

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP
Instituto de Química

Dissertação de mestrado

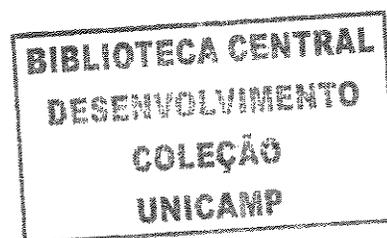
“Síntese e reatividade de complexos de Irídio(I)”

Vanderlei Inácio de Paula

Orientadora: Profa. Dra. Regina Buffon,

Co-orientadora: Profa. Dra. Regina Mara Silva Pereira.

Campinas-SP
Fevereiro-2004.



UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	
	TUNICAMP
	P281s
V	EX
TOMBO BC/	66361
PROC.	16-8-0008605
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	24/11/05
Nº CPD	

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
DA UNICAMP

ID 373917

P281s

Paula, Vanderlei Inácio de.
Síntese e reatividade de complexos de irídio(I) /
Vanderlei Inácio de Paula. – Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientadora: Regina Buffon.
Co-Orientadora: Regina Mara Silva Pereira

Dissertação – Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Complexos irídio(I). 2. APCI. 3. APCI-MS/MS.
I. Buffon, Regina. II. Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química. III. Pereira, Regina Mara Silva. IV.
Universidade bandeirantes. V. Título.

Título em inglês: Synthesis and reactivity of complexes of iridium (I)

Palavras-chaves em inglês: Iridium (I) complexes, APCI, APCI-MS/MS

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química Inorgânica

Banca examinadora: Profa. Dr. Regina Buffon, Prof. Dr. Wilson Herbert Magalhães Dias (IQ- UNICAMP), Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto (IQSC-USP)

Data de defesa: 10/02/2004

Aos meus pais:
Benedito e Irene

Agradecimentos

À profa. Dra. Regina Buffon, pela orientação, amizade e compreensão;

À profa. Dra. Regina Mara Silva Pereira, pela co-orientação, amizade e discussões que muito contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho;

Aos colegas de laboratório: Cristiane, José Ari, Daniel, Eduardo, Rodrigo, Cleber, pelas sugestões, apoio e amizade;

À profa. Dra. Anita Joceline Marsaioli, pelas discussões sobre os espectros de RMN;

Ao prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto, pelo empréstimo do etildiazoacetato (EDA);

Ao prof. Fred Yukio Fujiwara, pelas sugestões e discussões sobre os espectros de RMN;

Ao prof. Dr. Marcos Nogueira Eberlin, pelas análises e discussão sobre os espectros de massas;

Aos técnicos de laboratório, pelo auxílio nas análises;

Aos vidreiros Marcos, Fontana e Cláudio, pela presteza e gentileza;

Aos funcionários do Instituto de química, pelo apoio;

À família Avanci e em especial, para Maria Carolina, pelo apoio até nos momentos mais difíceis.

Vanderlei Inácio de Paula

Informações Pessoais:

Nacionalidade: Brasileiro.

Data de nascimento 23/05/1978, Socorro-SP.

e-mail: vipaula@hotmail.com.br

Formação Acadêmica:

Licenciatura em Ciências e Matemática de Ensino Fundamental – USF – 1998.

Licenciatura Plena em Química – Universidade São Francisco – 1999.

Iniciação Científica em Química Inorgânica – Unicamp – Agosto/1998 a Dezembro/1999.

Produção Acadêmica:

- ◆ Buffon, R.; Paula, V. I.; Pereira, R. M. S.; Eberlin, M.N.; Tomazela., D.M. “New Iridium(I) Complexes with labile Ligands: Reactivity and Structural Characterization by Atmospheric Pressure Mass and Tandem Mass (APCI-MS/MS) Spectrometry”., *Inorganica Chimica Acta*, no prelo.

Publicação em Anais:

- ◆ Pereira, R. M. S.; Paula, V. I.; Buffon, R.; “Síntese de Compostos Organometálicos de Iridio, com utilização em ROMP”, 22ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas (MG), Maio, 1999.
- ◆ Pereira, R. M. S.; Buffon, R.; Paula, V. I.; “Synthesis and characterization of iridium(I) complexes in search for new ROMP catalysts”, “X Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry” (X BMIC), Florianópolis (SC), Outubro, 2001.
- ◆ Buffon, R.; Paula, V. I.; Pereira, R. M. S. “Synthesis and characterization of new iridium(I) complexes”, XI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (XI BMIC), Joint Brazilian/Italian Inorganic Chemistry Meetings”, Ouro Preto (MG), Setembro, 2002

Atividades Didáticas

Ensino superior:

- ◆ Professor de Química Geral na Faculdade de Engenharia de Sorocaba (FACENS) no período de Janeiro a Dezembro/2003 em Sorocaba-SP.
- ◆ Professor de Química Geral; Materiais Poliméricos; Tecnologia de Polímeros, Materiais, Química Orgânica no Centro Tecnológico de Ensino Superior UIRAPURU, no período de Janeiro a Dezembro/2003, em Sorocaba– SP.
- ◆ Coordenador do Curso de Processos Químicos no Centro Tecnológico de Ensino Superior UIRAPURU no período de Março a Dezembro/2003, em Sorocaba– SP
- ◆ Auxiliar Didático da disciplina de Química geral (QG-650) pelo Programa Estágio Docente (PED II), Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP no período de Agosto a dezembro 2002, em Campinas-SP.
- ◆ Monitor no Curso de Ciências Farmacêuticas (disciplina de Química Orgânica), Universidade São Francisco (USF) no período de Janeiro a Dezembro de 1999, em Bragança Paulista–SP.

No Ensino Médio (Professor de Química):

- ◆ Liceu Salesiano Nossa Senhora Auxiliadora, no período de Janeiro/2002 a Dezembro/2003, em Campinas-SP.
- ◆ Escolas Padre Anchieta no período de Janeiro/2003 a Dezembro/2003 em Jundiaí–SP.
- ◆ Colégio Uirapuru no período de Maio a Dezembro/2003 em Sorocaba–SP.
- ◆ COC no período de Janeiro/2002 a Fevereiro/2003 em Sumaré – SP.
- ◆ Instituto Educacional Coração de Jesus (IECJ) no período de Janeiro/2000 a Dezembro/2001 em Bragança Paulista – SP.
- ◆ EE “Narciso Pieroni” no período de Janeiro a Dezembro/1999 em Socorro – SP.

Resumo

Neste trabalho foram estudadas a síntese e a reatividade de uma série de complexos de irídio(I), contendo mono e difosfinas, tendo como precursores os dímeros $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$ e $[\text{IrX}(\text{cod})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ ou OMe). Os complexos obtidos foram caracterizados por espectroscopia no IV, RMN de ^1H , ^{13}C , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, análise elementar, TGA e espectrometria de massas.

A partir do dímero $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$ e da fosfina $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ formaram-se os complexos $\{\text{IrCl}[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\}_2$, **1**, $\{\text{IrCl}[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\text{NCCH}_3\}$, **2**, $\{\text{IrCl}(\text{CO})_2[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\}$, **4**, $\{\text{IrCl}(\text{CO})_2[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\}$, **6**. Já com a fosfina dppe os seguintes complexos foram produzidos: $[\text{IrCl}(\text{dppe})]_2$, **7**, e $[\text{IrCl}(\text{L})_2(\text{dppe})]_2$, **8**, em que $\text{L} = \text{solvente}$.

O dímero $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ reagiu com a fosfina PCy_3 formando o complexo $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PCy}_3)]$, **10** e o $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$ reagiu com a fosfina PClPh_2 produzindo o complexo $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PClPh}_2)]$, **11**. Não houve evidência da formação de espécies carbênicas quando os complexos monoméricos foram reagidos com diazocompostos. Testes de polimerização por ROMP do norborneno realizados na presença de etildiazoacetato mostraram que os complexos **4**, **8**, **10** e **11** são ativos nesta reação.

Abstract

A series of iridium(I) complexes prepared from $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$ or $[\text{IrX}(\text{cod})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ or OMe) and mono or diphosphines was studied. The complexes were characterized by FT-IR, ^1H , ^{13}C and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR, elemental analysis, TGA, Atmospheric Pressure Mass and Tandem Mass (APCI-MS/MS) Spectrometry.

From complex $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$ and $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, $\{\text{IrCl}[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\}_2$, 1, $\{\text{IrCl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\text{NCCCH}_3$, 2, $\{\text{IrCl}(\text{CO})_2[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\}_2$, 4, $\{\text{IrCl}(\text{CO})[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\}_2$, 6, could be synthesized, depending on the reaction conditions. Using dppe, only $[\text{IrCl}(\text{dppe})]_2$, 7, and $[\text{IrCl}(\text{L})_2(\text{dppe})]_2$, 8, where $\text{L} = \text{solvent}$, could be isolated.

Reaction of $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ with PCy_3 led to complex $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PCy}_3)]$, 10; $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$ reacted with PClPh_2 to produce complex $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PClPh}_2)]$, 11. When these complexes were allowed to react with diazocompounds, no evidence of the formation of carbene species could be found. Nevertheless, preliminary experiments employing complexes 4, 8, 10 and 11 showed that they are active in the Ring Opening Metathesis Polymerization of norbornene in presence of diethyldiazoacetate.

Índice

Lista de abreviaturas	xii
Lista de esquemas e figuras.....	xiii
1 Introdução	1
2 Objetivos	12
3 Resultados e Discussão	12
3.1 Síntese e caracterização de complexos de irídio(I) obtidos a partir do dímero [$\text{IrCl}(\text{coe})_2$] ₂	13
3.1.1 Sínteses a partir do ligante $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	13
3.1.1.1. Reatividade do complexo [$\text{IrCl}(\text{NCCH}_3)\{(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}$] (2)	18
3.1.1.2. Reatividade do complexo [$\text{IrCl}(\text{CO})_2\{(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}$] (4)	28
3.1.2 Sínteses a partir do ligante dppe, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	29
3.1.2.1. Reatividade do complexo [$\text{IrCl}(\text{L})_2(\text{dppe})$], 8, (L= NCCH_3) com diazometano com diazometano	37
3.2 Síntese e caracterização de complexos de irídio(I) obtidos a partir do dímero [$\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}$] ₂	39
3.2.1 Sínteses a partir do ligante $\text{P}(\text{Cy})_3$	39
3.3 Síntese e caracterização de complexos de irídio(I) obtidos a partir do dímero [$\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})$] ₂	43
3.3.1 Sínteses a partir do ligante PPh_2Cl	43
4 Conclusões	48
5 Experimental.....	50
5.1 <i>Materiais e método</i>	50
5.2 <i>Síntese</i>	51
5.2.1. [$\text{IrCl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$] ₂ (1).....	51
5.2.2. [$\text{IrCl}(\text{NCCH}_3)\{(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}$] (2)	51
5.2.3. [$\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$] (4)	52

5.2.4. $[\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (6)	52
5.2.5. $[\text{IrCl}(\text{dppe})]_2$ (7)	53
5.2.6. $[\text{IrCl}(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})]$ (9)	54
5.2.7. $[\text{Ir}(\text{OCH}_3)(\text{P}(\text{Cy})_3)(\text{cod})]$ (10)	55
5.2.8. $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OCH}_3)(\text{PClPh}_2)]$ (11)	56
5.3 <i>Testes catalítico</i>	57
5.3.1 <i>Testes de oligomerização de ciclo-octeno</i>	57
5.3.2 <i>ROMP de norborneno</i>	58
6 Bibliografia	59

Lista de Abreviaturas:

- APCI: Ionização química a pressão atmosférica
CID: Dissociação induzida por colisão
CO: Monóxido de carbono
cod: Ciclo-octadieno
coe: ciclo-octeno
COSY: Correlação de desvio homonuclear
Cy: ciclo-hexil
D₂O: Água deuterada
DMSO: Dimetil sulfóxido
Dppe: Difetil fosfina etano
EDA: Etil diazo acetato
HETCOR: Correlação heteronuclear
IV: Infravermelho
MS: Espectro de massas
P(OMe)₃: Trimetilfosfito
P(OPh)₃: Trifenilfosfito
PCy₃: Triciclo-hexilfosfina
PPh₂Cl: Clorodifenilfosfina
PPh₃: Trifenilfosfina
RMN: Ressonância magnética nuclear
ROMP: Polimerização metatética por abertura de anel (Ring Opening Metathesis Polymerization)
TGA: Análise termogravimétrica

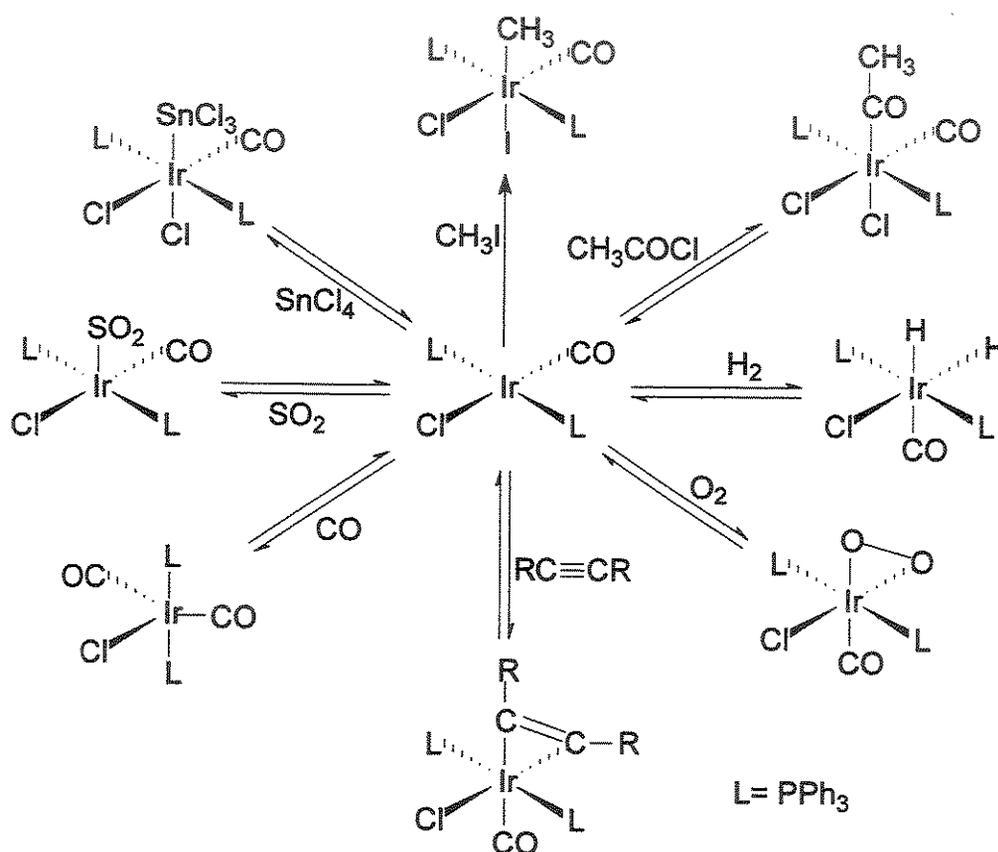
Lista de esquemas e figuras

<i>Esquema 1.1: Reatividade de complexos $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$</i>	1
<i>Esquema 1.2: Síntese do primeiro complexo quadrático de irídio(I)</i>	3
<i>Esquema 1.3: Reatividade de complexo $[\text{IrI}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ na presença de diazometano</i>	4
<i>Esquema 1.4: Síntese de complexos quadráticos contendo um ligante carbeno</i>	4
<i>Esquema 1.5: Mecanismo da reação de metátese de alcenos via metalaciclobutano</i>	5
<i>Esquema 1.6: Metátese de alcenos cíclicos</i>	6
<i>Esquema 1.7: Polimerização do dicitlopentadieno</i>	8
<i>Esquema 1.8: Mecanismo π-alílico para formação do alquilideno inicial</i>	9
<i>Esquema 1.9: Formação do alquilideno inicial a partir de espécies $[\text{M}]-\text{H}$ e norborneno</i>	9
<i>Esquema 1.10: Mecanismo proposto para a polimerização de acetilenos por complexos de Ir(I)</i>	10
<i>Figura 3.1.1: Espectro de RMN de ^1H do complexo 1</i>	14
<i>Figura 3.1.2: Espectro de massa APCI-MS do complexo 1 e (b) espectro de massa APCI-MS do complexo 1. A inserção em (a) mostra o padrão isotópico observado e o teórico de 1</i>	15
<i>Figura 3.1.3: Estrutura dos complexos 1 ($\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$) e 7 ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$)</i>	15
<i>Figura 3.1.4: Espectro de RMN de ^1H do complexo 2</i>	16
<i>Figura 3.1.5: Prováveis estruturas para o complexo 2</i>	17
<i>Figura 3.1.6: Estruturas dos derivados do complexo $\{\text{IrCl}[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\}_2$, 1</i>	18
<i>Figura 3.1.7: Possíveis estruturas para o complexo 4, de acordo com RMN de ^{31}P</i>	20
<i>Figura 3.1.8: Espectro de RMN de ^1H do complexo 4</i>	21
<i>Figura 3.1.9: Espectro de RMN HETCOR $^1\text{H} \times ^{31}\text{P}$ do complexo 4</i>	21
<i>Figura 3.1.10: Espectro de RMN COSY $^1\text{H} \times ^1\text{H}$ do complexo 4</i>	22
<i>Figura 3.1.11: Espécie formada pela coordenação do clorofórmio ao fragmento de 4</i>	23
<i>Figura 3.1.12: Análise de TGA do complexo 4</i>	24
<i>Figura 3.1.13: Espectro de RMN ^{31}P do complexo 4 evidenciando a decomposição para o complexo 6</i>	25
<i>Figura 3.1.14: Decomposição de 4 e formação do complexo 6</i>	25
<i>Figura 3.1.15: Esquema dos complexos obtidos utilizando a fosfina $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$</i>	26

<i>Figura 3.1.16: Espectro de RMN de ^1H do complexo 6</i>	27
<i>Figura 3.1.17: Espectro de RMN HETCOR $^1\text{H} \times ^{31}\text{P}$ do complexo 6</i>	27
<i>Figura 3.1.18: Espectro de RMN de ^1H do polinorborneno</i>	29
<i>Figura 3.1.19: Espectro de RMN de ^1H do complexo 7</i>	30
<i>Figura 3.1.20: Esquema da fragmentação simétrica dos complexos 1 e 7</i>	31
<i>Figura 3.1.21: Espectro de RMN de ^{31}P do complexo 8</i>	32
<i>Figura 3.1.22: Espectro de RMN de ^1H do complexo 8</i>	34
<i>Figura 3.1.23: Espectro de RMN COSY $^1\text{H} \times ^1\text{H}$ do complexo 8</i>	34
<i>Figura 3.1.24: Espectro de RMN HETCOR $^1\text{H} \times ^{31}\text{P}$ do complexo 8</i>	35
<i>Figura 3.1.25: Espectro de RMN de ^{13}C do complexo 8</i>	36
<i>Figura 3.1.26: Estrutura proposta para o complexo 8</i>	36
<i>Figura 3.1.27: Espécies identificadas por espectrometria de massas a partir de 7</i>	37
<i>Figura 3.1.28: Reação do diazocomposto com o intermediário metal carbeno</i>	38
<i>Figura 3.2.1: Espectro de RMN de ^{13}C do complexo 10</i>	40
<i>Figura 3.2.2: Espectro de RMN de ^1H do complexo 10</i>	41
<i>Figura 3.2.3: Espectro de RMN COSY $^1\text{H} \times ^1\text{H}$ do complexo 10</i>	42
<i>Figura 3.2.4: Formação do complexo 10</i>	42
<i>Figura 3.3.1: Espectro de RMN de ^1H do complexo 11</i>	44
<i>Figura 3.3.2: Espectro de massas APCI-MS/MS do complexo 11 protonado</i>	45
<i>Figura 3.3.3: Provável dissociação de 11 protonado</i>	46
<i>Figura 3.3.4: Espectro de RMN de ^1H do polinorborneno obtido em presença de 11/EDA</i>	46

1. Introdução

Complexos de irídio(I) de estrutura quadrática plana, contendo 16 elétrons, são muito importantes como intermediários em química de organometálicos, sofrendo facilmente adição oxidativa, substituição de ligantes e reações de inserção migratória, dependendo da natureza dos ligantes.¹⁻⁴ Os mais importantes complexos de irídio(I) são o complexo de Vaska (*trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂]) e seus derivados, cuja reatividade é ilustrada no Esquema 1.1.⁵



Esquema 1.1: Reatividade de complexos [IrCl(CO)(PPh₃)₂]

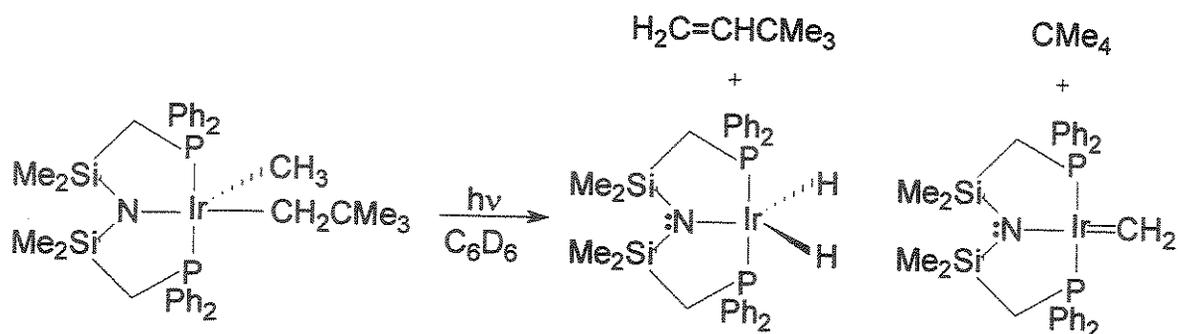
O complexo de Vaska pode ser utilizado em diversas reações catalíticas, como a hidrogenação de alcenos,⁶ a transferência de hidrogênio em dienos,⁷ e a oxidação de alcenos e de cetonas.⁸

Compostos análogos ao de Vaska, contendo uma difosfina no lugar das PPh_3 , $[\text{IrX}(\text{CO})(\text{dppe})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I e $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$) também sofrem facilmente reações de adição oxidativa e de coordenação de moléculas neutras.^{9, 10} A menor mobilidade das fosfinas bidentadas e o menor efeito trans da fosfina sobre o ligante Cl^- , comparado com o CO , faz com que estes complexos tenham uma reatividade diferente dos complexos contendo monofosfinas.

Embora a síntese de complexos do tipo Vaska a partir de $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ e de monofosfinas já tenha sido descrita,² complexos quadráticos contendo difosfinas são relativamente raros.¹¹ Complexos diméricos contendo grupos alcóxidos como $[\text{Ir}(\text{OR})(\text{cod})]_2$, sendo $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$, possibilitam a formação de complexos alcóxidos de estrutura quadrática, difíceis de isolar e de fácil decomposição por eliminação β de hidrogênio¹² ou hidrólise.¹³ Complexos alcóxidos podem participar de várias reações catalíticas como hidrossililação¹⁴ e transferência de hidrogênio.¹⁵ Complexos do tipo $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ e $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{PCy}_3)(\text{py})]^+\text{PF}_6^-$ são ativos na hidrogenação de alcenos.¹⁶

Uma classe interessante e menos explorada de compostos de irídio(I) é a que contém um carbeno como ligante.¹⁷ O primeiro exemplo de síntese de um complexo de irídio(I) com esse tipo de ligante foi o isolamento de $[\text{Ir}=\text{C}\{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{t-Bu})_2\}_2\text{Cl}]$ a partir da termólise de $[\text{IrCH}\{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{t-Bu})_2\}_2(\text{H})\text{Cl}]$.¹⁷ Esse foi também um dos primeiros exemplos de síntese de um complexo carbênico de metais dos grupos 8-10 através de uma reação de α -H eliminação. O primeiro complexo quadrático metilênico de irídio(I) foi descrito em 1985,¹⁸ sendo sintetizado de acordo com o Esquema 1.2.

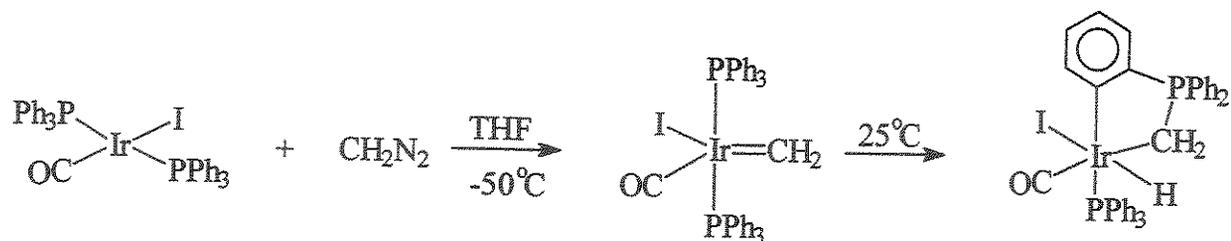
¹⁷ Neste texto, “carbeno” se refere ao carbeno singlete (como no caso dos “carbenos de Fischer”); “alquilideno” corresponde ao carbeno tripleto (como no caso dos “alquilidenos de Schrock”).



Esquema 1.2: Síntese do primeiro complexo quadrático de irídio(I)

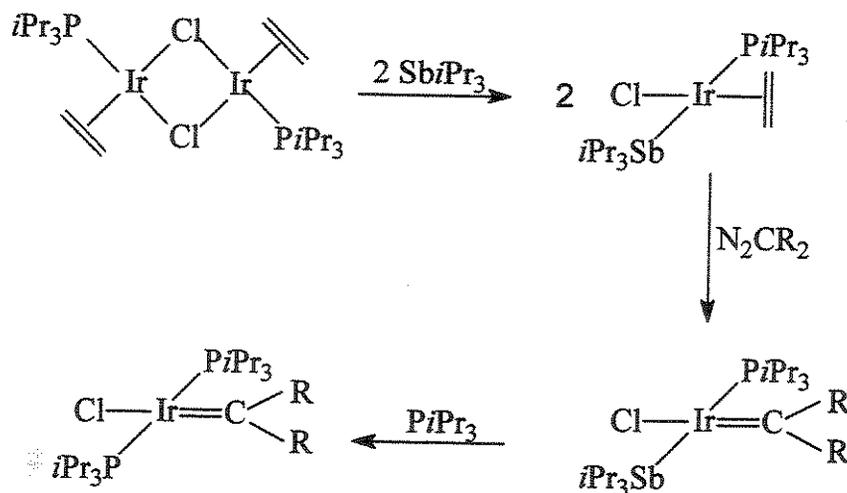
Por ser um composto eletrônica- e coordenativamente insaturado, além de conter um grupo metilênico altamente reativo, esperar-se-ia que esse grupamento fosse facilmente suscetível a sofrer transformações químicas. Entretanto, aparentemente o ligante ancilar tridentado é capaz de estabilizar o complexo, que é estável à temperatura ambiente. Mesmo assim, esse complexo apresenta uma certa reatividade em relação a moléculas pequenas e certas olefinas, promovendo, inclusive, a homologiação estequiométrica do butadieno.¹⁹

Outra rota de síntese de complexos carbênicos é através da adição de diazocompostos. Por exemplo, o complexo [IrI(CO)(PPh₃)₂] reage com diazometano (N₂CH₂) produzindo o complexo metilênico [Ir(=CH₂)I(CO)(PPh₃)₂], estável a -20°C.²⁰ À temperatura ambiente, o complexo [Ir(=CH₂)I(CO)(PPh₃)₂] sofre rearranjo, formando a espécie [HIrI(CO){CH₂PC₆H₄(Ph)₂}], de acordo com o esquema 1.3. A ocorrência da ortometalação de um dos anéis aromáticos e adição oxidativa de um hidrogênio deve-se ao caráter eletrofílico do carbeno ligado ao metal, sofrendo ataque nucleofílico da fosfina.²⁰



Esquema 1.3: Reatividade de complexo $[\text{IrI}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ na presença de diazometano.

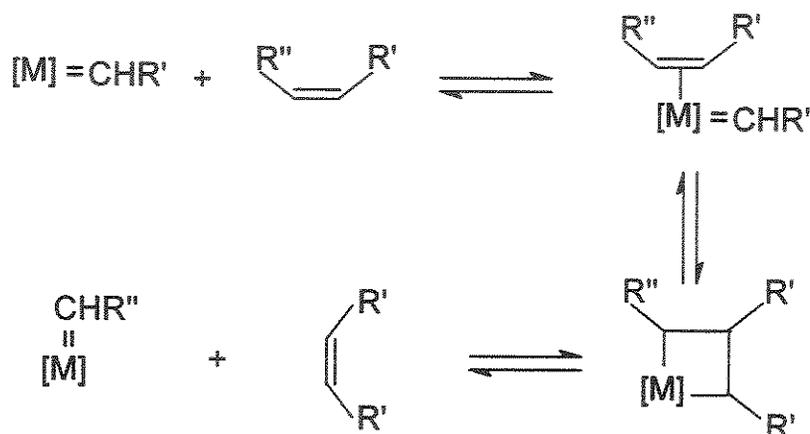
Diazocompostos também já foram adicionados a outros complexos quadráticos contendo ligantes lábeis e volumosos, como ilustrado no Esquema 1.4.³ A reatividade desses complexos carbênicos depende dos ligantes ancilares: o complexo contendo dois ligantes $\text{P}i\text{Pr}_3$ não reage com NaC_5H_5 , enquanto que o análogo contendo uma fosfina e uma estibina leva à formação do complexo $[\text{Ir}=\text{CPh}_2(\eta^5\text{-Cp})(\text{P}i\text{Pr}_3)]$.^{19a}



Esquema 1.4: Síntese de complexos quadráticos contendo um ligante carbeno.

Apesar de conterem ligantes carbênicos, nenhum desses complexos de irídio(I) apresenta atividade na reação catalítica de metátese de alcenos. Essa reação consiste num intercâmbio de fragmentos alquilidenos entre duas moléculas de alceno. O mecanismo desta reação implica a presença de uma espécie metálcabeno que, via coordenação do alceno, conduz à formação de

um intermediário instável metalaciclobutano, cuja clivagem leva aos produtos da reação, como visto no esquema 1.5.²¹



Esquema 1.5: Mecanismo da reação de metátese de alcenos via metalaciclobutano.

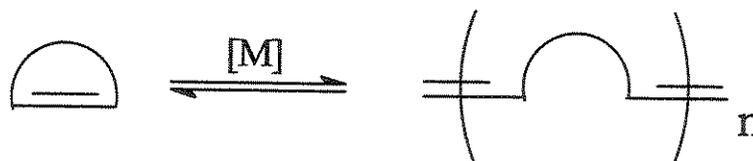
A proposição e posterior confirmação do mecanismo acarretaram um grande avanço no campo da catálise homogênea. Sistemas catalíticos bem definidos para reação de metátese são complexos organometálicos contendo um ligante alquilideno (ou carbeno). A atividade catalítica dos complexos alquilidenos deve-se à polarização da ligação $M(\delta^+)=C(\delta^-)R_2$, que deixa o metal deficiente em elétrons e disponível para sofrer ataque nucleofílico de alcenos.²²

Os sistemas catalíticos mais ativos em metátese de alcenos são constituídos por compostos de molibdênio, tungstênio, rênio e rutênio.^{22, 23} Com exceção do rutênio, os demais sistemas apresentam seus metais em alto estado de oxidação.

Catalisadores de rutênio do tipo $[Ru(=CHPh)X_2(PCy_3)_2]$ ²⁴ apresentam o metal em baixo estado de oxidação, tendo alta tolerância a oxigênio, reagentes próticos, água, devido à sua menor natureza polar e menor “oxofilicidade”.²² Para esses catalisadores foram efetuadas várias investigações dos fatores que governam a atividade catalítica, concluindo-se que: X promove um aumento

na atividade catalítica na seguinte ordem: $I^- < Br^- < Cl^-$, ou seja, maior a capacidade do ligante de retirar densidade eletrônica, maior a atividade catalítica do complexo resultante; em relação às fosfinas, quanto maior sua capacidade doadora, maior a atividade catalítica. Esse fato foi relacionado com um mecanismo em que uma fosfina seria dissociada previamente à formação do intermediário metalaciclobutano. Quanto maior a basicidade de Lewis da fosfina, maior seria a estabilidade desse intermediário e mais fácil seria a formação do intermediário metalaciclobutano que, no caso em que o ligante carbeno é neutro, envolve, formalmente, uma adição oxidativa.²⁵

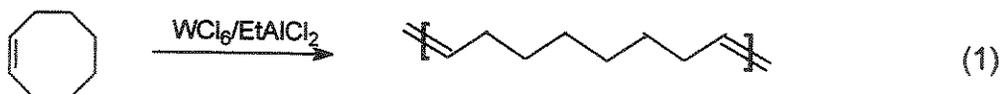
A metátese de monoalcenos cíclicos, através da abertura de um anel, leva à formação de polímeros insaturados. Tal reação é conhecida por ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization) e seus produtos são chamados polialquênâmeros (Esquema 1.6).



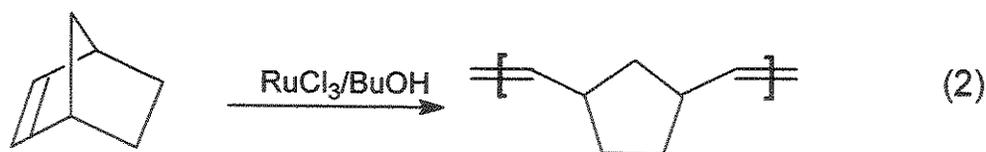
Esquema 1.6: Metátese de alcenos cíclicos.

Entretanto, poucos polímeros obtidos por metátese são economicamente interessantes ou apresentam uma propriedade suficientemente notável para contrabalançar um custo bastante elevado. Os produtos atualmente comercializados são:²³

a) **VESTENAMER[®]** (Hüls), obtido por polimerização do ciclo-octeno utilizando $WCl_6/AlEtCl_2$ como catalisador, eq. 1. Sua utilização é, principalmente, em blendas poliméricas empregadas na fabricação de lonas para freios, rolos impressores, etc., e na fabricação de pneus.

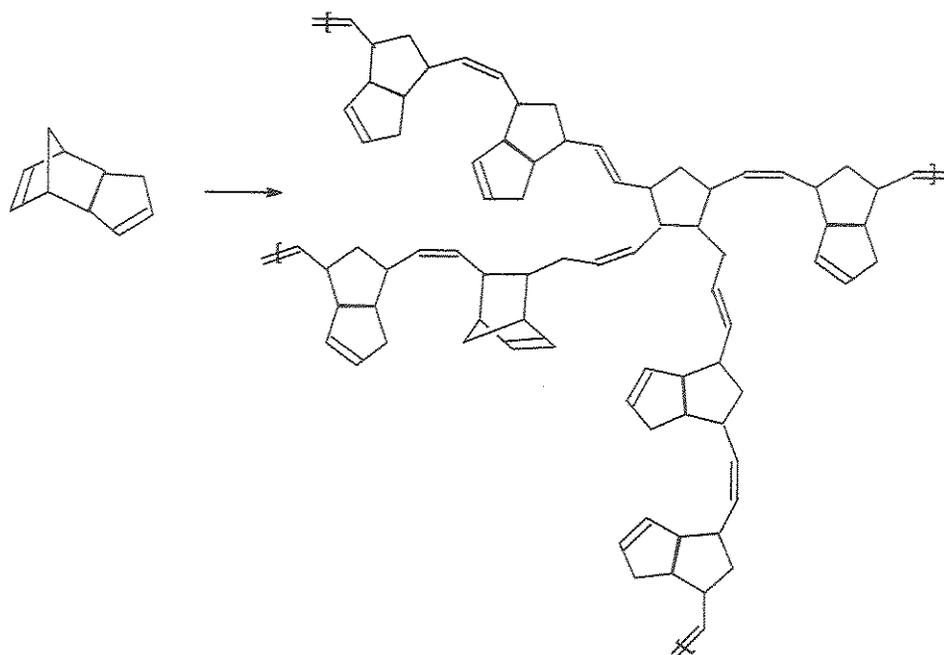


b) **NORSOREX**[®] (produzido inicialmente pela CdF-Chimie, França, com uma produção de 5.000 toneladas/ano, é atualmente, produzida pela Atofina em Carling, França) obtido pela polimerização do norborneno, utilizando RuCl₃/butanol como catalisador, eq. 2. O NORSOREX é um elastômero que possui propriedades muito interessantes de adsorção de solventes, de óleos e de petróleo. Também pode ser utilizado no isolamento acústico e como amortecedor de choques e vibrações.



c) **METTON**[®] (Hercules, Deer Park, Texas, 13.600 toneladas/ano, desde 1988), obtido com o sistema catalítico WCl₆/fenol/Et₂AlCl, e **TELENE**[®] (BFGoodrich), obtido por polimerização do dicitclopentadieno (DCPD) usando como catalisador um sal de Mo/Et₂AlCl/Propanol/SiCl₄ (Esquema 1.7). Na realidade, **METTON**[®]RIM é um processo no qual dois fluxos de reagentes são misturados e injetados num molde, no qual ocorre a polimerização do DCPD. O primeiro fluxo contém o catalisador numa solução de DCPD e o segundo, numa solução em DCPD, o co-catalisador e um moderador de polimerização (um éter).

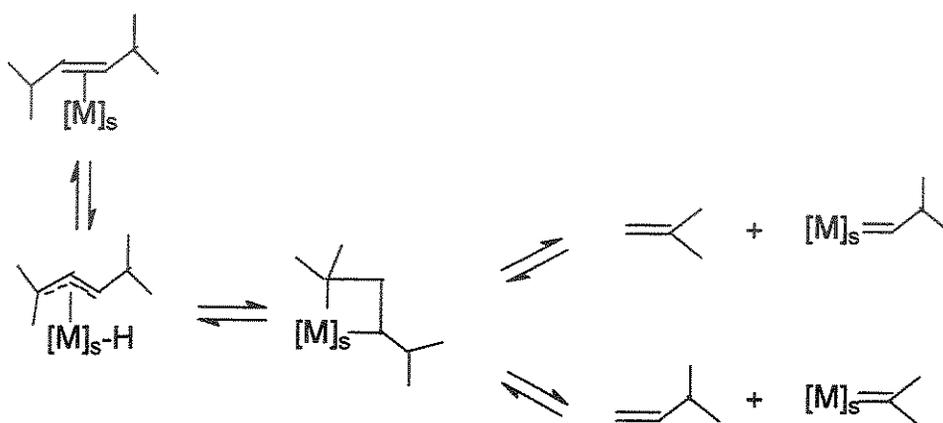
Esses polidicitclopentadienos reticulados possuem propriedades extraordinárias de dureza, rigidez e resistência a choques. A principal utilização do produto está na fabricação, por moldagem, de carrocerias de veículos de lazer (tele-cabines, carrinhos de golfe, barcos de competição) e de peças para automóveis.



Esquema 1.7: Polimerização do dicitopentadieno.

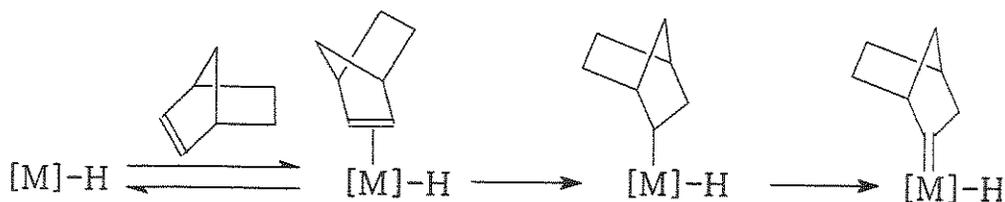
A utilização de complexos de irídio como precursores catalíticos na polimerização metatética de alcenos cíclicos foi relatada ainda na década de 1960, quando foi descrita a polimerização de norborneno por $[\text{IrCl}_6][\text{NH}_4]_2/\text{etanol}$ em emulsão aquosa e por $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em solução etanólica ($[\text{monômero}]/[\text{Ir}] \sim 100$), a 24°C , produzindo polímeros predominantemente *trans*.²⁶ Em ambos os casos, o álcool atuaria como agente redutor. O complexo de Vaska e complexos monoméricos e diméricos de irídio(I) contendo alcenos cíclicos como ligantes, tais como $[\text{Ir}(\text{OCOFC}_3)(\text{coe})_2]$, $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$ e $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ também são ativos na polimerização do norborneno.²⁷ ROMP de ciclo-penteno, ciclo-hepteno e ciclo-octeno pode ser efetuada por $[\text{Ir}(\text{OCOFC}_3)(\text{coe})_2]$ ativado por ácido trifluoroacético.²⁸ Com os precursores $[\text{Ir}(\text{OCOFC}_3)(\text{coe})_2]$ e $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$ é possível fazer copolímeros com o norborneno contendo de 20 a 30% de unidades ciclo-penteno ou ciclo-octeno.^{27b,c} Embora uma espécie carbênica inicial não tenha sido caracterizada em presença de nenhum desses sistemas,

espécies hidrídicas foram identificadas por RMN de ^1H e por infravermelho num sistema derivado de $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$.²⁹ Há diversos mecanismos propostos para a formação do alquilideno inicial em complexos à esquerda das séries de transição, sendo que o mais aceito envolve a formação de um intermediário π -alil e um aumento no estado de oxidação do metal de duas unidades, como ilustrado no Esquema 1.8 para um alceno acíclico.³⁰ O passo seguinte seria a formação de um metalaciclobutano, que levaria à formação de duas espécies $[\text{M}]$ -alquilideno, que iniciariam a reação:



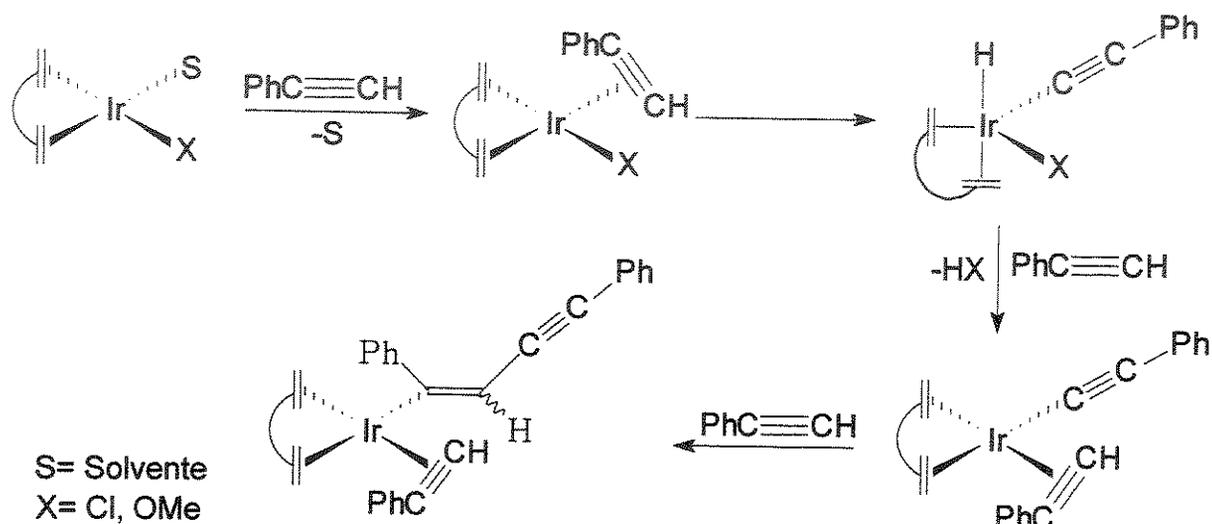
*Esquema 1.8: Mecanismo π -alílico para formação do alquilideno inicial.*³⁰

Um intermediário desse tipo, entretanto, não seria possível para o norborneno. Mas, no caso de formação de uma ligação Ir-H em que o hidreto viria de outra fonte que não o alceno, o complexo carbênico inicial poderia resultar da inserção do alceno na ligação Ir-H, seguida de α -H eliminação.²⁹



Esquema 1.9: Formação do alquilideno inicial a partir de espécies $[\text{M}]\text{-H}$ e norborneno.

Recentemente foi relatada a polimerização do fenilacetileno por complexos do tipo $[\text{IrX}(\text{cod})]_2$.³¹ Normalmente, quando catalisada por complexos de metais à esquerda das séries de transição, esse tipo de polimerização também segue um mecanismo metatético. Entretanto, quando a reação é catalisada por complexos de ródio, o mecanismo parece envolver uma adição oxidativa do substrato seguida de eliminação redutiva de HX e de etapas sucessivas de coordenação/migração do substrato, como mostrado no Esquema 1.10.³¹



*Esquema 1.10: Mecanismo proposto para a polimerização de acetilenos por complexos de Ir(I).*³¹

O fato de que espécies carbênicas nunca tenham sido detectadas na polimerização do norborneno catalisada por complexos de irídio sugere que um mecanismo como o do esquema 1.10 poderia estar ocorrendo no caso da polimerização das olefinas cíclicas.

Em vista de todas as considerações acima, a síntese de novos complexos de irídio(I) contendo ligantes lábeis e, principalmente, fosfinas em posição cis, poderia abrir caminho para a preparação de complexos carbênicos com maior potencial de atividade em ROMP. Fosfinas quelantes garantiriam a estrutura

cis, e um ligante lábil forneceria um sítio de coordenação para o carbeno. Esse carbeno poderia, eventualmente, ser previamente preparado (pela adição de diazometano ou fenildiazometano) e caracterizado, ou formado *in situ* mediante adição de diazoacetato de etila. Sendo complexos quadráticos, contendo 16 elétrons, a presença de fosfinas π -ceptoras poderia facilitar a coordenação do alceno e a etapa de eliminação redutiva. Além disso, cabe destacar que o uso de complexos de irídio(I) contendo ligantes fosfina em reações de metátese ainda não foi relatado na literatura.

2. Objetivos

- a) Investigar a síntese de uma série de complexos de irídio(I) contendo mono e difosfinas a partir dos dímeros $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$ e $[\text{IrX}(\text{cod})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ ou OMe).
- b) Estudar o potencial catalítico dos complexos obtidos em polimerização metatética por abertura de anel utilizando o norborneno como substrato.

3. Resultados e discussão

Neste trabalho foram utilizados como precursores para síntese de complexos de irídio(I) os complexos diméricos $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$ e $[\text{IrX}(\text{cod})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ ou OMe), nos quais *coe* e *cod* referem-se respectivamente a ciclo-octeno e 1,5 ciclo-octadieno.

Os ligantes utilizados foram monofosfinas e difosfinas, PClPh_2 , $\text{P}(\text{Cy})_3$, *dppe*, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$.

Quando o dímero $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$ reage com as difosfinas, não há quebra da ligação Ir-Cl em ponte, formando-se um complexo estável pela substituição dos ligantes olefinicos pela fosfina. Já o dímero $[\text{IrX}(\text{cod})]_2$ não apresenta seletividade para reação com difosfinas, porém na presença de monofosfinas, ocorre a formação de espécies de estrutura quadrática pela quebra da ligação em ponte Ir-X, onde $\text{X} = \text{Cl}$ ou OMe .

Outros ligantes também foram utilizados na tentativa de preparação de complexos de irídio(I), como a difosfina $[(\text{Cy})_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{Cy})_2]$ e ligantes fosfitos $\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{OPh})_3$, porém não se observou nenhuma seletividade para a formação de produtos e ao longo dos estudos os ligantes apresentavam sinais de decomposição.

Com os complexos de irídio(I) de estrutura quadrática foram feitos testes de reatividade na presença de diazocompostos no intuito de formar uma espécie carbênica, cuja presença não foi evidenciada pelos métodos espectroscópicos empregados. Testou-se a atividade catalítica em ROMP do norborneno dos complexos de irídio(I) com e sem o uso de diazocompostos.

Todos os complexos foram caracterizados por vários métodos, entre eles RMN, IV, TGA, ponto de fusão, análise elementar e espectrometria de massas.

3.1 Síntese e caracterização de complexos de irídio(I) obtidos a partir do dímero $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$

3.1.1 Sínteses a partir do ligante $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$.

O dímero $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$, na presença do ligante quelante 1,2- bis-(dipentafluorofenilfosfina)etano, sofre substituição dos ligantes ciclo-octeno pela fosfina, resultando no complexo $[\text{IrCl}\{(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}]_2$, **1**. O complexo **1** foi caracterizado por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H (CDCl_3) e espectrometria de massas (modo APCI^+). O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ apresenta um único singlete em δ 6,7, o que indica a substituição dos ligantes ciclo-octeno pela fosfina, produzindo o complexo simétrico **1**. No espectro de RMN de ^1H (Figura 3.1.1) observou-se um multiplete em δ 1,88, referente aos átomos de hidrogênio do CH_2 da fosfina, além dos sinais referentes ao ciclo-octeno livre em δ 5,69 (m), 2,12 (m) e 1,49 (m), indicando a substituição do ciclo-octeno pela fosfina, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$.

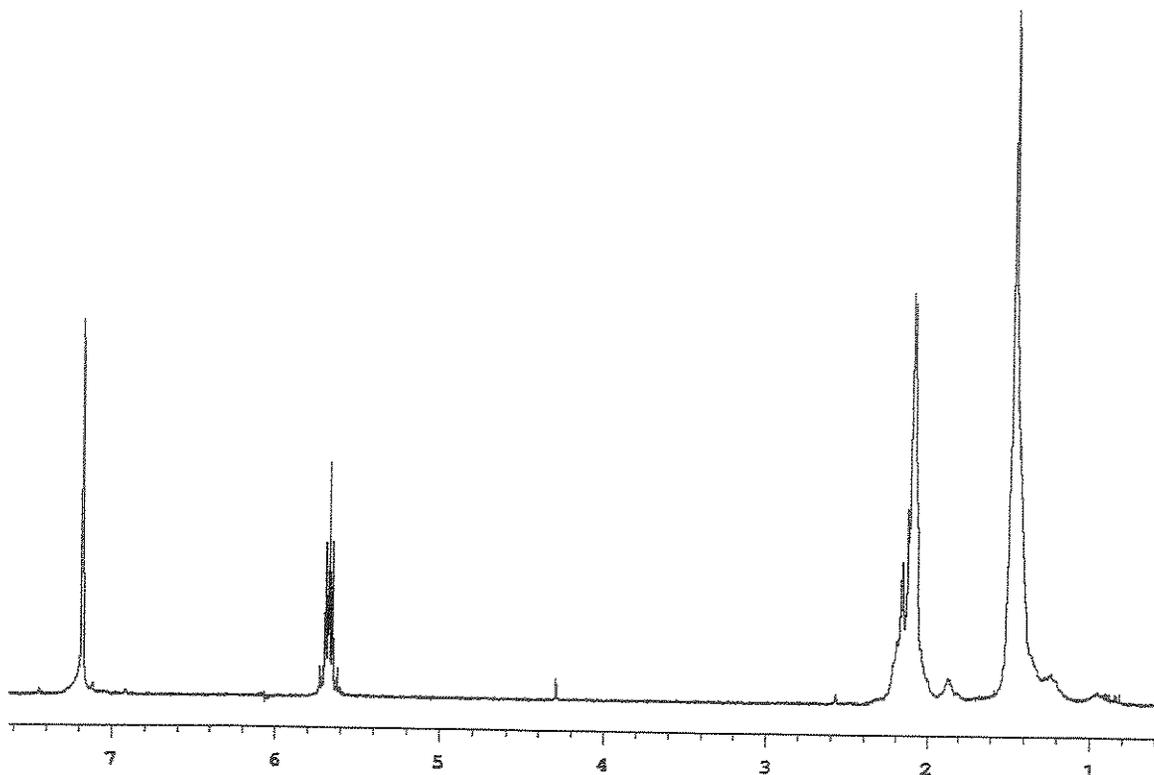


Figura 3.1.1: Espectro de RMN de ^1H do complexo 1.

O espectro de massas de 1 apresenta o íon molecular ($1+\text{H}^+$) m/z 1967,97 (figura 3.1.2) e o espectro da fragmentação do íon molecular, MSMS, apresenta m/z 986,11, que corresponde à metade do complexo 1, confirmando se tratar de um complexo dimérico (Figura 3.1.3).

Na tentativa de se obter um complexo monomérico reagiu-se $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$ com $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ sob aquecimento em tolueno. O método mostrou ser pouco seletivo, levando à formação de inúmeros produtos. A elevação da temperatura poderia estar favorecendo a formação de espécies iônicas,³² que poderiam ser estabilizadas por solvatação de ligantes pouco doadores.³³

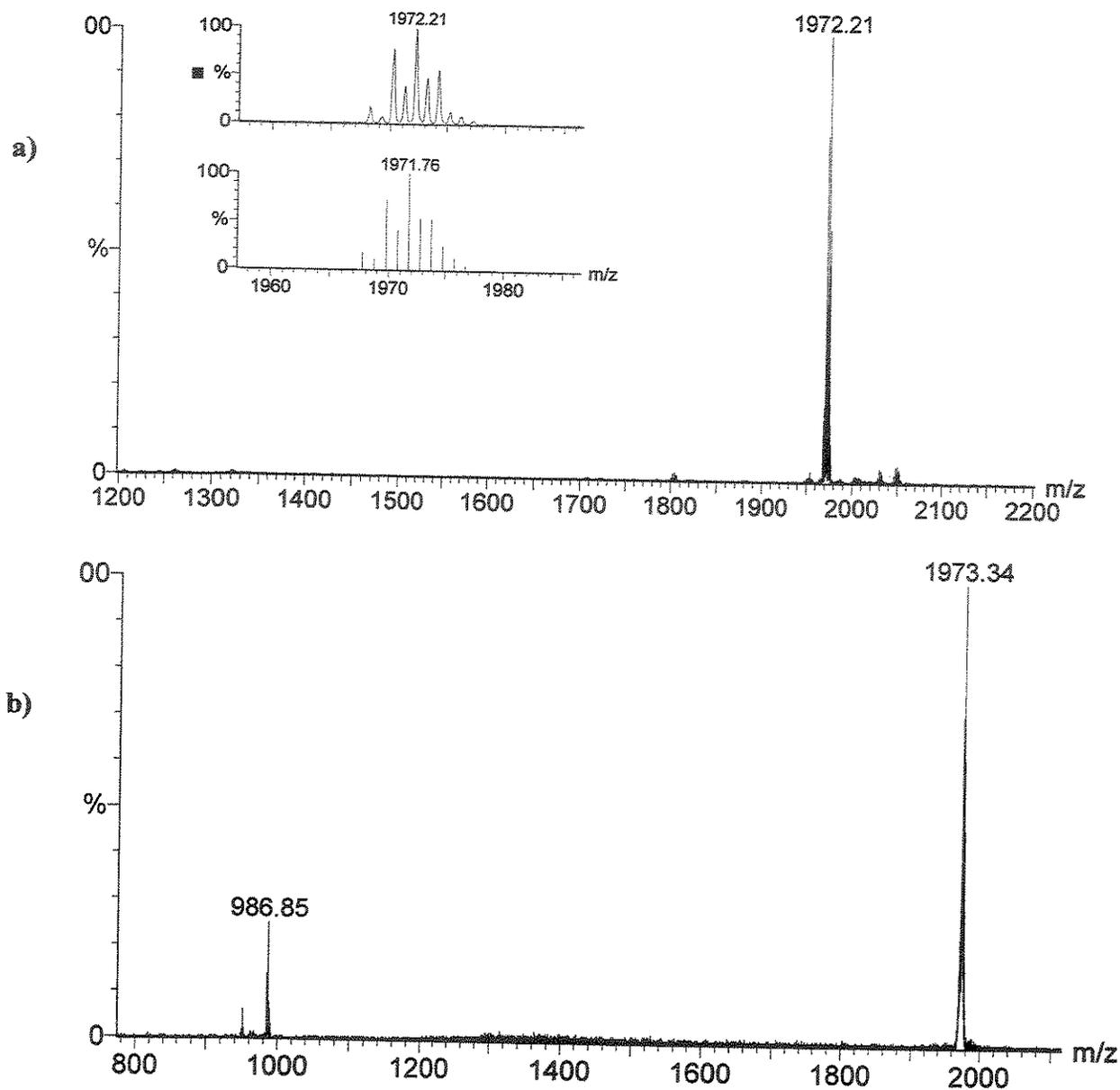


Figura 3.1.2: a) Espectro de massa APCI-MS do complexo 1 e (b) espectro de massa APCI-MS/MS do complexo 1. A inserção em (a) mostra o padrão isotópico observado e o teórico de 1.

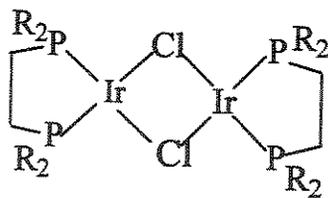


Figura 3.1.3: Estrutura do complexo 1 (R = C₆F₅) e 7 (R = C₆H₅).

Resolveu-se, então, aquecer o complexo 1 em solvente coordenante como a acetonitrila (CH_3CN), no intuito de aumentar a seletividade da reação e estabilizar o complexo formado.

O complexo 1, quando aquecido a $55\text{ }^\circ\text{C}$, na presença de acetonitrila, produz um novo complexo, 2. Este complexo foi caracterizado por RMN de ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e espectrometria de massas por método electrospray (modo $\text{APC}i^+$).

O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (capilar de D_2O) de 2 apresenta dois singletos alargados em δ 1,8 e 14,0, sugerindo que os átomos de fósforo não são equivalentes. O complexo 2 é extremamente instável na ausência de acetonitrila, decompondo-se rapidamente com a formação de inúmeros produtos. Para caracterizar 2 por RMN de ^1H a reação foi feita em solvente deuterado, CD_3CN , cujo espectro apresenta dois multipletos em δ 2,41 e 2,44, referentes aos átomos de hidrogênio do CH_2 do ligante $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ e sinais de solvente acetonitrila e ciclo-octeno descoordenado, como pode ser visto na Figura 3.1.4.

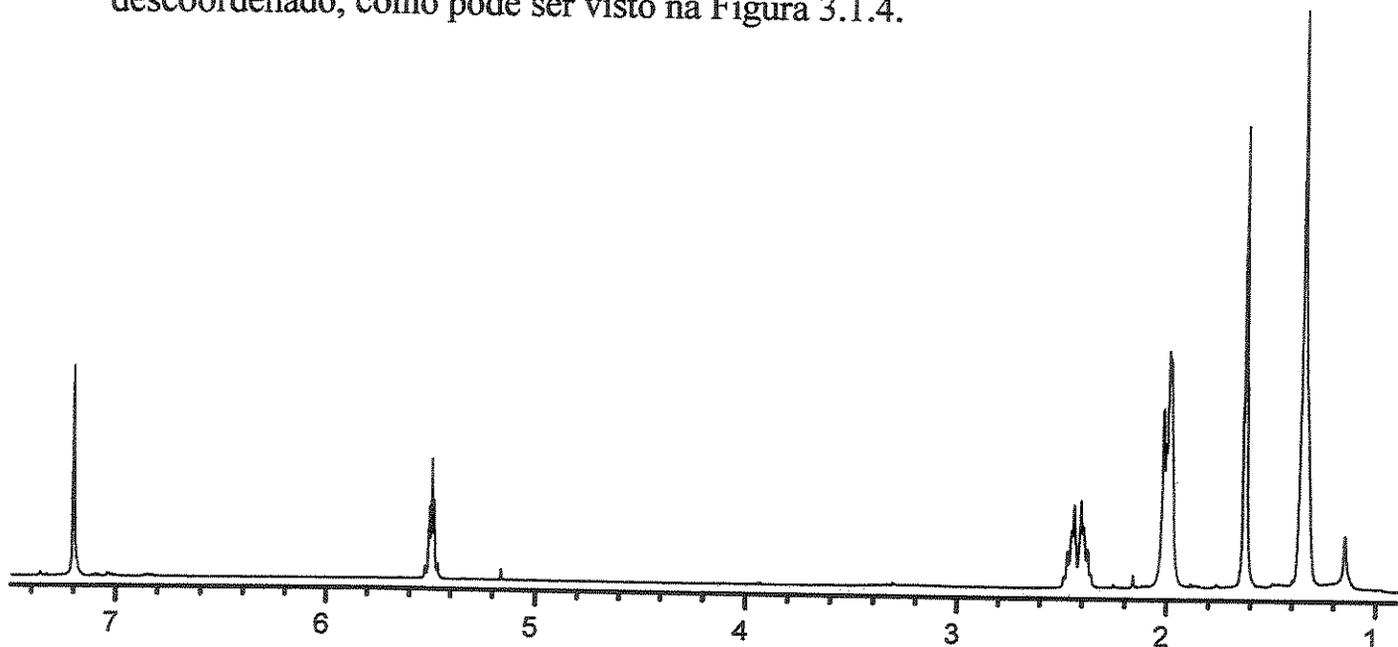


Figura 3.1.4: Espectro de RMN de ^1H do complexo 2.

O complexo **2** é instável na ausência de acetonitrila, não podendo ser caracterizado por análise elementar. Com base nos dados espectroscópicos, acredita-se que se tenha formado um complexo de estrutura quadrática contendo apenas uma molécula de CH₃CN coordenada ao átomo de irídio, **2** (Figura 3.1.5).

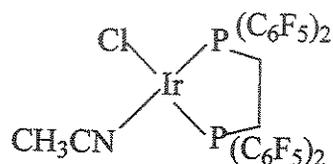


Figura 3.1.5: Provável estrutura do complexo **2**.

A análise por espectrometria de massas (modo APCi⁺) do complexo **2** mostra o pico correspondente ao íon molecular em m/z 1026,55 (2+H⁺)⁺, confirmando a formação de um complexo de estrutura quadrática contendo uma única molécula de CH₃CN coordenada ao átomo de irídio, [IrCl(NCCH₃){(C₆F₅)₂P(CH₂)₂P(C₆F₅)₂}], **2**. O espectro de massa APCI-MS/MS de **2** mostra preferencialmente a perda de uma acetonitrila (41u), que já é esperado devido a fraca coordenação do ligante ao complexo, como nota-se pela decomposição do complexo quando o solvente é removido a vácuo.

O complexo **2**, quando analisado por espectrometria de massas (modo APCi⁺) em solução de acetona, mostra o pico correspondente ao íon molecular m/z 1044 (3+H⁺), sugerindo a formação do complexo [IrCl(CH₃C(O)CH₃){(C₆F₅)₂P(CH₂)₂P(C₆F₅)₂}], **3**, produto da substituição de NCCH₃ por CH₃C(O)CH₃. O espectro de massas APCI-MS/MS de **3** mostra a dissociação majoritária de uma molécula de acetona (58u).

Milstein e colaboradores³⁴ recentemente relataram que, a partir do complexo dimérico [IrCl(coe)₂]₂, na presença do ânion PF₆ em solvente coordenante pouco doador como acetona, é possível obter o complexo [Ir(coe)₂{O=C(CH₃)₂}]₂PF₆ que, na presença de acetonitrila, sofre substituição

do ligante lábil formando o complexo $[\text{Ir}(\text{coe})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$. Entretanto, diversas tentativas de síntese de **3** foram infrutíferas, resultando apenas na decomposição de **2**. Portanto, a formação de **3** só ocorre nas condições de análise por espectrometria de massas (Figura 3.1.6).

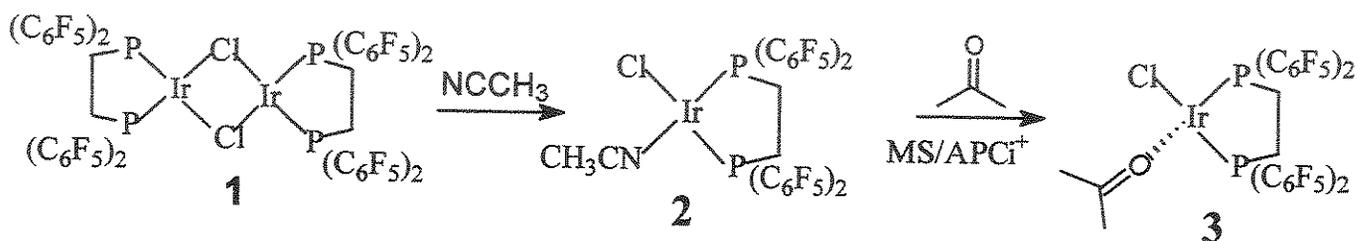


Figura 3.1.6: Estruturas dos derivados do complexo $\{\text{IrCl}[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\}_2$, **1**.

3.1.1.1. Reatividade do complexo $[\text{IrCl}(\text{NCCH}_3)\{(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}]$

O complexo **2**, estericamente e coordenativamente insaturado, seria um potencial precursor para a síntese de uma espécie carbênica. A síntese de uma espécie carbênica via adição de carbeno ocorre quando um complexo insaturado reage com diazocompostos, liberando gás nitrogênio.³⁵

Quando se adiciona diazometano ao complexo **2** em solução de acetonitrila observa-se a evolução de gás (possivelmente N_2) e mudança de cor da solução de amarelo para roxo, sugerindo a formação de espécies Ir(III). A solução roxa foi analisada por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e de ^1H . O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ apresentou vários sinais, indicando que a reação não apresenta seletividade. O espectro de RMN de ^1H não apresentou sinais referentes à espécie carbênica, que deveria aparecer em região de maior frequência, acima de $\delta 10$.

A liberação de gás é uma evidência de decomposição do diazometano: provavelmente formou-se um produto pouco estável, que deve estar decompondo rapidamente.

Na tentativa de obter um produto mais estável usou-se fenildiazometano. Durante a adição do fenildiazometano também ocorreu liberação de gás (provavelmente N₂) e mudança da coloração da solução de amarelo para laranja. A solução resultante foi analisada por RMN de ³¹P{¹H} e de ¹H. Nos espectros obtidos da reação não há indícios de formação da espécie carbênica.

A reatividade do complexo 2 foi testada *in situ* em ROMP do norborneno, tanto na presença de diazometano como de fenildiazometano, não se observando polimerização. A ausência de reatividade poderia ser atribuída à presença do solvente coordenante (acetonitrila), que poderia estar competindo com o substrato pelos sítios vagos do complexo.

Com o objetivo de tentar formar um novo complexo mais estável e ao mesmo tempo retirar o solvente coordenante do complexo 2, resolveu-se substituir o ligante acetonitrila pelo ligante CO.

A solução do complexo 2 em acetonitrila foi borbulhada com CO por um período de 1 hora à temperatura ambiente. No final deste período a solução mudou de coloração, passando de amarelo pálido para um amarelo brilhante. O produto da reação foi caracterizado por RMN de ³¹P{¹H} (capilar de D₂O), cujo espectro apresenta um único sinal em δ -17,0 indicando formação de um novo complexo, 4. O complexo 4 foi caracterizado também por espectroscopia no infravermelho, RMN de ¹H (CDCl₃) e espectrometria de massas (modo APCi⁺). A presença de um único sinal no espectro de RMN de ³¹P{¹H} de 4 indica que os átomos de fósforo são equivalentes, descartando a formação do complexo de estrutura quadrática {IrCl(CO)[(C₆F₅)₂P(CH₂)₂P(C₆F₅)₂]}, produto apenas da substituição da acetonitrila pelo CO. Portanto, o complexo 4 seria produto não apenas da substituição da acetonitrila por um CO, mas também da coordenação de uma

segunda molécula de CO, $\{\text{IrCl}(\text{CO})_2[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\}$. Apenas com os dados de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ seria possível propor duas estruturas para **4**, uma contendo as duas carbonilas em posição trans e uma segunda contendo uma carbonila em posição axial e outra em posição equatorial (Figura 3.1.7). No espectro no infravermelho do complexo **4**, entretanto, observa-se uma única banda de ν_{CO} em 1999 cm^{-1} , sugerindo que as duas carbonilas em **4** estão coordenadas em posição trans, como indicada na Figura 3.1.7.

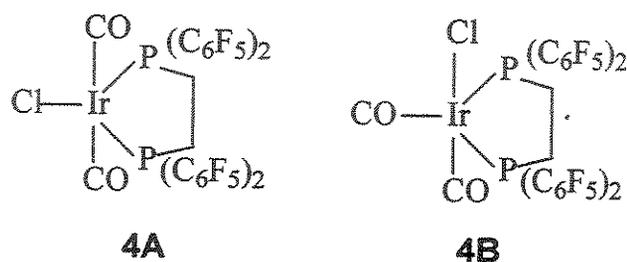


Figura 3.1.7: Possíveis estruturas do complexo **4**, de acordo com RMN de ^{31}P .

O espectro de RMN de ^1H do complexo **4** (Figura 3.1.8) apresenta os átomos de hidrogênio como diastereotópicos,³⁶ apresentando uma maior complexidade para interpretação dos dados. Foi feita uma correlação $^1\text{H} \times ^{31}\text{P}$ (HETCOR) para evidenciar os átomos de hidrogênio correspondentes ao grupamento CH_2 da fosfina: os sinais em δ 2,10, 2,74, 2,94 e 3,34 do núcleo de ^1H apresentam correlação com o sinal em δ -17,0 do núcleo de ^{31}P como mostra a Figura 3.1.9.

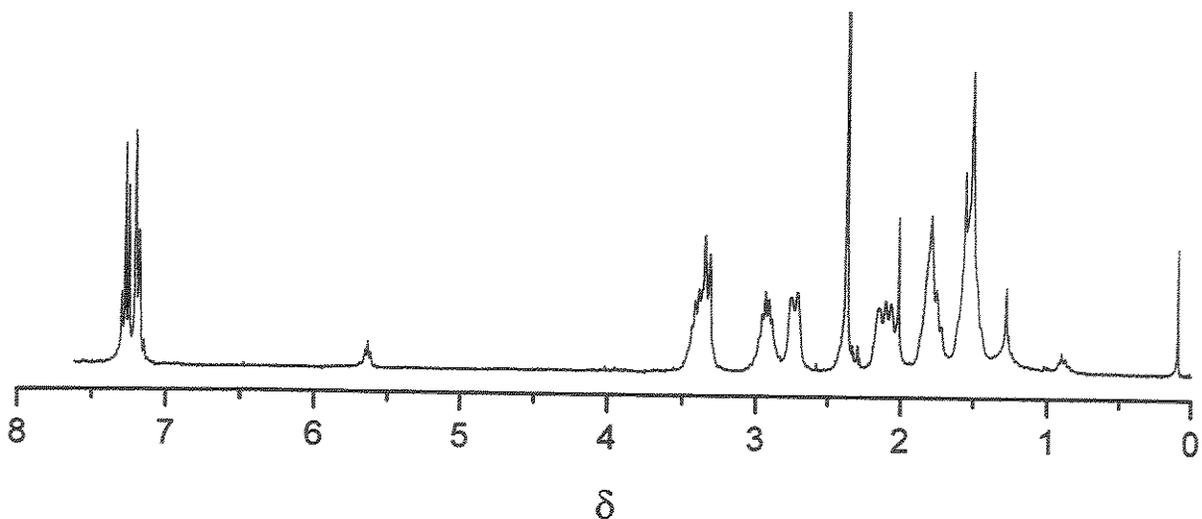


Figura 3.1.8: Espectro de RMN de ^1H do complexo 4.

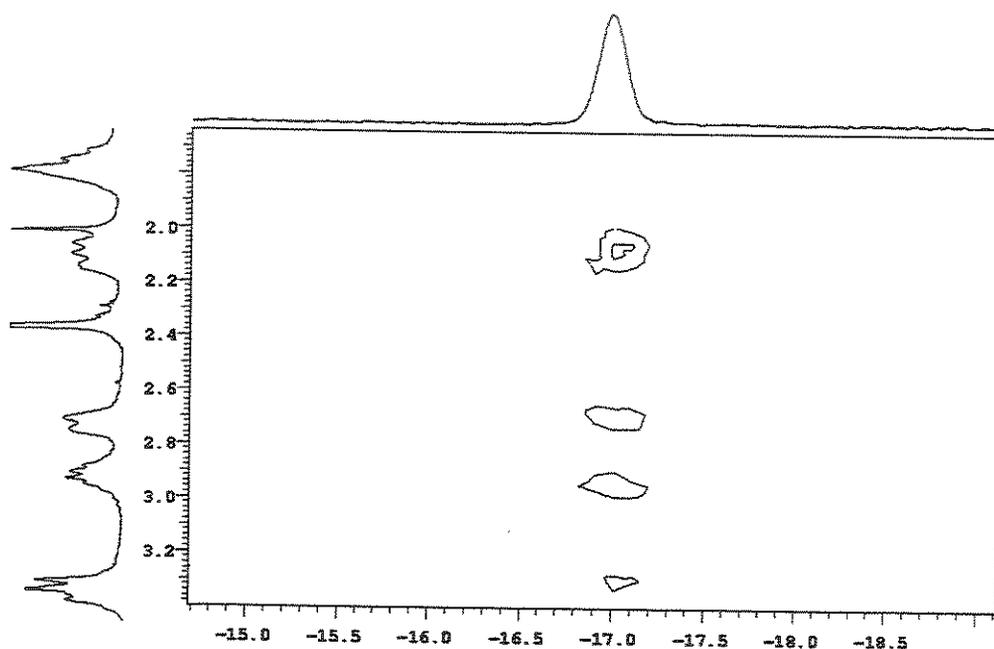


Figura 3.1.9: Espectro de RMN HETCOR $^1\text{H} \times ^{31}\text{P}$ do complexo 4.

No estudo da correlação $^1\text{H} \times ^1\text{H}$ (COSY), (Figura 3.1.10) o sinal em δ 3,34 possui correlação com os sinais em δ 2,94 e 2,10; o sinal em δ 2,94 apresenta somente correlação com o sinal em δ 3,34; o sinal 2,10 apresenta

correlação com os sinais em δ 3,34 e 2,74; o sinal em δ 2,74 apresenta correlação somente com o sinal em δ 2,10.

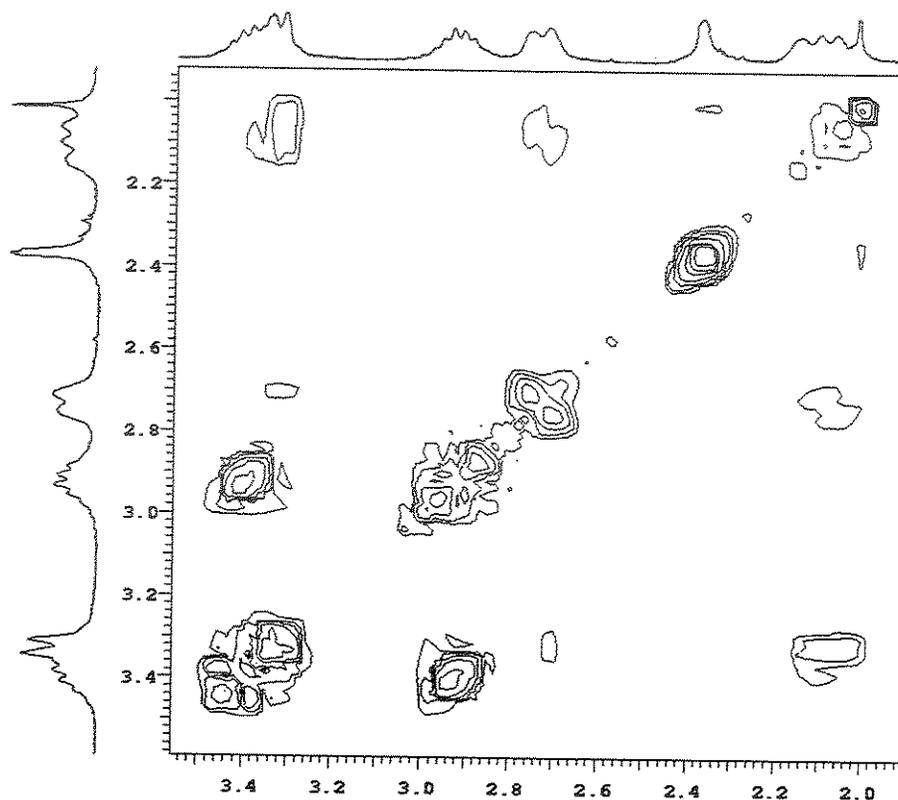


Figura 3.1.10: Espectro de RMN COSY $^1\text{H} \times ^1\text{H}$ do complexo 4.

Todos esses resultados indicam que os multipletos em δ 2,10, 2,74; 2,94 e 3,34 apresentados pelo espectro de RMN de ^1H (NCCD_3) do complexo 4 se referem aos átomos de hidrogênio do grupamento CH_2 da fosfina.

Na tentativa de confirmar a estrutura proposta para 4, foi realizada a análise por espectrometria de massas (modo APCi^+) usando acetonitrila como solvente, não se observando o íon molecular ($4 + \text{H}^+$) m/z 1042,20, mas somente o complexo 4 sem as duas carbonilas ($4 - 2\text{CO} + \text{H}^+$) m/z 985,50.

Quando a análise de espectrometria de massas foi realizada usando clorofórmio (CHCl_3) como solvente, o espectro obtido apresentou íon

molecular m/z 1068,45 correspondente ao padrão isotópico da espécie $\{\text{IrCl}(\text{HCCl}_2)[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\}^+$, **5**, produto da provável interação do solvente com a espécie insaturada pela perda dos CO $\{\text{IrCl}[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\}$, formada durante o processo de análise (Figura 3.1.11).

A polaridade dos solventes acetonitrila e clorofórmio, ou o poder de coordenação de ambos, podem afetar a estabilidade do ligante carbonila durante a análise. Assim, testou-se um solvente não polar e não coordenante, como o benzeno. Quando a análise foi realizada em solução de benzeno, o espectro de massas apresentou o íon molecular ($\text{APC}i^+$) ($4 + \text{H}^+$) m/z 1043,14 e fragmentação do íon molecular, MS/MS ($4 - 2\text{CO}$) m/z 985,5.

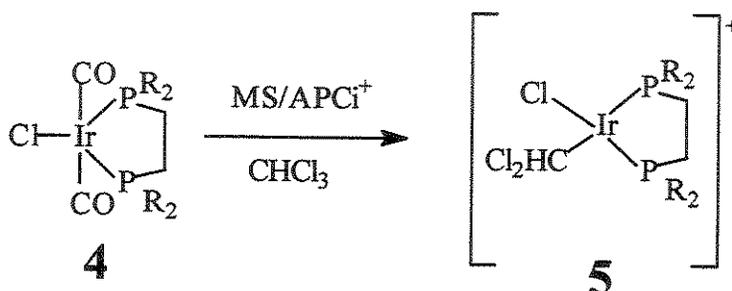


Figura 3.1.11: Espécie formada pela coordenação do clorofórmio ao fragmento de **4**.

Um estudo da decomposição térmica por TGA de **4** apresentou uma perda total em massa de 78,22% (814,82 g/mol) na faixa de 80 a 480 °C, referente à perda de duas carbonilas e da fosfina livre $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ como pode ser visto na figura 3.1.12, reforçando a hipótese da presença de dois ligantes carbonila na estrutura de **4**.

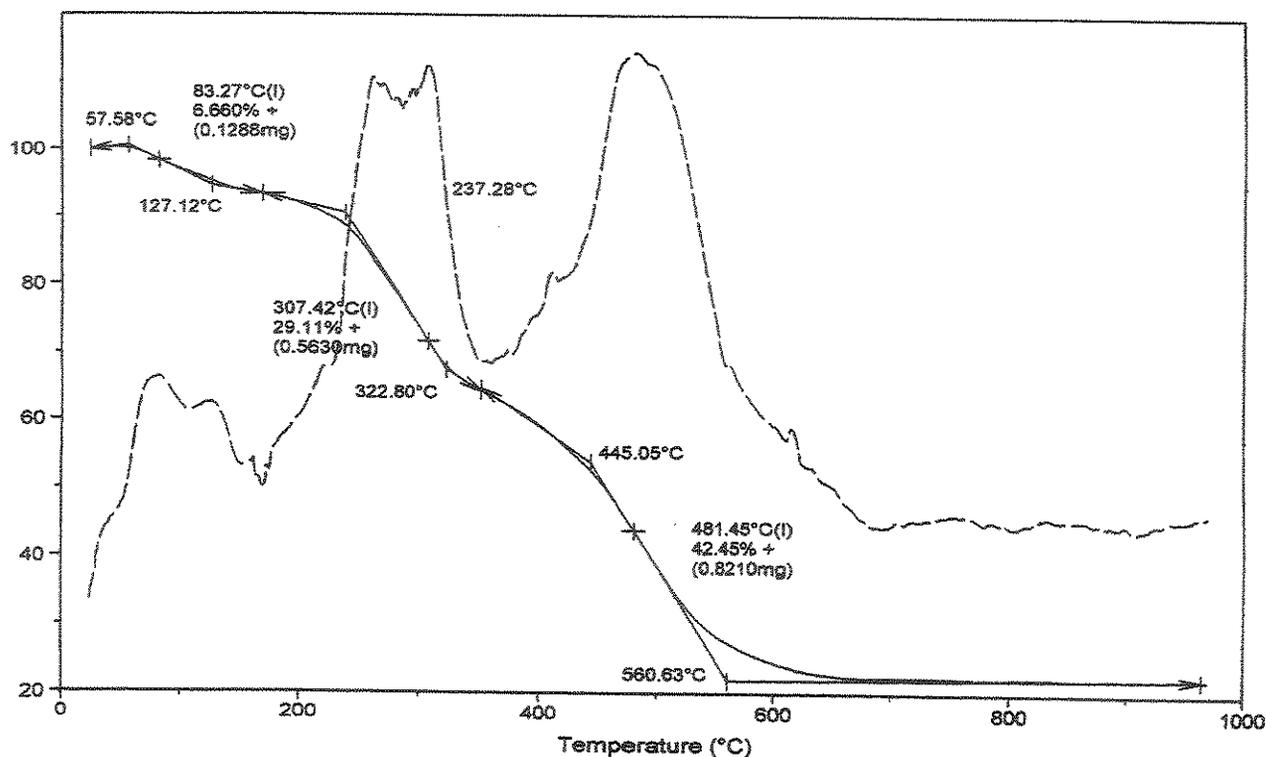


Figura 3.1.12: Análise de TGA do complexo 4.

O complexo 4 é instável em solventes polares, sendo evidenciada a decomposição pelo espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (capilar de D_2O), (Figura 3.1.13) que deveria apresentar somente um sinal em $\delta -17,0$, porém aparecem os sinais em $\delta 0,62$ (s) e $30,0$, indicativos de uma provável decomposição, porém não correspondem com o deslocamento químico de óxido de fosfina e aparece em vários espectros,. A possibilidade mais interessante é que a decomposição do complexo 4 leve à formação de uma única espécie mais estável apresentando estrutura quadrática e contendo somente uma carbonila (6), figura 3.1.14, como relatado por Crabtree: o complexo pentacoordenado $[\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2]$ se decompõe pela perda de uma carbonila, formando o complexo de estrutura quadrática $[\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})]$.²

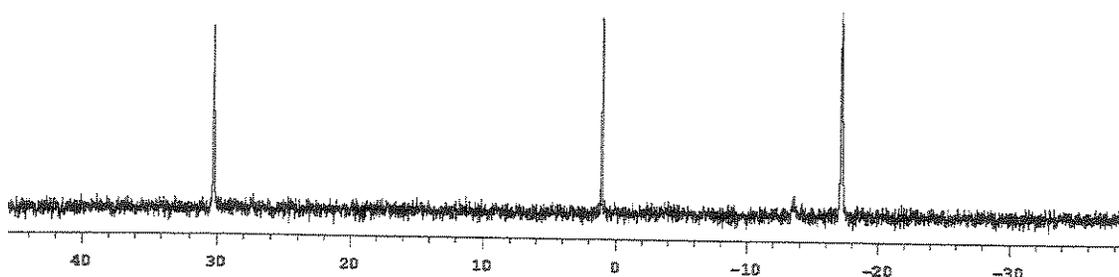


Figura 3.1.13: Espectro de RMN ^{31}P do complexo 4 evidenciando a decomposição para o complexo 6.

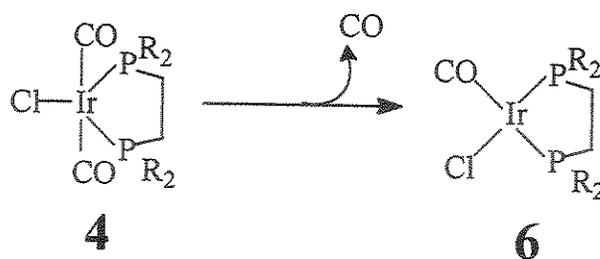


Figura 3.1.14: Decomposição de 4 e formação do complexo 6

Se a estrutura quadrática contendo uma carbonila fosse realmente a mais estável para irídio(I), ela poderia estar sendo formada durante a síntese de 4 e o excesso de CO contribuiria para a ocorrência da segunda adição de CO (Figura 3.1.15).

Na tentativa de se obter com maior seletividade o complexo 6, borbulhou-se CO na solução do complexo 2 em acetonitrila, por um período de apenas 6 minutos e, em seguida, o solvente foi reduzido sob vácuo. O produto da reação foi caracterizado por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3), cujo espectro apresenta dois sinais em δ 0,62 (s) e 30,0 (s) indicando a formação do complexo 6. O complexo 6 foi caracterizado também por espectroscopia no infravermelho, RMN de ^1H (CDCl_3), e espectrometria de massas (modo APCI^+). A presença de dois sinais no espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 6 indica que os átomos de fósforo não são mais equivalentes, portanto o complexo deve realmente apresentar uma estrutura quadrática.

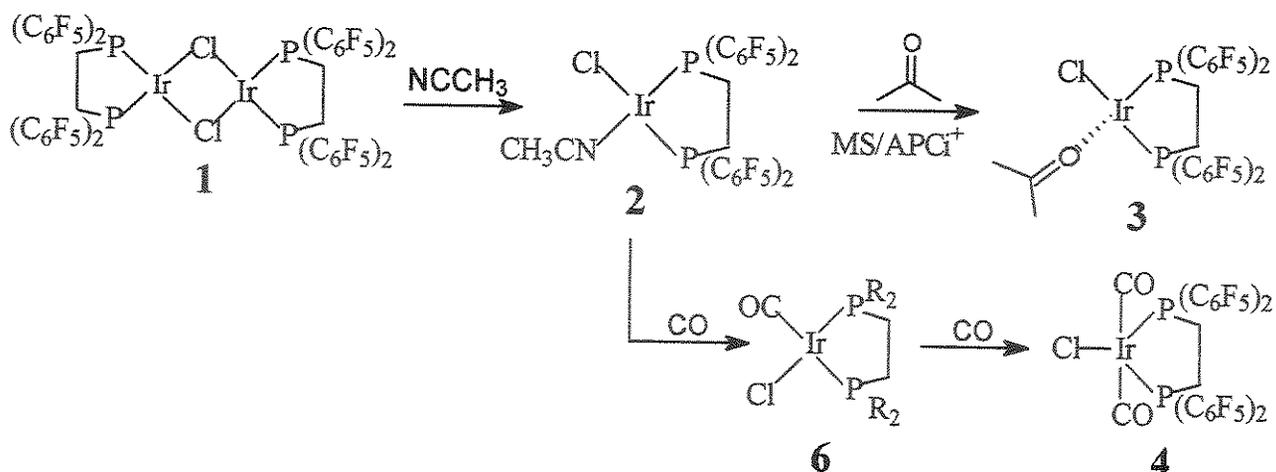


Figura 3.1.15: Esquema dos complexos obtidos utilizando a fosfina $(C_6F_5)_2P(CH_2)_2P(C_6F_5)_2$.

O espectro de RMN de 1H ($NCCD_3$) de **6** apresenta um multipeto em δ 2,85 possivelmente referente aos CH_2 das fosfinas e sinais de solvente (Figura 3.1.16). No estudo de $^1H \times ^1H$ (COSY), o multipeto em δ 2,85 possui correlação só com ele mesmo. A correlação $^1H \times ^{31}P$ (HETCOR) confirma que esse multipeto corresponde ao grupamento CH_2 da fosfina, pois apresenta correlação somente com os sinais em δ 0,62 e 30,0 do núcleo de ^{31}P (Figura 3.1.17).

Já se esperava que os átomos de hidrogênio referentes ao grupo CH_2 da fosfina não fossem diastereotópicos devido à estrutura não ser totalmente simétrica, como no caso do complexo **4**.

O espectro no infravermelho de **6** mostra uma única banda de ν_{CO} em $2028,2 \text{ cm}^{-1}$, sugerindo a presença de apenas uma carbonila.

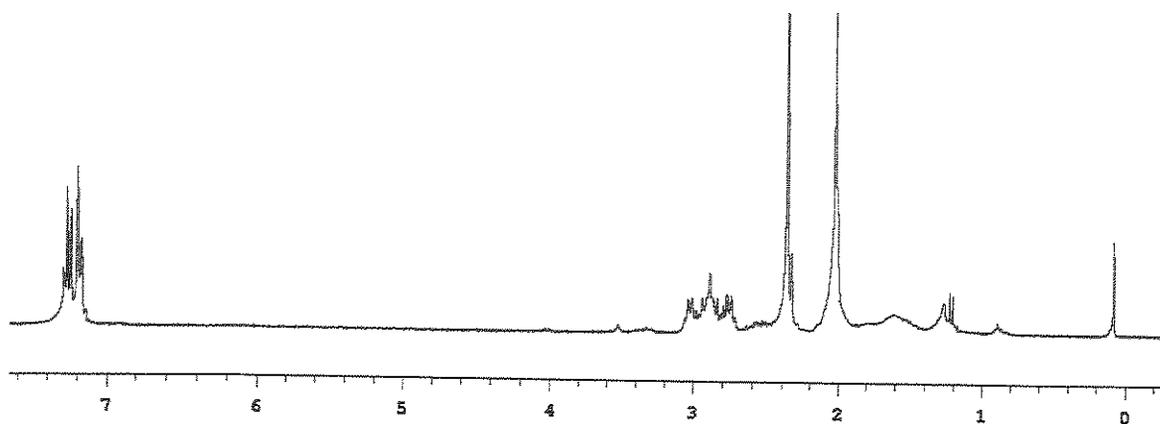


Figura 3.1.16: Espectro de RMN ^1H do complexo **6**.

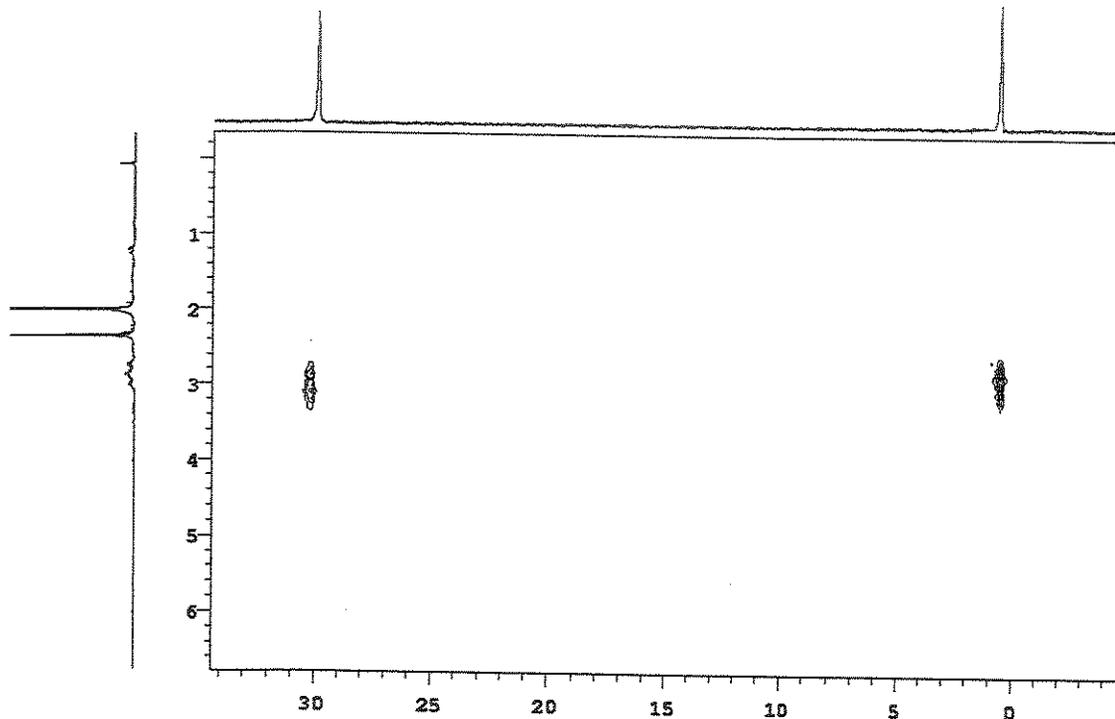


Figura 3.1.17: Espectro de RMN HETCOR $^1\text{H} \times ^{31}\text{P}$ do complexo **6**.

A estrutura proposta para **6** foi confirmada por espectrometria de massas (modo APCI^+) em acetonitrila. No espectro se observa o íon molecular m/z 1014,20, correspondente ao padrão isotópico do complexo **6** ($\mathbf{6} + \text{H}^+$), e o MS/MS do íon molecular apresenta m/z 986,88 correspondente ao padrão isotópico do complexo **6** com a perda da carbonila ($\mathbf{6} - \text{CO} + \text{H}^+$).

3.1.1.2. Reatividade do complexo $[\text{IrCl}(\text{CO})_2\{(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}]$

O complexo 4, por ser coordenativamente e eletronicamente saturado, não deve ser propício para reação de adição de carbeno, porém a estrutura bipiramidal trigonal não é favorecida para complexos de irídio(I), podendo ocorrer a perda dos ligantes CO na presença de diazocompostos.

Quando o complexo 4 reage com o diazometano anidro observa-se a liberação de gás, possivelmente N_2 . Num período de 30 minutos ocorre a mudança de coloração da solução, de amarelo para roxo. A reação foi monitorada por RMN de ^{31}P em CDCl_3 ; no final de uma hora, observou-se o aparecimento de um singlete em δ -18,8, além do sinal em δ -17,0 referente ao complexo 4. Da mistura foi removido o solvente sob pressão reduzida e analisada por RMN de ^1H , na tentativa de observar sinais referentes aos átomos de hidrogênio da espécie carbênica. O espectro de RMN de ^1H apresenta alguns sinais de pequena intensidade na região de carbeno, não sendo possível concluir se houve ou não a formação de um complexo carbênico.

Talvez os ligantes CO do complexo 4 não sejam labéis o suficiente para serem deslocados pelo N_2CH_2 . Assim, resolveu-se reagir o complexo 4 com um ácido de Lewis, AlCl_3 , na tentativa de deixar lábil um ligante CO através da interação do átomo de alumínio com a carbonila ligada ao metal.

A mistura obtida foi analisada por RMN de ^{31}P cujo espectro apresenta vários sinais, indicando a não seletividade da reação.

Testou-se a atividade do complexo 4 em ROMP, utilizando como substrato o norborneno, na presença de etildiazoacetato. A reação foi monitorada pelo consumo de norborneno, por cromatografia em fase gasosa, mostrando pouco consumo do substrato durante duas horas de reação. Foi adicionado metanol à solução, ocorrendo a formação de flóculos brancos. O

precipitado obtido foi analisado por RMN de ^1H , apresentando sinais característicos de polinorborneno (52% cis) (Figura 3.1.18).

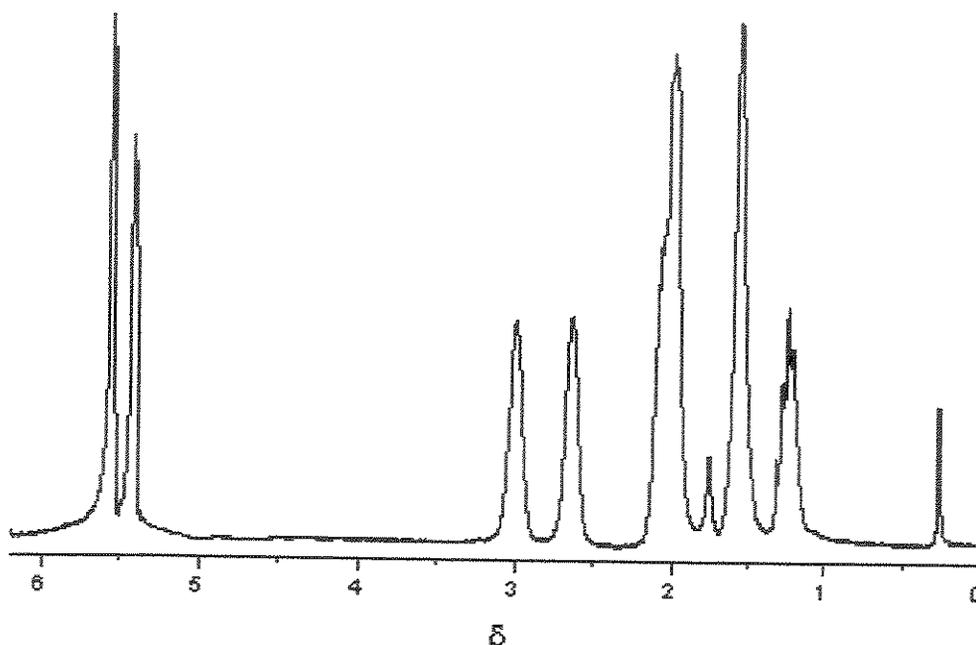


Figura 3.1.18: Espectro de RMN ^1H do polinorborneno.

3.1.2 Sínteses a partir do ligante dppe $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$

Quando o dímero $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$ reage com a difosfina $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, ocorre troca dos ligantes olefinicos pelos ligantes fosfina, formando-se o complexo 1. Esperar-se-ia que outras difosfinas apresentassem reatividade semelhante na presença desse dímero, porém a reatividade do complexo resultante poderia ser diferente de acordo com as características doadoras da fosfina, influenciando a coordenação de novos ligantes quando na estrutura monomérica.

Quando dppe, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, é adicionado ao dímero $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$ em solução de tolueno também ocorre substituição dos ligantes ciclo-octeno pela difosfina, resultando na formação de um precipitado laranja, o complexo $[\text{Ir}(\text{dppe})\text{Cl}]_2$, 7. O complexo 7 foi caracterizado por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H (CDCl_3) e espectrometria de massas (modo $\text{APC}i^+$).

No espectro de RMN de ^{31}P (CDCl_3), observou-se um único singlete em δ 51,0 indicando que os átomos de fósforos são equivalentes, sugerindo a substituição dos quatro ligantes ciclo-octeno por dois ligantes dppe. No espectro de RMN de ^1H (CDCl_3), observa-se um multipletto entre δ 7,2 e 7,8, referente aos átomos de hidrogênio fenílicos, um multipletto em δ 2,32, referente aos átomos de hidrogênio do CH_2 da dppe, e ausência dos sinais de ciclo-octeno na região em δ 5,7 (Figura 3.1.19).

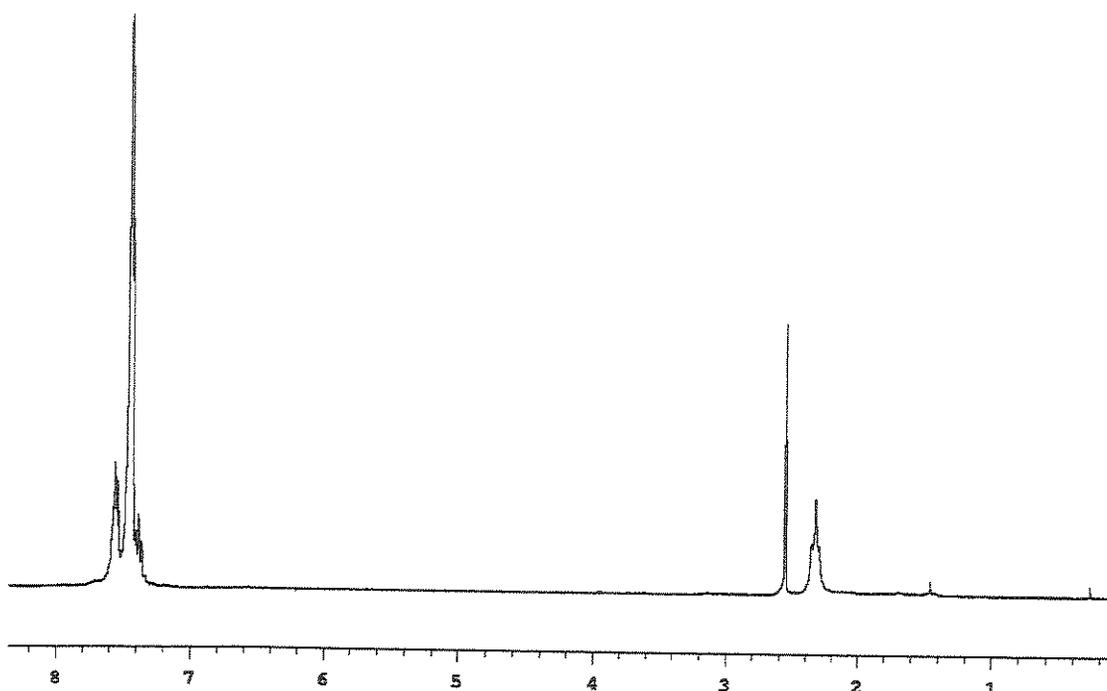


Figura 3.1.19: Espectro de RMN ^1H do complexo 7.

Pela espectrometria de massas em modo APCI^+ observou-se um pico em m/z 1252,13, correspondente ao padrão isotópico do íon molecular ($7 + \text{H}^+$), e o espectro de massas MS/MS do íon molecular m/z 1252,13 mostra um pico em m/z 624,73, que corresponde ao fragmento gerado pela quebra do dímero, $\{[\text{Ir}(\text{dppe})\text{Cl}] + \text{H}^+\}$.

Os espectros de massas APCI-MS/MS de **1** e **7** obtidos em soluções de acetona confirmam que esses complexos também mantêm as pontes espiro quadráticas de estrutura tricíclica de 5-4-5 membros como visto na análise de 1^+ (Figura 3.1.2) e 7^+ . Além disso, 1^+ e 7^+ são dissociados quase que exclusivamente pelo caminho descrito na figura 3.1.20, através de clivagem simétrica do anel quadrático, o mais lábil.

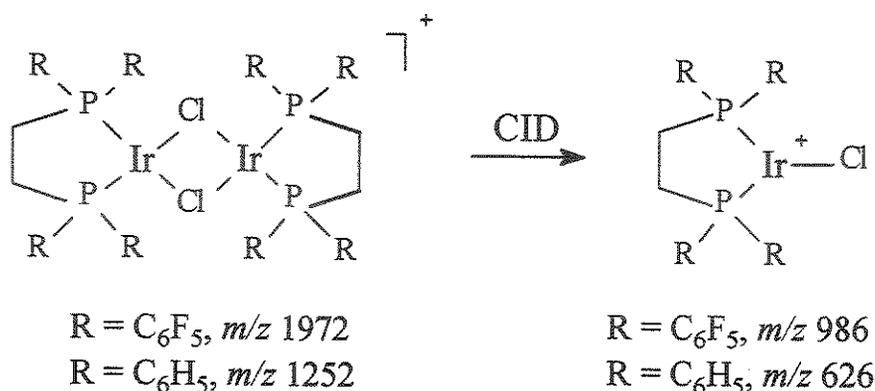


Figura 3.1.20: Esquema da fragmentação simétrica dos complexos **1** e **7**.

Tanto o complexo **7** quanto o **1** possuem as pontes de cloro intactas. Em vista da reatividade semelhante dos complexos **1** e **7**, resolveu-se aquecer o complexo **7** em solvente coordenante como a acetonitrila.

O complexo **7** foi aquecido durante 5 horas na presença de acetonitrila, na tentativa de formar um novo complexo mononuclear estável do tipo $[IrCl(dppe)(NCCH_3)]$, **8**. A solução obtida foi analisada por RMN de $^{31}P\{^1H\}$, cujo espectro apresenta, além do sinal em $\delta 51,0$, sinais em $\delta 18,2$ e $\delta 13,7$, indicando que o complexo **7** não reagiu totalmente com acetonitrila.

Resolveu-se recrystalizar a mistura obtida após a reação, reduzindo-se o volume da solução e adicionando-se acetona. A solução foi mantida no freezer ($-10^\circ C$) para recrystalização e depois de 48 horas observou-se uma mudança de coloração de laranja para amarelo.

O complexo **8** foi analisado por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (capilar de D_2O); RMN de ^1H (CDCl_3) e espectrometria de massa (modo APCI^+).

No espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da solução são observados dois sinais, em δ 13,27 (um singlete largo) e 17,82 (um pseudo-triplete, $J_{\text{PP}} = 4,6$ Hz), indicando que os átomos de fósforo não são equivalentes, figura 3.1.21.

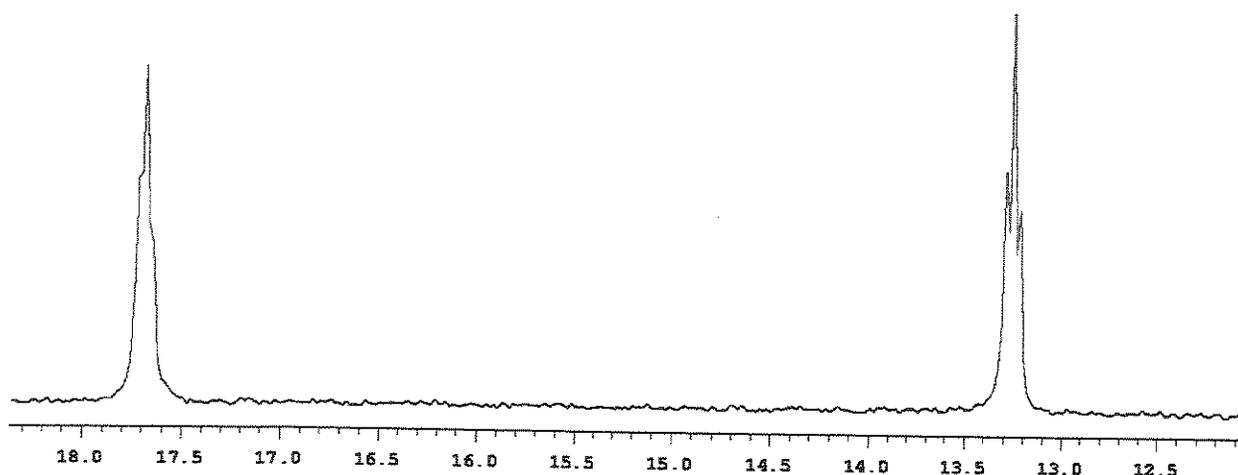


Figura 3.1.21: Espectro de RMN ^{31}P do complexo **8**.

O espectro de massas do complexo **8** em solução de acetona apresentou um íon molecular ($\mathbf{9} + \text{H}^+$) em m/z 684,74, correspondente ao padrão isotópico do complexo $[\text{IrCl}(\text{dppe})\{(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}\}]$, **9**.

Quando o complexo **8** foi analisado por espectrometria de massas (modo APCI^+) em solução de acetonitrila, apresentou um íon molecular em m/z 667,72, atribuível ao padrão isotópico da espécie $\{[\text{IrCl}(\text{dppe})(\text{NCCH}_3)] + \text{H}^+\}$, **8'**.

Tentou-se cristalizar o complexo obtido da reação de **8** em acetona, utilizando o sistema de solventes $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$, e com o material cristalino foi obtido um espectro de RMN de ^1H (CDCl_3). O espectro do possível complexo **9** mostra sinais em δ 6,28–7,68 (m), referentes as fenilas da dppe, e

em δ 2,05 (m), 2,28(m) e 2,60 (m), referentes aos átomos de hidrogênio do CH₂ da dppe, porém nenhum sinal de acetona coordenada foi observado. A ausência de sinais do grupamento cetona coordenado ao átomo de irídio sugere que o complexo **9** é formado durante a análise de espectrometria de massas e que a espécie isolada analisada por RMN de ¹H seja o complexo **8**.

No espectro de RMN de ¹H do complexo **8**, os sinais de hidrogênio das fenilas em **8** aparecem em ambientes químicos distintos, sugerindo a ortometalação³⁷ de uma das fenilas da dppe ou a adição de um grupo fenila na esfera de coordenação do metal³⁸ (Figura 3.1.22). A ausência de sinais de hidretos no espectro de RMN de ¹H descarta a possibilidade de ocorrência de ortometalação. A correlação ³¹P x ¹H (HETCOR) do espectro de **8** indica que somente o hidrogênio referente ao sinal em δ 2,28 possui interação com os átomos de fósforo da dppe, sugerindo que seja referente aos átomos de hidrogênio equatoriais do grupamento CH₂ da fosfina (Figura 3.1.23). No espectro de RMN de ³¹P{¹H} de **8**, um singlete em δ 18,25 e um tripleto em δ 13,73 (t, J = 4,5 Hz) sugerem a ocorrência de um processo fluxional à temperatura ambiente, Figura 3.1.24.

A reação foi monitorada por RMN de ³¹P{¹H} de **8** em tolueno a baixa temperatura na tentativa de diminuir um possível processo fluxional. Entretanto, até a temperatura de - 40 °C não foram observadas diferenças significativas no espectro de RMN de ³¹P. A temperaturas mais baixas ocorreu diminuição da solubilidade de **8**, impedindo a obtenção de espectros conclusivos.

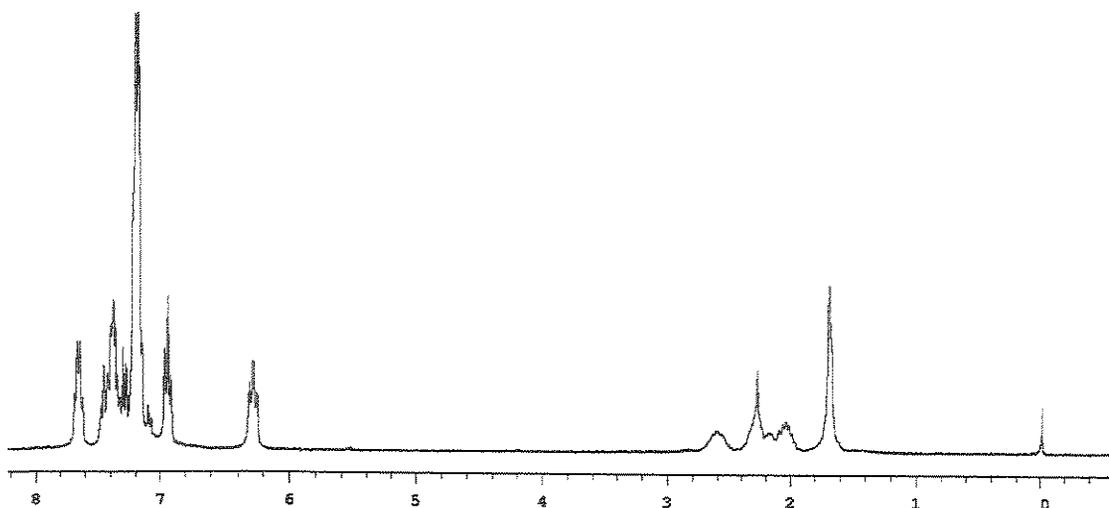


Figura 3.1.22: Espectro de RMN ^1H do complexo 8.

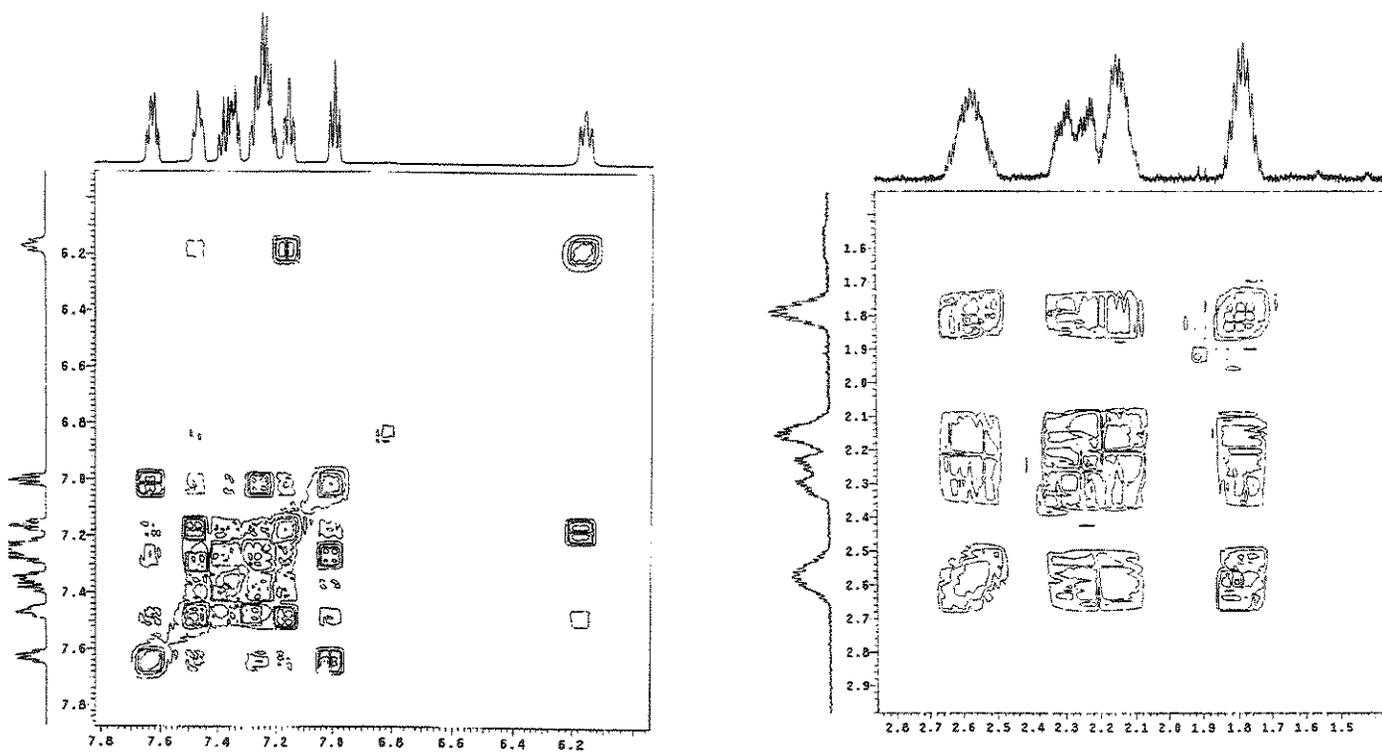


Figura 3.1.23: Espectro de RMN COSY $^1\text{H} \times ^1\text{H}$ do complexo 8.

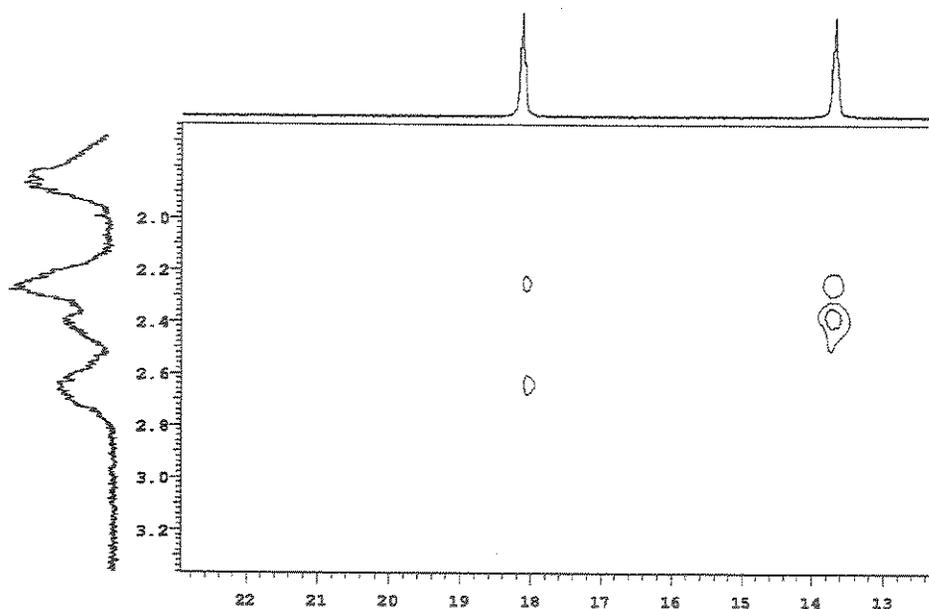


Figura 3.1.24: Espectro de RMN HETCOR $^1\text{H} \times ^{31}\text{P}$ do complexo **8**.

O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **8**, obtido em solução de DMSO, apresenta os sinais de fósforo em δ 18,25 (t, $J_{\text{PP}} = 4,5\text{Hz}$) e δ 13,73 (t, $J_{\text{PP}} = 4,5\text{Hz}$), deslocamentos semelhantes aos observados em CDCl_3 , porém com as multiplicidades mais bem definidas.

No espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ em CDCl_3 do complexo **8** observam-se sinais em δ 17,88 (m) e 33,20 (m), referentes aos carbonos CH_2 da dppe, e em δ 126,4 (t, $J_{\text{PC}} = 28 \text{ Hz}$), 128,2 (t, $^2J_{\text{PC}} = 5,0 \text{ Hz}$), 128,6 (m), 129,2 (t, $^2J_{\text{PC}} = 5,2 \text{ Hz}$), 130,6 (s), 131,5 (s), 131,8 (s), 132,0 (t, $^2J_{\text{PC}} = 4,5 \text{ Hz}$), 132,6 (m), 134,6 (t, $^2J_{\text{PC}} = 6,0\text{Hz}$), referentes aos carbonos das fenilas, (Figura 3.1.25).

Durante o experimento de determinação de ponto de fusão do complexo **8**, ocorre mudança de coloração de amarelo para laranja na temperatura de 170°C , porém o complexo só funde a 181°C , o mesmo ponto de fusão do complexo **7**.

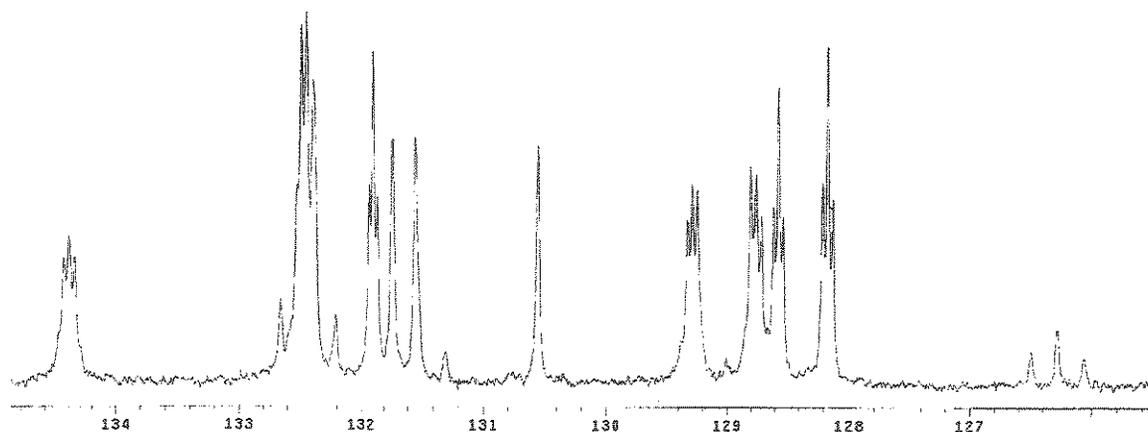


Figura 3.1.25: Espectro de RMN ^{13}C do complexo **8**.

Todos esses resultados sugerem que o complexo **8** não apresenta uma estrutura quadrática plana. Uma possibilidade que pode ser considerada é que a molécula de acetonitrila esteja coordenada a cada centro metálico sem a ocorrência da quebra da ligação em ponte de cloro. Um grupo fenil de cada ligante dppe poderia se coordenar a um átomo de irídio via ligação do tipo três centros, dois elétrons (Figura 3.1.26). Quando o complexo **8** é dissolvido em acetona ou DMSO, o ligante acetonitrila pode estar sendo deslocado. Nas condições de análise de espectrometria de massas do complexo **8** na presença de ligantes coordenantes como DMSO, acetona e acetonitrila, pode ocorrer a formação de estruturas quadráticas planas (Figura 3.1.27). A labilidade do solvente em solução explicaria o espectro de fósforo observado para **8**.

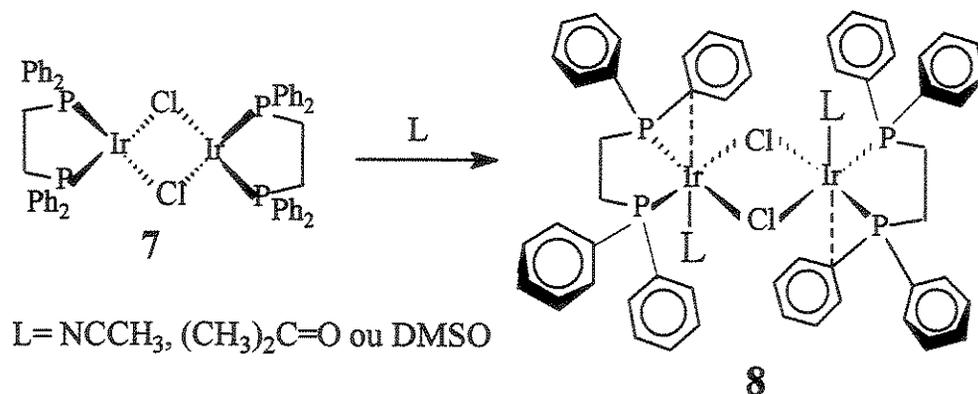


Figura 3.1.26: Estrutura proposta para o complexo **8**.

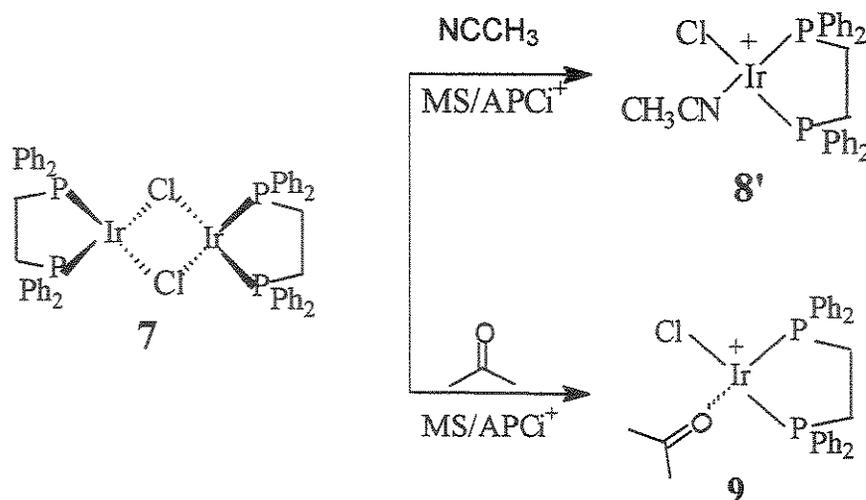


Figura 3.1.27: Espécies identificadas por espectrometria de massas a partir de 7.

3.1.2.1. Reatividade do complexo $[\text{IrCl}(\text{L})_2(\text{dppe})]$, 8, ($\text{L} = \text{NCCH}_3$) com diazometano

Testou-se a reatividade do complexo 8 na presença de diazometano objetivando a formação de uma espécie carbênica. Imediatamente após a adição de diazometano observa-se a mudança de coloração da solução de amarelo claro para amarelo escuro, evolução de gás, possivelmente N_2 , e a formação de flóculos brancos.

Monitorou-se a reação por RMN de ^{31}P em capilar de D_2O durante 1 hora, observando-se somente os sinais dos átomos de fósforo referentes ao complexo 8. O precipitado branco formado é insolúvel na maioria dos solventes orgânicos, dificultando sua caracterização. A reação foi monitorada também por cromatografia gasosa, observando-se dois picos atribuídos, respectivamente, a eteno e buteno, devido à provável dimerização de um carbeno instável, por competições existentes entre o diazometano e o intermediário metal-carbeno (Figura 3.1.28).³⁹

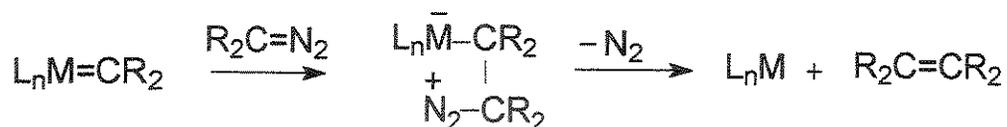


Figura 3.1.28: Reação do diazocomposto com o intermediário metal carbeno.

No espectro de RMN de 1H em $CDCl_3$ da mistura do complexo **8** com o diazometano não se observam sinais na região acima de δ 10, referentes à formação de espécie carbênica.

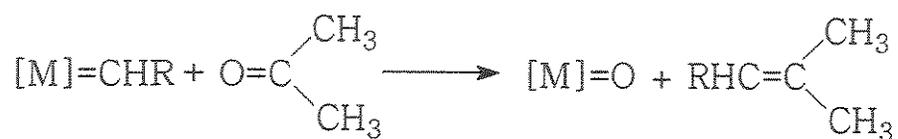
Na possibilidade do complexo **8** reagir com o diazometano e estar formando espécies instáveis, resolveu-se sintetizar um complexo carbênico a partir do fenildiazometano, N_2CHPh , sendo este um diazocomposto mais estável à temperatura ambiente. Na presença do fenildiazometano, o complexo **8** sofre mudança de coloração de amarelo para laranja. A solução foi analisada por RMN de 1H e RMN de ^{31}P .

O espectro de RMN de 1H em $CDCl_3$ da mistura do complexo **8** com fenildiazometano mostra sinais de baixa intensidade acima de δ 10, na região de carbeno, porém o espectro não apresenta boa qualidade (a relação sinal/ruído do espectro é muito alta). O espectro de RMN de ^{31}P apresenta quatro sinais, sendo que dois correspondem ao complexo de partida, em δ 4,0 e 14,0, e outros dois sinais em δ 21,3 e 32,9 correspondem ao produto formado. Talvez o baixo rendimento do produto formado da reação de **8** com fenildiazometano faça com que não seja possível isolá-lo e caracterizá-lo.

Resolveu-se, então, testar a atividade em ROMP do norborneno do complexo **8** na presença de etildiazoacetato.

Visualizou-se em solução pequenos flóculos, o que sugere a formação de polinorborneno, porém o complexo apresenta baixíssima atividade em ROMP. Acredita-se que o processo de terminação de polimerização ocorra

rapidamente devido à presença de acetona em solução, como mostra a equação:



O espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do polinorborno obtido mostra que o catalisador não apresenta seletividade (48% cis).

3.2 Síntese e caracterização de complexos de irídio(I) obtidos a partir do dímero $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$

3.2.1 Síntese usando o ligante PCy_3

Vários complexos iônicos foram obtidos a partir do dímero $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ na presença do ânion tetrafluorborato em solventes polares contendo mono e difosfinas.⁴⁰

Na tentativa de obter complexos neutros de estruturas quadráticas a partir do dímero $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ foi utilizado o método semelhante de obtenção dos complexos 1 e 7, usando as difosfinas dppe e $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ como ligantes. Os espectros de RMN de ^{31}P sugerem que as reações não apresentaram seletividade. Tentou-se, então, trabalhar com as fosfinas monodentadas PPh_3 e PCy_3 .

Os complexos obtidos a partir da reação do dímero $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ com trifenilfosfina, $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPh}_3)]$ e $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]$, já foram amplamente estudados, apresentando rotas sintéticas simples e de bom rendimento.^{32, 2, 41}

O dímero $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, na presença da fosfina PCy_3 , sofre a quebra da ligação em ponte Ir-Cl, formando o complexo $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PCy}_3)]$, 10, que foi

caracterizado por RMN de ^{31}P , ^1H , e ^{13}C , DEPT 90° e 135° , e espectrometria de massas (modo APCI^+).

No espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) observa-se um singlete em δ 15,07, indicando que há somente uma fosfina coordenada ao metal ou que os átomos de fósforos são equivalentes. Complexos contendo monofosfinas com grande ângulo de cone, como a tricicloexil (179°), não apresentam tendência em formar um composto estável contendo duas fosfinas em posição cis, como o caso da trifenilfosfina, que apresenta ângulo de cone menor (145°).⁴²

De acordo com a análise de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DEPT 90° e 135°) do complexo **10**, os três singletos em δ 88,48, 88,41 e 50,39, e os quatro singletos em δ 32,67, 32,63, 31,40 e 31,10, correspondem aos quatro carbonos CH e aos quatro carbonos CH_2 do 1,5-ciclo-octadieno, respectivamente. Os outros sinais, dubletos, em δ 33,8, $J_{\text{P-C}} = 2,3$ Hz, δ 29,1 $J_{\text{P-C}} = 2,0$ Hz δ 26,5 $J_{\text{P-C}} = 3,0$ Hz são referentes aos carbonos CH_2 do grupamento ciclo-hexil da fosfina. (Figura 3.2.1).

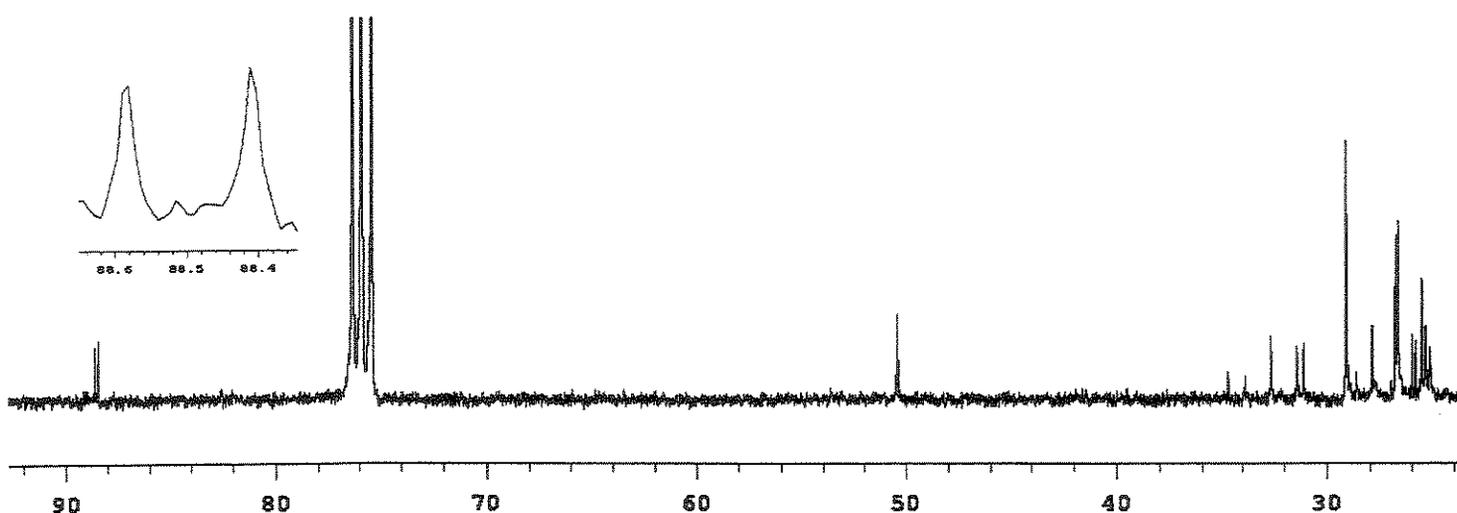


Figura 3.2.1: Espectro de RMN ^{13}C do complexo **10**.

O espectro de RMN de ^1H (Figura 3.2.2) apresenta dois singletos largos em δ 4,72 e 3,10, um multipletto em δ 2,0-2,15, e um multipletto em δ 1,55-1,82. A correlação $^1\text{H} \times ^1\text{H}$ (COSY) de **10** indica que o multipletto em δ 2,0-2,15 corresponde aos átomos de hidrogênio do CH_2 do cod, pois apresenta correlação com os sinais em δ 4,72 e 3,09, atribuídos aos átomos de hidrogênio dos grupos CH do cod, e com o multipletto em δ 1,55-1,82, correspondente aos grupos CH_2 do grupamento ciclo-hexil (Figura 3.2.3).

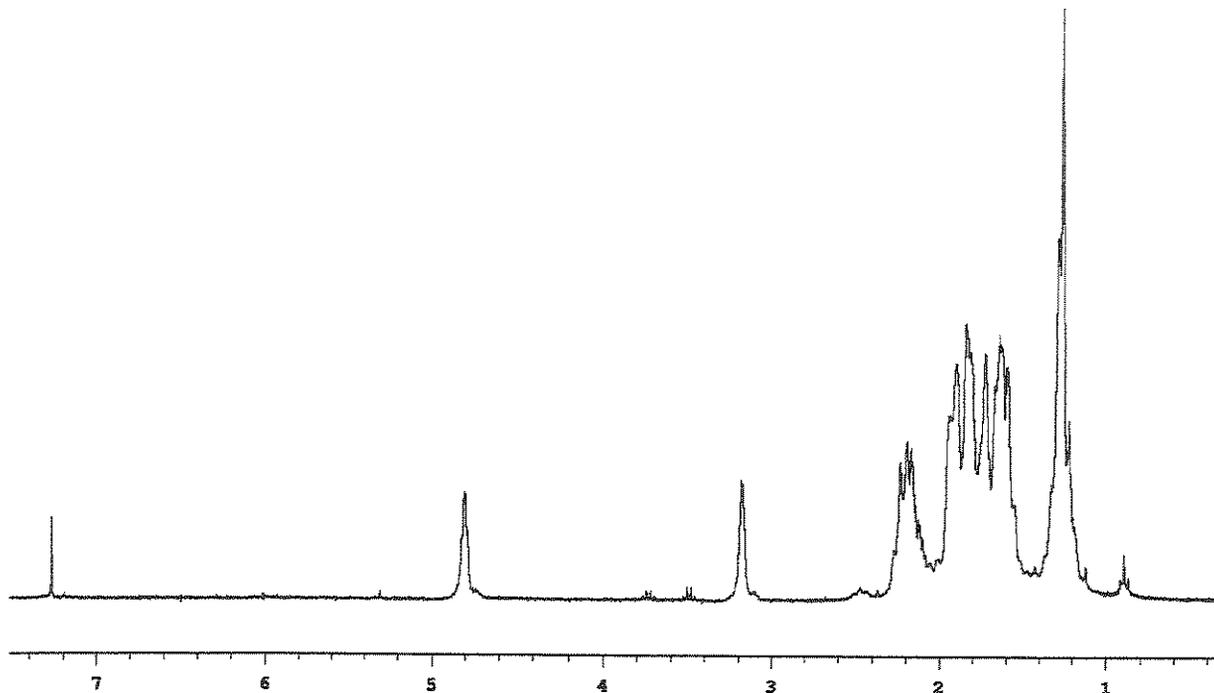


Figura 3.2.2: Espectro de RMN ^1H do complexo **10**.

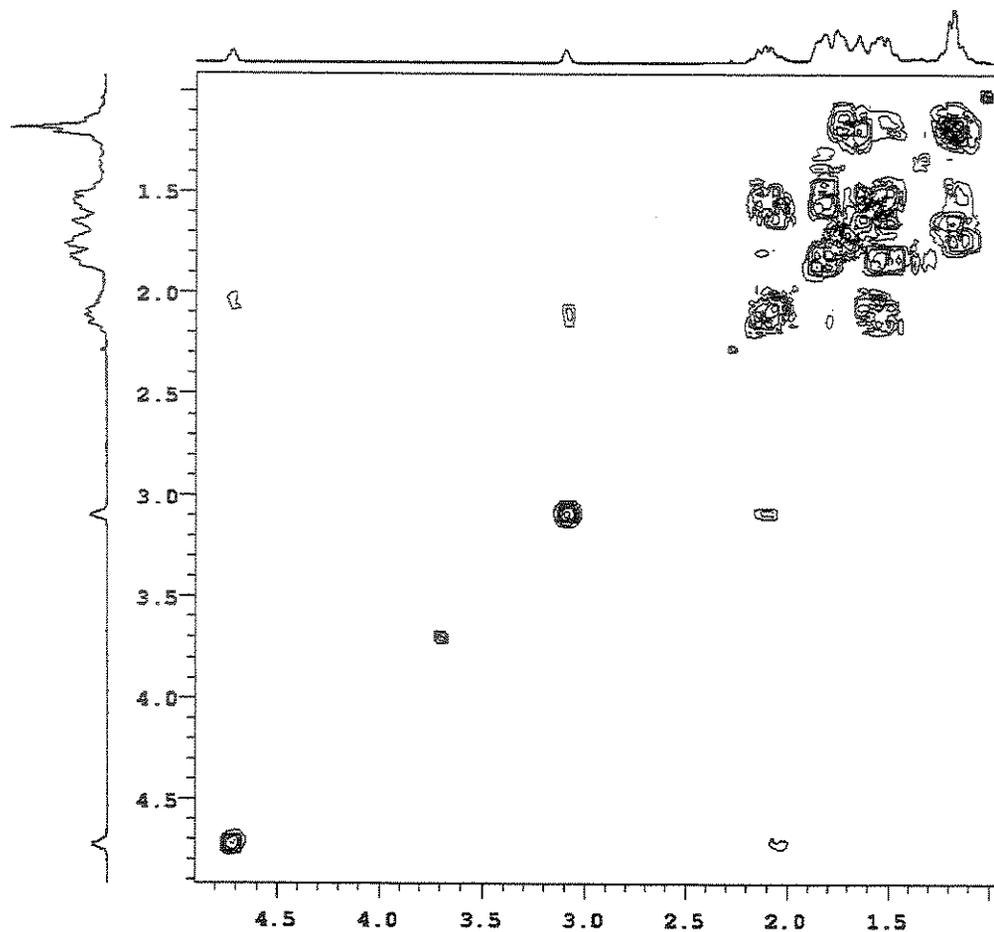


Figura 3.2.3: Espectro de RMN COSY $^1\text{H} \times ^1\text{H}$ do complexo 10.

De acordo com os dados espectroscópicos, sugere-se que o complexo 10 apresente uma estrutura quadrática (Figura 3.2.4).

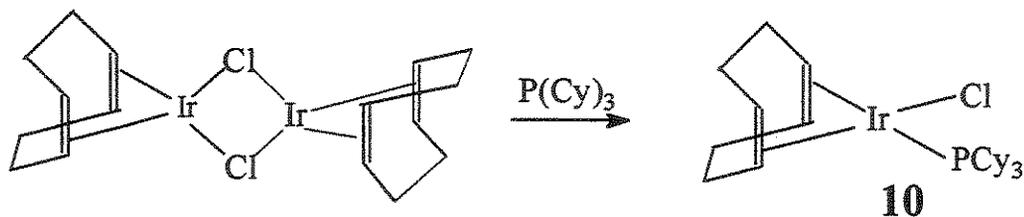


Figura 3.2.4: Formação do complexo 10.

BIBLIOTECA CENTRAL
DESENVOLVIMENTO
COLEÇÃO
UNICAMP

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

O espectro de massas de **10** em solução de benzeno apresenta um íon molecular em m/z 615,84, referente à espécie $(\mathbf{10} + \text{H}^+)^+$, confirmando a estrutura proposta.

Apesar do composto **10** já ter sido descrito na literatura,¹⁹ neste trabalho foi utilizada uma nova rota de síntese mais eficiente ($\cong 90\%$) do que a descrita (75%).

O espectro de massas em solução de benzeno de **10** apresenta um íon molecular m/z 615,84 referente à espécie $(\mathbf{10} + \text{H}^+)^+$, confirmando a estrutura apresentada na figura 3.2.1.

O complexo **10** apresenta as características adequadas para o estudo de atividade catalítica em ROMP por ser coordenativamente e eletronicamente insaturado.

Testou-se a reatividade do complexo **10** em ROMP do norborneno na presença de etildiazoacetato, observando-se pequeno consumo do norborneno por cromatografia em fase gasosa.

O RMN de ^1H em CDCl_3 do polinorborneno indica que o catalisador não apresenta seletividade (51% cis).

3.3 Síntese e caracterização de complexos de irídio(I) obtidos a partir do dímero $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})]_2$

3.3.1 Síntese usando o ligante PPh_2Cl

O dímero $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OCH}_3)]_2$ ⁴³ apresenta reatividade semelhante à do dímero $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ na formação de complexos de estrutura quadrática.

Com o dímero $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OCH}_3)]_2$ também foram feitas tentativas de síntese de complexos de estrutura quadrática usando as difosfinas dppe e $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ como ligantes. Porém, foram obtidos diversos

compostos, indicando que esta rota de síntese não é seletiva para formação de complexos neutros. Complexos hidretos $[\text{IrH}(\text{cod})\text{L}_2]$ são formados em metanol por decomposição do grupo metoxi na presença de mono ou difosfinas.¹⁵

Ao dímero $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OCH}_3)]_2$ dissolvido em hexano foi adicionado a monofosfina PPh_2Cl . Ocorreu a quebra da ligação em ponte Ir-OMe do dímero, formando um complexo monomérico de estrutura quadrática, sem a saída do ligante ciclo-octadieno, $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OCH}_3)(\text{PClPh}_2)]$, **11**.

O complexo **11** foi caracterizado por RMN de ^{31}P , RMN de ^1H e espectrometria de massas. Por RMN de ^{31}P observa-se um único singlete em δ 103,9, que sugere a coordenação de apenas uma fosfina.

O espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 mostra sinais em δ 5,20 (s, 2H, CH) do cod, δ 3,52 (d, $J_{\text{PH}} = 11,7$ Hz, OCH_3), δ 3,15 (s, 2H, CH do cod), δ 1,65(m), 1,95 (m) e 2,10 (m), correspondente aos CH_2 do cod, e δ 7,6 (m) correspondentes aos grupos fenilas da fosfina. (Figura 3.3.1).

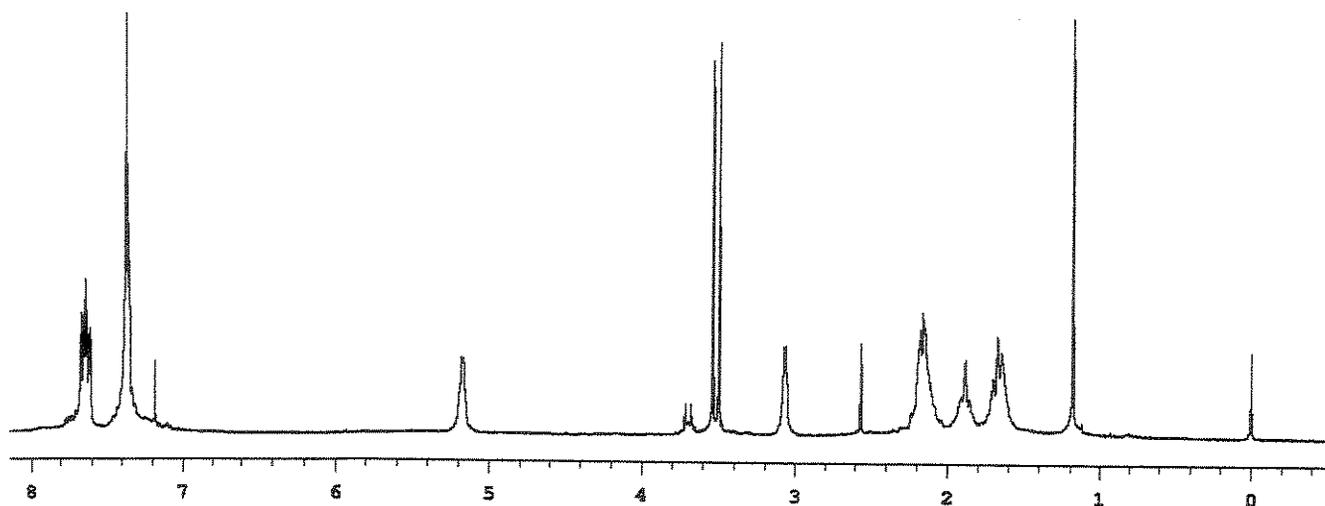


Figura 3.3.1: Espectro de RMN ^1H do complexo **11**.

O espectro de massas APCI-MS de **11** mostra um cluster de íons em m/z 553,0 ($\mathbf{11} + \text{H}$)⁺ com um padrão isotópico completamente concordante com a composição proposta. A formação exclusiva da molécula protonada de **11**, (em vez da molécula ionizada) sob condições de APCI, deve ser favorecida pela presença do grupo metoxila.

O espectro de massas APCI-MS/MS de ($\mathbf{11} + \text{H}$)⁺ é simples e mostra principalmente a dissociação para m/z 515 (Figura 3.3.2). Essa dissociação provavelmente envolve o ligante cod, como confirmado pelo padrão isotópico do cluster iônico centrado em m/z 515, e ocorre provavelmente através da perda não usual de uma espécie neutra C_3H_2 (Figura 3.3.3).

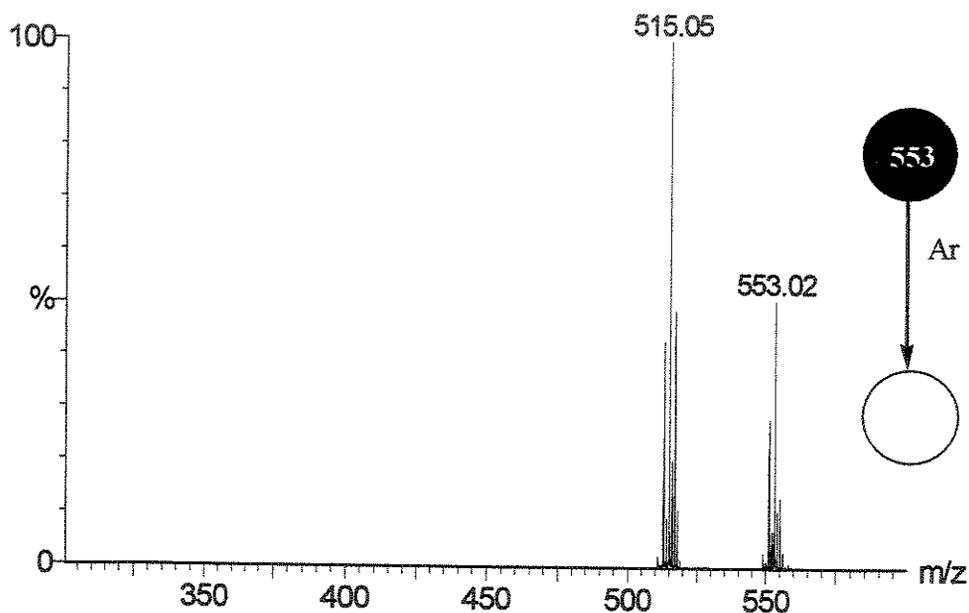


Figura 3.3.2: Espectro de massas APCI-MS/MS do complexo **11** protonado.

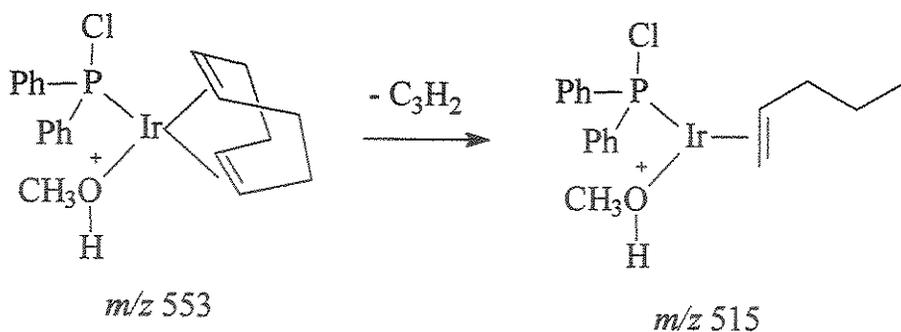


Figura 3.3.3: Provável dissociação de 11 protonado.

O complexo 11 também apresenta as características adequadas para o estudo de atividade catalítica em ROMP, por ser coordenativamente e eletronicamente insaturado.

Testou-se a reatividade do complexo 11 em ROMP do norborneno na presença de etildiazoacetato, observando-se consumo de norborneno por cromatografia em fase gasosa. O polímero obtido (polinorborneno) foi caracterizado por RMN de ^1H em CDCl_3 indicando uma ligeira seletividade para a estrutura cis (67%) de acordo com as integrações dos sinais em δ 5,27 e 5,14. (Figura 3.3.4.).

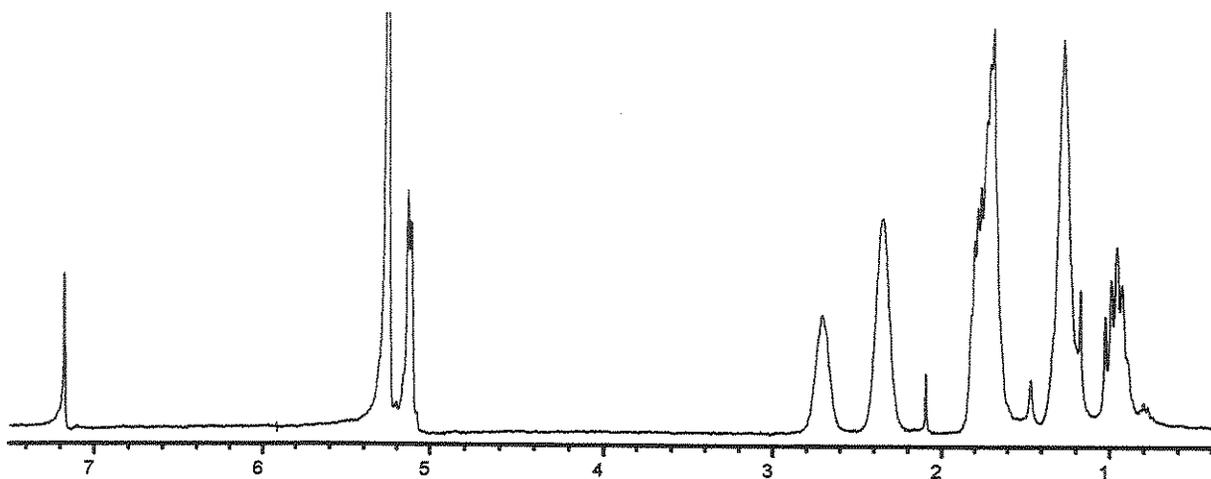


Figura 3.3.4: Espectro de RMN ^1H do polinorborneno obtido em presença de 11/EDA.

É interessante notar que os complexos contendo ligantes fosfinas testados neste trabalho apresentam uma ligeira seletividade para a formação de polímero com estrutura cis, em contraste com os complexos mencionados na introdução, que apresentam preferência pela estrutura trans.

Testou-se a reatividade do complexo 11 na presença de CO, observando-se a mudança de coloração da solução de laranja para violeta escuro. O produto da reação foi analisado por RMN de ^{31}P , cujo espectro mostra vários sinais, sugerindo a formação vários compostos.

4. Conclusões

Os dímeros $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{coe})_2]_2$, $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{cod})]_2$, $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$ são precursores de complexos monoméricos e coordenativamente insaturados de irídio(I).

Os complexos $[\text{IrCl}\{(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}]_2$, **1**, e $[\text{IrCl}(\text{dppe})]_2$, **7**, foram empregados como precursores para síntese de novos complexos de irídio(I) através da adição de ligantes lábeis. As diferenças de reatividade apresentadas para os complexos **1** e **7**, nas mesmas condições, devem-se à diferença de basicidade das fosfinas.

O complexo $[\text{IrCl}\{(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{NCCH}_3)]$, **2**, é estável somente em solução de acetonitrila, porém teve sua estrutura elucidada pelos dados das análises de RMN e espectrometria de massas, APCI-MS/MS. Já o complexo $[\text{IrCl}\{(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}\}]$, **3**, foi somente detectado nas condições experimentais de espectrometria de massas, APCI-MS.

O espectro de massas APCI-MS da espécie ionizada 1^+ mostra que esta permanece intacta e é estável nas condições experimentais de análise, como observado na figura 3.1.8. No entanto, o complexo ionizado 7^+ é instável nas mesmas condições de análise de **1** e sofre dissociação completa através da clivagem simétrica da ligação em ponte Ir-Cl, formando as espécies $[\text{IrCl}(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})]^+$, **8'** e $[\text{IrCl}\{(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}\}(\text{dppe})]^+$, **9**, pela coordenação dos solventes acetonitrila e acetona, respectivamente.

A reação de **3** com CO leva à formação de dois diferentes compostos em função do tempo de reação: o complexo $[\text{IrCl}(\text{CO})\{(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}]$, **6**, é obtido em 6 minutos e o complexo $[\text{IrCl}\{(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{CO})_2]$, **4**, em 30 minutos de reação.

O complexo 4 apresenta estrutura bipiramidal trigonal contendo carbonilas em posição trans, sendo a primeira espécie deste tipo caracterizada no estado sólido. A estrutura do complexo 4 não é favorecida para complexos de irídio(I), levando à decomposição desta pela perda de uma molécula de CO, formando o complexo 6 de estrutura quadrática planar.

O complexo $[\text{Ir}(\text{OCH}_3)(\text{cod})(\text{PClPh}_2)]$, 11, na presença de dietildiazoacetato, apresentou uma ligeira seletividade para estrutura cis (67%) em ROMP do norborneno e melhor atividade em relação aos complexos testados nas mesmas condições, 2, 4 e 10.

Todos os complexos preparados foram testados com diazocompostos a fim de se obter complexos carbênicos, mas com diazometano e fenildiazometano não se evidenciou formação de espécies carbênicas pelos métodos espectroscópicos utilizados.

5. Experimental

5. 1. *Materiais e métodos:*

Todas as reações foram efetuadas sob atmosfera de argônio usando técnicas de Schlenk. Todos os solventes utilizados foram tratados com agentes secantes específicos. Para éter etílico, tolueno e hexano, utilizaram-se sódio e benzofenona; para acetona e diclorometano, sulfato de magnésio; e para acetonitrila, pentóxido de fósforo (P_2O_5).

Todos os solventes destilados e tratados foram guardados em Schlenk (contendo peneiras moleculares de 4Å), sob argônio, sendo utilizados em uma semana.

Os reagentes de partida $[Ir(\text{coe})_2\text{Cl}]_2$,⁴⁴ $[Ir(\text{cod})\text{Cl}]_2$ ⁴⁵ e $[Ir(\text{cod})(\text{OMe})\text{Cl}]_2$,⁴³ foram preparados de acordo com a literatura.

As caracterizações de todos os compostos foram feitas utilizando as seguintes técnicas: espectroscopia no infravermelho, aparelho Bomem MB Séries B-100; RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ com referência a H_3PO_4 , Gemini 300 MHz e Inova 500 MHz; análise elementar CHN Perkin Elmer 2400; e cromatografia gasosa (HP-5890, série II). A espectrometria de massas foi realizada em modo APCI^+ (atmospheric pressure chemical ionization) com o espectrômetro Q-ToF micromass® (ESI/MS).

Os testes catalíticos foram realizados em tubo de Schlenk tampado com septo de borracha. O substrato foi dissolvido em tolueno, seguido da adição de catalisador, dissolvido no mesmo solvente e adicionado no tempo zero de reação.

5.2. Síntese:

5.2.1. Síntese do Complexo $[\text{IrCl}\{(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}]_2$, (1)

Em um Schlenk de 50 mL, colocaram-se 30 mg ($3,3 \times 10^{-2}$ mmol) do complexo $[\text{Ir}(\text{coe})_2\text{Cl}]_2$, dissolvido em 4 mL de tolueno, com agitação magnética. Adicionaram-se 63 mg ($8,3 \times 10^{-2}$ mmol) da fosfina $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, no estado sólido, à temperatura ambiente. Durante a adição da fosfina ocorreu mudança de coloração, de laranja claro para amarelo. A reação foi mantida sob agitação durante 50 minutos à temperatura ambiente. O solvente foi removido sob pressão reduzida e o sólido foi lavado com hexano várias vezes. O rendimento foi de 90 % (correspondente a 58,5 mg).

O complexo foi analisado por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,46 MHz, CDCl_3) δ 6,7 (s); RMN de ^1H (CDCl_3 , 300,06 MHz) δ 1,88, (m, CH_2 da fosfina); 1,49 (m, coe); 2,12 (m, coe); 5,69 (m, coe) e espectrometria de massas em modo APCI^+ ; m/z 1972,05 ($1 + \text{H}^+$); Ponto de fusão 143°C.

5.2.2. Síntese do Complexo $[\text{IrCl}(\text{NCCH}_3)\{(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}]$, (2)

Em um Schlenk de 50 mL colocaram-se 30 mg ($1,5 \times 10^{-2}$ mmol) do complexo $[\text{IrCl}\{(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}]_2$, dissolvido em 2 mL de acetonitrila, com agitação magnética. A solução foi aquecida a 40°C e mantida sob agitação durante 50 minutos e.

O complexo obtido é instável na ausência de acetonitrila, ocorrendo decomposição.

O complexo foi analisado por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 121,46 MHz), δ 1,8 (s) e 14,00 (s); RMN de ^1H (CD_3CN , 300,06 MHz) δ 2,44 (m, CH_2

fosfina), δ 2,41 (m, CH_2 fosfina), δ 2,00 (m, $NCCH_3$) e espectrometria de massa em modo $APCi^+$; m/z 1026,55 ($2 + H^+$).

5.2.3. Síntese do Complexo $[IrCl(CO)_2\{(C_6F_5)_2PCH_2CH_2P(C_6F_5)_2\}]$, (4)

Em um Schlenk de 100 mL munido de um borbulhador de gás, contendo uma solução do complexo $[IrCl(NCCH_3)\{(C_6F_5)_2PCH_2CH_2P(C_6F_5)_2\}]$, **2** (30 mg, $1,5 \times 10^{-2}$ mmol) em acetonitrila, adicionouaram-se 1 mL de tolueno. Borbulhou-se monóxido de carbono com fluxo de uma bolha por segundo, sob agitação magnética vigorosa durante uma hora.

Em seguida, o solvente foi removido a vácuo. O produto final apresenta coloração amarelo-ouro e é instável em solventes polares, ocorrendo decomposição.

Obtiveram-se 30 mg correspondendo a 97% de rendimento.

O complexo foi analisado por RMN de $^{31}P\{^1H\}$ ($NCCD_3$, 121,46 MHz) δ -17,0 (s); RMN de 1H ($NCCD_3$, 300,06 MHz) δ 2,10 (m, 1H, CH_2 fosfina), δ 2,74 (m, 1H CH_2 fosfina); δ 2,94 (m, 1H CH_2 fosfina), δ 3,34 (m, 1H CH_2 fosfina); $^1H \times ^{31}P$ (HETCOR) δ 2,10, 2,94 e 3,34 x δ -17,0. $^1H \times ^1H$ (COSY), δ 3,34 x δ 2,94 e 2,10; δ 2,94 x δ 3,34; δ 2,10 x δ 3,34 e 2,74; δ 2,74 x δ 2,10; espectroscopia no infravermelho ν_{CO} 1999 cm^{-1} ; espectrometria de massas em modo $APCi^+$ ($4 + H^+$) m/z 1043.14 e fragmentação do íon molecular MSMS ($4 - 2CO$) m/z 985,5; TGA (80 a 480 °C) perda de 78,22% (814,82 g/mol).

5.2.4. Síntese do Complexo $[IrCl(CO)\{(C_6F_5)_2PCH_2CH_2P(C_6F_5)_2\}]$, (6)

Em um Schlenk de 100 mL munido de um borbulhador de gás, contendo a solução do complexo $[IrCl(NCCH_3)\{(C_6F_5)_2PCH_2CH_2P(C_6F_5)_2\}]$,

2 (30 mg, $1,5 \times 10^{-2}$ mmol) adicionaram-se 1 mL de tolueno. Borbulhou-se monóxido de carbono, com fluxo de uma bolha por segundo, sob agitação magnética vigorosa durante seis minutos. Em seguida, o solvente foi removido a vácuo. O produto final apresenta coloração amarelo-ouro.

O rendimento observado foi de 28 mg, correspondendo a 95% da massa de irídio inicial, a partir da síntese de **2**.

O complexo foi analisado por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 121,46 MHz) δ 0,62 (s) 30,0 (s); RMN de ^1H (CDCl_3 , 300,06 MHz) δ 2,85 (m, CH_2 fosfina), $^1\text{H} \times ^1\text{H}$ (COSY) δ 2,85 \times δ 2,85, $^1\text{H} \times ^{31}\text{P}$ (HETCOR) δ 2,85 \times δ 0,62 e 30,0; espectroscopia no infravermelho ν_{CO} 2028,2 cm^{-1} ; espectrometria de massas em modo $\text{APC}i^+$ (**6** - CO) m/z 986,88; $\text{APC}i^+$ (**6**) m/z 1014,20.

5.2.5. Síntese do complexo $[\text{IrCl}(\text{dppe})]_2$ (**7**)

Em um Schlenk de 100 mL colocaram-se 60 mg ($6,6 \times 10^{-2}$ mmol) do dímero $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$, que foi dissolvido em 4 mL de tolueno com auxílio de agitação magnética.

Adicionaram-se, em seguida, 106 mg ($2,7 \times 10^{-1}$ mmol) de bis-difenilfosfinoetano (dppe), correspondente a 2,5 equivalentes, dissolvidos em 2 mL de tolueno. Durante a adição da fosfina ocorreu a formação de um sólido laranja e a reação foi mantida sob agitação durante 30 minutos. Após este período, o solvente foi removido *via* “cânula” e o complexo formado foi lavado três vezes com tolueno e secado a pressão reduzida.

Observou-se um rendimento de 90%, correspondente a 75 mg. Ponto de fusão: 181°C.

O complexo foi analisado por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,46 MHz, CDCl_3) δ 51,0 (s, 2P do ligante dppe); RMN de ^1H (300,06 MHz, CDCl_3) δ 2,32 (m, 4H,

CH_2 da dppe), δ 7,55 (m, 20H, fenílicos); espectrometria de massas em modo $APCi^+$ $m/z = 1252,35$. Análise elementar, $C_{52}H_{44}Cl_2Ir_2$ (calculado) C% 49,88 e H% 3,94; (encontrado) C% 51,33 e H% 4,98.

5.2.6. Tentativa de síntese do complexo $[IrCl(NCCH_3)(dppe)]$, (9)

Em um Schlenk de 50 mL, com duas bocas, tendo uma das bocas conectada a um condensador, colocaram-se 60 mg ($4,8 \times 10^{-1}$ mmol) do complexo 7, dissolvido em 4 mL de acetonitrila. A solução permaneceu sob agitação magnética e aquecimento a $55^\circ C$ durante 5 horas. Após esse período, reduziu-se o volume da solução sob vácuo e adicionaram-se 2 mL de acetona, deixando-se a solução em repouso no freezer por um dia. Ocorreu a mudança de coloração da solução de laranja para amarelo. O solvente foi evaporado a vácuo e o sólido foi lavado com hexano.

A reação produziu 64,5 mg, correspondente a 98%. Ponto de fusão: $181^\circ C$.

O complexo foi analisado por RMN de 1H (300,06 MHz, $CDCl_3$) 2,05 (multiplete largo, 1H, CH_2 da dppe), 2,28 (multiplete largo, 1H, CH_2 da dppe), 2,36 (multiplete largo, 2H, CH_2 da dppe), δ 6,28-7,68 (m, 20H, Ph); RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (125,69 MHz, $CDCl_3$) δ 17,88 (m, 1C, CH_2 da dppe) e 33,20 (m, 1C, CH_2 da dppe), δ 126,4 (t, $J_{PC} = 28$ Hz), 128,2 (t, $^2J_{PC} = 5,0$ Hz), 128,6 (m), 129,2 (t, $^2J_{PC} = 5,2$ Hz), 130,6 (s), 131,5 (s), 131,8 (s), 132,0 (t, $^2J_{PC} = 4,5$ Hz), 132,6 (m), 134,6 (t, $^2J_{PC} = 6,0$ Hz), RMN $^{31}P\{^1H\}$ (121,46 MHz, $CDCl_3$) δ 13,27 (t, $J = 4,5$ Hz) e δ 17,82 (s); análise elementar: valores calculados C% 55,63 e H% 5,28; valores encontrados C% 55,59 e H% 5,04 espectrometria de massas em modo $APCi^+$, m/z 624,73 (9 + H^+).

Obtiveram-se monocristais da reação do complexo **8** em acetona, utilizando o sistema de solventes CH₂Cl₂/hexano. Os cristais foram encaminhados para análise de difração de raios-X, porém não apresentaram qualidade desejada para determinação de uma estrutura.

5.2.7. Síntese do complexo [IrCl(PCy₃)(cod)], (**10**)

Em um Schlenk de 50 mL adicionaram-se 60 mg ($9,0 \times 10^{-2}$ mol) do dímero [IrCl(cod)]₂, que foi dissolvido em 4 mL de metanol com auxílio de agitação magnética e, em seguida, adicionaram-se 2 ml da solução de tricicloexilfosfina contendo 25 mg ($9,0 \times 10^{-1}$ mol), em hexano.

Após a adição total do ligante fosfina, visualizou-se a mudança de tom de coloração, de amarelo claro para amarelo escuro. O solvente foi removido sob vácuo.

O rendimento apresentado foi de 90%. Ponto de fusão: 185,1°C.

O complexo obtido foi caracterizado por RMN de ³¹P {¹H} (CDCl₃, 121,46 MHz) δ 15,07 (s). RMN de ¹H (CDCl₃, 300,06 MHz), δ 4,72 (singleto largo, 2H, CH do cod), δ 3,10 (singleto largo, 2H, CH do cod); δ 2,00-2,15 (m, 8H, CH₂ do cod), δ 1,55-1,82 (m, 33H do ciclo-hexil). RMN de ¹³C {¹H} (CDCl₃, 75,45 MHz), δ 88,48 (s, CH, cod), δ 88,41 (s, CH, cod), δ 50,39 (s, CH, cod), δ 32,67 (s, CH₂ do cod), δ 32,63 (s, CH₂ do cod), δ 31,40 (s, CH₂ do cod), δ 31,10 (s, CH₂ do cod), δ 33,8, (d, CH₂, J_{PC}=2,3 Hz, do ciclo-hexil), δ 29,1 (d, CH₂, J_{PC}=2,0 Hz, do ciclo-hexil), δ 26,5 (d, CH, J_{PC}=3,0 Hz, do ciclo-hexil); espectrometria de massas em modo APCi⁺ (**10** + H⁺): m/z 615,85

5.2.8. Síntese do complexo $[Ir(cod)(OCH_3)(PClPh_2)]$, (11).

Em um Schlenk de 50 mL colocaram-se 60 mg do dímero $[Ir(OMe)(cod)]_2$ ($9,0 \times 10^{-2}$ mol), que foi dissolvido em 4 mL de hexano com uso de agitação magnética. Após foi adicionada, gota a gota, 1 ml de uma solução de clorodifenilfosfina contendo 50 mg ($2,3 \times 10^{-1}$ mol) em hexano.

Ao término da adição do ligante fosfina visualizou-se a mudança da coloração da solução de amarelo para laranja, e também a formação de um precipitado branco. A solução foi removida por cânula e a água mãe foi mantida sob agitação por 10 minutos. Em seguida, a solução foi resfriada a -20 °C, ocorrendo a precipitação de um sólido laranja.

Tanto o sólido branco formado como o sólido laranja foram lavados com hexano três vezes a -20 °C, e em seguida, secos sob vácuo.

O sólido branco foi analisado por RMN de $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 121,46 MHz) cujo espectro apresenta vários picos, sendo de maior intensidade o pico do ligante fosfina.

O sólido laranja (11) foi caracterizados por RMN de $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 121,46 MHz) δ 103,0 (s). RMN de 1H ($CDCl_3$, 300,06 MHz) δ 1,65 (m, CH_2 do cod), 1,95 (m, CH_2 do cod), 2,10 (m, CH_2 do cod), δ 3,52 (d, $J_{PH} = 11,7$ Hz, 3H OCH_3), δ 3,15 (s, 2H, CH, cod), δ 5,20 (s, 2H, CH, cod), e δ 7,6 (m, fenil da $PClPh_2$).

Análise elementar: os valores calculados 45,67 % C e 4,5 % H; encontrados 46,08 % C e 4,33 % H.

Espectrometria de massas em modo $APCI^+(11 + H^+)$: m/z 552,09

Ponto de fusão: 97 °C.

O rendimento observado para o composto 11 foi de 20%.

5.3. Testes catalíticos

Os substratos utilizados nos testes catalíticos foram ciclo-octeno e norborneno. O ciclo-octeno foi usado sem tratamento prévio e o norborneno foi utilizado após destilação simples. Os testes foram realizados sob atmosfera de argônio, à temperatura ambiente.

Os testes catalíticos foram monitorados por cromatografia em fase gasosa utilizando um cromatógrafo HP-5890, série II munido de detector de ionização em chama e coluna HP-5 crosslinked 5% PH Me Siloxano (0,32mm/ 0,25µm/ 30m), operando a 50°C com pressão na cabeça da coluna de 50 KPa. O injetor e detector foram mantidos a 200°C. Rampa de aquecimento de 10°C/ min tendo início em 3 min.

Alguns testes foram feitos na presença de etildiazoacetato (EDA).

5.3.1 Teste de oligomerização de ciclo-octeno

Os testes de oligomerização do ciclo-octeno foram feitos *'in situ'*, à temperatura ambiente, adicionando-se o complexo à solução de ciclo-octeno com relação [ciclo-octeno]/[complexo] = 100, utilizando decano como padrão interno.

Os complexos estudados na oligomerização do ciclo-octeno foram os complexos **3** e **4**. As análises de cromatografia gasosa mostraram que, na presença do complexo **3**, houve consumo de ciclo-octeno. Já com o complexo **4** não ocorreu consumo de ciclo-octeno.

O produto formado por oligomerização do ciclo-octeno não foi caracterizado, devido à pequena quantidade de massa obtida.

5.3.2 ROMP de norborneno

Os testes catalíticos para reações polimerização foram feitos *'in situ'*, adicionando-se o complexo à solução de norborneno contendo ciclo-octano como padrão interno, com a relação [norborneno]/[complexo] = 100.

Geralmente após 1 hora a solução torna-se viscosa, adicionando-se, então, um agente terminador de polimerização, o benzaldeído. O polinorborneno foi precipitado com metanol.

O polímero foi lavado com metanol e caracterizado por RMN de ^1H em CDCl_3 , apresentando sinais característicos para o polinorboneno: δ 5,27; 5,14; 2,72; 2,36; 1,8; 1,28. Pela integração dos sinais δ 5,27 e 5,14, que correspondem às formas cis e trans respectivamente, pôde ser calculada a esterosseletividade do polímero, sendo 52% para forma cis.

6. Bibliografía

- 1- (a) Guillevic, M.A.; Rocaboy, C.; Arif, A.M.; Horvát, I.T.; Gladysz, J.A., *Organometallics*, 17, **1998**, 707; (b) Esteruelas, M.A.; Lahoz, F.J.; Oliván, M.; Onáte E.; Oro, L.A., *Organometallics*, 14, **1995**, 3486.
- 2- (a) Burk, M.; Crabtree, R., *Inorg. Chem.*, 25, **1986**, 931; (b) Luo, X.; Michos, D.; Crabtree, R.; Hall, M., *Inorg. Chim. Acta*, 189, **1992**, 429.
- 3- (a) Ortmann, D.A.; Weberndörfer, B.; Schöneboom, J.; Werner, H., *Organometallics*, 18, **1999**, 952; (b) Ortmann, D.A.; Gevert, O.; Laubender, M.; Werner, H., *Organometallics*, 20, **2001**, 1776; (c) Ilg, K.; Werner, H., *Organometallics*, 20, **2001**, 3782; (d) Ortmann, D.A.; Weberndörfer, B.; Ilg, K.; Laubender, M.; Werner, H., *Organometallics*, 21, **2002**, 2369.
- 4- Johnson, C.E.; Fisher, B.J.; Eisenberg, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, **1983**, 7772.
- 5- Komiya, S., *Synthesis of Organometallic Compounds*, Wiley, Chichester, **1998**.
- 6- Strohmeier, W.; Steigerwald, H.; Lukacs, M., *J. Organomet. Chem.*, 144, **1978**, 135.
- 7- Lyons, J.E., *J. Catal.*, 30, **1973**, 490.
- 8- Strohmeier, W.; Eder, E., *J. Organomet. Chem.*, 94, **1975**, C14.
- 9- Fild, M.; Sterlzer, O.; Schmutzler, R., *Inorg. Synth.*, 14, **1973**, 4.
- 10- Fisher, B.J.; Eisenberg, R., *Inorg. Chem.*, 23, **1984**, 3216.
- 11- (a) Zhao, J.; Hesslink, H.; Hartwig, J.F., *J. Am. Chem. Soc.*, 123, **2001**, 7220; (b) Blum, O.; Milstein, D., *J. Organomet. Chem.*, 593, **2000**, 479.
- 12- Yoshida, T.; Okano, T.; Otsuka, S., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 11, **1976**, 993.
- 13- (a) Oro, L.A.; Fernández, M.J.; Esteruelas, M. A.; Jiménez, M.S., *J. Mol. Catal.*, 35, **1986**, 151; (b) Fernández, M.J.; Oro, L.A.; Manzano, B.R., *J. Mol. Catal.* 45, **1988**, 7.
- 14- Fernández, M. J.; Esteruelas, M. A.; Cavarrubias, M.; Oro, L.A., *J. Organomet. Chem.* 316, **1986**, 343.
- 15- Crabtree, R. H., *Acc. Chem. Res.*, 12, **1979**, 331.
- 16- Crocker, C.; Empsall, H.D.; Ernington, R.J.; Hyde, E. M.; McDonald, W. S.; Markham, R.; Norton, M.C.; Shaw, B.L.; Weeks, B., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 7, **1982**, 1217.
- 17- Fryzuk, M. D.; MacNeil, P. A.; Rettig, S. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 107, **1985**, 6708.
- 18- (a) Fryzuk, M.D.; Joshi, K.; Rettig, S.J., *Organometallics*, 10, **1991**, 1642; (b) Fryzuk, M.D.; Gao, X.; Joshi, K.; MacNeil, P.A.; Massey, R.L., *J. Am.*

- Chem. Soc.*, 115, **1993**, 10581; (c) Fryzuk, M. D.; Gao, X.; Rettig, S.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 117, **1995**, 3106; (d) Fryzuk, M.D.; Gao, X.; Rettig, S.J., *Organometallics*, 14, **1995**, 4236.
- 19- Crabtree, R.H.; Quirk, J.M.; Felkin, H.; Fillebeen-Khan, T.; Pascard, C., *J. Organomet. Chem.*, 187, **1980**, C32.
- 20- Hérisson, J.L.; Chauvin, Y., *Makromol. Chem.*, 141, **1970**, 161.
- 21- Fürstner, A., *Alkene Metathesis in Organic Synthesis*, Springer, New York, **1998**.
- 22- Irvin, K.J.; Mol J.C., *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, **1997**.
- 23- Grubbs, R.H.; Lynn, D.M., Kanaoka, S., *J. Am. Chem. Soc.* 118, **1996**, 784.
- 24- Sanford, M.S.; Love, J.A.; Grubbs, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 123, **2001**, 6543.
- 25- (a) Rinehart, R.E.; Smith, H.P., *Polymer Lett.*, 3, **1965**, 1049; (b) Michelotti, F. W.; Keaveney, W. P., *J. Polymer Sci. A.*, 3, **1965**, 895.
- 26- (a) Rinehart, R. E., *J. Polymer Sci. C*, 27, **1969**, 7; (b) Porri, L., Rossi, R. Diversi, P.; Lucherini, A., *Am. Chem. Soc., Polymer Prepr.* 13, **1972**, 897; (c) Porri, L.; Rossi, R.; Diversi, P., Lucherini, A., *Makromol. Chem.*, 175, **1974**, 3097; (d) Ivin, K. J.; Laverty, D. T.; O'Donnell, J. H.; Rooney, J. J.; Stewart, C. D., *Makromol. Chem.*, 180, **1979**, 1989.
- 27- Porri, L.; Diversi, P.; Lucherini, A.; Rossi, R., *Makromol. Chem.*, 176, **1975**, 3121.
- 28- Laverty, D.T.; Rooney, J.J.; Stewart, A., *J. Catal.*, 45, **1976**, 110.
- 29- Buffon, R.; Choplin, A.; Leconte, M.; Basset, J.-M.; Touroude, R.; Herrmann, W.A., *J. Mol. Catal.*, 72, **1992**, L7.
- 30- Marigo, M.; Marsich, N.; Farnetti, E., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 187, **2002**, 169.
- 31- Volger, H.C.; Vrieze, K.; Praat, A.P., *J. Organomet. Chem*, 14, **1968**, 429.
- 32- Dunbar, K.R.; Majors, S.O.; Sun, J.S.; *Inorg. Chim. Acta*, 229, **1995**, 373.
- 33- Milstein, D.; Dorta, R.; Goikhman, R., *Organometallics*, 22, **2003**, 2806.
- 34- Doyle, M. P., *Chem Rev*, 66, **1980**, 919.
- 35- Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc, 6thEd., New York, **2000**.
- 36- Vargas, M. D.; Jeffery, J. C.; Pereira, R. M. S.; Went., M. J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**. 1805.
- 37- Fernández, S.; Navarro, R.; Orriolabeitia, E.P., *J. Organomet. Chem*, 602, **2000**, 151.

- 38- Doyle, M. P.; McKervey, M.A.; Ye, Tao, *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis With Diazocompounds*, John Wiley & Sons Inc, New York, 1998.
- 39- Green M.; Kuc, T. A.; Taylor, S. H., *J. Chem. Soc. (A)*, 1971, 2334.
- 40- Bennett, M. A.; Milner, D. L., *J. Chem. Soc., Chem. Commu.*, 1967, 581.
- 41- Crabtree, R. H.; Morris, G. E., *J. Organomet. Chem.*, 135, 1977, 395.
- 42- Uson, R.; Oro, L.A.; Cabeza, J.A., *Inorg. Synth.*, 23, 1985 128.
- 43- van der Ent, A.; Onderdelindem. A.L., *Inorg. Synth.*, 28, 1990, 91.
- 44- Herde; J.L.; Lambert, J.C.; Senoff, G.V., *Inorg. Synth.*, 15, 1974, 18.