrasubstituted red and green species, $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_8(\text{cod})_2]$ (6) and $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_8(\text{cod})_2]$ (7), in yields less than 5%. A dark residue is invariably left on the TLC plates. Compounds 4 and 5 have very similar IR solution spectra in the $\nu(\text{CO})$ region, with three characteristic of bridging CO, as shown in Fig. 1. Their room temperature ^1H NMR spectra show in both cases three distinct multiplets due to the cyclo-octadiene [δ 3.68, 2.88, and 2.06; 5: δ 3.58, 2.77, and 2.02 ppm]. This is comparable to that reported for $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ at the coalescence temperature, with multiplets [δ 3.98, 2.78 and 2.00] corresponding to the axial and radial olefinic protons, the outer CH_2 , and the inner CH_2 protons, respectively [3].

Compounds 4 and 5 were initially thought to be two isomers of 4. However, when these species are heated in toluene at 50°C for 1 h under slightly more than one atmosphere of CO, only compound 4 is converted quantitatively to the binary carbonyl 1, whereas compound 5 is still inert. At 60°C it starts to decompose. The FAB-MS of these compounds was not useful in

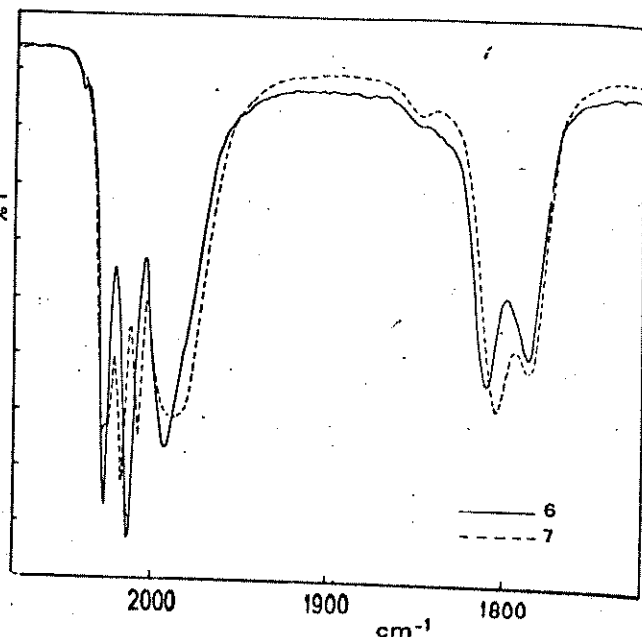


Fig. 2. IR spectra of compounds 6 and 7 in hexane.

establishing their identity. Even though redistribution was not noted in the MS spectrum of 1 (compare the spectra of other mixed-metal clusters of this series, e.g. $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$ and $\text{Rh}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}$ [5]) we were not able to identify unequivocally M^+ peaks in the spectra of 4 and 5. Elemental analyses established their identity, and in order to determine unambiguously their molecular structures X-ray analyses of both species were undertaken. Compounds 6 and 7 have only been characterized by IR spectroscopy. As shown in Fig. 2, their IR spectra are extremely similar, with all $\nu(\text{CO})$ frequencies shifted by about 25 cm^{-1} when compared to the spectra of the disubstituted compounds 4 and 5, a consequence of CO substitution by ligands donating more than two electrons [3].

2.2. Structural characterization in the solid state

The molecular structures of 4 and 5 in the solid state (see Figs. 3 and 4) are closely related. Relevant structural parameters are listed in Tables 1 and 2.

Both cluster frameworks are based on the familiar tetrahedron of metal atoms common to most $[\text{M}_4(\text{CO})_{12}]$ derivatives [$\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{or Ir}$] [8]. In 4 the two Co atoms form an edge of the tetrahedron base bearing the bridging CO ligands and the terminally bound cod (see Fig. 3). A similar situation is found in 5, where the bridged basal triangle (see Fig. 4) contains the single Co atom.

There is a certain degree of positional disorder in 4; involving one of the Co atoms [Co(1)] and the apical Ir

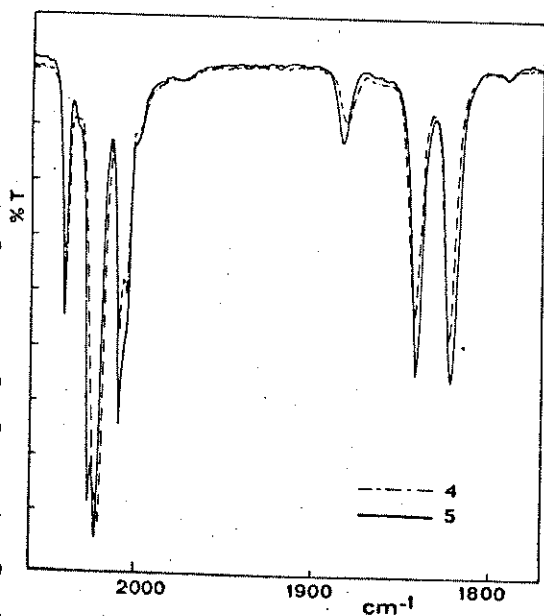


Fig. 1. IR spectra of compounds 4 and 5 in hexane.

atom. The best disorder model was obtained with the Co/Ir occupancy ratio of 4/5 and 1/5 for the basal and apical atoms, respectively. The same kind of disorder involving the tetrahedron of metal atoms was observed in $[Co_2Ir_2(CO)_{12}]$ (1) [5b]. As expected on the basis of the synthetic method, in both 4 and 5 the cod is coordinated to an Ir atom, formally replacing an axial and a radial terminal CO. Metal-metal bond lengths reflect the complex system of heteroatomic bonding present in the two clusters.

The structural analysis of 5 is complicated by the presence of ligand disorder. The molecule contains a crystallographic mirror plane, which comprises Ir(1), the Co atom and two of the C(cod) atoms, and passes through the midpoint of the Ir(2)–Ir(2') bond. This symmetry element relates the points at which the CO and cod are disordered.

Of the three pure Ir–Ir bonds both Ir(1)–Ir(2) and its symmetry related Ir(1)–Ir(2') are bridged by CO (but only the former is shown as bridged in Fig. 4), and are longer than the unbridged Ir(2)–Ir(2') bond [2.710(1) and 2.695(1) Å, respectively]. This is in keeping with our previous observation that CO-bridging on Ir–Ir bonds does not shorten the metal–metal separations [9].

The M–C(CO) bond lengths also show a marked dependence on the metal atom radius. This is particularly appreciable within the bridging CO systems, which tend to be asymmetric as expected with longer distances from the Ir atoms (see Table 1). As mentioned above, in both 4 and 5 the chelating cod occupies a

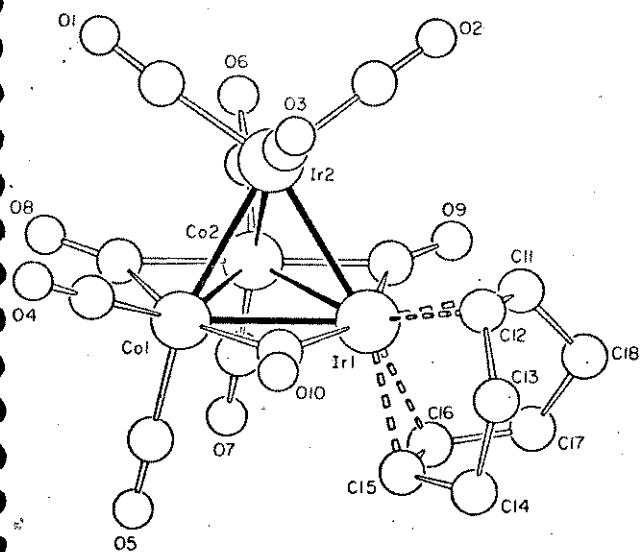


Fig. 3. Molecular structure of 4 showing the labelling scheme. The C atoms of the CO groups bear the same numbering as the corresponding O atoms.

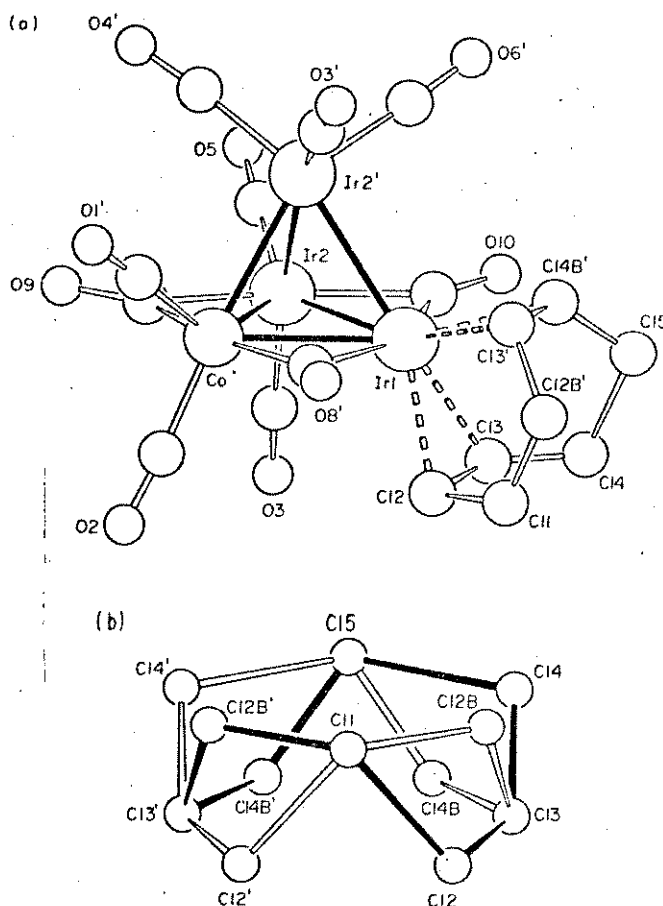


Fig. 4. (a) Molecular structure of 5 showing the labelling scheme. The C atoms of the CO groups bear the same numbering as the corresponding O atoms. The crystallographic mirror plane bisects the Ir(2)–Ir(2') bond and contains Co, Ir1, C11 and C15; primed atoms are symmetry-related (note that only the pairs C3O3/C3'O3' and C13/C13' belong to the same disorder image). For the sake of clarity the disorder model affecting the cod ligand is shown in (b).

basal site and adopts a boat conformation. Ir–C(cod) distances in 4 do not show appreciable differences, whether radial or axial. However, the presence of disorder in 5 prevents a more detailed comparison of the structural parameters of the light atoms in the two species. The same mode of coordination for the diolefin has been found in other cod derivatives such as $[Ir_4(CO)_{10}(cod)]$ [10] and $[Ir_4(CO)_5(cod)(C_8H_{10})]$ [1] and in the phosphine clusters $[Ir_3(CO)_9PPh_3(nbd)]$ [11] (nbd = 2,3- η :5,6- η -norbornadiene), and $[Ir_4(CO)_9PMe_2Ph(nbd)]$ [11].

3. Experimental details

3.1. Material and methods

All manipulations and reactions were performed under an atmosphere of dry argon, unless otherwise

specified, by using Schlenk-type glassware. All solvents were treated with the appropriate drying agent and distilled under argon before use. The progress of the reactions was monitored by analytical TLC (0.25 mm thick, glass-backed silica gel plates prepared from silica Gel GF 254 Type 60, Fluka) and IR spectra, recorded on a JASCO IR 700 instrument between 2200 and 1600 cm^{-1} using CaF_2 cells. Preparative TLC was carried out in air using *ca.* 2-mm thick glass-backed silica gel plates (20 × 20 cm) prepared as above. ^1H NMR data were obtained on a Bruker AC 300/P instrument. Fast atom bombardment mass spectra (FAB-MS) were obtained on a Kratos MS50, the atom being produced by an Ion Tech FAB gun, operating with xenon at 8 kV with a current of 40 μA and using *p*-nitrobenzyl alcohol as a matrix, at the University Chemical Laboratory, University of Cambridge, UK.

The compounds $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2]$ [12] and $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ [6] were prepared by published procedures, the latter with the modifications described below; all other

TABLE 1. Relevant bond distances (Å) and angles (°) for 4

Co(1)-Co(2)	2.496(3)	C(1)-O(1)	1.13(3)
Co(1)-Ir(1)	2.624(2)	C(2)-O(2)	1.13(2)
Co(1)-Ir(2)	2.612(2)	C(3)-O(3)	1.14(3)
Co(2)-Ir(1)	2.636(2)	C(4)-O(4)	1.16(3)
Co(2)-Ir(2)	2.578(2)	C(5)-O(5)	1.07(2)
Ir(1)-Ir(2)	2.683(1)	C(6)-O(6)	1.14(3)
		C(7)-O(7)	1.14(2)
Ir(2)-C(1)	1.90(2)	C(8)-O(8)	1.17(2)
Ir(2)-C(2)	1.91(2)	C(9)-O(9)	1.17(2)
Ir(2)-C(3)	1.86(2)	C(10)-O(10)	1.19(2)
Co(1)-C(4)	1.75(3)		
Co(1)-C(5)	1.85(2)	Ir(1)-C(11)	2.21(2)
Co(2)-C(6)	1.73(2)	Ir(1)-C(12)	2.21(2)
Co(2)-C(7)	1.81(2)	Ir(1)-C(15)	2.23(2)
Co(1)-C(8)	1.93(2)	Ir(1)-C(16)	2.22(2)
Co(2)-C(8)	1.95(2)		
Co(2)-C(9)	1.95(2)	C(11)-C(12)	1.41(3)
Ir(1)-C(9)	2.07(2)	C(11)-C(18)	1.46(3)
Co(1)-C(10)	1.96(2)	C(12)-C(13)	1.51(3)
Ir(1)-C(10)	2.04(2)	C(13)-C(14)	1.61(3)
		C(14)-C(15)	1.54(3)
O(1)-C(1)-Ir(2)	178(2)	C(15)-C(16)	1.38(3)
O(2)-C(2)-Ir(2)	178(2)	C(16)-C(17)	1.49(3)
O(3)-C(3)-Ir(2)	176(2)	C(17)-C(18)	1.55(3)
O(4)-C(4)-Co(1)	180(2)		
O(5)-C(5)-Co(1)	180(2)		
O(6)-C(6)-Co(2)	172(2)		
O(7)-C(7)-Co(2)	175(2)		
O(8)-C(8)-Co(1)	141(2)		
O(8)-C(8)-Co(2)	139(2)		
O(9)-C(9)-Cr(2)	137(2)		
O(9)-C(9)-Ir(1)	141(2)		
O(10)-C(10)-Co(1)	134(2)		
O(10)-C(10)-Ir(1)	144(2)		

TABLE 2. Relevant bond distances (Å) and angles (°) for 5

Co-Ir(1)	2.669(2)	C(1)-O(1)	1.06(4)
Co-Ir(2)	2.606(1)	C(2)-O(2)	1.12(4)
Ir(1)-Ir(2)	2.710(1)	C(3)-O(3)	1.12(2)
Ir(2)-Ir(2)	2.695(1)	C(4)-O(4)	1.13(4)
		C(5)-O(5)	1.08(4)
Co-C(1)	1.82(3)	C(6)-O(6)	1.14(4)
Co-C(2)	1.79(3)	C(8)-O(8)	1.17(4)
Ir(2)-C(3)	1.91(2)	C(9)-O(9)	1.26(3)
Ir(2)-C(4)	1.91(3)	O(10)-C(10)	1.22(3)
Ir(2)-C(5)	1.88(2)		
Ir(2)-C(6)	1.91(3)	Ir(1)-C(13)	2.21(1)
Co-C(8)	1.92(3)	Ir(1)-C(12)	2.23(3)
Ir(1)-C(8)	2.11(3)	Ir(1)-C(14B)	2.16(3)
Co-C(9)	1.87(2)		
Ir(2)-C(9)	2.07(2)	C(11)-C(12)	1.61(5)
Ir(1)-C(10)	2.07(2)	C(11)-C(12B)	1.48(3)
Ir(2)-C(10)	2.08(2)	C(12)-C(13)	1.47(3)
		C(12B)-C(13)	1.53(4)
O(1)-C(1)-Co	177(3)	C(13)-C(14)	1.38(3)
O(2)-C(2)-Co	176(3)	C(13)-C(14B)	1.47(3)
O(3)-C(3)-Ir(2)	178(1)	C(14)-C(15)	1.77(4)
O(4)-C(4)-Ir(2)	176(3)	C(14B)-C(15)	1.43(3)
O(5)-C(5)-Ir(2)	176(3)		
O(6)-C(6)-Ir(2)	176(3)		
O(8)-C(8)-Co	142(2)		
O(8)-C(8)-Ir(1)	135(2)		
O(9)-C(9)-Co	141(2)		
O(9)-C(9)-Ir(2)	136(2)		
O(10)-C(10)-Ir(1)	142(2)		
O(10)-C(10)-Ir(2)	137(2)		

reagents were purchased from commercial sources and used as supplied.

3.2. Preparation of 1

A suspension of $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (296 mg, 0.867 mmol) and $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2]$ (388 mg, 0.578 mmol) in hexane (20 ml) was stirred for 24 h at room temperature. The mixture was filtered, the solid washed with CH_2Cl_2 (2 × 10 ml), and the solvent mixture evaporated. The dark product was purified by TLC with $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$ (1/4) as eluent, affording $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$ (1) (300 mg, 63%) and decomposition products.

3.3. Preparation of the cod-substituted species 4, 5, 6 and 7

A suspension of $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (2) (23 mg, 0.067 mmol) and $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2]$ (3) (91 mg, 0.13 mmol) in hexane (10 cm^3) was stirred for 24 h at 25°C. The mixture was filtered, washed with CH_2Cl_2 and the solvent evaporated. The dark product mixture was separated by TLC, and after several consecutive separations with $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$ (1/4), four products were obtained, and crystallized from hexane solutions at -15°C: $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ (4), brown, (15 mg, 25%), (Found:

C, 24.0; H, 1.2; C₁₈H₁₂Co₂Ir₂O₁₀ calc.: C, 24.3; H, 1.4%; ν(CO) (cm⁻¹): 2084m, 2050vs, 2044vs, 2022m, 2014m, 1886vw, 1847m, 1827m (hexane); δ(H) (CDCl₃) 3.68 (br, 2CH); 2.88 (br, 2CH); 2.06 (br, 4CH₂) ppm; [CoIr₃(CO)₁₀(cod)] (5), red, (17 mg, 25%) (Found: C, 23.3; H, 1.5; C₁₈H₁₂CoIr₃O₁₀ · 1/2C₆H₁₄ calc.: C, 23.6; H, 1.8%; ν(CO) (cm⁻¹): 2084m, 2056vs, 2048vs, 2022s, 2016m(sh), 1888vw, 1846m, 1826m (hexane); δ(H) (CDCl₃) 3.58 (br, 2CH); 2.77 (br, 2CH); 2.00 (br, 4CH₂) ppm; [Co₂Ir₂(CO)₈(cod)₂] (6) green, (3.1 mg, 5%); ν(CO) (cm⁻¹): 2082vw, 2060s, 2032vs, 1999s, 1987m, 1821s, 1794s (hexane), and [CoIr₃(CO)₈(cod)₂] (7), green, (3.5 mg, 5%); ν(CO) (cm⁻¹): 2062m, 2054vs, 2040vs, 1998s, 1818m, 1805w, 1793m, 1781w (hexane).

3.4. Reactions of 4 and 5 with CO

A solution of 4 (10 mg, 0.011 mmol) in toluene (5 cm³) was stirred and heated at 50°C for 1 h under

slightly more than 1 atm CO. The reaction yielded only [Co₂Ir₂(CO)₁₂] (1) (8.9 mg, 95%). Under the same reaction conditions no reaction was observed for 5, and above 60°C decomposition of 5 was observed.

3.5. Reaction of 1 with cod

A suspension of [Co₂Ir₂(CO)₁₂] (1) (30 mg, 0.036 mmol) in THF (10 cm³) and cod (4.5 μl, 0.043 mmol) was heated under reflux in toluene for 1 h, after which time the solvent was evaporated, the mixture separated by TLC (CH₂Cl₂/hexane 15%) affording 4 (16 mg, 50%), unreacted 1 and decomposition products.

3.6. Crystal structure determination

Crystal data and details of measurements for both 4 and 5 are reported in Table 3. Intensity data were collected at room temperature on an Enraf-Nonius CAD4 diffractometer. The structures were solved by

TABLE 3. Crystal data and details of measurements for 4 and 5

	4	5
Formula	C ₁₈ H ₁₂ Co ₂ Ir ₂ O ₁₀	C ₁₈ H ₁₂ CoIr ₃ O ₁₀
Crystal size (mm)	890.6	1023.8
System	0.13 × 0.15 × 0.12	0.10 × 0.15 × 0.14
Space group	P2 ₁ /c	monoclinic
a (Å)	8.891(2)	P2 ₁ /m
b (Å)	10.746(3)	8.5994(9)
c (Å)	22.648(8)	12.047(3)
β (°)	95.16(3)	10.799(3)
V (Å ³)	2155.1	98.30(1)
Z	4	1107.0
D _x (000)	1632	2
D _{calc} (g cm ⁻³)	2.74	916
λ (Mo Kα) (Å)		3.07
μ (Mo Kα) (cm ⁻¹)	133.70	0.71069
θ range (°)	2.5–25	180.82
Scan mode		2.5–28
Scan width (°)	1.70	ω/2θ
Requested counting σ(I)/I		0.02
Pre-scan rate (deg min ⁻¹)		5
Scan acceptance σ(I)/I		0.5
Maximum scan time (s)	90	
Measured reflections	2576	100
Unique observed reflections		2711
Used in the refinement		
I > 2σ(I) (n)	2393	
No. of refined parameters (m)	291	2071
Absorption correction		241
min. and max. correction factors	0.78–1.00	
R ₁ , R _w ^a	0.048, 0.050	0.77–1.00
S	1.32	0.037, 0.040
k, g	0.65, 0.0051	1.36
		1.09, 0.0010

^a R₁ = Σ[(F_o - F_c)w^{1/2}]/ΣF_ow^{1/2}, where w = k/[σ²(F) + |g|F²]. ^b S = Σ[(F_o - F_c)/σ]²/(n - m).

direct methods, which were used to locate the positions of Co and Ir atoms, followed by difference Fourier syntheses. Both structural models were refined by means of full-matrix least-squares. The structure of 5 was first solved in the non-centric space group $P2_1$ and subsequently refined in the correct space group $P2_1/m$. For all calculations the SHELX76 program was used [13]. Absorption corrections were applied by azimuthal scanning of 6 reflections ($\theta > 80^\circ$) in 4, and by the Walker and Stuart method [14] in 5, once a complete structural model was obtained and all atoms refined isotropically. Hydrogen atoms were added in calculated positions in 4 (C–H 1.08 Å) and refined "riding" on their corresponding C atoms. The disorder affecting the cod ligand prevented us from attributing reasonable positions to the H atoms in 5. All atoms except the H atoms were allowed to vibrate anisotropically in both 4 and 5. Two single isotropic parameters were refined for the H(CH) and H(CH₂) atoms in 4 [0.08(4) and 0.11(4) Å², respectively]. Fractional coordinates for 4 and 5 are listed in Tables 4 and 5, respectively.

TABLE 4. Fractional atomic coordinates for 4

Atom	x	y	z
Co(1)	0.6839(2)	0.3696(2)	0.6034(1)
Co(2)	0.9238(2)	0.2935(2)	0.5667(1)
Ir(1)	0.75994(7)	0.13641(6)	0.62328(3)
Ir(2)	0.91554(8)	0.32224(7)	0.67935(3)
C(1)	0.9988(26)	0.4856(22)	0.6812(7)
O(1)	1.0532(23)	0.5808(15)	0.6826(7)
C(2)	1.0848(20)	0.2207(20)	0.7060(8)
O(2)	1.1824(18)	0.1592(19)	0.7226(9)
C(3)	0.8136(25)	0.3194(16)	0.7474(10)
O(3)	0.7585(20)	0.3185(18)	0.7909(7)
C(4)	0.6046(26)	0.4960(25)	0.6384(11)
O(4)	0.5533(24)	0.5800(19)	0.6615(9)
C(5)	0.5613(23)	0.3557(18)	0.5333(10)
O(5)	0.4896(17)	0.3480(16)	0.4929(7)
C(6)	1.1133(23)	0.3320(22)	0.5693(9)
O(6)	1.2342(20)	0.3681(22)	0.5753(9)
C(7)	0.8805(21)	0.2667(20)	0.4883(9)
O(7)	0.8433(18)	0.2530(18)	0.4394(7)
C(8)	0.8380(23)	0.4608(19)	0.5673(8)
O(8)	0.8691(16)	0.5622(13)	0.5542(6)
C(9)	0.9653(23)	0.1204(18)	0.5873(9)
O(9)	1.0613(19)	0.0485(16)	0.5812(8)
C(10)	0.5889(18)	0.2431(17)	0.6500(9)
O(10)	0.4864(16)	0.2436(14)	0.6803(7)
C(11)	0.8340(21)	-0.0411(17)	0.6656(9)
C(12)	0.7118(21)	0.0051(18)	0.6944(8)
C(13)	0.5514(27)	-0.0432(23)	0.6870(11)
C(14)	0.4894(25)	-0.0575(26)	0.6185(11)
C(15)	0.5645(23)	0.0342(21)	0.5779(10)
C(16)	0.6924(25)	0.0035(20)	0.5508(10)
C(17)	0.7694(31)	-0.1186(23)	0.5605(12)
C(18)	0.8172(32)	-0.1490(21)	0.6263(10)

TABLE 5. Fractional atomic coordinates for 5

Atom	x	y	z
Co	0.90813(19)	0.25000	0.84888(16)
Ir(1)	0.76281(6)	0.25000	0.61312(5)
Ir(2)	0.64739(5)	0.13816(4)	0.79767(4)
C(1)	0.9738(32)	0.1364(21)	0.9541(27)
O(1)	1.0175(35)	0.0722(22)	1.0171(29)
C(2)	1.0816(30)	0.1656(21)	0.8717(26)
O(2)	1.1937(27)	0.1174(24)	0.8921(39)
C(3)	0.7150(18)	-0.0105(13)	0.7741(15)
O(3)	0.7504(18)	-0.0976(10)	0.7570(16)
C(4)	0.5845(42)	0.1258(23)	0.9599(27)
O(4)	0.5563(32)	0.1215(20)	1.0584(21)
C(5)	0.4652(23)	0.1103(20)	0.8708(25)
O(5)	0.3619(30)	0.1006(22)	0.9153(29)
C(6)	0.4465(36)	0.1263(24)	0.6966(28)
O(6)	0.3246(25)	0.1151(23)	0.6412(28)
C(8)	0.9697(32)	0.1754(23)	0.7064(25)
O(8)	1.0597(28)	0.1101(20)	0.6795(26)
C(9)	0.8035(24)	0.1681(20)	0.9589(21)
O(9)	0.8120(30)	0.1431(20)	1.0732(17)
C(10)	0.5569(25)	0.1611(24)	0.6102(18)
O(10)	0.4380(21)	0.1349(20)	0.5409(21)
C(11)	0.9979(38)	0.2500	0.4180(37)
C(12)	0.9470(35)	0.1663(29)	0.5217(31)
C(12B)	0.9218(35)	0.1407(25)	0.3954(31)
C(13)	0.7913(16)	0.1200(10)	0.4744(11)
C(14)	0.7008(42)	0.1182(31)	0.3581(28)
C(14B)	0.6451(35)	0.1831(23)	0.4385(23)
C(15)	0.6117(41)	0.2500	0.3287(23)

Additional material available from the Cambridge Crystallographic Data Centre comprises H-atom coordinates, thermal parameters and remaining bond distances and angles.

Acknowledgments

We thank Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq (MDV, FSL), Fundação de Auxílio à Pesquisa do Estado de São Paulo, Fapesp (M.D.V.) and the Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica, MURST (D.B., F.G.) for research grants. We are grateful to the University Chemical Laboratory, University of Cambridge, UK for the FAB mass spectra and Johnson & Matthey is acknowledged for a generous loan of IrCl₃.

References

- (a) J. F. Stuntz, J. R. Shapley and C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 2596; (b) C. G. Pierpont, *ibid.*, **18** (1979) 2972.
- (a) R. Ros, F. Canziani and R. Roulet, *J. Organomet. Chem.*, **267** (1984) C9; (b) D. Braga, R. Ros and R. Roulet, *ibid.*, **286** (1985) C8.

- 3 R. Ros, A. Scrivanti and R. Roulet, *J. Organomet. Chem.*, **303** (1986) 273.
- 4 T. Kitamura and T. Joh, *J. Organomet. Chem.*, **65** (1974) 235.
- 5 (a) S. Martinengo, P. Chini, V. G. Albano, F. Cariati and T. Salvatori, *J. Organomet. Chem.*, **59** (1973) 379; (b) V. G. Albano, G. Ciani and S. Martinengo, *ibid.*, **65** (1974) 265.
- 6 D. Labroue, R. Queau and R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.*, **233** (1982) 359.
- 7 H. Eshtiagh-Hosseini and J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.*, **195** (1978) 129.
- 8 (a) F. H. Carré, F. A. Cotton and B. A. Frenz, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 380; (b) M. R. Churchill and J. P. Hutchinson, *ibid.*, **17** (1978) 5328.
- 9 D. Braga and F. Grepioni, *J. Organomet. Chem.*, **336** (1987) C9.
- 10 A. Strawczynski, R. Ros, R. Roulet, F. Grepioni and D. Braga, *Helv. Chim. Acta*, **71** (1988) 1885.
- 11 D. Braga, F. Grepioni, G. Guadalupi, A. Scrivanti, R. Ros and R. Roulet, *Organometallics*, **6** (1987) 56.
- 12 J. L. Herde, J. C. Lambert and C. V. Senoff, *Inorg. Synth.*, **15** (1974) 18.
- 13 G. M. Sheldrick, SHELX76, System of Computer Programs, University of Cambridge, 1976.
- 14 N. Walker and D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **39** (1983) 158.

Preliminary communication

Synthesis and structural characterization of the first transition metal cluster containing a $\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3$ ligand, $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-CO})_3(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)$, and its conversion into $\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-AuPPh}_3)$

Dario Braga *, **Fabrizia Grepioni**

Dipartimento di Chimica "G. Ciamician", Università degli Studi di Bologna, via F. Selmi 2, 40126 Bologna (Italy)

Fatima S. Livotto and Maria D. Vargas *

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154 Campinas 13081, SP (Brazil)

(Received February 6th, 1990)

Abstract

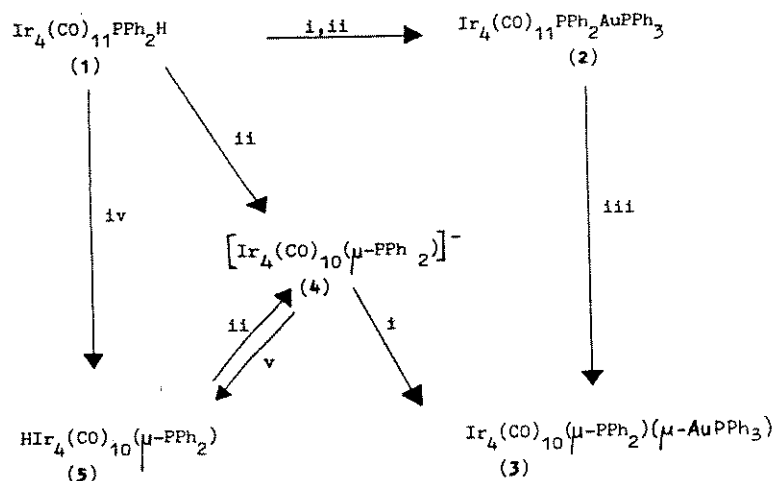
Deprotonation of $\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{PPh}_2\text{H}$ (**1**) in the presence of $[\text{AuPPh}_3][\text{PF}_6]$ yields the novel species $\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)$ (**2**), which possesses a tetrahedral framework bearing a terminally bound $\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3$ ligand. When heated in toluene, **2** is converted into the phosphido species $\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-AuPPh}_3)$.

The synthesis and structural characterization of heteronuclear carbonyl clusters containing the AuPR_3 ($\text{R} = \text{alkyl, aryl}$) fragment linked to the metal core have been extensively investigated [1]. The main force behind the development of this area is the recognition that since this fragment and hydrogen are isolobal, they can often separately occupy the same coordination site when bound to transition metal clusters [2]. There are, however, only a few examples of H/AuPPh_3 replacement without structural change in main group elements or main-group-containing ligands linked to metal carbonyl clusters, e.g. $\text{HFe}_4(\text{CO})_{12}\text{CH}/\text{HFe}_4(\text{CO})_{12}\text{CAuPPh}_3$ [3], and there have been no comparative studies of the properties of such analogous species. We report here the synthesis of $\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)$ from $\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})$, which represents the first example of a H/AuPPh_3 replacement at the phosphorus of a coordinated secondary phosphine. We have also found that both species are converted into the corresponding phosphido-bridged complexes, viz. $\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-AuPPh}_3)$ and $(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)$.

Addition of a CH_2Cl_2 solution of $\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})$ (**1**) [4] to a suspension of AuPPh_3I and TlPF_6 that had been stirred for 1 h, followed by deprotonation in situ

with 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-ene (DBU) affords [ca. in 90% yield after TLC (1:1 CH₂Cl₂-hexane)] a bright yellow crystalline compound, which is formulated as Ir₄(CO)₁₁(PPh₂AuPPh₃) (2) on the basis of its spectroscopic data*. The outcome of this reaction depends critically on the order of addition of the reagents. Thus deprotonation of 1 in the absence of AuPPh₃⁺, even in a CO-saturated solution, yields [Ir₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)]⁻ (4), which can then be treated with AuPPh₃⁺ to give Ir₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)(μ-AuPPh₃) (3)* in quantitative yield (see Scheme 1).

Complexes 1 and 2 exhibit similar behaviour when heated in toluene (10⁻⁴ M, 0.5 h, 100 °C and 80 °C, respectively). Carbonyl loss and quantitative conversion into 5 or 3, respectively, are observed. Bright red crystals of 3 were obtained from CH₂Cl₂/hexane at room temperature.



Scheme 1. Reagents and conditions: i, AuPPh₃I, TlPF₆, CH₂Cl₂; ii DBU, CH₂Cl₂; iii toluene, 80 °C; iv toluene, 100 °C; v HBF₄, CH₂Cl₂.

* Spectroscopic data: 2: ν_{CO} (hexane): 2082 m, 2052 vs, 2045 vs, 2015 m, 2003 m, 1998 msh, 1988 wsh, 1967 vwsh, 1880 vwsh, 1848 m, 1832 w, 1813 m cm⁻¹; ³¹P(¹H) NMR (CD₂Cl₂): δ 42.6 (d, PPh₃), 20.8 (d, PPh₂) [$J_{\text{P-P}}$ 287.5 Hz, H₃PO₄ standard]; 3: ν_{CO} (hexane): 2070 s, 2042 vs, 2028 vs, 2015 vs, 1995 ssh, 2008 msh, 1996 wsh, 1845 wbd cm⁻¹; ³¹P(¹H) NMR(CD₂Cl₂): δ 229.7 (d, PPh₂), 67.9 (d, PPh₃) [$J_{\text{P-P}}$ 5.0 Hz]; NMR instrument: 400 MHz; fast atom bombardment MS with *p*-nitrobenzyl alcohol as matrix [calc ¹⁹³Ir, 1697 [MH]⁺].

** Crystal data for 2: C₄₁H₂₅AuIr₄O₁₁P₂, monoclinic, space group *P*2₁/*n*, *a* 9.336(6), *b* 16.308(4), *c* 28.862(7) Å, β = 93.06(3)°, *U* 4387.8 Å³, *Z* = 4, *F*(000) 3103, μ (Mo-K α) = 149.7 cm⁻¹, θ -range 2.0–20°, final *R* value 0.028 (*R*_w = 0.027) for 2130 of 4372 independent reflections [*I*₀ < 2 σ (*I*₀)]; for 3: C₄₀H₂₅AuIr₄O₁₀P₂, monoclinic, space group *P*2₁/*n*, *a* 11.836(5), *b* 27.581(5), *c* 14.532(2) Å, β = 113.27(2)°, *U* 4358.0 Å³, *Z* = 4, *F*(000) = 3048, μ (Mo-K α) = 150.7 cm⁻¹, θ -range 2.0–25°, final *R* value 0.052 (*R*_w = 0.046) for 2576 of 8145 independent reflections [*I*₀ > 2 σ (*I*₀)]. Common to both data sets: diffraction intensities were collected at room-temperature by the ω -2 θ scan method on an Enraf-Nonius CAD4 diffractometer. Fast decay under X-ray exposure and poor diffraction of the crystal prevented extension of the data collection of 2 beyond 2 θ = 40°. Absorption correction was applied by the Walker and Stuart method [8]. Ir and P atoms in both 2 and 3, and C and O atoms in 2, were treated anisotropically. The H-atoms of the phenyl groups were placed in calculated positions (C–H 1.08 Å) and refined riding on their respective C-atoms. The phenyl groups were constrained to ideal geometry (C–C–C 120°, C–C 1.395 Å). The SHELX76 package of programs [9] was used for all calculations.

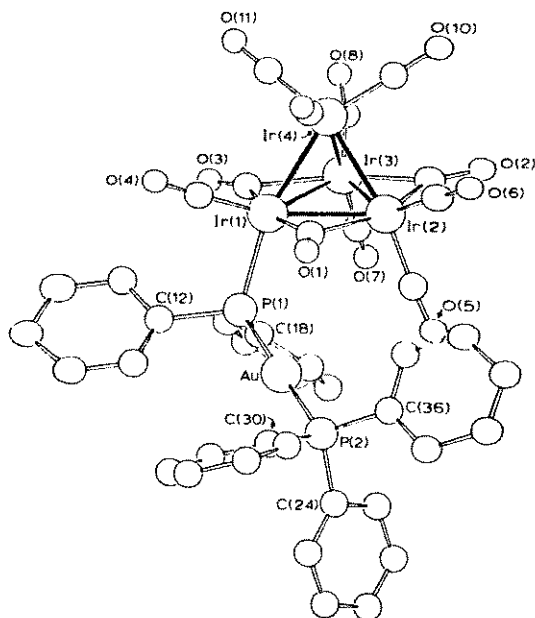


Fig. 1. The molecular structure of $\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)$. The C-atoms of the CO groups bear the same numbering as the corresponding O-atoms. H-atoms are omitted for clarity. Relevant bond distances (Å) and angles ($^\circ$) are: Ir(1)–Ir(2) 2.732(1), Ir(2)–Ir(3) 2.706(1), Ir(3)–Ir(4) 2.701(1), Ir(1)–Ir(3) 2.745(1), Ir(2)–Ir(4) 2.713(1), Ir(1)–Ir(4) 2.722(1), Ir(1)–P(1) 2.36(1), Au–P(1) 2.34(1), Au–P(2) 2.30(1), Ir(1)–P(1)–Au 113.4(2), P(1)–Au–P(2) 177.9(2).

The crystal structures of **2** and **3** were established by an X-ray diffraction study **, and the molecules are shown in Figs. 1 and 2, respectively. Relevant bond distances and angles are listed in the captions. Both species possess a tetrahedral

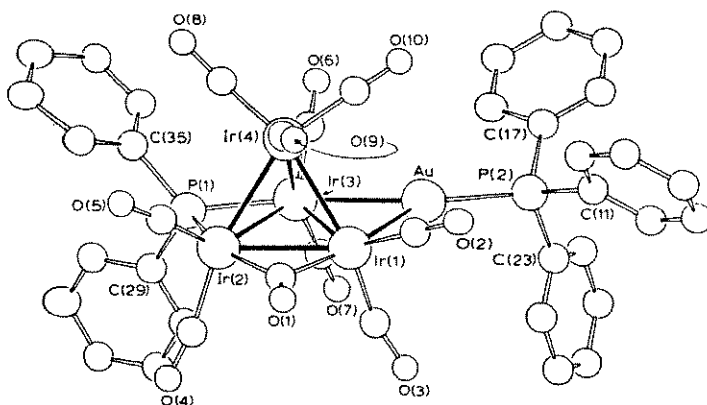


Fig. 2. The molecular structure of $\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-AuPPh}_3)$. The C-atoms of the CO-groups bear the same numbering as the corresponding O-atoms. H-atoms are omitted for clarity. Relevant bond distances (Å) and angles ($^\circ$) include: Ir(1)–Ir(2) 2.778(2) Ir(1)–Ir(3), 2.736(2), Ir(2)–Ir(3) 2.832(2), Ir(1)–Ir(4) 2.689(2), Ir(2)–Ir(4) 2.739(2), Ir(3)–Ir(4) 2.719(2), Ir(1)–Au 2.788(2), Ir(3)–Au 2.731(2), Ir(2)–P(1) 2.36(2), Ir(3)–P(1) 2.29(1), Au–P(2) 2.27(1), Ir(1)–Au–Ir(3) 59.4(1) Ir(2)–P(1)–Ir(3) 75.2(3).

Ir-framework with Ir–Ir bond lengths ranging from 2.701(1) to 2.745(1) Å in **2** [mean 2.720(1) Å] and from 2.689(2) to 2.832(2) Å in **3** [mean 2.749(2) Å]. In **2** one basal CO-ligand is formally replaced by the PPh₂AuPPh₃ unit which is attached to the cluster through the P of the PPh₂ group. The P–Au–P axis is linear [177.9(2)°], as it is in [Au(PR₃)₂]⁺, from which **2** is formally derived by introduction of the [Ir₄(CO)₁₁][−] fragment in place of a phenyl group. The Ir–P distance [2.36(1) Å] is comparable with those in many mono- and di-substituted Ir₄-species [5], implying that the ligand acts as a “normal” monodentate phosphine. As expected [6], the CO-bridged Ir–Ir basal bonds [mean 2.728(1) Å] are larger than the unbridged ones [mean 2.712(1) Å].

Far more interesting is the behaviour of **2** when heated. Loss of a CO ligand and oxidative addition of the coordinated PPh₂AuPPh₃ group results in a substantial ligand redistribution over the metal framework with cleavage of the PPh₂–AuPPh₃ bond. As shown from Fig. 2, the cluster base in **3** is now bridged by the AuPPh₃ and PPh₂ groups. This ligand arrangement is similar to that in **5** [7], providing a nice additional example of the isolobal analogy between the H and AuPPh₃ ligands. In both **2** and **3** the phosphido bridged bond is the longest [2.832(2) and 2.796(2) Å, respectively], while the Au-bridged bond in **3** appears to be shorter than the H-bridged one in **5** [2.736(2) compared with 2.769(2) Å] [7].

It should be emphasized that the similarity in the behaviour of the PPh₂H and PPh₂AuPPh₃ ligands in **1** and **2** suggests that the isolobal analogy between the H and AuPPh₃ ligands may also be of value in predicting the reactions of a given monohydrido or mono-AuPPh₃-containing cluster, simply on the basis of the behaviour of its analogues.

Care should be taken in extrapolating these ideas to compounds containing more than one AuPR₃⁺ fragment, for which Au–Au interactions are common, whereas H–H interactions in the corresponding hydrido derivatives are unusual [1h,10]. We are currently studying the kinetics of the thermolysis of **1** and **2** and comparing the reactivities of **3** and **5**.

Acknowledgements. We thank S. Naylor for the FAB mass spectral measurements, the University Chemical Laboratory (Cambridge) for the ³¹P NMR spectra, the CNPq and FAPESP for research grants (MDV and FSL), and the Ministero Pubblica Istruzione (Italy) for financial support (DB and FG).

References

- (a) P. Braunstein and J. Rose, *Gold Bull.*, 18 (1985) 1 and references therein; (b) C.E. Housecroft and A.L. Rheingold, *Organometallics*, 6 (1987) 1332; (c) M.L. Blohm and W.L. Gladfelter, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 459; (d) M.J. Freeman, A. G. Orpen and I.D. Salter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 379; (e) S.R. Drake, B.F.G. Johnson and J. Lewis, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) C31. (f) I.D. Salter, *Adv. Organometal. Chem.*, 29 (1989) 249; (g) C.P. Horwitz, E.M. Holt, C.P. Brock and D.F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 8136; (h) C.P. Horwitz and D.F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 8147; (i) C.E. Housecroft, M.S. Shongwe and A.L. Rheingold, *Organometallics*, 8 (1989) 2651; (j) A.M. Mueting, W. Bos, B.D. Alexander, P.D. Boyle, J.A. Casalnuovo, S. Balaban, L.N. Ito, S.M. Johnson and L.H. Pignolet, *New J. Chem.*, 12 (1988) 505.
- (a) J.W. Lauher and K.J. Wald, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 7648; (b) K.P. Hall and D.M.P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.*, 32 (1984) 237 and references therein.
- (a) M.A. Beno, J.M. Williams, M. Tachikawa and E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1980) 4542; (b) B.F.G. Johnson, D.A. Kaner, J. Lewis, P.R. Raithby and M.J. Rosales, *J. Organomet. Chem.*, 231 (1982) C59.

- 4 J.N. Nicholls, P.R. Raithby and M.D. Vargas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1617.
- 5 (a) R. Ros, A. Scrivanti, V.G. Albano, D. Braga and L. Garlaschelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 2411; (b) J.R. Shapley, G.F. Stuntz, M.R. Churchill and J.P. Hutchinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7425.
- 6 D. Braga and F. Grepioni, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) C9.
- 7 P.R. Raithby and M.D. Vargas, 3rd Platinum Metals Conference, Sheffield, U.K., 1987, full manuscript in preparation
- 8 N. Walker and D. Stuart, *Acta Crystallogr.*, A39 (1983) 158.
- 9 G.M. Sheldrick, *SHELX76* package of computer programs, University of Cambridge, 1976.
- 10 T.P. Fehlner, C.E. Housecroft, W.R. Scheidt and K.S. Wong, *Organometallics*, 2 (1983) 825.

Kinetics of Conversion of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ into $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ and their Structural Characterization†

Fatima S. Livotto,^a Maria D. Vargas,^{a*} Dario Braga^b and Fabrizia Grepioni^b

^a Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, Campinas, 13081, SP, Brazil

^b Dipartimento di Chimica 'G. Ciamician', Università degli Studi di Bologna, Via F. Selmi 2, 40126 Bologna, Italy

Deprotonation of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ **1** in the presence of $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ yields the novel species $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ **2** which possesses a tetrahedral framework bearing a terminally bonded $\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3$ ligand. Changing the order of addition of the reagents results in the formation of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ **4** with bridging phosphido and $\text{Au}(\text{PPh}_3)^+$ units. Reaction of **4** with PPh_3 yields $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ **6**, while with the more basic phosphine $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4})_3$ substitution of the PPh_3 at the $\text{Au}(\text{PPh}_3)^+$ unit occurs producing $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)\{\mu\text{-AuP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4})_3\}]$. Deprotonation of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2\text{H})]$ in the presence of $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ yields $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$, which undergoes rearrangement to **6**. The kinetics of decarbonylation of compound **2** to give **4** has been investigated and a dissociative mechanism is suggested, confirmed by the activation parameters $\Delta H^\ddagger = 135.6 \pm 3.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta S^\ddagger = 81.2 \pm 10.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Clusters containing the $\text{Au}(\text{PR}_3)^+$ fragment have been increasingly investigated.^{1,2} The reason for this interest is related to the variety of co-ordination modes that the $\text{Au}(\text{PR}_3)^+$ unit can exhibit, and also to the isolobal analogy between this fragment and H^+ .¹⁻⁵ The large majority of carbonyl cluster compounds reported contain the $\text{Au}(\text{PR}_3)^+$ unit linked directly to the metal framework, and especially when only one $\text{Au}(\text{PR}_3)^+$ group is present it usually occupies the same position as the H in analogous hydrido species.⁶ There are only a few examples of replacement of a hydrogen by the $\text{Au}(\text{PR}_3)^+$ fragment bound to main-group elements or to main group-containing ligands linked to carbonyl clusters, *viz.* $[\text{Fe}_4\text{H}(\text{CO})_{12}(\text{CAuPPh}_3)]$ and $[\text{Fe}_4\text{H}(\text{CO})_{12}(\text{CH})]$ ^{7,8} which are isostructural and $[\text{Ru}_4\text{H}(\text{CO})_{12}\{\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2\}\text{B}]$ ⁹ and $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\{\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2\}\text{B}(\text{H})]$ ¹⁰ which do not obey the isolobal analogy. The compound $[\text{AuMn}(\text{CO})_3(\mu\text{-PPh}_2)(\text{bipy})(\text{PR}_3)]\text{PF}_6$ (*bipy* = 2,2'-bipyridine) represents the only example of a $\text{Au}(\text{PR}_3)^+$ fragment being linked to a phosphido phosphorus.¹¹

We now report the synthesis of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ **2** containing $\text{Au}(\text{PR}_3)^+$ in place of hydrogen in $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ **1**.^{12,13} Compound **2** readily loses a carbonyl and undergoes rearrangement to yield $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ **4** which is isostructural with $[\text{Ir}_4\text{H}(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **5**.¹⁴ Kinetic studies show that CO dissociation is the rate-determining step of the reaction. A brief communication of this work has been published.¹⁵

Results and Discussion

Preparation of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ **2 and $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ **4**.**—Deprotonation of yellow $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ **1** with 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (dbu) in the presence of $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ yielded the analogous compound $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ **2** of the same colour. When the deprotonation reaction was performed in the

absence of $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, however, the anion $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]^-$ **3** first formed then reacted rapidly with $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ to give the dark red compound $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-PPh}_3)]$ **4**. Thus, the order of addition of the reagents was critical in the formation of these species, which were both obtained in yields above 90% and fully characterized by microanalyses and by spectroscopic measurements (Table 1 and 2).

The similarity between the IR spectra of compound **2** and $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)]$ ¹⁶ led us to formulate it as having the structure shown, in which the $\text{Au}(\text{PPh}_3)^+$ fragment bonds terminally to the PPh_2 phosphorus in place of the proton in **1** and with three bridging and eight terminal CO groups, instead of the all-terminal CO structure recently established for **1** in solution.¹³ As has been thoroughly discussed previously,¹⁷ steric effects would account for such structural differences. The ³¹P-¹H NMR data are also in accord with this structure, as it exhibited two doublets at high field typical of phosphine phosphorus with a large $J(\text{P-P})$ 287.5 Hz (Table 2), indicating the proximity of the two P nuclei.

The ³¹P-¹H NMR spectrum of compound **4** also showed the presence of two doublets, one at high field at δ 67.9, ³ $J(\text{P-P})$ 50.4 Hz (not 5 Hz as reported in ref. 15), due to the PPh_3 and the other one in the phosphido region at δ 229.7, slightly shifted from the values reported for the species $[\text{Ir}_4\text{H}(\text{CO})_9\text{L}(\mu\text{-PPh}_2)]$, L = CO **5** and PPh_3 **5a** at δ 286.9 and 276.2, respectively.¹⁴ In addition, the presence of a $\nu(\text{CO})$ in the CO bridging region of the IR spectrum led us to formulate this compound as having the structure shown, with the $\text{Au}(\text{PPh}_3)$ group bridging the same metal-metal bond as the hydride in the analogous compound **5**.

Spectroscopic data for complexes **2** and **4** did not uniquely define their structures and hence single-crystal X-ray diffraction studies were undertaken.

Structures of Compounds **2 and **4**.**—The molecular structures of compound **2** and **4** are closely related and will be described together. Relevant structural parameters for both species are listed in Tables 3 and 4. Views of compounds **2** and **4** are shown in Figs. 1 and 2 respectively, together with the atomic labelling.

† Supplementary data available: see Instructions for Authors, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, Issue 1, pp. xx-xxv.

Table 1 Analytical^a and physical data for the AuIr clusters

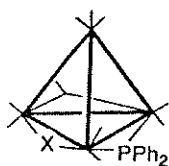
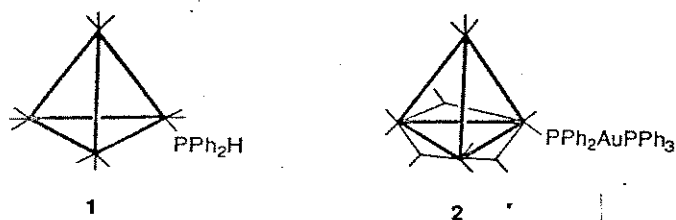
Compound	Colour	Yield ^b (%)	$\nu(\text{CO})^c/\text{cm}^{-1}$	Analysis (%)	
				C	H
2 $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$	Yellow	90	2082m, 2052vs, 2045vs, 2015m, 2003m, 1998m (sh), 1988w (sh), 1967vw (sh) 1880vw (sh), 1848m, 1832w, 1813m	28.5 (28.6)	1.40 (1.45)
4 $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-AuPPh}_3)]$	Red	90	2070s, 2042vs, 2028vs, 2015vs, 2008s, 1995w, 1963w, 1838m	28.3 (28.4)	1.60 (1.50)
4a $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4})_3)]$	Red	90	2070s, 2044vs, 2030vs, 2016vs, 2006s, 2001s (sh), 1978w, 1964w (br), 1827m (br)	29.0 (28.9)	1.90 (1.75)
6 $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-AuPPh}_3)]$	Red	90	2058s, 2020m, 2006vs, 1966w (br), 1804w, 1778vw	35.6 (35.5)	2.55 (2.05)
8 $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]^d$	Orange	85	2058m, 2032s, 1998s (br), 1864vw, 1827w (br), 1795w (br)		

^a Required values are given in parentheses. ^b Based on iridium. ^c In hexane, unless otherwise stated. ^d Undergoes easy conversion into 6.

Table 2 Proton and $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR data for the AuIr clusters

Compound	$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR ^a
2	42.6 (d, PPh ₃), 20.8 (d, PPh ₂); $J(\text{P-P}) = 287.5$
4	229.7 (d, PPh ₂), 67.9 (d, PPh ₃); $J(\text{P-P}) = 50.4$
4a ^b	—
6	A 224.6 (dd, PPh ₂), 68.9 (d, AuPPh ₃), -1.8 (d, PPh ₃); ^c $J(\text{P-P}) 50.2$, ² $J(\text{P-P}) 14.7$ B 245.2 (br d, PPh ₂), 69.1 (d, AuPPh ₃), -1.8 (s, PPh ₃); ^c $J(\text{P-P}) 50.3$ C 199.5 (d, PPh ₂), 70.4 (d, AuPPh ₃), 8.7 (s, PPh ₃); ^c $J(\text{P-P}) 50.0$
8	51.1 (d, AuPPh ₃), 5.9 (d, PPh ₂), -2.0 (s, PPh ₃); ^c $J(\text{P-P}) = 295.3$

^a In CD₂Cl₂ at room temperature unless otherwise specified; J in Hz.
^b ^1H NMR (CDCl₃): δ 3.83 (s, CH₃) and 7.00–7.51 (m, Ph). ^c In CDCl₃.



- X
4 AuPPh₃
4a AuP(C₆H₄OMe-4)₃
5 H

Both species possess a tetrahedral iridium framework with Ir–Ir bond lengths ranging from 2.701(1) to 2.745(1) Å in 2 and from 2.689(2) to 2.832(2) Å in 4. The ligand distribution recalls that observed in most Ir₄ derivatives, i.e. with the basal plane spanned by bridging ligands. These ligands are CO groups in 2, while the basal plane in 4 bears one CO, the phosphide, and the Au(PPh₃) groups. In 2 one terminal CO group is formally replaced by the PPh₂AuPPh₃ unit, which is linked to the cluster through the P atom of the PPh₂ fragment. It should be emphasized that this bonding mode is quite unusual in mixed-metal gold clusters. In most cases the Au(PPh₃) fragment is found linked directly to the metal framework.

Table 3 Relevant bond distances (Å) and angles (°) for compound 2

Ir(1)–Ir(2)	2.732(1)	Ir(4)–C(9)	1.91(3)
Ir(2)–Ir(3)	2.706(1)	Ir(4)–C(10)	1.84(3)
Ir(1)–Ir(3)	2.745(1)	Ir(4)–C(11)	1.88(3)
Ir(1)–Ir(4)	2.722(1)	P(1)–C(12)	1.84(2)
Ir(2)–Ir(4)	2.713(1)	P(1)–C(18)	1.85(2)
Ir(3)–Ir(4)	2.701(1)	P(2)–C(24)	1.76(2)
Ir(1)–P(1)	2.36(1)	P(2)–C(30)	1.82(3)
Au–P(1)	2.34(1)	P(2)–C(36)	1.80(2)
Au–P(2)	2.30(1)	C(1)–O(1)	1.15(3)
Ir(1)–C(1)	2.06(3)	C(2)–O(2)	1.15(3)
Ir(2)–C(1)	2.25(3)	C(3)–O(3)	1.15(3)
Ir(2)–C(2)	2.08(3)	C(4)–O(4)	1.15(3)
Ir(3)–C(2)	2.11(3)	C(5)–O(5)	1.13(2)
Ir(3)–C(3)	2.19(3)	C(6)–O(6)	1.14(2)
Ir(1)–C(3)	2.06(3)	C(7)–O(7)	1.08(3)
Ir(1)–C(4)	1.80(3)	C(8)–O(8)	1.14(3)
Ir(2)–C(5)	1.83(2)	C(9)–O(9)	1.08(3)
Ir(2)–C(6)	1.85(3)	C(10)–O(10)	1.19(3)
Ir(3)–C(7)	1.96(3)	C(11)–O(11)	1.12(3)
Ir(3)–C(8)	1.86(3)		
Ir(1)–P(1)–Au	113.4(2)	Au–P(2)–C(24)	116(1)
P(1)–Au–P(2)	177.9(2)	Au–P(2)–C(30)	109(1)
Ir(1)–P(1)–C(12)	111(1)	Au–P(2)–C(36)	115(1)
Ir(1)–P(1)–C(18)	113(1)		

Table 4 Relevant bond distances (Å) and angles (°) for compound 4

Ir(1)–Ir(2)	2.778(2)	Ir(4)–C(8)	1.86(3)
Ir(2)–Ir(3)	2.832(2)	Ir(4)–C(9)	1.96(4)
Ir(1)–Ir(3)	2.736(2)	Ir(4)–C(10)	1.86(4)
Ir(1)–Ir(4)	2.689(2)	P(2)–C(11)	1.82(3)
Ir(2)–Ir(4)	2.739(2)	P(2)–C(17)	1.84(3)
Ir(3)–Ir(4)	2.719(2)	P(2)–C(23)	1.79(3)
Ir(1)–Au	2.788(2)	P(1)–C(29)	1.82(3)
Ir(3)–Au	2.731(2)	P(1)–C(35)	1.81(3)
Ir(2)–P(1)	2.36(1)	C(1)–O(1)	1.28(3)
Ir(3)–P(1)	2.29(1)	C(2)–O(2)	1.17(4)
Au–P(2)	2.27(1)	C(3)–O(3)	1.17(4)
Ir(1)–C(1)	2.01(3)	C(4)–O(4)	1.17(3)
Ir(2)–C(1)	2.01(3)	C(5)–O(5)	1.18(4)
Ir(1)–C(2)	1.83(5)	C(6)–O(6)	1.16(4)
Ir(1)–C(3)	1.86(4)	C(7)–O(7)	1.14(4)
Ir(2)–C(4)	1.90(3)	C(8)–O(8)	1.17(4)
Ir(2)–C(5)	1.83(4)	C(9)–O(9)	1.13(4)
Ir(3)–C(6)	1.82(4)	C(10)–O(10)	1.16(4)
Ir(3)–C(7)	1.87(4)		
Ir(1)–Au–Ir(3)	59.4(1)	Au–P(2)–C(11)	115(1)
Ir(2)–P(1)–Ir(3)	75.2(3)	Au–P(2)–C(17)	114(1)
C(29)–P(1)–C(35)	103(1)	Au–P(2)–C(23)	113(1)

The P–Au–P axis in compound 2 is strictly linear [177.9(2)°], and the Ir–P distance [2.36(1) Å] is comparable to those

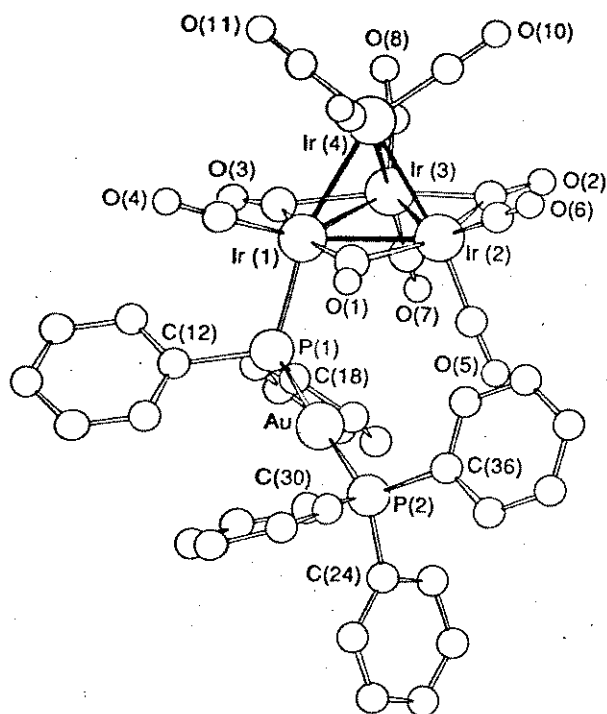


Fig. 1 Molecular structure of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ 2 showing the crystallographic numbering

observed in most phosphine-substituted Ir_4 species, implying that the dangling $\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3$ ligand acts as a 'normal' monodentate phosphine. The $\text{Ir}-\text{P}-\text{Au}$ bond angle of $113.4(2)^\circ$ also indicates that the presence of the bulky $\text{Au}(\text{PPh}_3)$ fragment in place of a phenyl group on the phosphine does not cause appreciable intramolecular strain.

As almost invariably found in Ir_4 clusters containing bridging CO groups the $\text{Ir}-\text{Ir}$ bonds spanned by the bridging ligands in compound 2 are longer [mean $2.728(1) \text{ \AA}$] than the unbridged ones [mean $2.712(1) \text{ \AA}$] confirming that the metal-metal bond 'shortening effect' usually attributed to the bridging CO groups in the M_4 derivatives is confined to the cobalt complexes.

The presence of more heterogeneous ligands over the framework of compound 4 is reflected in the wider range spanned by the $\text{Ir}-\text{Ir}$ bond lengths (see above) and in a general swelling-up of the metal core with respect to 2 [mean $\text{Ir}-\text{Ir}$ $2.720(1) \text{ \AA}$ in 2 versus $2.749(2) \text{ \AA}$ in 4]. As expected, the three bridging ligands have quite different effects on the $\text{Ir}-\text{Ir}$ bonds around the basal plane: while the Au -bridged bond is short [$2.736(2) \text{ \AA}$], the P -bridged one is the longest [$2.832(2) \text{ \AA}$], the CO -bridged bond

being intermediate [$2.778(2) \text{ \AA}$]. Furthermore, there is an appreciable asymmetry of both $\text{Ir}-\text{P}$ and $\text{Ir}-\text{Au}$ bonding interactions [$\text{Ir}(2)-\text{P}(1)$ $2.36(1)$, $\text{Ir}(3)-\text{P}(1)$ $2.29(1)$, $\text{Ir}(1)-\text{Au}$ $2.788(2)$, $\text{Ir}(3)-\text{Au}$ $2.731(2) \text{ \AA}$] both ligands being closer to the Ir atom in common.

The ligand distribution in compound 4 closely parallels that observed in $[\text{Ir}_4\text{H}(\text{CO})_{10}(\mu-\text{PPh}_2)]$ 5, which also contains a bridging phosphide group, while the place of the AuPPh_3 is 'taken' by the H (hydride) atom. This pair of Ir_4 clusters provides a nice example of the isolobal analogy between the H and $\text{Au}(\text{PPh}_3)$ ligands. The P -bridged bonds in this latter compound and in 4 have comparable lengths [$2.796(2)$ versus $2.832(2) \text{ \AA}$] as well as the H -bridged bond in 5 and the Au -bridged one in 4 [$2.769(2)$ versus $2.736(2) \text{ \AA}$].

Reactions of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu-\text{PPh}_2)(\mu-\text{AuPPh}_3)]$ 4 with Phosphines.—Reaction of compound 4 with PPh_3 at 50°C gives the monosubstituted compound $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu-\text{PPh}_2)(\mu-\text{AuPPh}_3)]$ 6 in 60% yield. Carbonyl substitution in 4 needs more drastic conditions than those reported for the reactions of the analogous compound $[\text{Ir}_4(\mu-\text{H})(\text{CO})_{10}(\mu-\text{PPh}_2)]$ 5 with a series of phosphines and phosphites, which give $[\text{Ir}_4(\mu-\text{H})(\text{CO})_9\text{L}(\mu-\text{PPh}_2)]$.¹⁴

Kinetic studies of the reaction of compound 5 with PPh_3 have established an associative mechanism for the process.¹⁸ If a similar mechanism is operative in the reaction of 4 with PPh_3 , steric effects due to the presence of the $\text{Au}(\text{PPh}_3)^+$ unit would explain the relative reluctance of compound 4 to undergo nucleophilic attack at the metal centres. Significantly, the reaction of 4 with $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4})_3$, a more basic phosphine than PPh_3 , yields exclusively a product resulting from PPh_3 substitution on the Au atom, $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu-\text{PPh}_2)(\mu-\text{AuP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4})_3)]$ 4a, as shown by the ^1H NMR spectrum (Table 2).

Compound 6 was also produced from the thermolysis reaction of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ 8 which was obtained by deprotonation of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2\text{H})]$ 7¹⁴ with dbu in the presence of $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ as described for the synthesis of 2. It was characterized on the basis of spectroscopic methods only, which indicated a structure similar to that of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2]$.^{16,19}

The structure of $[\text{Ir}_4(\mu-\text{H})(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu-\text{PPh}_2)]$ 5a has been previously established in solution and in the solid state,¹⁴ and shows that CO substitution with PPh_3 in 5 occurred in an axial position on a basal Ir atom,¹² not associated with the PPh_2 ligand.

Compound 6 has been characterized on the basis of spectroscopic and analytical data only (Tables 1 and 2), because X-ray-quality crystals could not be obtained. The IR spectrum exhibits ν_{CO} in the CO bridging region and the $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectrum shows the presence of three isomers in the

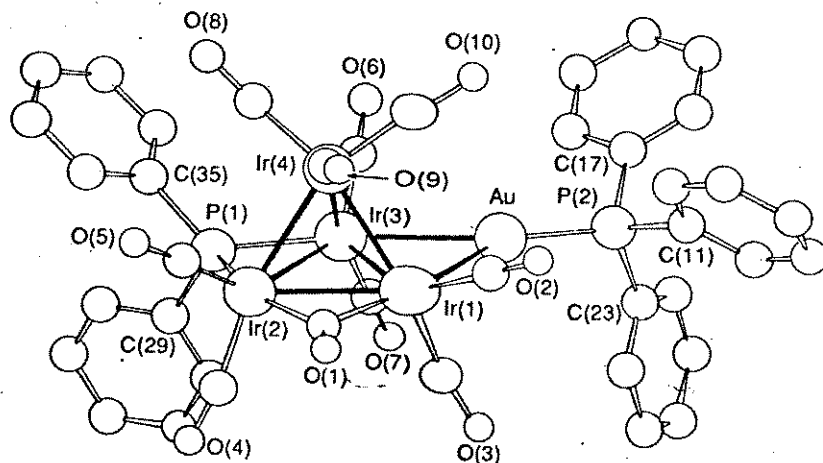
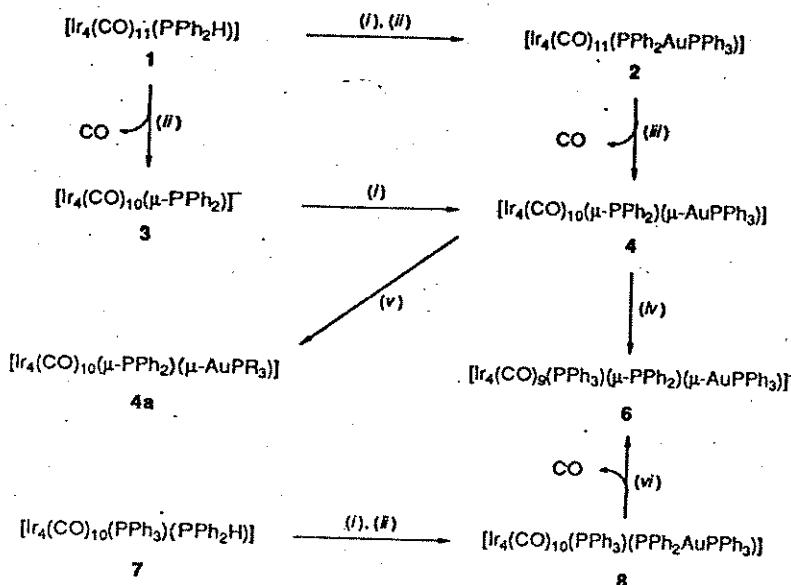
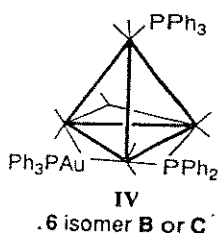
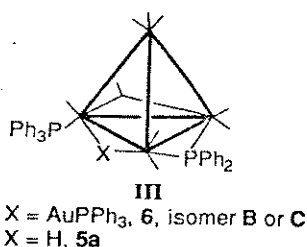
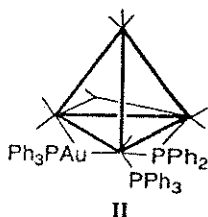
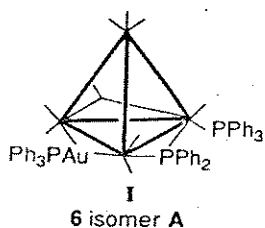
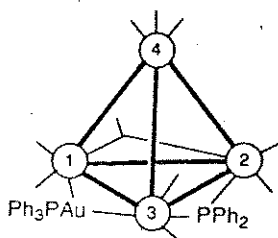


Fig. 2 Molecular structure of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu-\text{PPh}_2)(\mu-\text{AuPPh}_3)]$ 4 showing the crystallographic numbering



Scheme 1 Reagents and conditions: (i) 1.3 equivalents $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ and 2 equivalents TIPF_6 ; (ii) 1.3 equivalents dbu ; (iii) toluene, 80°C , 30 min; (iv) 1 equivalent PPh_3 , hexane, 50°C , 3 h; (v) 1 equivalent $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4})_3$, CH_2Cl_2 ; (vi) toluene, 70°C , 15 min



approximate ratio A:B:C = 6:15:0.3. In the three cases the presence of two strongly coupled resonances [$^3J(\text{P-P}) \approx 50$ Hz], at high field due to the $\mu\text{-PPh}_2$ phosphorus, and at low field attributed to the $\text{Au}(\text{PPh}_3)$ phosphorus, suggests that the structures are similar to that of the unsubstituted species 4, with the $\mu\text{-PPh}_2$ and $\mu\text{-Au}(\text{PPh}_3)$ groups *trans* to each other, but with the PPh_3 ligand bound to different iridium atoms in each case.

The PPh_3 ligand in isomer A appears as a doublet at $\delta = 1.8$ coupled to the $\mu\text{-PPh}_2$ phosphorus, $^2J(\text{P-P})$ 14.7 Hz, and this isomer could therefore exhibit either structures I or II shown, with the PPh_3 bound to one of the iridium atoms linked to the $\mu\text{-PPh}_2$ group, axially rather than radially for steric reasons. Owing also to steric hindrance at the Ir(3) atom, however, it seems reasonable to propose that structure I is more probable

than structure II since there is much less crowding at this particular position.*

On the basis of the $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR data alone it is impossible to differentiate between isomers B and C, which can both exhibit either structure III or IV, as the PPh_3 phosphorus appears as a singlet at low field in each case. Structure III is similar to that established for the analogous compound 5a, as shown, while structure IV represents the only other possible ligand distribution if one discards radial CO substitution on Ir(1) and Ir(2) for steric reasons.¹⁶

A comparison of the reactivities of the analogous compounds 4 and 5 indicates that substitution of H with $\text{Au}(\text{PPh}_3)$ results in the end of site selectivity in the reactions with phosphines. Indeed, three of the four iridium centres, besides the Au atom (when a phosphine of higher basicity than PPh_3 is used) seem to become available to nucleophilic attack in 4. Thus, the 'deactivation' of the Ir(1) position in 4, which has been shown to undergo preferential CO substitution in 5, is most probably due to the steric bulk of the $\text{Au}(\text{PPh}_3)$ moiety.

Rearrangement of Compounds 2 and 8 into 4 and 6, respectively.—The positive ion fast atom bombardment (FAB) mass spectrum of compound 4 exhibited a molecular ion corresponding to $[\text{M} + \text{H}]^+$ and fragments due to sequential loss of seven CO ligands, a phenyl group and a PPh_3 ligand, as has been reported for the analogous compounds 5, 5a and $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-AuPMe}_2\text{Ph})]$ 4b.²⁰ In the case of compound 2, however, the molecular ion detected corresponded to $[\text{M} + \text{H} - \text{CO}]^+$, and the fragmentation pattern was identical to that of compound 4, which suggested that 2 was losing CO and rearranging to yield 4 during bombardment.

The FAB mass spectrum of compound 8 gave the molecular ion $[\text{M} + \text{H}]^+$, but also the molecular ion $[\text{M} + \text{H}]^+$ corresponding to 6, thus indicating that a rearrangement of 8 to 6 was also occurring during bombardment. These results prompted us to investigate the thermal reactions of 2 and 8, as a relationship has often been noted between processes observed in the FAB mass spectra and the solution chemistry of compounds under investigation.²⁰

Quantitative conversion of compound 2 into 4 was observed upon heating at 70°C for 2.5 h in toluene, as a result of loss of

* One of the referees has pointed out that the lack of coupling observed between the $\text{Au}(\text{PPh}_3)$ unit and the PPh_3 also suggests that this isomer has structure I rather than II, although this is not conclusive.

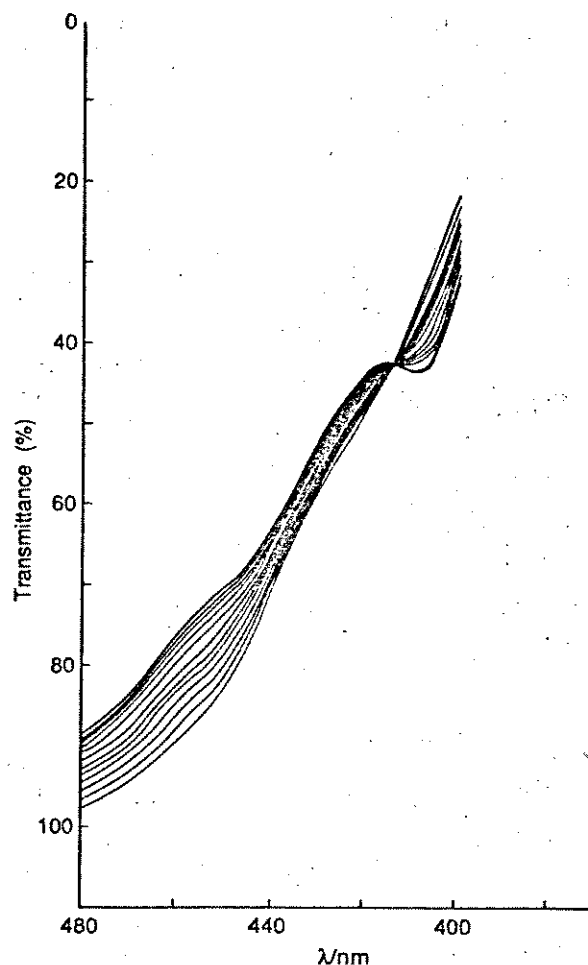


Fig. 3 Spectral changes upon thermolysis at 80 °C of a 8.0×10^{-5} mol dm $^{-3}$ solution of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ 2 in toluene

Table 5 First-order rate constants for the conversion of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ 2 into $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ 4

$T/^\circ\text{C}$	$10^5[\text{cluster}]/\text{mol dm}^{-3}$	$10^4 k_1/\text{s}^{-1}$	σ^b
70.0	5.8	2.31	(1.1)
	8.0	3.00	
	10.0	2.88	
73.0	5.8	4.42	(0.73)
	8.0	3.89	
	10.0	3.81	
75.0	5.8	6.28	(0.54)
	8.0	5.85	
	10.0	6.01	
78.0	5.8	8.72	(0.36)
	8.0	8.02	
	10.0	7.94	
80.0	5.8	11.03	(1.38)
	8.0	11.10	
	10.0	10.96	

^a The values of k_1 tabulated are the averages at each concentration.
^b Error limits are quoted as 95% confidence interval.

CO ligand and oxidative addition of the co-ordinated $\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3$ ligand in 2, while conversion of 8 into 6 occurred upon heating at 70 °C for 15 min in toluene. The latter rearrangement was much faster, as expected, on the basis of previous kinetic results for the CO substitution reactions of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12-n}\text{L}_n]$, with $\text{L} = \text{PPh}_3$, $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ or P^iBu_3 , where the rates have been found to increase with increasing substitution.²¹

Table 6 First-order constants and activation parameters for CO dissociation in $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}]$ at 80 °C²³

L	$0/^\circ$	$\Delta h.n.p.^a$ /mV	$10^5 k_1$ /s $^{-1}$	$\Delta H^\ddagger/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ^b	128	875	1	128.0 (3.3)	29.3 (9.6)
PPh_3 ^b	145	573	15	133.9 (4.2)	59.8 (11.3)
P^iBu_3 ^b	132	131	29	138.1 (1.7)	77.0 (4.6)
$\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3$ ^c	145?	—	110	135.6 (3.8)	81.2 (10.9)

^a $\Delta h.n.p.$ = Difference in half-neutralization potential relative to N,N' -diphenylguanidine. The smaller its value, the greater the proton basicity.
^b In chlorobenzene. ^c In toluene.

Kinetics of Rearrangement of Compound 2 to 4.—Measurements of the absorbance at time t , A_t , were made at 460 nm where the largest spectral differences between compounds 2 and 4 were observed (Fig. 3). The electronic spectra showed an isosbestic point at 414 nm, indicating that intermediates produced during the reaction were not formed in detectable concentration under these conditions.²² The temperature range was 70–80 °C, since at lower temperatures the reaction was slow and decomposition occurred and at higher temperatures we had thermostating problems.

Plots of $\ln A_t$ versus time were linear for a minimum of three half-lives. The k_{obs} values obtained were independent of the cluster concentration, suggesting a dissociative mechanism, with CO dissociation being the rate-determining path, according to $k_1 = k_{\text{obs}}$. The first-order rate constants obtained at different temperatures and ligand concentrations investigated are given in Table 5. The activation parameters $\Delta H^\ddagger = 135.6 \pm 3.8$ kJ mol $^{-1}$ and $\Delta S^\ddagger = 81.2 \pm 10.9$ J K $^{-1}$ mol $^{-1}$ are consistent with a dissociative mechanism for this transformation and are comparable with those found for CO dissociation in the reactions of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}]$ with L' [L and $\text{L}' = \text{PR}_3$ or $\text{P}(\text{OR})_3$], shown in Table 6 for comparison.²³

The acceleration caused by CO substitution in $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}]$ has been proposed to be electronic in nature since the rate increases with increasing electron-donor character of the P-donor substituents,²³ and therefore our activation parameters suggest that $\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3$ is the most basic of the phosphines studied.

It has been reported¹⁴ that compound 1 undergoes decarbonylation, oxidative addition of the P–H bond and formation of the analogous hydrido cluster 5 under more drastic conditions (toluene, 100 °C, 1.5 h), when compared with 2. The major isomer of 1 in solution does not contain any bridging CO ligands and the structural change needed to produce 5 was most probably responsible for the slower rates of substitution.²¹ The mechanism for this transformation would involve first CO dissociation to yield an unsaturated intermediate of the sort $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$, and secondly oxidative addition of the P–Au bond to the metal core to yield 4.

Although formation of phosphido and phosphinidene cluster compounds upon thermolysis of PPh_2H - and PPhH_2 -containing clusters, respectively, is now a well established phenomenon,^{24,25} conversion of 2 into 4 represents the first example of an oxidative addition of an Au–P bond to a cluster compound and provides another example of the isolobal analogy between the H and $\text{Au}(\text{PPh}_3)^+$ ligands.

Experimental

All manipulations and reactions were performed under an atmosphere of dry argon, unless otherwise specified, by using Schlenk-type glassware. Tetrahydrofuran (thf) was dried over sodium and benzophenone, dichloromethane over LiAlH_4 , hexane over sodium and acetonitrile over phosphorus pentoxide. All solvents were distilled under argon before use.

The progress of the reactions was monitored by infrared

Table 7 Crystal data and details of measurements for compounds 2 and 4^a

Formula	C ₄₁ H ₂₅ Au ₁ Ir ₄ O ₁₁ P ₂	C ₄₀ H ₂₅ Au ₁ Ir ₄ O ₁₀ P ₂
M _r	1721.3	1693.3
Crystal size (mm)	0.15 × 0.12 × 0.20	0.10 × 0.10 × 0.20
a/Å	9.336(6)	11.836(5)
b/Å	16.308(4)	27.581(5)
c/Å	28.862(7)	14.532(2)
β/°	93.06(3)	113.27(2)
U/Å ³	4387.8	4358.0
F(000)	3103	3048
D _c /g cm ⁻³	2.61	2.58
μ(Mo-Kα)/cm ⁻¹	149.7	150.7
θ Range/°	2.0–20	2.0–25.0
ω scan width/°	0.6	0.8
Maximum scan time (s)	120	100
Measured reflections	4372	8145
Unique observed reflections [I ₀ > 2σ(I ₀)]	2130	2576
Minimum, maximum absorption corrections	0.65, 1.10	0.84, 1.32
R, R', S	0.028, 0.027, 1.37	0.052, 0.046, 1.68
K, g	1.1, 0.0003	1.8, 0.0007

^a Details in common: monoclinic, space group *P*2₁/*n*; *Z* = 4; requested counting σ(*I*)/*I* = 0.01; prescan rate 5 min⁻¹; prescan acceptance σ(*I*)/*I* 0.5; octants explored ±*h*, +*k*, +*l*. ^b R' = Σ[(F_o - F_c)w³]/Σ(F_ow³), where w = k/[σ(*F*) + |g|F²].

spectroscopy between 2200 and 1600 cm⁻¹, using CaF₂ cells 0.5 mm thick, recorded on a JASCO IR-700 spectrometer, or by analytical TLC (silica gel 60G Merck or Fluka). Preparative TLC was carried out in air by using ca. 1.0 mm thick glass-backed silica gel plates (20 × 20 mm) with silica gel 60G (Merck or Fluka). All substituted Ir₄ clusters were stored under an inert atmosphere, for they were found to be slightly air sensitive in the solid state.

Proton and ³¹P NMR spectra were recorded on a Bruker 400 AM or a Varian XL100 instrument, using deuteriated solvents as lock, and as references SiMe₄ for ¹H and H₃PO₄ for ³¹P. Fast atom bombardment mass spectra were obtained on a KRATOS MS 50 spectrometer, the atom beam being produced by an Ion Tech FAB gun operating with xenon at 8 kV and a current of 40 μA; *p*-nitrobenzyl alcohol was used as the matrix. All *m/z* values are referred to ¹⁹³Ir.

The compounds [Ir₄(CO)₁₂]²⁶ and [Ir₄(CO)₁₁L] (L = PPh₂H^{12,13} or PPh₃¹⁶) were prepared according to published procedures. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene was distilled *in vacuo*. All the other reagents were purchased from commercial sources and used as supplied.

Preparation of [Ir₄(CO)₁₁(PPh₂AuPPh₃)] 2.—A grey suspension of [Au(PPh₃)I] (18 mg, 0.031 mmol) and TIPF₆ (17 mg, 0.048 mmol) in CH₂Cl₂ (4 cm³) was stirred for 1 h at room temperature (r.t.), after which time it turned yellow-green. After adding a yellow solution of [Ir₄(CO)₁₁(PPh₂H)] I (30 mg, 0.024 mmol) in CH₂Cl₂ (8 cm³) to the suspension, and stirring for 10 min, the mixture was treated with dbu (4.6 μl, 0.031 mmol) with no colour change. After 10 min of stirring the mixture was filtered through silica under argon, and the solvent was evaporated *in vacuo*. Purification by preparative TLC with CH₂Cl₂-hexane (1:1) afforded only [Ir₄(CO)₁₁(PPh₂AuPPh₃)] 2 (37 mg, 90%).

Preparation of [Ir₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)(μ-AuPPh₃)] 4.—A yellow solution of [Ir₄(CO)₁₁(PPh₂H)] I (30 mg, 0.024 mmol) in CH₂Cl₂ (8 cm³) was treated with dbu (4.6 μl, 0.031 mmol) at 25 °C, resulting in an immediate colour change. After 10 min of

stirring, this mixture was added to a suspension of [Au(PPh₃)I] (18 mg, 0.031 mmol) and TIPF₆ (17 mg, 0.048 mmol) in CH₂Cl₂ (4 cm³), previously stirred for 1 h. The solution turned bright red. It was filtered through silica under argon and the solvent was evaporated *in vacuo*. After purification by preparative TLC with CH₂Cl₂-hexane (1:1) the only product obtained was [Ir₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)(μ-AuPPh₃)] 4 (37 mg, 90%). FAB mass spectrum: *m/z* 1967 [*M* + H]⁺.

Reactions of Compound 4.—With PPh₃. A solution containing PPh₃ (5 mg, 0.017 mmol) in hexane (2.5 cm³) was added to a solution of compound 4 (30 mg, 0.017 mmol) in hexane (10 cm³) and the mixture was left to stir at 50 °C for 2 h. The solvent was then evaporated, and the mixture purified by TLC with CH₂Cl₂-hexane (1:1), affording [Ir₄(CO)₉(PPh₃)(μ-PPh₂)(μ-AuPPh₃)] 6 (20 mg, 60%) and an unidentified product, besides decomposition.

With P(C₆H₄OMe-4)₃. To a bright red solution of compound 4 (50 mg, 0.030 mmol) in CH₂Cl₂ (10 cm³) was added dropwise a solution of P(C₆H₄OMe-4)₃ (11 mg, 0.030 mmol) in CH₂Cl₂ (3 cm³). The reaction was monitored by analytical TLC with CH₂Cl₂-hexane (1:1), as changes neither in the colour nor in the IR spectrum of the mixture were observed. After 15 min of stirring the mixture was purified by preparative TLC (same eluent as above), affording [Ir₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)(μ-AuP(C₆H₄OMe-4)₃)] 4a (47 mg, 90%).

Preparation of [Ir₄(CO)₁₀(PPh₃)(PPh₂AuPPh₃)] 8.—To a suspension of TIPF₆ (69 mg, 0.20 mmol) and [Au(PPh₃)I] (70 mg, 0.12 mmol) in CH₂Cl₂ (8 cm³) stirred for 1 h at r.t. was added a solution of [Ir₄(CO)₁₀(PPh₃)(PPh₂H)] 7 (150 mg, 0.10 mmol) in CH₂Cl₂ (20 cm³). After the mixture had been stirred for 10 min it was treated with dbu (17 μl, 0.12 mmol) and stirred for 10 min. It was then filtered under an inert atmosphere and the solvent evaporated *in vacuo*. Crystallization from hexane produced [Ir₄(CO)₁₀(PPh₃)(PPh₂AuPPh₃)] 8 (0.166 mg, 85%). FAB mass spectrum: *m/z* 1959 [*M* + H]⁺.

Rearrangement of Compound 8 into [Ir₄(CO)₉(PPh₃)(μ-PPh₂)(μ-AuPPh₃)] 6.—A solution of compound 8 (30 mg, 0.015 mmol) in toluene (10 cm³) was heated at 70 °C for 15 min. After this time the solvent was evaporated and the mixture purified by preparative TLC with CH₂Cl₂-hexane (1:1) affording [Ir₄(CO)₉(PPh₃)(μ-PPh₂)(μ-AuPPh₃)] 6 (26 mg, 90%). FAB mass spectrum: *m/z* 1931 [*M* + H]⁺.

Kinetics of the Transformation of [Ir₄(CO)₁₁(PPh₂AuPPh₃)] 2 into [Ir₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)(μ-AuPPh₃)] 4.—The kinetics of the reaction was conveniently monitored with a Carl Zeiss DMR21 spectrophotometer over the wavelength range 500–400 nm. The stock solution was made in a Schlenk glass using toluene as a solvent, of concentration of 5.8 × 10⁻⁴ mol dm⁻³. The stock solution was diluted in an UV/VIS cell in the concentration range 5.8 × 10⁻⁵–10.0 × 10⁻⁵ mol dm⁻³. Samples were placed in the thermostatted cell holder of the spectrophotometer (70.0–80.0 ± 0.1 °C) and left to attain thermal equilibrium. The *k*_{obs} values were calculated using the kinetic over-relaxation method (KORE)²⁷ and a SID 501 computer. The values of ΔH[‡] and ΔS[‡] were obtained by a non-weighted linear least-squares analysis of the dependence of the individual values of ln(*k*₁/T) on 1/T. The uncertainties quoted are standard deviations corrected for the number of degrees of freedom, so that 95% confidence limits can be obtained by multiplying by the appropriate Student's factor (1.96) for an infinite number of degrees of freedom.

Structural Characterization of Compounds 2 and 4.—Crystal data and details of measurements for compounds 2 and 4 are summarized in Table 7. Intensity data for both species were collected at room temperature on a Enraf-Nonius CAD4 diffractometer by the ω-2θ scan method, using Mo-Kα radiation (λ = 0.710 69 Å). Fast decay under X-ray exposure and poor diffraction of the crystal prevented extension of data collection

Table 8 Fractional atomic coordinates for compound 2

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Ir(1)	0.174 26(10)	0.155 75(6)	0.675 23(4)	C(13)	0.247 8(18)	-0.006 8(10)	0.586 6(4)
Ir(2)	-0.002 54(10)	0.256 48(6)	0.721 80(4)	C(14)	0.330 9(18)	-0.047 8(10)	0.555 3(4)
Ir(3)	0.071 28(11)	0.108 78(6)	0.758 50(4)	C(15)	0.309 9(18)	-0.032 9(10)	0.507 8(4)
Ir(4)	0.269 71(11)	0.229 00(6)	0.571 54(4)	C(16)	0.205 7(18)	0.023 1(10)	0.491 7(4)
Au	-0.104 06(11)	0.201 33(6)	0.612 1(2)	C(17)	0.122 5(18)	0.064 1(10)	0.523 1(4)
P(1)	0.032 5(7)	0.102 0(4)	0.531 7(3)	C(18)	-0.091 1(13)	0.020 1(10)	0.629 4(5)
P(2)	-0.231 6(7)	0.302 2(4)	0.657 6(9)	C(19)	-0.050 5(13)	-0.060 8(10)	0.638 8(5)
C(1)	0.119 8(25)	0.274 5(16)	0.631 4(7)	C(20)	-0.152 4(13)	-0.117 7(10)	0.651 8(5)
O(1)	0.126 8(20)	0.327 4(12)	0.784 4(10)	C(21)	-0.294 9(13)	-0.093 8(10)	0.655 4(5)
C(2)	-0.054 2(27)	0.204 2(17)	0.817 0(6)	C(22)	-0.335 5(13)	-0.013 0(10)	0.645 9(5)
O(2)	-0.116 2(24)	0.215 6(10)	0.870 1(8)	C(23)	-0.233 6(13)	0.044 0(10)	0.632 9(5)
C(3)	0.202 4(23)	0.045 5(18)	0.709 1(8)	C(24)	-0.393 4(21)	0.271 8(11)	0.503 0(7)
O(3)	0.249 9(19)	-0.019 5(11)	0.706 4(7)	C(25)	-0.428 3(21)	0.271 8(11)	0.455 4(7)
C(4)	0.338 5(30)	0.154 6(18)	0.645 2(10)	C(26)	-0.565 0(21)	0.247 8(11)	0.438 8(7)
O(4)	0.446 4(21)	0.153 8(13)	0.627 8(8)	C(27)	-0.666 8(21)	0.223 9(11)	0.469 8(7)
C(5)	-0.185 4(25)	0.247 1(17)	0.695 8(9)	C(28)	-0.631 9(21)	0.223 9(11)	0.517 4(7)
O(5)	-0.299 7(20)	0.243 1(11)	0.681 3(7)	C(29)	-0.495 2(21)	0.247 9(11)	0.534 0(7)
C(6)	-0.011 1(24)	0.367 1(16)	0.735 1(9)	C(30)	-0.128 5(23)	0.338 3(10)	0.483 8(9)
O(6)	-0.011 2(20)	0.436 1(12)	0.741 3(8)	C(31)	-0.071 0(23)	0.279 5(10)	0.455 0(9)
C(7)	-0.092 4(30)	0.033 1(18)	0.752 4(10)	C(32)	-0.006 3(23)	0.303 6(10)	0.414 8(9)
O(7)	-0.181 2(21)	-0.008 0(13)	0.750 6(7)	C(33)	0.001 0(23)	0.386 6(10)	0.403 3(9)
C(8)	0.144 6(36)	0.058 2(17)	0.812 6(10)	C(34)	-0.056 5(23)	0.445 4(10)	0.432 1(9)
O(8)	0.216 4(26)	0.031 1(14)	0.841 9(8)	C(35)	-0.121 3(23)	0.421 2(10)	0.472 4(9)
C(9)	0.360 5(32)	0.316 1(17)	0.724 5(11)	C(36)	-0.278 8(21)	0.389 5(14)	0.565 7(6)
O(9)	0.413 0(22)	0.368 9(12)	0.710 2(8)	C(37)	-0.387 6(21)	0.443 2(14)	0.550 4(6)
C(10)	0.237 1(31)	0.271 4(21)	0.813 3(10)	C(38)	-0.422 8(21)	0.509 9(14)	0.577 8(6)
O(10)	0.219 6(24)	0.301 2(13)	0.850 0(7)	C(39)	-0.349 2(21)	0.523 0(14)	0.620 5(6)
C(11)	0.431 9(32)	0.161 6(16)	0.766 6(10)	C(40)	-0.240 4(21)	0.469 3(14)	0.635 8(6)
O(11)	0.527 6(22)	0.121 9(12)	0.774 7(8)	C(41)	-0.205 2(21)	0.402 5(14)	0.608 4(6)
C(12)	0.143 6(18)	0.049 2(10)	0.570 6(4)				

Table 9 Fractional atomic coordinates for compound 4

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Ir(1)	0.022 73(12)	0.125 79(5)	0.220 07(10)	C(13)	0.063 9(20)	0.097 7(6)	0.726 8(16)
Ir(2)	0.055 60(12)	0.134 43(5)	0.041 81(10)	C(14)	0.013 9(20)	0.144 0(6)	0.700 1(16)
Ir(3)	0.255 80(12)	0.116 64(5)	0.226 18(10)	C(15)	0.045 1(20)	0.172 0(6)	0.633 7(16)
Ir(4)	0.138 90(13)	0.203 77(5)	0.188 26(11)	C(16)	0.126 2(20)	0.153 8(6)	0.594 0(16)
Au	0.221 04(13)	0.106 98(5)	0.400 18(10)	C(17)	0.434 2(20)	0.106 6(9)	0.645 5(18)
P(1)	0.262 6(7)	0.118 5(3)	0.071 2(7)	C(18)	0.464 4(20)	0.122 1(9)	0.743 7(18)
P(2)	0.278 9(8)	0.086 1(3)	0.563 2(7)	C(19)	0.584 5(20)	0.136 4(9)	0.802 4(18)
C(1)	-0.092 0(27)	0.138 6(10)	0.077 5(21)	C(20)	0.674 4(20)	0.135 2(9)	0.762 9(18)
O(1)	-0.206 6(24)	0.146 9(10)	0.040 8(20)	C(21)	0.644 2(20)	0.119 7(9)	0.664 7(18)
C(2)	-0.061 6(37)	0.155 0(15)	0.286 9(31)	C(22)	0.524 2(20)	0.105 4(9)	0.606 0(18)
O(2)	-0.114 2(27)	0.171 9(11)	0.332 0(23)	C(23)	0.280 4(19)	0.021 8(10)	0.581 9(16)
C(3)	-0.005 5(34)	0.060 2(14)	0.233 3(29)	C(24)	0.179 1(19)	-0.005 1(10)	0.519 8(16)
O(3)	-0.032 3(25)	0.021 8(10)	0.252 8(20)	C(25)	0.177 1(19)	-0.055 2(10)	0.531 5(16)
C(4)	-0.012 2(24)	0.078 7(10)	-0.036 9(20)	C(26)	0.276 3(19)	-0.078 5(10)	0.605 3(16)
O(4)	-0.044 4(23)	0.045 6(9)	-0.091 3(19)	C(27)	0.377 6(19)	-0.051 6(10)	0.667 4(16)
C(5)	0.002 3(31)	0.183 4(13)	-0.050 5(27)	C(28)	0.379 6(19)	-0.001 5(10)	0.655 7(16)
O(5)	-0.030 0(25)	0.212 6(11)	-0.114 9(21)	C(29)	0.288 6(19)	0.062 8(9)	0.015 0(15)
C(6)	0.399 2(36)	0.144 7(14)	0.308 5(29)	C(30)	0.246 9(19)	0.018 8(9)	0.036 8(15)
O(6)	0.490 8(27)	0.162 3(11)	0.361 9(23)	C(31)	0.266 8(19)	-0.024 0(9)	-0.005 7(15)
C(7)	0.290 7(31)	0.051 4(13)	0.259 1(26)	C(32)	0.328 3(19)	-0.022 8(9)	-0.070 1(15)
O(7)	0.313 3(26)	0.012 1(11)	0.284 6(21)	C(33)	0.370 0(19)	0.021 3(9)	-0.092 0(15)
C(8)	0.242 2(29)	0.240 0(12)	0.146 1(24)	C(34)	0.350 1(19)	0.064 1(9)	-0.049 4(15)
O(8)	0.288 9(27)	0.268 6(11)	0.113 1(23)	C(35)	0.349 4(17)	0.162 7(9)	0.034 8(17)
C(9)	-0.006 5(33)	0.245 5(13)	0.140 5(26)	C(36)	0.298 6(17)	0.187 1(9)	-0.056 6(17)
O(9)	-0.095 8(30)	0.265 3(11)	0.125 1(24)	C(37)	0.372 7(17)	0.216 3(9)	-0.088 1(17)
C(10)	0.201 9(33)	0.224 2(13)	0.321 2(29)	C(38)	0.497 7(17)	0.221 1(9)	-0.028 2(17)
O(10)	0.241 5(24)	0.235 2(9)	0.405 3(21)	C(39)	0.548 5(17)	0.196 8(9)	0.063 2(17)
C(11)	0.176 2(20)	0.107 5(6)	0.620 6(16)	C(40)	0.474 4(17)	0.167 6(9)	0.094 7(17)
C(12)	0.145 0(20)	0.079 5(6)	0.687 0(16)				

of 2 beyond $2\theta = 40^\circ$. Both structures were solved by direct methods, light atoms being located by subsequent Fourier difference syntheses. The Ir and P atoms in both 2 and 4, and C and O atoms in 2, were allowed to vibrate anisotropically. Absorption corrections were applied by the Walker and Stuart method.²⁸ The H atoms of the phenyl groups were added in calculated positions (C-H 1.08 Å) and refined 'riding' on their

respective C atoms. The SHELX 76²⁹ package of crystallographic programs has been used in all calculations. Fractional atomic coordinates for 2 and 4 are reported in Tables 8 and 9.

Additional material available from the Cambridge Crystallographic Data Centre comprises H-atom coordinates, thermal parameters and remaining bond lengths and angles.

Acknowledgements

We thank A. J. Poë for helpful kinetic discussions, S. Naylor (MRC Toxicology Unit) for FAB mass spectral measurements, M. Martinelli (Cambridge) and F. Y. Fujiwara (Campinas) for ^{31}P NMR data, J. Lewis and B. F. G. Johnson (Cambridge) for their help and encouragement, Johnson Matthey for a generous loan of IrCl_3 , Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brazil (F. S. L., M. D. V.), FAPESP, Brazil (M. D. V.) and Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST), Italy (D. B., F. G.) for research grants.

References

- 1 P. Braunstein and J. Rose, *Gold Bull.*, 1985, **18**, 17.
- 2 I. D. Salter, *Adv. Organomet. Chem.*, 1989, **29**, 249.
- 3 K. P. Hall and D. M. P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.*, 1984, **32**, 237.
- 4 J. W. Lauher and K. Wald, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 7648.
- 5 R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed Engl.*, 1982, **21**, 711.
- 6 See, for example, T. M. G. Carneiro, D. Matt and P. Braunstein, *Coord. Chem. Rev.*, 1989, **96**, 49; T. J. Henly, R. J. Shapley and A. L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.*, 1986, **310**, 55; R. Della Pergola, L. Garlaschelli, F. Demartin, M. Manassero, N. Masciocchi and M. Sansoni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 127; M. L. Blohm and W. L. Gladfelter, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 459; A. Albinati, F. Demartin, P. Janser, L. F. Rhodes and L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 2115; S. B. Colbran, C. M. Hay, B. F. G. Johnson, F. Lahoz, J. Lewis and P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1766; M. I. Bruce, P. E. Corbin, P. A. Humphrey, G. A. Koutsantonis, M. J. Liddell and E. R. T. Tiekink, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 674.
- 7 C. P. Horwitz and D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 8147.
- 8 B. F. G. Johnson, D. A. Kaner, J. Lewis and M. J. Rosales, *J. Organomet. Chem.*, 1982, **238**, C73.
- 9 A. K. Chipperfield, C. E. Housecroft and A. L. Rheingold, *Organometallics*, 1990, **9**, 681.
- 10 C. E. Housecroft, M. S. Shongwe and A. L. Rheingold, *Organometallics*, 1989, **8**, 2651.
- 11 G. A. Carriedo, V. Riera, M. L. Rodriguez, P. G. Jones and J. Lautner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989, 639.
- 12 J. N. Nicholls, P. R. Raithby and M. D. Vargas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1617.
- 13 B. E. Mann, R. Khattar and M. D. Vargas, unpublished work.
- 14 P. R. Raithby, M. D. Vargas and F. S. Livotto, unpublished work.
- 15 D. Braga, F. Grepioni, F. S. Livotto and M. D. Vargas, *J. Organomet. Chem.*, 1990, **391**, C28.
- 16 R. Ros, A. Scrivanti, V. G. Albano, D. Braga and L. Garlaschelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 2411.
- 17 See, for example, D. Braga and F. Grepioni, *J. Organomet. Chem.*, 1987, **336**, C9; A. Strawczynski, R. Ros, R. Roulet, D. Braga, C. Gradella and F. Grepioni, *Inorg. Chim. Acta*, 1990, **170**, 17.
- 18 L. Kane-Maguire, E. Sinn and M. D. Vargas, unpublished work.
- 19 V. Albano, P. Bellon and V. Scatturin, *Chem. Commun.*, 1967, 730.
- 20 S. Naylor and M. D. Vargas, *J. Organomet. Chem.*, 1990, **386**, 275.
- 21 D. C. Sonnenberger and J. D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 2113.
- 22 D. J. Taube and P. C. Ford, *Organometallics*, 1986, **5**, 99.
- 23 A. J. Poë, in *Metal Clusters*, ed. M. Moskovits, Wiley, New York, 1986.
- 24 J. Powell, E. Fuchs, M. R. Gregg, J. Phillips and M. V. R. Steiner, *Organometallics*, 1990, **9**, 387.
- 25 S. B. Colbran, B. F. G. Johnson, J. Lewis and R. M. Sorrell, *J. Organomet. Chem.*, 1985, **296**, C1.
- 26 R. J. Whiman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1982, 2294.
- 27 C. G. Swain, M. S. Swain and L. F. Berg, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1980, **20**, 47.
- 28 N. Walker and D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1983, **39**, 158.
- 29 G. M. Sheldrick, SHELX 76 system of computer programs, University of Cambridge, 1976.

Received 25th June 1991; Paper 1/03153H

Synthesis and Structural Characterization of the Phosphido Cluster $[\text{Ir}_4\text{H}(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ and its Facile Carbonyl Substitution Reactions with a Series of Phosphines and Phosphites †

Fatima S. Livotto,^a Paul R. Raithby^b and Maria D. Vargas^{a,b}

^a Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, Campinas, 13081, SP, Brazil

^b University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, UK

The tetranuclear cluster $[\text{Ir}_4\text{H}(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **1** is formed from $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ **2** by deprotonation, which yields $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]^-$ **3**, followed by protonation of the anion. It has been fully characterized by an X-ray analysis, and exhibits a tetrahedral arrangement of metal atoms with the three basal edges bridged by a phosphido, a hydrido and a carbonyl ligand. Both **1** and **3** undergo facile carbonyl substitution reactions with phosphites and phosphines L [PPh_3 , PPhMe_2 , $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ or $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X-4})_3$ (X = F, Cl, Me, 4-OMe or 2-OMe)] to give $[\text{Ir}_4\text{H}(\text{CO})_9\text{L}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **4a-4h** and $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9\text{L}(\mu\text{-PPh}_2)]^-$ **5a-5h** respectively, the latter being converted into the corresponding hydride derivatives by protonation. Further substitution of a CO in **4a-4h** affords $[\text{Ir}_4\text{H}(\text{CO})_8\text{L}_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ **6a-6h**. An X-ray analysis of $[\text{Ir}_4\text{H}(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ **4a** shows that carbonyl substitution has occurred at a basal Ir atom which is not bridged by the phosphido ligand.

The synthesis and reactivity of carbonyl clusters of the iron subgroup stabilized by the phosphido (PR_2) ligand have been the subject of numerous recent systematic studies.^{1,2} These clusters have been prepared by several routes¹⁻³ including (i) the action of PR_2H on a binary carbonyl cluster under thermolytic conditions,⁴ (ii) the thermolysis of PR_2H -containing clusters,⁵ (iii) via a deprotonation/protonation sequence of co-ordinated PR_2H -containing clusters,⁶ and (iv) by thermally induced cleavage of a P-C bond of co-ordinated $\text{R}_2\text{PC}\equiv\text{CR}'$ ligands,^{1,7} the latter process occasionally being favoured by the action of Me_3NO .⁸ Studies of the reactivities of these species have shown, as a general rule, that the PR_2 bridge is flexible, and helps to maintain the integrity of the cluster framework during chemical transformations,^{1,2,8,9} although in the absence of other more favourable reaction sites the PR_2 fragment has been shown to behave as a non-innocent ligand, and undergo a series of transformations.^{2,10,11}

Analogous studies of iridium tri- and tetra-nuclear clusters containing PR_2 bridges are extremely rare.¹²⁻¹⁶ We now report that $[\text{Ir}_4\text{H}(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **1** is readily obtained from $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ **2** via either route (ii) or (iii), and that it undergoes facile carbonyl substitution with a series of phosphines and phosphites. This compound provides not only a convenient entry into the chemistry of Ir_4 phosphido species,^{14,15} but also an opportunity of comparing the reactivities of iridium and analogous osmium cluster compounds. A preliminary communication of part of this work has appeared,¹³ and the chemistry of the analogous triphenylphosphine gold complex $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ has been reported.¹⁶

Results and Discussion

Synthesis of $[\text{Ir}_4\text{H}(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **1.**—The light orange compound $[\text{Ir}_4\text{H}(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **1** was obtained in yields above 95% from the reaction of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ **2** with 1

equivalent of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (dbu) in dichloromethane under a CO or N_2 atmosphere, which gave a bright red, air-sensitive monoanionic species **3**, followed by protonation with HBF_4 . Complex **1** was also produced in 90% yield from the thermolysis of **2** in toluene at 100 °C. This orange crystalline compound is soluble in common organic solvents, stable in the solid state under an atmosphere of N_2 , and was formulated on the basis of microanalysis and spectroscopic measurements (Tables 1 and 2). The ^1H NMR consists of a resonance at $\delta -12.9$ indicating a hydride-metal linkage, strongly coupled with the phosphido phosphorus, suggesting that the two nuclei were located *trans* to each other. In the ^{31}P NMR spectrum the downfield phosphorus chemical shift of $\delta 286.9$ is within the range observed for compounds in which the phosphido ligands bridge metals involved in M-M bonds.¹⁷ The IR spectrum in the ν_{CO} region shows the presence of one bridging carbonyl in addition to terminal carbonyls.

The reaction of compound **1** with dbu in a number of solvents, or LiBu in diethyl ether, under CO or N_2 results in the reformation of **3**, which is thus proposed to be $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]^-$ on the basis of spectroscopic data only (Tables 1 and 2). Its $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$ salt could not be isolated, as **3** seems to react to yield a mixture of unidentified anions upon addition of $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$ in methanol, and the $[\text{Hdbu}]^+$ salt of **3** is air sensitive even in the solid state. The ^1H NMR spectrum of the Li^+ salt of **3** ($\delta -20$ to $+10$) exhibits only resonances due to aromatic protons, and the singlet observed in the ^{31}P NMR spectrum $\delta 205.5$, although shifted to higher field compared to that of **1**, due to the shielding effect of the cluster negative charge on the phosphorus, still suggests the presence of an Ir-Ir bond bridged by the phosphido group. In this case, however, the IR spectrum exhibits only terminal CO stretches. Compounds **1** and **3** were therefore formulated as having the structures shown. For **3**, a structure containing two terminal CO groups per Ir atom bridged by the PPh_2 ligand and three CO groups on each of the other two apices of the Ir_4 tetrahedron is consistent with the data. The structure proposed for **1** has been confirmed by a single-crystal X-ray diffraction study; however suitable crystals of **3** have not been obtained.

† Supplementary data available: see Instructions for Authors, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, Issue 1, pp. xxiii-xxviii.

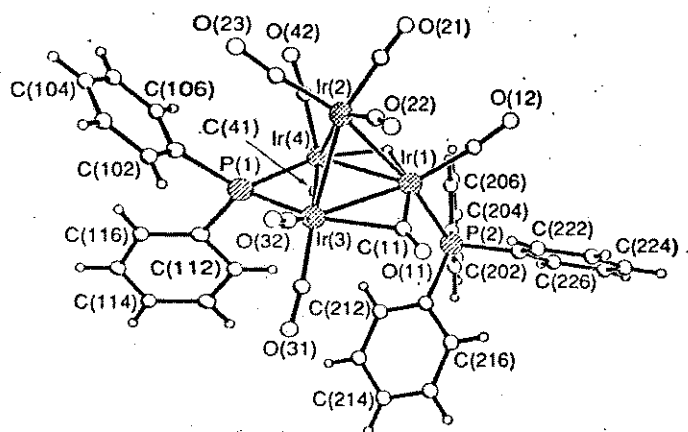


Fig. 2 The molecular structure of compound 4a showing the atom labelling scheme

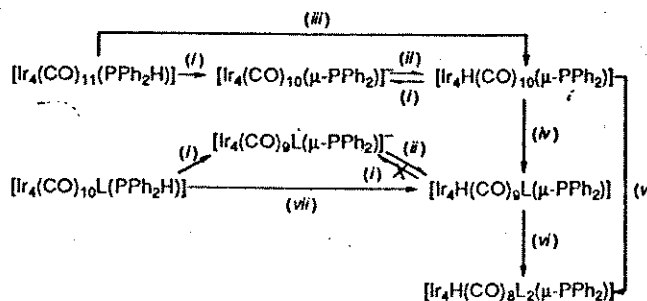
Table 4 Selected bond lengths (Å) and angles (°) for compound 4a

Ir(1)–Ir(2)	2.706(2)	Ir(1)–Ir(3)	2.771(2)
Ir(1)–Ir(4)	2.785(2)	Ir(1)–P(2)	2.342(10)
Ir(1)–C(11)	1.95(5)	Ir(2)–Ir(3)	2.724(2)
Ir(2)–Ir(4)	2.719(2)	Ir(3)–Ir(4)	2.802(2)
Ir(3)–P(1)	2.289(9)	Ir(3)–C(11)	2.27(4)
Ir(4)–P(1)	2.311(11)		
Ir(2)–Ir(1)–Ir(3)	59.6(1)	Ir(2)–Ir(1)–Ir(4)	59.3(1)
Ir(3)–Ir(1)–Ir(4)	60.6(1)	Ir(2)–Ir(1)–P(2)	168.9(3)
Ir(3)–Ir(1)–P(2)	112.8(3)	Ir(4)–Ir(1)–P(2)	110.3(2)
Ir(2)–Ir(1)–C(11)	88.3(12)	Ir(3)–Ir(1)–C(11)	54.3(12)
Ir(4)–Ir(1)–C(11)	114.8(12)	P(2)–Ir(1)–C(11)	93.3(13)
Ir(1)–Ir(2)–Ir(3)	61.4(1)	Ir(1)–Ir(2)–Ir(4)	61.8(1)
Ir(3)–Ir(2)–Ir(4)	62.0(1)	Ir(1)–Ir(3)–Ir(2)	59.0(1)
Ir(1)–Ir(3)–Ir(4)	60.0(1)	Ir(2)–Ir(3)–Ir(4)	58.9(1)
Ir(1)–Ir(3)–P(1)	112.8(3)	Ir(2)–Ir(3)–P(1)	85.7(3)
Ir(4)–Ir(3)–P(1)	52.8(3)	Ir(1)–Ir(3)–C(11)	44.1(12)
Ir(2)–Ir(3)–C(11)	81.7(12)	Ir(4)–Ir(3)–C(11)	104.1(12)
P(1)–Ir(3)–C(11)	156.9(13)	Ir(1)–Ir(4)–Ir(2)	58.9(1)
Ir(1)–Ir(4)–Ir(3)	59.5(1)	Ir(2)–Ir(4)–Ir(3)	59.1(1)
Ir(1)–Ir(4)–P(1)	111.6(3)	Ir(2)–Ir(4)–P(1)	85.4(3)
Ir(3)–Ir(4)–P(1)	52.1(2)	Ir(3)–P(1)–Ir(4)	75.0(3)
Ir(1)–C(11)–Ir(3)	81.6(13)		

average Ir–Ir distance in 4a (2.751 Å) is *ca.* 0.01 Å longer than in 1, which may reflect the increase in electron density on the metal core induced by the introduction of the terminal phosphine ligand co-ordinated to Ir(1). The phosphine ligand occupies an axial site and is pseudo-*trans* to the Ir(1)–Ir(2) edge [Ir(2)–Ir(1)–P(2) 168.9(3)°]. The ligand arrangement involving the phosphine is comparable to that in the clusters [Ir₄(CO)₁₁L] (L = PPh₃, PPh₂Me or PPhMe₂)²⁴ and [Ir₄(CO)₉(2,3-η:5,6-η-nbd)(PPh₃)] (nbd = norbornadiene).²⁵ The Ir(1)–Ir(2) length, as in 1 and the gold analogue [Ir₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)(μ-AuPPh₃)],¹⁶ remains the shortest metal–metal contact in the structure, but is lengthened by *ca.* 0.03 Å compared to the value in 1.

The bridging carbonyl in compound 4a shows a greater asymmetry than in 1. The shorter Ir–C(carbonyl) distance is associated with Ir(1) which is co-ordinated to the terminal phosphine ligand. The remaining eight carbonyl ligands are terminally co-ordinated and are essentially linear. The bridging PPh₂ group in 4a shows less asymmetry than in 1, and at the 3σ level the two Ir–P distances are not significantly different. The average Ir–P distance of 2.30 Å is *ca.* 0.04 Å shorter than the terminal Ir(1)–P(2) distance. As in 1, the hydride was not located directly but its position along the Ir(1)–Ir(4) edge is confirmed by potential-energy calculations.²¹

Other Synthetic Routes to [Ir₄H(CO)₉(PPh₃)(μ-PPh₂)] 4a.—



Scheme 1 (i) dbu (1 equivalent) in CH₂Cl₂, or LiBu in thf; (ii) HBF₄ in CH₂Cl₂; (iii) toluene, 100 °C, 1.5 h; (iv) L = PPh₃, PPh₂Me, P(OPh)₃ or P(C₆H₄X-4)₃ (X = F, Cl, Me or OMe) (1.5 equivalents), CH₂Cl₂, 25 °C; (v) L = PPh₃ or P(C₆H₄X-4)₃ (X = Cl or Me) (6 equivalents), thf, 40 °C; (vi) L = PPh₃ (1 equivalent), Me₃NO (1 equivalent), CH₂Cl₂; (vii) L = PPh₃ (7a), toluene, 100 °C, 0.25 h

Deprotonation of compound 1 with an excess of LiBu in tetrahydrofuran (thf), followed by addition of equivalent amounts of PPh₃ to the bright red solution of the anion 3, resulted in its instantaneous darkening, with the formation of an unstable brown anionic species, which could not be isolated and was characterized only by IR spectroscopy. This compound was formulated as [Ir₄(CO)₉(PPh₃)(PPh₂)]⁻ 5a, as its protonation gave 4a in 90% yield. Interestingly, when the deprotonation of 1 was achieved with 1 equivalent of dbu, 4a was formed immediately, which indicated that the basicity of the anion 5a initially formed is higher than that of dbu, as it deprotonated [Hdbu]⁺ to give the hydride 4a (Scheme 1). When an excess of PPh₃ was added to the monoanion 3, followed by protonation, the disubstituted derivative 6a was also produced in yields up to 40%. The enhancement in the substitution lability found for the anion 3, when compared to that of the hydrido compound 1, is not unique. Indeed the anions [Ru₃(CO)₁₁]⁻ and [Ru₃(CO)₁₁(CO₂Me)]⁻ have been found to be many orders of magnitude more substitutionally labile than are either [Ru₃(CO)₁₂] or [Ru₃H(CO)₁₁(CO₂Me)]⁻,²⁶ and kinetic studies, to establish whether in the case of compounds 1 and 3 this enhanced lability can also be attributed to an increase in the dissociative component, are in progress.

Compound 4a was also produced from [Ir₄(CO)₁₀(PPh₃)(PPh₂H)] 7a *via* deprotonation with LiBu followed by protonation, as described for the synthesis of 1, with formation of the intermediate 5a. Furthermore, thermolysis of compound 7a gives 4a in quantitative yields. A comparison of the conditions for the decarbonylation of 2 and 7a (at 100 °C, 1.5 and 0.25 h, respectively) shows that compound 7a is the more labile. Recent ¹³C NMR studies have established that 2 exists predominantly as the non-bridged isomer,²⁷ while 7a exhibits the same structure as those of other disubstituted Ir₄ derivatives, with three bridging CO ligands.²⁴ The same argument is proposed to explain the increase in lability observed in the reactions of [Ir₄(CO)_{12-n}L_n] + L (L = PPh₃, PPh₂Me, or AsPh₃; n = 0 < 1 < 2 < 3),^{28,29} *i.e.* change from a non-bridged to a bridged system²⁸ can therefore also be invoked to explain the increasing lability observed in the decarbonylations of 2 and 7a.

At this stage a comparison between the analogous hydrido-phosphido compounds [Ir₄H(CO)₁₀(μ-PPh₂)] 1 and [Os₃H(CO)₁₀(μ-PPh₂)] is pertinent. Both have been produced *via* the decarbonylation, and the base/acid sequential reactions of [Ir₄(CO)₁₁(PPh₂H)] 2 and [Os₃(CO)₁₁(PPh₂H)]¹¹ respectively, and exhibit a rich carbonyl substitution chemistry, which in the case of the iridium derivative is only at its infancy.^{13,15} Differences in their behaviour have been noted, though the osmium derivative can be activated reversibly under thermolytic conditions to yield [Os₃H₂(CO)₉(μ₃-PPh(C₆H₄))], the cyclometallation of 1 has not been observed. Also, while compound 1 undergoes extremely facile carbonyl substitution with phosphorus-donor ligands *via* an associative mechanism,

Table 1 Physical and analytical* data for the new complexes

Compound ^b	Yield ^c (%)	$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$	Analysis (%)	
			C	H
1 $[\text{Ir}_4\text{H}(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2)]$	98	2090w, 2061s, 2049vs, 2021m, 2013m, 2002vw, 1846w	21.5 (21.4)	0.9 (0.9)
3 $[\text{Hdbu}][\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2)]$	63	2052m, 2015s, 1988vs, 1921w (sh), 1785vw (br)	—	—
4 $[\text{Ir}_4\text{H}(\text{CO})_9\text{L}(\text{PPh}_2)]$ L = PPh_3 a	86	2072s, 2040s (sh), 2034vs, 2007s, 1996m, 1983m, 1826w	31.8 (31.9)	1.8 (1.8)
PPh_2Me b	85	2071s, 2038m (sh), 2033vs, 1996m, 1981m, 1815w (br)	29.2 (29.0)	1.8 (1.7)
P(OPh)_3 c	70	2064m, 2054m, 2033vs, 1997s, 1995s (sh), 1822m	30.6 (30.9)	1.7 (1.7)
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_3$ d	73	2073s, 2047s (sh), 2036vs, 2010s, 1995m, 1984m, 1824w	29.8 (29.8)	1.7 (1.5)
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-4)_3$ e	70	2074s, 2045s (sh), 2036vs, 2010s, 1996m, 1984m, 1824w	30.9 (30.7)	1.6 (1.5)
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-4)_3$ f	89	2070m, 2038s (sh), 2032vs, 2005s, 1993m, 1981m, 1824w	30.5 (30.4)	2.0 (2.1)
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-4)_3$ g	90	2069s, 2036s (sh), 2032vs, 2005s, 1993m, 1981m, 1824w	32.2 (32.2)	2.1 (2.1)
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-2)_3$ h ^f	50	2067m, 2042s, 2027vs, 2003s, 1989w, 1985w (sh), 1973w, 1953w, 1829vw	31.9 (31.8)	2.0 (2.0)
6 $[\text{Ir}_4\text{H}(\text{CO})_8\text{L}_2(\text{PPh}_2)]$ L = PPh_3 a	86	2054s, 2045m (sh), 2026s (sh), 2023vs, 1998m, 1987m (sh), 1983s, 1978m (sh), 1806w (br)	40.0 (39.5)	2.9 (2.4)
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-4)_3$ e	45	2057s, 2050m (sh), 2032s (sh), 2027vs, 2023s (sh), 2000m, 1992m (sh), 1987s, 1980m, 1974m (sh), 1960w (sh), 1811w (br) ^g	38.2 (37.3)	2.3 (1.9)
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-4)_3$ f	46	2052vs, 2043m (sh), 2026s (sh), 2021s, 1995m, 1986s (sh), 1982vs, 1975m (sh), 1800w (br) ^g	42.3 (41.8)	3.1 (2.6)

* Calculated values are given in parentheses. ^b All compounds are dark orange except 2 and 3 which are purple and light orange. ^c Based on the iridium reactant. ^d Measured in hexane unless otherwise stated. ^e Poor microanalysis data were obtained, due to sensitivity of the compounds. ^f Crystallizes with $0.4\text{CH}_2\text{Cl}_2$. ^g Measured in CH_2Cl_2 .

Table 2 Proton and $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR data^a for the new complexes

Compound	^1H (δ)	$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (δ)
1 ^b	—12.90 [d, 1 H, $\mu\text{-H}$, $J(\text{PH})$ 55], 7.14–7.76 (m, 10 H, Ph)	286.9 (s) ^c
3 ^b	—11.59 [dd, 1 H, $\mu\text{-H}$, $J(\text{PH})$ 56, 6], 6.74–7.70 (m, 25 H, Ph)	205.5 (s)
4a (L = PPh_3) ^b	—12.00 [dd, 1 H, $\mu\text{-H}$, $J(\text{PH})$ 57, 6], 0.41 [d, 3 H, Me $J(\text{PH})$ 10], 6.73–7.71 (m, 20 H, Ph)	0.42 (s, 1 P, PPh_3), 276.18 (s, 1 P, PPh_2)
4b (L = PPh_2Me) ^b	—11.80 [br, d, 1 H, $\mu\text{-H}$, $J(\text{PH})$ 54.1], 6.82–7.88 (m, 25 H, Ph)	
4c [L = P(OPh)_3] ^d	—11.77 [dd, 1 H, $\mu\text{-H}$, $J(\text{PH})$ 56, 6], 6.66–7.71 (m, 22 H, Ph and 4- FC_6H_4)	
4d [L = $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_3$] ^d	—11.83 [dd, 1 H, $\mu\text{-H}$, $J(\text{PH})$ 56, 6], 6.62–7.64 (m, 22 H, Ph and 4- ClC_6H_4)	
4e [L = $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-4)_3$] ^d	—11.59 [dd, 1 H, $\mu\text{-H}$, $J(\text{PH})$ 57, 6], 2.40 (s, 3 H, Me), 6.75–7.48 (m, 22 H, Ph and C_6H_4)	
4f [L = $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-4)_3$] ^d	—11.58 [dd, 1 H, $\mu\text{-H}$, $J(\text{PH})$ 57, 6], 2.40 (s, 3 H, Me), 6.69–7.64 (m, 22 H, Ph and C_6H_4)	
4g [L = $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-4)_3$] ^d		

^a Chemical shifts in ppm, coupling constants in Hz. ^b Measured in CD_2Cl_2 . ^c Chemical shifts positive to high frequency of 85% H_3PO_4 (external). ^d Measured in CDCl_3 .

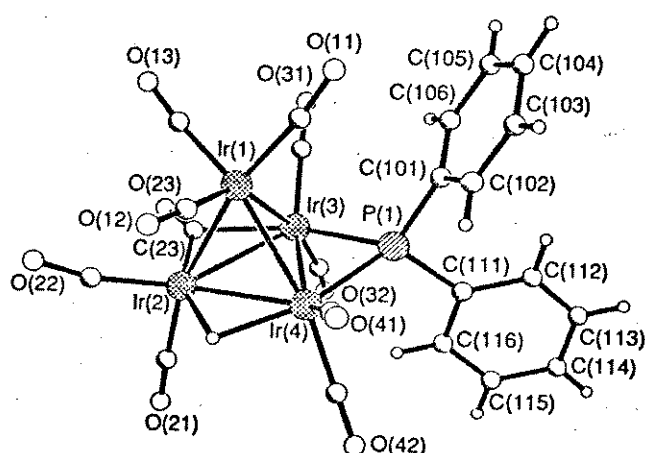
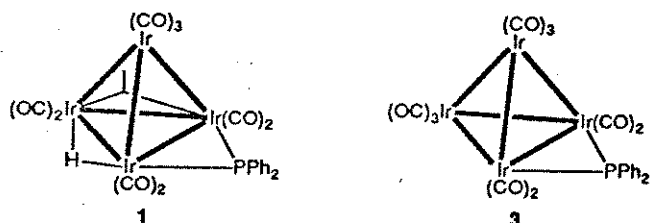


Fig. 1 The molecular structure of compound 1 showing the atom labelling scheme

Crystal and Molecular Structure of Compound 1.—The crystal consists of discrete molecular units of $[\text{Ir}_4\text{H}(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$, which are separated at normal van der Waals distances. A view of the molecule appears in Fig. 1. Relevant bond distances and angles are in Table 3.

The four iridium atoms define a distorted tetrahedron with Ir–Ir edge lengths in the range 2.677(2)–2.797(2) Å, which is comparable to values reported in di- and tri-substituted Ir_4 clusters with the general formula $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12-n}(\text{PPh}_3)_n]$ ($n = 2$ or 3).¹⁸ The average Ir–Ir distance in 1 of 2.737 Å is somewhat longer than the Ir–Ir distance of 2.693 Å in the parent binary

carbonyl $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$.¹⁹ The three basal edges of the tetrahedron are bridged by a carbonyl $[\text{Ir}(2)\text{—Ir}(3)$ 2.735(2) Å],

Table 3 Selected bond lengths (Å) and angles (°) for compound 1

Ir(1)–Ir(2)	2.677(2)	Ir(1)–Ir(3)	2.734(2)
Ir(1)–Ir(4)	2.712(2)	Ir(2)–Ir(3)	2.735(2)
Ir(2)–Ir(4)	2.769(3)	Ir(3)–Ir(4)	2.797(2)
Ir(3)–P	2.342(11)	Ir(4)–P	2.292(10)
Ir(2)–C(23)	1.92(4)	Ir(3)–C(23)	2.14(4)
Ir(2)–Ir(1)–Ir(3)	60.7(1)	Ir(2)–Ir(1)–Ir(4)	61.8(1)
Ir(3)–Ir(1)–Ir(4)	61.8(1)	Ir(1)–Ir(2)–Ir(3)	60.7(1)
Ir(1)–Ir(2)–Ir(4)	59.7(1)	Ir(3)–Ir(2)–Ir(4)	61.1(1)
Ir(3)–Ir(2)–C(23)	51.2(12)	Ir(4)–Ir(2)–C(23)	112.2(12)
Ir(1)–Ir(3)–Ir(2)	58.6(1)	Ir(1)–Ir(3)–Ir(4)	58.7(1)
Ir(2)–Ir(3)–Ir(4)	60.1(1)	Ir(1)–Ir(3)–P	84.2(2)
Ir(2)–Ir(3)–P	112.1(2)	Ir(4)–Ir(3)–P	52.1(2)
Ir(1)–Ir(3)–C(23)	79.3(11)	Ir(2)–Ir(3)–C(23)	44.4(11)
Ir(4)–Ir(3)–C(23)	104.4(11)	P(1)–Ir(3)–C(23)	156.3(12)
Ir(1)–Ir(4)–Ir(2)	58.5(1)	Ir(1)–Ir(4)–Ir(3)	59.5(1)
Ir(2)–Ir(4)–Ir(3)	58.9(1)	Ir(1)–Ir(4)–P	85.6(2)
Ir(2)–Ir(4)–P	112.5(3)	Ir(3)–Ir(4)–P	53.7(3)
Ir(3)–P–Ir(4)	74.2(3)	Ir(2)–C(23)–Ir(3)	84.4(15)

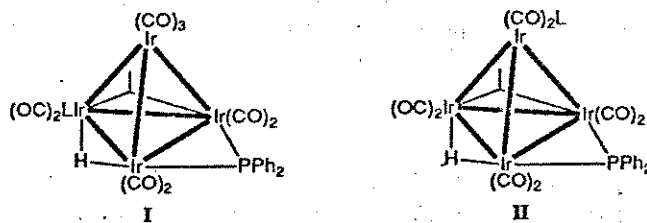
a hydride [Ir(2)–Ir(4) 2.769(3) Å] and a PPh₂ group [Ir(3)–Ir(4) 2.797(2) Å], respectively. These three distances are all longer than the three unbridged apex to base edges (average 2.708 Å). In particular, it is interesting that, as in other Ir₄ clusters,²⁰ instead of the expected shortening of an Ir–Ir edge associated with a bridging carbonyl ligand, in 1 the Ir(2)–Ir(3) edge is marginally longer than the unbridged edges. The Ir–Ir distances in 1 follow the same trends as in the isolobal cluster [Ir₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)(μ-AuPPh₃)].¹⁶ There are, however, small differences between the metal cores between the two structures. The Ir–Ir edge bridged by the AuPPh₃ group is *ca.* 0.03 Å shorter than the equivalent hydride-bridged edge in 1, and the phosphine- and carbonyl-bridged edges in the gold derivative are *ca.* 0.03 and 0.04 Å longer, respectively, than the equivalent edges in 1. In both complexes the shortest Ir–Ir distance is between the apical Ir atom and the basal Ir atom that is not bonded to the bridging PPh₂ group.

The ligand distribution in compound 1 is also similar to that in [Ir₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)(μ-AuPPh₃)].¹⁶ In both clusters nine of the carbonyl ligands are terminal and essentially linear, with three co-ordinated to the apical Ir atom and two to each of the basal Ir atoms. Apparently, the bridging carbonyl in 1 shows a greater asymmetry [Ir(2)–C(23) 1.92(4) Å and Ir(3)–C(23) 2.14(4) Å] than in the gold analogue [both Ir–C distances are 2.01(3) Å], but the high estimated standard deviations make a detailed assessment of the bonding meaningless. However, both clusters show an asymmetry in the Ir–P distances of the bridging PPh₂ group [Ir–P 2.29(1) and 2.34(1) in 1, and 2.29(1) and 2.36(1) Å in the gold cluster]. In both complexes the longer of the Ir–P distances involves the Ir atom which is also bonded to the bridging carbonyl. The Ir–P–Ir angles are essentially equivalent in the two clusters. The phosphorus atom of the PPh₂ group adopts a distorted-tetrahedral geometry and is virtually coplanar with the basal Ir₃ triangle [the Ir(3)–Ir(4)–P(1) plane makes an angle of 1.8° with the Ir(2)–Ir(3)–Ir(4) plane] and with the bridging ligand [the Ir(3)–Ir(4)–P(1) plane makes an angle of 3.5° with the Ir(2)–Ir(3)–C(23) plane]. The hydride ligand was not located directly, but potential-energy calculations²¹ suggest that it bridges the Ir(2)–Ir(4) edge.

Reactions of Complex 1 with Phosphites and Phosphines.—Substitution of a CO in compound 1 is easily and selectively achieved with a range of phosphites and phosphines L, to generate complexes with the general formula [Ir₄H(CO)₉L(μ-PPh₂)] [L = PPh₃ 4a, PPhMe₂ 4b, P(OPh)₃ 4c or P(C₆H₄-X-4)₃ (X = F 4d, Cl 4e, Me 4f, 4-OMe 4g or 2-OMe 4h)] in acetonitrile, tetrahydrofuran, dichloromethane, or hexane at room temperature. The dark orange monosubstituted derivatives 4a–4h, the formation of which is conveniently monitored

by IR spectroscopy, are produced in yields of between 60 and 90% (after purification by thin-layer chromatography and crystallization), depending on the nucleophile and the reaction conditions. Kinetic studies of these reactions have shown that they proceed *via* an associative mechanism, and will be reported elsewhere.²² Studies have been reported²³ in which the reaction of 1 with PPh₃ under various conditions was followed on a FAB mass spectrometry probe in an attempt to detect a possible intermediate resulting from addition of PPh₃, but besides 1 only 4a was detected. However, further substitution of CO has been achieved by using higher concentrations of the nucleophile, longer reaction times, and by increasing the reaction temperature to 40 °C, to give compounds [Ir₄H(CO)₈L₂(μ-PPh₂)] [L = PPh₃ 6a, PPhMe₂ 6b, P(OPh)₃ 6c or P(C₆H₄-X-4)₃ (X = F 6d, Cl 6e, Me 6f, 4-OMe 6g or 2-OMe 6h)], in yields not higher than 40%, after purification and crystallization, and these results suggest that the reaction conditions in the FAB matrix are milder than those described above. The best yields of compounds 6a, 6e and 6f were obtained by reaction of 4a, 4e and 4f with the respective phosphines in the presence of Me₃NO, and these species were formulated on the basis of microanalysis and spectroscopic measurements only (Tables 1 and 2).

Complexes 4a–4h are orange crystalline solids, which are air stable and soluble in common organic solvents. The data discussed below suggest that they all exhibit similar structures. The FAB mass spectra of compounds 4b–4h display a [MH]⁺ ion as well as ions resulting from stepwise loss of five CO ligands and from a complicated fragmentation of PPh₂ and PR₃ groups, as has been previously reported for 4a.²³ The IR spectra of the P(C₆H₄-X-4)₃ derivatives exhibit identical patterns, but show an expected small wavenumber shift towards lower frequencies with the increase in the basicity of the PR₃ ligand. Variation in the Tolman cone angle of the phosphorus donor ligand [P(OPh)₃ < P(C₆H₄-X-4)₃] results only in slight changes in the IR patterns of the derivatives. The room-temperature ¹H NMR spectra of compounds 4a–4h are very similar, and establish that these species contain μ-HIr₂ groups, with the protons coupled to the two inequivalent phosphorus atoms of the PR₂ ligand (*ca.* 56.4 Hz) and of the PR₃ group (*ca.* 5.9 Hz). The ³¹P-{¹H} NMR spectrum of 4a consists of two uncoupled resonances, at δ –0.4 and 276.2, which indicate first that the two ligands are not bonded to the same Ir atom and secondly that the PPh₂ bridging group spans an Ir–Ir bond. Compounds 4a–4h were thus proposed to have one of the structures shown, with a PR₃ ligand substituting either the axial CO on the basal Ir atom that does not support the PPh₂ ligand (I), or one of the CO ligands on the apical Ir atom (II). In order to establish unequivocally their structures a single X-ray diffraction study of derivative 4a was undertaken, which confirmed structure I.



Crystal and Molecular Structure of Compound 4a.—The molecular structure of compound 4a is shown in Fig. 2. Relevant bond distances and angles are in Table 4. The Ir–Ir distances in the Ir₄ tetrahedron in 4a follow the same trends as in the structure of 1. The three basal edges which are bridged by a carbonyl [Ir(1)–Ir(3) 2.771(2) Å], a hydride [Ir(1)–Ir(4) 2.785(2) Å], and a PPh₂ group [Ir(3)–Ir(4) 2.802(2) Å], respectively, all are longer than the three unbridged apex-to-base edges (average 2.716 Å). The largest difference between the basal Ir–Ir distances in 1 and 4a is an increase in the carbonyl-bridged edge length of *ca.* 0.04 Å in the phosphine-substituted derivative. The overall

Table 5 Crystal data and details of measurements for compounds 1 and 4a*

	1	4a
Formula	C ₂₂ H ₁₁ Ir ₄ O ₁₀ P	C ₃₉ H ₂₆ Ir ₄ O ₉ P ₂ + disordered solvent
M _r	1235.1	1469.3
Crystal size (mm)	0.057 × 0.120 × 0.236	0.15 × 0.19 × 0.39
Colour, habit	Orange tablet	Orange block
Space group	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
a/Å	8.796(2)	20.605(2)
b/Å	17.168(4)	10.293(1)
c/Å	18.021(2)	20.937(2)
β/°	91.12(2)	104.34(1)
U/Å ³	2720.8(9)	4302.1(7)
D _c /g cm ⁻³	3.015	2.269
μ/cm ⁻¹	196.11	124.57
F(000)	2184	2680
Scan speed (s per step)	1.0–4.0	0.75–3.0
Index ranges	–9 ≤ h ≤ 9, 0 ≤ k ≤ 17, 0 ≤ l ≤ 18	–21 ≤ h ≤ 20, 0 ≤ k ≤ 10, 0 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	3514	5463
Independent reflections (R _{int})	3119 (0.0304)	4937 (0.0560)
Observed reflections	2128 [F > 4σ(F)]	3196 [F > 6σ(F)]
Transmission factors	0.152–0.486	0.099–0.694
g in weighting scheme w ⁻¹ = σ ² (F) + gF ²	0.0010	0.0025
Number of parameters refined	203	248
Final R, R'	0.0655, 0.0771	0.0902, 0.1119
Goodness of fit	1.53	1.81
Largest and mean Δ/σ	0.006, 0.001	0.15, 0.001
Data-to-parameter ratio	10.5:1	12.9:1
Largest difference peak, hole/e Å ⁻³	2.79, –2.24	6.34, –4.87

* Details in common: monoclinic; Z = 4; 2θ data collection range 5 ≤ 2θ ≤ 43°; scan type ω-θ; step width 0.04°; number of steps 24; profile fitted, numerical absorption correction; quantity minimized Σw(F_o – F_c)².

in the osmium species a carbonyl dissociation component seems to be operative under the conditions reported,^{11,30} although kinetic studies are necessary for further discussion.

Experimental

Iridium trichloride (Johnson and Matthey), triphenylphosphine, methyl-diphenylphosphine, triphenyl phosphite, tetraalkylammonium halides, silver hexafluoroantimonate and the tetrafluoroboric acid-diethyl ether complex (Aldrich), and tris(4-fluoro-, 4-chloro-, 4-methyl- and 4-methoxy-phenyl)phosphines (Strem Chemicals) were used as purchased; trimethylamine *N*-oxide (Aldrich) was sublimed and 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-ene was distilled before use. The compounds [Ir₄(CO)₁₂]³¹ and [Ir₄(CO)₁₁Br]^{–32} were prepared by literature methods, [Ir₄(CO)₁₁L] (L = PPh₃, PPh₂Me or PPh₂H) by displacement of bromide from [NBu₄][Ir₄(CO)₁₁Br] by 1 molar equivalent of AgSbF₆ and L,^{13,24,27} and [Ir₄(CO)₁₀(PPh₃)(PPh₂H)] by reaction of [Ir₄(CO)₁₁(PPh₃)] with [NBu₄]Br; followed by AgSbF₆ and PPh₂H.³³ Manipulations were performed in a Schlenk tube, under an atmosphere of dry nitrogen. Tetrahydrofuran was dried over sodium and benzophenone, dichloromethane over CaH₂, hexane over sodium, and acetonitrile over phosphorus pentoxide. Solvents were freshly distilled under nitrogen and freed from dissolved oxygen, where compatible by freeze degassing before use. The progress of the reactions was monitored by analytical TLC (precoated plates, silica gel F 254, 0.25 mm thick; E. Merck). Preparative TLC was carried out in air by using ca. 2 mm thick glass-backed silica gel plates (20 × 20 cm) prepared from silica GF 254 (type 60, E. Merck). All substituted Ir₄ cluster compounds were stored under an inert atmosphere for they were found to be slightly air sensitive in the solid state.

Fast atom bombardment (FAB) mass spectra were obtained by S. Naylor on a Kratos MS 902 instrument using *p*-nitrobenzyl alcohol as a matrix, IR spectra on Perkin Elmer 983 or 1700 Fourier-transform spectrophotometers between 2200

and 1600 cm⁻¹, and ¹H and ³¹P NMR spectra on Bruker WM-250 or WH-400 spectrometers using deuterated solvents as lock and reference [¹H, SiMe₄; ³¹P, 85% H₃PO₄ (external)]. Microanalyses were performed in the Chemical Laboratory, University of Cambridge.

Preparation of [Ir₄H(CO)₁₀(μ-PPh₂)] 1.—A yellow solution of compound 2 (123.5 mg, 0.1 mmol) in CH₂Cl₂ (20 cm³) was treated with dbu (15 μl, 0.1 mmol) at room temperature and left stirring for 10 min to give the monoanion [Ir₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)]^{–3}. Addition of HBF₄ (30 μl, 0.185 mmol) resulted in a drastic colour change from red to orange. After reduction of the solvent to 5 cm³, compound 1 was purified by TLC with CH₂Cl₂–hexane (1:4), recrystallized from CH₂Cl₂–hexane, and obtained as orange microcrystals (121.0 mg, 98%).

Thermolysis of [Ir₄(CO)₁₁(PPh₂H)] 2.—A solution of compound 2 (30 mg, 0.024 mmol) in toluene (10 cm³) was heated at 100 °C for 1.5 h. The solvent was evaporated, and the mixture purified by TLC as described above to yield [Ir₄H(CO)₁₁(μ-PPh₂)] 1 (21 mg, 70%) and decomposition products.

Preparation of [Ir₄H(CO)₉(PPh₃)(μ-PPh₂)] 4a.—To a solution of compound 1 (49.4 mg, 0.04 mmol) in CH₂Cl₂ (10 cm³), PPh₃ (15.7 mg, 0.06 mmol) was added as a solid, and the mixture was allowed to react for 2 h at room temperature. The solvent was evaporated and the mixture separated by TLC with CH₂Cl₂–hexane (3:7) to yield unreacted 1 (3.5 mg), 4a, which was recrystallized from CH₂Cl₂–hexane by slow evaporation as dark red crystals (50.5 mg, 86%), and traces of 6a.

Preparation of [Ir₄H(CO)₉L(μ-PPh₂)] 4b–4h [L = PPh₂Me, P(OPh)₃ or P(C₆H₄X-4)₃, X = F, Cl, Me, 4-OMe or 2-OMe].—A similar procedure to that described for the synthesis of 4a was followed to obtain compounds 4b–4h, except that the reactions were scaled down by 50% and were left stirring for only 0.5 h in the case of the nucleophiles P(OPh)₃

Table 6 Atomic coordinates ($\times 10^4$) for compound 1

Atom	x	y	z
Ir(1)	3539(2)	3003(1)	-992(1)
Ir(2)	2653(2)	3776(1)	215(1)
Ir(3)	3195(2)	2211(1)	311(1)
Ir(4)	5614(2)	3244(1)	117(1)
P	5773(12)	1913(5)	180(5)
C(101)	6338	1319	-580
C(102)	7642(29)	1534(12)	-958(14)
C(103)	8142	1084	-1549
C(104)	7337	418	-1764
C(105)	6033	203	-1386
C(106)	5533	653	-795
C(111)	6869	1483	951
C(112)	8001(37)	928(17)	843(12)
C(113)	8879	663	1445
C(114)	8625	954	2155
C(115)	7492	1509	2263
C(116)	6614	1774	1661
C(11)	4425(39)	2323(16)	-1673(15)
O(11)	4829(37)	1909(16)	-2138(12)
C(12)	4149(48)	3931(13)	-1445(19)
O(12)	4430(36)	4522(11)	-1723(15)
C(13)	1561(18)	2859(21)	-1374(19)
O(13)	355(18)	2724(20)	-1612(16)
C(21)	2425(61)	4186(26)	1171(11)
O(21)	2278(65)	4393(23)	1778(10)
C(22)	1711(47)	4602(17)	-296(20)
O(22)	1037(33)	5014(15)	-692(14)
C(23)	1220(46)	2940(25)	314(22)
O(23)	-79(45)	2828(21)	343(18)
C(31)	2019(43)	1404(17)	-104(21)
O(31)	1338(34)	899(15)	-379(17)
C(32)	2934(52)	1887(23)	1294(9)
O(32)	2622(43)	1738(23)	1900(9)
C(41)	7209(31)	3571(21)	-483(17)
O(41)	8055(24)	3861(16)	-884(11)
C(42)	6688(38)	3509(20)	990(12)
O(42)	7304(36)	3654(19)	1548(10)

and $P(C_6H_4X-4)_3$ ($X = Me$ or OMe) in order to avoid formation of the disubstituted species. The mixtures were purified as described for 4a, and the compounds obtained in variable yields, 4b (23.9, 85), 4c (21.3, 70), 4d (22.3, 73), 4e (22.0, 70), 4f (27.0, 89) and 4g (28.0, 90%), besides traces of unreacted 1 and of the disubstituted derivatives 6b-6g.

Preparation of $[Ir_4H(CO)_8(PR_3)_2(\mu-PPh_2)]$ [PR₃ = PPh₃ 6a, $P(C_6H_4X-4)_3$ ($X = Cl$ 6e or Me 6f)].—To solutions of compound 1 (12.4 mg, 0.1 mmol) in thf (5 cm³) was added a six-fold excess of the desired phosphine, and the mixtures were allowed to react for 6 h at 40 °C. The solvent was evaporated, the compounds were purified by TLC with CH₂Cl₂-hexane (3:7), and obtained as red oils, 6a (7.7, 51), 6e (8.6, 45) and 6f (8.3 mg, 46%), together with the respective monosubstituted compounds and some decomposition products.

Alternative Preparation $[Ir_4H(CO)_8(PPh_3)_2(\mu-PPh_2)]$ 6a.—To a solution of compound 4a (29.4 mg, 0.02 mmol) in CH₂Cl₂ (8 cm³) cooled to -40 °C were added in sequence PPh₃ (5.3 mg, 0.02 mmol) as a solid and a freshly made 0.1 mol dm⁻³ solution of Me₃NO (0.2 cm³, 0.02 mmol). The mixture was allowed to warm to room temperature and left stirring for 1 h, after which time it was separated by TLC as described above to yield 6a (25 mg, 85%) and some decomposition products.

Alternative Preparation of $[Ir_4H(CO)_9(PPh_3)(\mu-PPh_2)]$ 4a.—To a solution of compound 1 (24.7 mg, 0.02 mmol) in thf (5 cm³) were added a solution of LiBu in hexane (62.5 μ l, 0.1 mmol) and PPh₃ (5.2 mg, 0.02 mmol) as a solid. An excess of HBF₄ (1 drop) was added after 5 min. The mixture was purified as described previously, to yield 4a (25.0 mg, 85%), besides decomposition products.

Thermolysis of $[Ir_4(CO)_{10}(PPh_3)(PPh_2H)]$ 7a.—A solution of compound 7a (15 mg, 0.01 mmol) in toluene (5 cm³) was heated at 70 °C for 2.5 h, and at 100 °C for 0.25 h. The solvent

Table 7 Atomic coordinates ($\times 10^4$) for compound 4a

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Ir(1)	-42(1)	4692(2)	2086(1)	C(216)	81	2401	320
Ir(2)	627(1)	6342(2)	3027(1)	C(221)	-1145	3501	688
Ir(3)	1340(1)	4899(2)	2348(1)	C(222)	-1121(13)	4733(25)	417(15)
Ir(4)	743(1)	3748(2)	3273(1)	C(223)	-1627	5128	-123
P(1)	1872(5)	4055(10)	3352(5)	C(224)	-2157	4291	-392
C(101)	2403	5012	4003	C(225)	-2181	3060	-121
C(102)	2815(13)	5983(25)	3857(10)	C(226)	-1675	2665	419
C(103)	3203	6740	4363	C(11)	460(25)	5415(45)	1492(17)
C(104)	3178	6525	5014	O(11)	467(14)	5977(31)	1014(14)
C(105)	2765	5554	5160	C(12)	-892(14)	5469(56)	1901(33)
C(106)	2377	4797	4655	O(12)	-1376(11)	6089(26)	1819(19)
C(111)	2380	2589	3378	C(21)	-128(12)	6569(38)	3365(17)
C(112)	2123(11)	1603(27)	2929(12)	O(21)	-612(12)	6682(37)	3549(20)
C(113)	2491	468	2921	C(22)	517(23)	7755(32)	2444(19)
C(114)	3115	318	3363	O(22)	549(22)	8572(27)	2071(15)
C(115)	3373	1303	3812	C(23)	1260(16)	7105(35)	3727(15)
C(116)	3005	2438	3819	O(23)	1599(17)	7620(34)	4182(15)
P(2)	-467(6)	2969(10)	1373(5)	C(31)	1727(16)	3795(32)	1831(15)
C(201)	-816	1604	1752	O(31)	2014(14)	3159(29)	1535(13)
C(202)	-827(12)	371(25)	1473(11)	C(32)	1835(19)	6341(29)	2190(22)
C(203)	-1114	-668	1731	O(32)	2097(15)	7299(19)	2102(16)
C(204)	-1391	-475	2268	C(41)	715(18)	1926(10)	3239(19)
C(205)	-1381	758	2547	O(41)	675(20)	804(11)	3190(15)
C(206)	-1094	1798	2289	C(42)	567(16)	4010(34)	4101(9)
C(211)	112	2190	985	O(42)	508(20)	4254(37)	4625(9)
C(212)	600(14)	1366(26)	1356(10)	C(100)	5002(33)	4558(67)	5733(33)
C(213)	1056	753	1063	C(101)	4656(37)	3639(71)	5063(39)
C(214)	1025	964	398	C(102)	4802(36)	3988(74)	4408(37)
C(215)	538	1787	26				

was evaporated, and the mixtures were purified by TLC as described previously to yield 4a (13, 90; and 10 mg, 70%, respectively), and, in the latter case decomposition products.

Crystal Structure Determinations for Compounds 1 and 4a.—Crystal data and details of data collection and structure solution are summarized in Table 5. Crystals of the two compounds were mounted on glass fibres with epoxy resin, and transferred to a Stoe four-circle diffractometer. Intensity data were recorded at room temperature using graphite-mo-chromated Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). The unit-cell parameters were refined by a least-squares procedure. Three check reflections were monitored at regular intervals throughout the data collection and showed no significant variations. All intensity data were corrected for Lorentz polarization effects, and for absorption using numerical methods. The structures were solved by a combination of direct methods and Fourier-difference techniques, and refined on F by full-matrix least squares (using the SHELXTL PCTM program³⁴). The phenyl rings were refined as rigid groups, and phenyl hydrogen atoms were placed in idealized positions (C-H 0.96 \AA) and allowed to ride on the relevant C atom; the phenyl H atoms were assigned a common isotropic thermal parameter. The metal hydride positions were estimated by potential-energy calculations,²¹ but these atoms were not included in the refinement. Both crystals were weakly diffracting, and in particular the quality of the data for 4a was poor and the refinement unstable. The refinements were improved by imposing additional positional constraints on the Ir-C (carbonyl) [1.88(3) \AA] and the C-O [1.160(1) \AA] distances. During the final cycles of refinement weighting schemes were applied, and analysis of the variation of the sum of $w\Delta^2$ ($\Delta = F_o - |F_c|$) according to $|F_o|$ and $\sin \theta$ indicated that they were appropriate. The final positional coordinates for the non-hydrogen atoms for 1 and 4a are listed in Tables 6 and 7, respectively.

Additional material available from the Cambridge Crystallographic Data Centre comprises H-atom coordinates, thermal parameters and remaining bond lengths and angles.

Acknowledgements

We thank Sidney Sussex College for a Research Fellowship (to M. D. V.), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (C. N. Pq.) and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, Brazil for grants (to F. S. L. and M. D. V.), S. Naylor (University of Cambridge) for providing FAB mass spectroscopic measurements, Johnson Matthey plc for their generous loan of IrCl₃, and Professor the Lord Lewis and Professor B. F. G. Johnston for their help and encouragement.

References

- 1 A. J. Carty, *Adv. Chem. Ser.*, 1982, 196, 163 and refs. therein.
- 2 P. E. Garrou, *Chem. Rev.*, 1985, 85, 171 and refs. therein.
- 3 P. Braunstein, D. Matt, O. Bars, M. Louër, D. Grandjean, J. Fischer and A. Mitschler, *J. Organomet. Chem.*, 1981, 213, 79 and refs. therein; J.-C. Daran, Y. Jeannin and O. Kristiansson, *Organometallics*, 1985, 4, 1882.
- 4 A. M. Arif, T. A. Bright, R. A. Jones and C. M. Nunn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 6894.
- 5 V. D. Patel, A. A. Cherkas, D. Nucciarone, N. J. Taylor and A. J. Carty, *Organometallics*, 1985, 4, 1792; S. A. MacLaughlin, N. J. Taylor and A. J. Carty, *Organometallics*, 1984, 3, 392.
- 6 S. B. Colbran, B. F. G. Johnson, J. Lewis and R. M. Sorrell, *J. Organomet. Chem.*, 1985, 296, C1.
- 7 V. D. Patel, N. J. Taylor and A. J. Carty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 99.
- 8 D. Nucciarone, S. A. MacLaughlin, N. J. Taylor and A. J. Carty, *Organometallics*, 1988, 7, 106.
- 9 D. Nucciarone, N. J. Taylor and A. J. Carty, *Organometallics*, 1988, 7, 127; D. Nucciarone, N. J. Taylor, A. J. Carty, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini and E. Sappa, *Organometallics*, 1988, 7, 118.
- 10 R. Rezagui, P. H. Dixneuf, N. J. Taylor and A. J. Carty, *Organometallics*, 1984, 3, 814; S. Rosenberg, G. Geoffroy and A. L. Rheingold, *Organometallics*, 1985, 4, 1184 and refs. therein; G. Geoffroy, S. Rosenberg, P. M. Shulman and R. R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 1519.
- 11 S. B. Colbran, P. T. Irele, B. F. G. Johnson, F. J. Lahoz, J. Lewis and P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989, 2023.
- 12 A. M. Arif, R. A. Jones, S. T. Schwab and B. R. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 1703.
- 13 J. N. Nicholls, P. R. Raithby and M. D. Vargas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1617.
- 14 F. S. Livotto, M. D. Vargas, D. Braga and F. Grepioni, *J. Organomet. Chem.*, 1990, 391, C28.
- 15 M. H. Benvenuti, M. D. Vargas, D. Braga and F. Grepioni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1730; M. H. Benvenuti, M. D. Vargas, F. Grepioni, B. E. Mann and S. Naylor, *Organometallics*, in the press; M. H. Benvenuti, M. D. Vargas, F. Grepioni and B. E. Mann, *Organometallics*, in the press.
- 16 F. S. Livotto, M. D. Vargas, D. Braga and F. Grepioni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 577.
- 17 A. J. Carty, S. A. MacLaughlin and D. Nucciarone, in *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, eds. J. G. Verkade and L. D. Quin, VCH, Deerfield Beach, FL, 1987, p. 559.
- 18 V. Albano, P. L. Bellon and V. Scatturin, *Chem. Commun.*, 1967, 730; U. Flörke and H.-J. Haupt, *Z. Kristallogr.*, 1990, 191, 149.
- 19 M. R. Churchill and J. P. Hutchinson, *Inorg. Chem.*, 1978, 17, 3528.
- 20 D. Braga and F. Grepioni, *J. Organomet. Chem.*, 1987, 336, C9.
- 21 A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1980, 2509.
- 22 L. Kane-Maguire, E. Sinn and M. D. Vargas, unpublished work.
- 23 S. Naylor and M. D. Vargas, *J. Organomet. Chem.*, 1990, 386, 275.
- 24 R. Ros, A. Scrivanti, V. G. Albano, D. Braga and L. Garlaschelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 2411.
- 25 D. Braga, F. Grepioni, G. Guadalupi, A. Scrivanti, R. Ros and R. Roulet, *Organometallics*, 1987, 6, 56.
- 26 D. J. Taube and P. C. Ford, *Organometallics*, 1986, 5, 99; D. J. Taube, R. van Eldik and P. C. Ford, *Organometallics*, 1987, 6, 125; M. Anstock, D. J. Taube, D. C. Gross and P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 3696; D. M. Dalton, D. J. Barnett, T. P. Duggan, J. B. Keister, P. T. Malik, S. P. Modi, M. R. Schaffer and S. A. Smesko, *Organometallics*, 1985, 4, 1854; A. Poë and M. V. Twigg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, 1860.
- 27 B. E. Mann, R. Khattar and M. D. Vargas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 1725.
- 28 K. J. Karel and J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 6812.
- 29 D. C. Sonnenberger and J. D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 2113; *Organometallics*, 1982, 1, 694; D. J. Darensbourg and B. J. Baldwin-Zuschke, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 3906.
- 30 S. B. Colbran, P. T. Irele, B. F. G. Johnson, P. T. Kaye, J. Lewis and P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989, 2032.
- 31 A. J. Drakesmith and J. Whyman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, 362.
- 32 P. Chini, G. Ciani, L. Garlaschelli, M. Manassero, S. Martinengo and A. Sironi, *J. Organomet. Chem.*, 1978, 152, C35.
- 33 M. D. Vargas, unpublished work.
- 34 G. M. Sheldrick, SHELXTL PCTM, Release 4.2, Crystallographic Package for the Solution and Refinement of X-Ray Crystal Structures, Siemens Part No. 269-004800, Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, 1990.

Received 24th November 1992; Paper 2/06270D