

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E REATIVIDADE DE ALGUNS
CLUSTERS CARBONILADOS DE IRÍDIO
CONTENDO LIGANTES ORGANOFOSFORADOS**

Maria Helena de Araujo Benvenutti

TESE DE DOUTORADO

Orientadora: Profa. Dra. Maria Domingues Vargas

Campinas

1995

5817953

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	Unicamp
	B447s
V.	
TOMBOBC/	34 8 95
PR	3 95/98
	X
PREÇO:	R\$ 11,00
DATA:	01/09/98
N.º C/D	

CM-00115851-1

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

Benvenuti, Maria Helena de Araujo
B447s Síntese, caracterização e reatividade de alguns clusters
carbonilados de irídio contendo ligantes organofosforados/
Maria Helena de Araujo Benvenuti. -- Campinas, [SP : s.n.],
1995

Orientador: Maria DominguesVargas

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química.

1. Clusters metálicos carbonilados. 2. Iridio. 3. Ligantes
organofosforados. I. Vargas, Maria Domingues. II. Universi-
dade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

*Dedico esta tese a minha mãe Helma,
Muito Obrigado por tudo....*

Ao meu pai José (in memoriam)

*Às minhas irmãs Jovita, Heloisa e Taisa e ao
meu sobrinho Rafael,*

Obrigado pelo Carinho, Amizade e Confiança...

AGRADECIMENTOS

A todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, e em particular:

À Profa. Dra. Maria Domingues Vargas, pela orientação segura, dedicação, incentivo e paciência no decorrer desta tese e, principalmente, pela amizade durante estes anos maravilhosos de convivência, que muito me ensinaram.

I would like to express my sincere thanks to my supervisor Prof. John Nixon, for his help and encouragement throughout the eighteen months I spent working in his laboratory.

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

Ao Dr. Antony Avent e ao Chris Dadswell, pelos espectros de RMN e pela paciência com que me ensinaram a operar os equipamentos.

À Sônia e a Paula pelos espectros de RMN.

Ao Dr. Ali Abdul-sada, pelos espectros de massa.

Ao Dr. Cameron Jones, pelos valiosos ensinamentos nas sínteses dos compostos organofosforados e no dia a dia do laboratório.

Aos amigos do laboratório de organometálicos, Deuma, Fátima, Regina, Cida, Adriano, Paula, Cláudio, Marco, Érico, Rosana, Andréa, Alba, Cleber, Luís, Patrícia, Marcelo, Maurício, Alberto, Moisés, Nádia, Sílvio, pelo carinho e amizade sempre recebidos.

Aos amigos dos labs 9, 6 e 15, na Universidade de Sussex, especialmente Julie, Lucy, Smu, Shaliza, Vinicius, Simone, Jaqueline, Barbara, Christian, Cameron, Robin, Julian, Charlotte e Phillip.

Aos funcionários do Instituto de Química da Unicamp.

À Silvia e à Conceição, pela amizade e o carinho recebidos nestes anos de convivência.

À Márcia e à Annelise, por todo o apoio e amizade.

À Norma e ao Martin pela amizade.

Ao Lowrence, Naomi, Hilary e John pelo carinho e amizade.

Aos membros da banca examinadora Profs. Drs. Douglas Vagner Franco, Márcia Martinelli, Regina Buffon e Gilson Herbert Magalhães Dias.

À FAPESP, CNPq, PADCT e Comunidade Européia, pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1. Química dos Clusters Tetranucleados de Irídio	2
1.1.1. Derivados Tetranucleados de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (1-1)	5
1.1.2. Estudos Cinéticos das Reações de Substituição de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (1-1)	7
1.1.3. Derivados de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (1-1) contendo o ligante Fosfido $\mu\text{-PPh}_2$	9
1.2. Métodos Físicos Para a Caracterização de Clusters Metálicos	
Carbonilados	11
1.2.1. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	11
1.2.2. Espectrometria de Massas	13
1.2.3. Ressonância Magnética Nuclear	14
1.2.4. Análise de Difração de Raios-X	25
1.3. Revisão Bibliográfica	26
1.4. Objetivos	41
1.5. Referências	42
 CAPÍTULO 2 - Nova Rota de Síntese para o Composto $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2-4) e o Estudo de sua Estabilidade Térmica	46
2.1. Introdução	46
2.1.1. Síntese de Clusters de Nuclearidade Média em Solução	46
2.1.2. Síntese de Clusters de Nuclearidade Média em Superfícies de	
Óxidos Inorgânicos	48
2.2. Objetivos	50
2.3. Resultados e Discussão	52
2.3.1. Tentativas de Síntese do Composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ (2-3)	52
2.3.2. Síntese do Composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ (2-3)	52
2.3.3. Investigações Sobre a Estabilidade de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ (2-3)	53
2.3.4. Proposta de um Possível Mecânismo para a Formação dos	
Compostos $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2-4) e $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{13}(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (2-6) na Superfície	
da Sílica Gel	57

2.3.5. Caracterização do Composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{OH})]$ (2-5).....	58
2.3.6. Caracterização do Composto $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{13}(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (2-6).....	60
2.4. Estudo da Termólise de $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2-4).....	66
2.4.1. Especulações a Respeito de Possíveis Mecanismos para a Termólise de $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2-4).....	66
2.4.2. Caracterização do Composto $[\text{Ir}_7(\text{CO})_{14}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)]$ (2-7).....	69
2.4.3. Caracterização do Composto $[\text{Ir}_8(\text{CO})_{16}(\mu\text{-PPh}_2)(\eta\text{-Ph})(\mu_4\text{-PPh})]$ (2-8).....	75
2.5. Conclusões.....	83
2.6. Referências.....	84

CAPÍTULO 3 - Tentativas de Coordenar o Ligante $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$ a uma Série de Clusters Tetranucleados de Irídio e Mistos.....

3.1. Introdução.....	86
3.1.1. Química de Coordenação dos Fosfa-alquinos.....	88
3.2. Objetivos.....	93
3.3. Resultados e Discussão.....	94
3.3.1. Tentativas de Coordenar o Fosfa-alquino $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$ a Clusters Tetranucleados Homo e Heteronucleados Contendo Irídio.....	94
3.3.2. Reação entre o Cluster $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-4) e os Compostos $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{PCBu}^t)]$ (3-10) e $[\text{Pt}(\text{dppe})(\text{PCBu}^t)]$ (3-12).....	94
3.3.3. Caracterização dos Compostos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_x(\mu\text{-PPh}_2)\{\text{Pt}(\text{dppe})\text{PC}(\text{H})\text{Bu}^t\}]$ (3-13) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_x\{\text{Pt}(\text{dppe})(\mu\text{-PPh})\text{PCBu}^t\}]$ (3-14) ($x = 8, 9$ ou 10).....	97
3.3.4. Caracterização do Composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_x(\mu\text{-PPh}_2)\{\text{Pt}(\text{dppe})\text{PC}(\text{H})\text{Bu}^t\}]$ (3-15) ($x = 8, 9$ ou 10).....	106
3.4. Conclusões.....	109
3.5. Referências.....	110

CAPÍTULO 4 - Reações de Acoplamento entre o Fosfa-alquino,

P≡CBu^t, e um Alquino Ph₂PC≡CPh	112
4.1. Introdução.....	112
4.1.1. Comportamento dos Ligantes Ph ₂ PC≡CR (R = alquila ou arila).....	112
4.1.2. Reações de Acoplamento Alquino-alquino na Esfera de Coordenação de Clusters.....	114
4.1.3. Coordenação de Alquinos e Fosfa-alquinos a Centros Metálicos.....	115
4.2. Objetivos.....	118
4.3. Resultados e Discussão.....	120
4.3.1. Síntese do Composto [Ir ₄ (CO) ₈ (μ ₄ -η ³ -Ph ₂ PC(H)C(Ph)PCBu ^t)(μ-PPh ₂)] (4-4)	120
4.3.2. Caracterização do Composto [Ir ₄ (CO) ₈ (μ ₄ -η ³ -Ph ₂ PC(H)C(Ph)PCBu ^t)(μ-PPh ₂)] (4-4)	121
4.3.3. Reações dos Compostos [Ir ₄ (CO) ₈ (μ ₃ -η ² -HCCPh)(μ-PPh ₂) ₂] (4-3) e [Ir ₄ (CO) ₁₁ (Ph ₂ PC≡CPh)] (4-5) com P≡CBu ^t	135
4.4. Conclusões.....	137
4.5. Referências.....	138

CAPÍTULO 5 - Reações com Metalocenos Organofosforados

5.1. Introdução.....	140
5.1.1. Síntese e Caracterização dos Ânions Di- e Trifosfaciclopentadienil.....	140
5.1.2. Obtenção de Compostos Organofosforados Análogos aos Metalocenos: Rotas Convencionais.....	146
5.1.3. Obtenção de Metalocenos Organofosforados pela Técnica de Vaporização de Metais (MVS).....	151
5.1.4. Química de Coordenação dos Metalocenos Organofosforados.....	153
5.2. Objetivos.....	158
5.3. Resultados e Discussão.....	159

5.3.1. Síntese dos Compostos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}]$	
(5-2) , $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}_2]$ (5-3) , $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}]$ (5-4) , $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}]$ (5-5) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}_2]$ (5-6)	159
5.3.2. Caracterização dos Compostos	
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}]$ (5-2) , $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}_2]$ (5-3) , $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}]$ (5-4) , $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}]$ (5-5) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}_2]$ (5-6)	160
5.3.3. Síntese do Composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\text{-}$ $\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\}]$ (5-7) e sua transformação em $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}\{\eta^1\text{-}\eta^1\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-}$ $(\eta^5\text{-P}_3\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{CBu}^t)\}]$ (5-8)	181
5.4. Conclusões	194
5.5. Referências	195
Perspectivas de Trabalhos Futuros	198
CAPÍTULO 6 - Parte Experimental	199
6.1. Materias e Métodos	199
6.2. Capítulo 2	202
6.3. Capítulo 3	208
6.4. Capítulo 4	214
6.5. Capítulo 5	217
6.6. Referências	223
Anexo 1	i
Anexo 2	xii
Anexo 3	xvi

RESUMO

O trabalho descrito nesta tese descreve a síntese, caracterização e reatividade de alguns clusters carbonilados tetranucleados de irídio contendo ligantes organofosforados insaturados. É também discutido brevemente os métodos físicos mais utilizados na caracterização de clusters metálicos carbonilados,

No Capítulo 1 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre a química da carbonila binária $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ **(1-1)** e de seus derivados.

No Capítulo 2 é discutida a transformação do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ **(2-3)** nos clusters $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(2-4)**, $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{OH})]$ **(2-5)** e $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{13}(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ **(2-6)** na superfície da sílica gel. Neste capítulo são também descritos os estudos a respeito da estabilidade térmica do composto **(2-4)**, investigada em thf. Obteve-se os compostos $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{13}(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ **(2-6)**, $[\text{Ir}_7(\text{CO})_{14}(\mu\text{-PPhC}_6\text{H}_4)(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(2-7)** e $[\text{Ir}_8(\text{CO})_{16}(\text{Ph})(\mu_4\text{-PPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(2-8)**. As estruturas dos compostos **(2-6)**, **(2-7)** e **(2-8)** foram estabelecidas através de análises de difração de raios-X. O composto **(2-6)** exibe uma arranjo octaédrico de átomos de irídio com doze carbonilas ligadas de modo terminal, uma carbonila e dois ligantes fosfido em pontes. O poliedro metálico do composto **(2-7)** pode ser descrito como um octaedro e um tetraedro que dividem a mesma face triangular. No composto **(2-8)** o poliedro metálico pode ser descrito como um octaedro que divide uma de suas faces triangulares com uma pirâmide de base quadrada.

No Capítulo 3 são discutidas as tentativas infrutíferas de se induzir a coordenação do fosfa-alquino $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$ aos clusters $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(3-4)**, $[\text{Cp}_2\text{W}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}]$ **(3-5)**, $\text{X}[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{11}]$ ($\text{X} = \text{K}$ **(3-1a)** ou PPN **(3-1b)**), $\text{X}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)]$ ($\text{X} = \text{Na}$ **(3-3a)** ou PPN **(3-3b)**), $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$ **(3-2)** e $\text{HDBU}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2)]$ **(3-4a)**, em uma variedade de condições. Neste capítulo são também descritas as reações entre o cluster $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(3-4)** e os compostos $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-PCBu}^t)]$ **(3-10)** e $[\text{Pt}(\text{dppe})(\eta^2\text{-PCBu}^t)]$ **(3-12)**. Devido à labilidade do composto **(3-10)**, o único produto da sua reação com **(3-4)** foi $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$

(3-11). A reação com o composto **(3-12)** levou à formação de três produtos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_x(\text{Pt}(\text{dppe})(\text{PC}(\text{H})\text{Bu}^t)(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(3-13)**, $[\text{Ir}_4(\text{CO})_x(\text{Pt}(\text{dppe})(\text{PCBu}^t)(\mu_3\text{-PPh}))]$ **(3-14)**, e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_x(\text{Pt}(\text{dppe})(\text{PC}(\text{H})\text{Bu}^t)(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(3-15)**, cuja formulação e estrutura foram propostas somente com base nos dados espectroscópicos, devido à impossibilidade de se obter monocristais para análises de difração de raios-X. Propôs-se que a formação dos três compostos envolva, numa primeira etapa, a substituição de um ligante CO pelo par de elétrons não ligantes do fosfa-alquino coordenado. Nos compostos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_x(\text{Pt}(\text{dppe})(\text{PC}(\text{H})\text{Bu}^t)(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(3-13)** e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_x(\text{Pt}(\text{dppe})(\text{PC}(\text{H})\text{Bu}^t)(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(3-15)** ficou estabelecido, através dos dados de RMN multinuclear, que ocorreu a migração do hidreto metálico do composto $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(3-4)** para o átomo de carbono do PCBu^t , ainda coordenado ao átomo de platina. É importante ressaltar que estes são os primeiros exemplos envolvendo a migração de um ligante hidreto para o PCBu^t .

No Capítulo 4 são descritas as reações entre os clusters $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(4-1)** e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_2\text{H})]$ **(4-2)** com o fosfa-alquino $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$, em condições brandas, que resultaram na formação do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{PC}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})\text{PCBu}^t)(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(4-4)**, completamente caracterizado em solução e no estado sólido. O composto **(4-4)** é o resultado de uma reação de acoplamento inédita entre os ligantes $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ e $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$ que foi acompanhada da migração do hidreto para o $\text{C}\alpha$ do ligante $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$. O poliedro metálico do composto **(4-4)** pode ser descrito como uma borboleta contendo sete carbonilas coordenadas de modo terminal e uma carbonila e um ligante fosfido coordenados em ponte. A cadeia $\text{Ph}_2\text{P}(\mathbf{1})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})\text{P}(\mathbf{2})\text{C}(\mathbf{11})\text{Bu}^t$ interage com o poliedro metálico através de duas ligações σ $\text{P}(\mathbf{2})\text{-Ir}$, uma ligação σ $\text{C}(\mathbf{11})\text{-Ir}$ e uma ligação π fraca através dos átomos $\text{P}(\mathbf{2})$ e $\text{C}(\mathbf{11})$.

No capítulo 5 são descritas as reações entre o cluster $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$ **(5-1)** e os metallocenos organofosforados $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)]$, $[\text{FeP}_5]$, e $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)]$, $[\text{FeP}_3]$, que levaram à formação dos compostos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{L})]$ ($\text{L} = [\text{FeP}_5]$ e $[\text{FeP}_3]$), $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-L})]$ ($\text{L} = [\text{FeP}_5]$) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{L})_2]$ ($\text{L} = [\text{FeP}_5]$ e $[\text{FeP}_3]$). Todos estes compostos foram caracterizados em solução através de dados espectroscópicos.

A estrutura molecular do composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}[\text{FeP}_3]]$, estabelecida através de uma análise de difração de raios-X, exibe as onze carbonilas ligadas de modo terminal e o ligante $[\text{FeP}_3]$ interagindo com o poliedro metálico através de um dos átomos de fósforo adjacentes no anel. Entretanto, os dados de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ e ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ estabeleceram que este composto existe, em solução e no estado sólido na forma de dois isômeros, do tipo C_{3v} e do tipo Td . A reação entre os clusters $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$ (**5-1**) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}[\text{FeP}_3]]$ (**5-5**) também é descrita. O único produto isolado, $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{FeP}_3\}\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}]$ (**5-8**), resulta da substituição do íon brometo no cluster (**5-1**) pelo fósforo isolado no anel. Este composto transforma-se em solução no composto $[\text{H}\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3(\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{CBu}^t))\}\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}]$ (**5-8**), resultado da adição oxidativa de uma ligação C-H de uma metila de um dos grupos Bu^t a um dos átomos do poliedro metálico, resultando em um grupo CH_2 e um hidreto coordenados.

O capítulo 6 apresenta os detalhes experimentais do trabalho.

ABSTRACT

This thesis describes the results of our studies on the synthesis, characterisation and reactivity of some tetrairidium carbonyl clusters containing unsaturated organophosphorus ligands.

In Chapter 1, the chemistry of the carbonyl cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (**1-1**) and of its derivatives is reviewed. The methods used for the structural characterisation of carbonyl cluster compounds are briefly discussed.

In Chapter 2, the transformation of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ (**2-3**) into $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2-4**), $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{OH})]$ (**2-5**) and $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{13}(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (**2-6**) on silica surface are described. The thermolysis reaction of compound (**2-4**) in thf is shown to give $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{13}(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (**2-6**), $[\text{Ir}_7(\text{CO})_{14}(\mu\text{-PPhC}_6\text{H}_4)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2-7**) and $[\text{Ir}_8(\text{CO})_{16}(\eta\text{-Ph})(\mu_4\text{-PPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2-8**), whose molecular have been determined by X-rays analyses. Compound (**2-6**) exhibits an octahedral framework iridium atoms, with twelve terminally bound carbonyls and one carbonyl and two phosphido bridging ligands. The polyhedron metal frame of (**2-7**) can be described as an octahedron sharing a face with a tetrahedron, and that of compound (**2-8**) as an octahedron sharing a face with a square-based pyramid.

In Chapter 3, the unfruitful reactions between $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$ and the cluster compounds $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**3-4**), $[\text{Cp}_2\text{W}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}]$ (**3-5**), $\text{X}[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{11}]$ ($\text{X} = \text{K}$ (**3-1a**) or PPN (**3-1b**)), $\text{X}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)]$ ($\text{X} = \text{Na}$ (**3-3a**) or PPN (**3-3b**)), $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$ (**3-2**) and $\text{HDBU}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2)]$ (**3-4a**), under a variety of conditions, are described. The reactions between $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**3-4**) and the species $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-PCBu}^t)]$ (**3-10**) and $[\text{Pt}(\text{dppe})(\eta^2\text{-PCBu}^t)]$ (**3-12**) are also discussed. In the first case, the only product was the CO substituted compound $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**3-11**). In contrast, the reaction with (**3-12**) gave $[\text{Ir}_4(\text{CO})_x(\text{Pt}(\text{dppe})(\text{PC}(\text{H})\text{Bu}^t)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**3-13**), $[\text{Ir}_4(\text{CO})_x(\text{Pt}(\text{dppe})(\text{PCBu}^t)(\mu_3\text{-PPh})]$ (**3-14**) and $[\text{Ir}_4(\text{CO})_x(\text{Pt}(\text{dppe})(\text{PC}(\text{H})\text{Bu}^t)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**3-15**), whose formulation and structures were proposed only on basis of spectroscopic data, as crystals for X-ray diffraction analysis could not be obtained. The formation of the three compounds was proposed to involve, as a first step, the substitution of a CO

ligand with the co-ordinated PCBu^t phosphorus lone pair. Hydride transfer to the carbon atom of the co-ordinated PCBu^t then led to the formation of compounds **(3-13)** and **(3-15)**, according to multinuclear NMR experiments. It is important to stress that these are the first examples involving hydride migration to a co-ordinated PCBu^t .

In Chapter 4, the reactions between the clusters $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})-(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(4-1)** and $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_2\text{H})]$ **(4-2)** and the phospho-alkyne $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$, under mild conditions, are both shown to result in the formation of the fully characterised cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{PC}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})\text{PCBu}^t)(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(4-4)**. This compound results from an unique coupling reaction between $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ and $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$, which was followed by hydride migration to the $\text{C}\alpha$ of the $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ ligand. Compound **(4-4)** exhibits a butterfly arrangement of iridium atoms, seven terminally co-ordinated carbonyls, a bridging carbonyl and a bridging phosphido ligands. The $\text{Ph}_2\text{P}(\mathbf{1})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})\text{P}(\mathbf{2})\text{C}(\mathbf{11})\text{Bu}^t$ chain interacts with the metallic polyhedron *via* two $\text{P}(\mathbf{2})\text{-Ir}$ σ -bonds, one $\text{C}(\mathbf{11})\text{-Ir}$ σ -bond and a weak π -interaction *via* $\text{P}(\mathbf{2})$ and $\text{C}(\mathbf{11})$.

In Chapter 5, the reaction between phosphorus containing metallocenes $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)]$, **[FeP₅]**, and $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)]$, **[FeP₃]**, and the cluster $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$ **(5-1)**, which led to the formation of the CO substituted products $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{[FeP}_5\text{]} \text{ e } \text{[FeP}_3\text{]}$), $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-L})]$ ($\text{L} = \text{[FeP}_5\text{]}$) and $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \text{[FeP}_5\text{]} \text{ e } \text{[FeP}_3\text{]}$), are described. All these compounds have been characterised in solution by spectroscopic data. The molecular structure of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{[FeP}_3\text{]}]$ was established by an X-ray diffraction analysis. and exhibits eleven terminally bonded carbonyls and the **[FeP₃]** ligand interacting with the metallic polyhedron *via* one of the two adjacent phosphorus atoms of the ring. The reaction between $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$ **(5-1)** and $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{[FeP}_3\text{]}]$ **(5-5)**, is also described. The only isolated product, $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{[FeP}_3\text{]}\}\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}]$ **(5-7)**, results from bromide ion substitution in **(5-1)** with the isolated phosphorus atom of the ring. This compound undergoes a facile transformation in solution to give $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{CBu}^t)\}\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}]$ **(5-8)**, involving the oxidative addition of a C-H bond to the metal frame and CO loss.

In Chapter 6, the experimental details of the work summarised above are described.

ABREVIATURAS

t-Butila - terc-butila

cod - 1,5 ciclooctadieno

cot - 1,3,5,7 ciclooctatetraeno

Cp - ciclopentadienil

DBU - 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undec7-eno

dppe - 1,2-bis(difenilfosfina)etano

Et - etila

PPNCl - cloreto de bis(trifenilfosfina)imínio

nbd - norbornadieno

dme - 1,2-dimetoxietano

thf - tetraidrofurano

TMS - tetrametilsilano

pe - ponto de ebulição

pf - ponto de fusão

TA - temperatura ambiente

ref - referência

c.c.d. - cromatografia em camada delgada

R_f - fator de retenção

e.m.FAB - espectrometria de massas por bombardeamento de átomos rápidos

e.m. IS - espectrometria de massas por ionização secundária

m/z = razão massa/carga

IV - espectroscopia na região do infravermelho

ν_{CO} - frequência de estiramento da ligação CO

$\nu_{C\equiv C}$ - frequência de estiramento da ligação C $\equiv$ C

vs - banda muito forte

s - banda forte

m - banda média

w - banda fraca

vw - banda muito fraca

sh - ombro

br - banda larga

UV - espectroscopia na região do ultravioleta-visível

RMN - espectroscopia de ressonância magnética nuclear

RMN de ^1H - ressonância magnética de hidrogênio

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

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

RMN de ^{31}P - ressonância magnética de fósforo acoplado

RMN de ^{195}Pt - ressonância magnética de platina

COSY - espectroscopia de correlação

DEPT - intensificação do sinal sem distorção por transferência de polarização

HETCOR - correlação de deslocamento químico heteronuclear

nOe - efeito nuclear Overhauser

δ - deslocamento químico em ppm

ppm - partes por milhão

J - acoplamento em Hz

Hz - Hertz

s - singlete

d - dublete

d,d - dublete de dubletes

d,d,d,- duplo dublete de dubletes

t - triplete

m - multiplete

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Nos últimos trinta anos presenciou-se o surgimento e o rápido desenvolvimento de uma nova área da química inorgânica baseada nos compostos que possuem dois ou mais átomos metálicos interagindo através de ligações metal-metal, chamados por Cotton, de clusters metálicos.¹ Estes compostos são estabilizados por ligantes coordenados de modo terminal ou em ponte, que lhes conferem solubilidade em uma variedade de solventes orgânicos e previnem a formação de agregados metálicos. Os clusters formados por metais do começo da série dos metais de transição e lantanídeos estão geralmente associados a ligantes doadores- π , enquanto que os clusters formados por metais do final da série de transição são estabilizados por ligantes bons receptores- π .² O ligante carbonila é o ligante mais comumente encontrado nos clusters metálicos formados por metais do final da série de transição. Isto se deve à sua capacidade de estabilizar metais em baixo estado de oxidação, e de interagir de diferentes maneiras com o poliedro metálico, como por exemplo, de modo terminal, em ponte ou triplamente em ponte.³

O desenvolvimento da área dos clusters carbonílicos foi motivado, principalmente, pela busca de novos catalisadores, pois imaginava-se que esta nova classe de compostos pudesse unir as altas seletividades dos compostos organometálicos mononucleados com as altas atividades das superfícies metálicas.⁴ Processos catalisados por clusters metálicos incluem, reduções de ligações múltiplas, síntese de Fischer-Tropsch e a reação de gás d'água, entretanto nenhum deles é empregado industrialmente.⁵ Na verdade, há dúvidas se realmente estas reações são catalisadas por clusters, visto que, nas condições catalíticas, isto é altas pressões e temperaturas, estes compostos sofrem fácil fragmentação.⁶

A síntese de clusters contendo ligantes em ponte ou encapsulados tem sido a ferramenta utilizada para se aumentar a estabilidade destas espécies e desta forma possivelmente utilizá-los como catalisadores.⁷

Outro fator que influenciou o desenvolvimento desta área foi a analogia entre os clusters e as superfícies metálicas, proposta por *Muetterties*⁸ e *Ugo*.⁹ Esta analogia transformou estes compostos em modelos de superfícies metálicas para os processos de quimissorção e catálise heterogênea. Os vários estudos realizados que comparam os modos de interação e as transformações de fragmentos orgânicos e inorgânicos em clusters, onde são ligantes, e em superfícies metálicas, onde são espécies adsorvidas, vem comprovando a validade desta analogia, e estão permitindo um melhor entendimento dos mecanismos envolvidos nos processos catalíticos que ocorrem nas superfícies metálicas.¹⁰

A natureza multinuclear dos clusters torna disponíveis vários sítios metálicos para a coordenação simultânea de ligantes diferentes, ou de diferentes átomos de uma mesma molécula, fazendo com que a reatividade destes compostos seja diferente daquela observada para os complexos mononucleados. Desta forma, um dos aspectos mais excitantes na química dos clusters metálicos carbonilados tem sido as investigações envolvendo as interações e transformações de moléculas e fragmentos orgânicos na esfera de coordenação destes compostos.¹¹

1.1. Química dos Clusters Tetranucleados de Irídio

Dentre os clusters metálicos carbonilados o $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (**1-1**) é um dos mais estudados. É também, o reagente de partida mais utilizado na síntese dos derivados tetranucleados de irídio.

A estrutura cristalina e molecular do composto (**1-1**) foi determinada por uma análise de difração de raios-X.¹² Os quatro átomos metálicos definem um tetraedro regular com o comprimento médio das ligações Ir-Ir de 2,693 Å, Ir-C de 1,87 Å e C-O de 1,14 Å, sendo que cada átomo metálico possui três carbonilas ligadas de modo

terminal (**Figura 1.1**). Problemas de desordem no cristal dificultaram a determinação exata das posições atômicas mas ficou definido que a simetria é próxima da T_d .

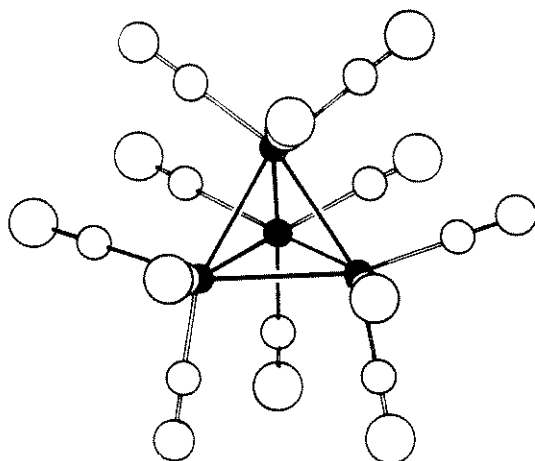
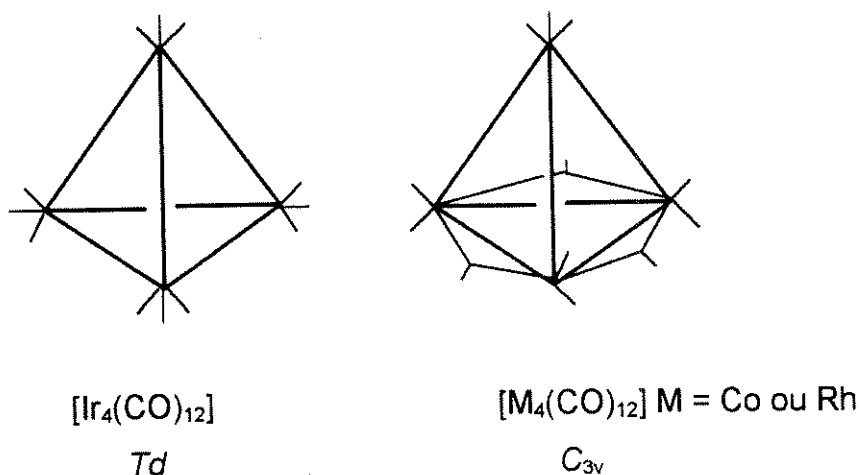


Figura 1.1.: Estrutura Molecular do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (**1-1**).

Os clusters análogos de cobalto¹³ e ródio¹⁴ exibem estruturas diferentes, cuja simetria é próxima da C_{3v} , que contém três carbonilas em ponte definindo um plano basal com os três átomos metálicos (**Esquema 1.1**).



Esquema 1.1

O composto (**1-1**) é um sólido amarelo-canário, pouco sensível ao ar, insolúvel em solventes orgânicos comuns e, como esperado para um arranjo tetraédrico, possui 60 elétrons de valência.¹⁵ Várias rotas de síntese foram desenvolvidas para o composto

(1-1), como mostrado na **Tabela 1.1**. Dentre as rotas de síntese que envolvem altas pressões e temperaturas, a reação de carbonilação redutiva do $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é a que fornece os melhores rendimentos, é reprodutível, e foi utilizada para sintetizar grande parte do composto (1-1) utilizado neste trabalho.¹⁶ Dentre as rotas de síntese que não necessitam de autoclave, a que envolve a decomposição térmica de $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em ácido fórmico em uma ampola selada parece ser a melhor alternativa, porém é necessário que a ampola utilizada seja resistente à pressão do CO formada durante o processo.¹⁷

Tabela 1.1.: Rotas sintéticas empregadas na obtenção de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (1-1)

Reagentes	Condições	Rendimento	Ref.
IrX_3 , $\text{Y}_2[\text{IrX}_6]$ ou $\text{Y}_3[\text{IrX}_6]$ Y = NH_4 , Na ou K X = Cl, Br ou I	350 atm de CO, 100 - 140 °C; Cu ou Ag como receptor de haleto	não fornecido	18
$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	água/metanol, 40 atm de CO, 60 °C, 36 h	57 %	19
$\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100 °C, 12 - 16 h, 2- metoxietanol, Cu como receptor de haleto 80 - 100 atm de CO 200 atm de CO	70 - 80 % 90 %	16
$[\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{p-toluidina})]$	2-metoxietanol/água, 4 atm de CO, 1 h, 90 °C	80 - 85 %	20
$\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$	refluxo em metanol/água, 1 atm de CO, 40 h	74 - 78 %	21
$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	água/metanol, 40 atm de CO, 60 °C, 48 h	65 - 75 %	22
$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	refluxo em etanol/água, 1 atm de CO, 48 h	65 %	23
$\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$	refluxo em 2-metoxietanol/água, 1 atm de CO, 48 h	65 %	23

1.1.1. Derivados Tetranucleados de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (1-1)

Os clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12-n}\text{L}_n]$ ($n = 1 - 4$) são, na sua maioria, sólidos cristalinos de cor amarela ou laranja, estáveis ao ar e solúveis em uma variedade de solventes orgânicos.

Devido à baixa solubilidade de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (1-1), seus derivados contendo ligantes fosfinas, fosfitos, arsinas e alquenos coordenados, eram inicialmente sintetizados em tolueno ou clorobenzeno sob refluxo, com excesso do ligante desejado.^{16,22,24-26} No caso das fosfinas, fosfitos e arsinas, apenas os derivados $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9\text{L}_3]$ e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8\text{L}_4]$ eram obtidos, ($\text{L} = \text{PPh}_3$, $\text{P}(\text{OPh})_3$, PPh_2Me , PPhMe_2 , PPh_2Et , PPhEt_2 , PEt_3 , PPr^n_3 , PPr^i_3 , PBU^n_3 , AsPh_2Me , AsPhMe_2), e em rendimentos entre 48 e 70 %, visto que, nas condições drásticas necessárias para solubilizar o composto (1-1), as espécies mono e bissubstituídas sofrem fácil substituição de CO.

Os primeiros derivados de (1-1) contendo alquenos foram sintetizados por *Shapley e colaboradores*,²⁷ através da reação de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (1-1) com 1,5-ciclooctadieno em clorobenzeno sob refluxo. Obtiveram-se, os compostos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12-2n}(\text{C}_8\text{H}_{12})_n]$ ($n = 1 - 3$) em baixíssimos rendimentos, além dos compostos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_5(\text{C}_8\text{H}_{12})_2(\text{C}_8\text{H}_{10})]$ e $[\text{Ir}_7(\text{CO})_{12}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{C}_8\text{H}_{11})(\text{C}_8\text{H}_{10})]$. Desta forma, as condições drásticas da reação levaram não somente à substituição de CO, mas também à ativação das ligações C-H do substrato orgânico insaturado e clivagem das ligações metal-metal, formando fragmentos metálicos que se recombinaem, formando clusters de alta nuclearidade.

Rotas alternativas envolvendo a ativação química do composto (1-1) com $\text{Me}_3\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como agente descarbonilante, em benzeno sob refluxo, foram utilizadas para a síntese dos derivados $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9\text{L}_3]$ e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8\text{L}_4]$ contendo os ligantes PPh_2Me e PPhMe_2 .²⁸ Entretanto, neste caso também, as altas temperaturas necessárias para solubilizar o $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ impediram a obtenção dos derivados mono e bissubstituídos. A reação com 1,5-ciclooctadieno, nas mesmas condições, levou à formação dos derivados $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12-2n}(\text{C}_8\text{H}_{12})_n]$ ($n = 1 - 3$) em baixos rendimentos.²⁷ A ativação química com $\text{Me}_3\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ não se mostrou uma rota de síntese eficiente para os derivados de (1-1) como é para os derivados dos clusters trinucleados $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$ ($\text{M} = \text{Os}$ e Ru),²⁹

devido às condições drásticas de reação necessárias para a solubilização deste composto.

Vários derivados trissubstituídos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9\text{L}_3]$ (L = fosfinas terciárias) foram também obtidos, tanto através da redução de **(1-1)** com K_2CO_3 ou KOH em álcool ou com Na em thf , sob atmosfera de CO , seguida da adição do ligante,^{30,31} quanto da termólise de $[\text{Ir}_2(\text{CO})_6\text{L}_2]$ (L = PPh_3 ou $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4})_3$) em benzeno sob refluxo.³²

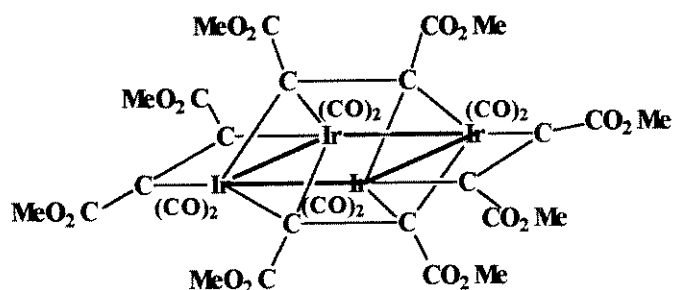
As espécies mono e bissubstituídas foram, inicialmente, obtidas em baixo rendimento, através das reações de carbonilação dos compostos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9\text{L}_3]$ e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8\text{L}_4]$. Com exceção do composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{PPr}_3)_3]$, os derivados trissubstituídos contendo trialquilfosfinas são mais resistentes à carbonilação ($200\text{ }^\circ\text{C}$, $400 - 450\text{ atm}$ de CO)³³ do que aqueles contendo triarilfosfinas ($150\text{ }^\circ\text{C}$, $80 - 100\text{ atm}$ de CO).³⁰ Uma rota de síntese alternativa para a obtenção dos compostos mono e bissubstituídos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12-n}\text{L}_n]$ ($n = 1,2$), ainda que em baixos rendimentos, envolveu a redução do composto $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{p-toluidina})\text{Cl}]$ ³⁴ com zinco metálico, sob atmosfera de CO , na presença de L .^{35,36} Os compostos bissubstituídos foram, também, obtidos através da redução de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ **(1-1)** com K_2CO_3 , em metanol, na presença dos ligantes (60 % de rendimento).^{22,31,37,38}

As primeiras reações seletivas de substituição de CO do composto **(1-1)**, sob condições termolíticas, foram realizadas por *Chini e colaboradores* quando sintetizaram quantitativamente os ânions $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{X}]^-$, através da reação de **(1-1)** com sais de haletos e pseudo-haletos X^- ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$ ou SCN), em thf sob refluxo.^{39,40}

Os compostos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$ ou SCN) revelaram-se materiais de partida ideais para a síntese seletiva de derivados monossubstituídos de **(1-1)** pois, apesar de estáveis sob atmosfera inerte, os ligante haletos e pseudo-haletos encontram-se fracamente coordenados e são facilmente substituídos por outros nucleófilos. Os compostos monossubstituídos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}]$ podem ser sintetizados em bons rendimentos através da reação direta entre o ânion $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{X}]^-$ e o nucleófilo desejado, em CH_2Cl_2 ou acetona, a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ⁴¹ ou, no caso de fosfinas primárias e secundárias e de nucleófilos mais fracos como as olefinas, através da abstração do haleto por um sal de prata, na presença do nucleófilo. No caso das fosfinas primárias e

secundárias, o sal de prata é necessário, pois estas fosfinas, quando coordenadas e na presença de haletos, sofrem fácil desprotonação.⁴² Uma rota alternativa para a síntese dos derivados monossustituídos, quando se quer evitar a presença de haletos em solução, envolve o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\mu\text{-SO}_2)]$, cujo ligante $\mu\text{-SO}_2$ é facilmente substituído. Entretanto esta rota de síntese é trabalhosa pois para se obter o derivado com SO_2 é necessário, primeiramente, sintetizar o derivado com haleto, geralmente o brometo $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]^-$, substituir o haleto por uma olefina na presença do sal de prata a baixas temperaturas e, por último, substituir a olefina por SO_2 .^{43,44}

A única reação de substituição de CO no composto **(1-1)**, realizada sob condições fotolíticas, foi com o alquino $\text{C}_2(\text{MeCO}_2)_2$ em benzeno a 25 °C por 24 h.⁴⁵ O único produto isolado (35 %), $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8\{\text{C}_2(\text{MeCO}_2)_2\}_4]$, de cor púrpura, é o único exemplo de um cluster tetranucleado de irídio contendo os átomos metálicos arranjados na forma de um retângulo (**Esquema 1.2**).



Esquema 1.2

1.1.2. Estudos Cinéticos das Reações de Substituição de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (**1-1**)

Um grande número de estudos cinéticos envolvendo reações de substituição de carbonila em clusters metálicos foram realizados com o composto **(1-1)**.^{33,36,46,47}



Foi determinado que as reações de substituição de CO por fosfinas, fosfitos e arsinas processam-se através de mecanismos associativo ($k_{\text{obs}} = k_2[\text{L}]$) e dissociativo ($k_{\text{obs}} = k_1$).

$$\text{velocidade} = k_{\text{obs}} = (k_1 + k_2[\text{L}])[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$$

Nas reações de substituição de CO no composto **(1-1)**, a contribuição de k_2 , ou seja do passo associativo (dependente da concentração do ligante), é de ca 95 % do total da velocidade da reação.⁴⁶ As velocidades destas reações dependem, principalmente, da nucleofilicidade do ligante, porém, a contribuição do efeito estérico, apesar de muito pequena, não pode ser desconsiderada. Por exemplo, nos casos dos ligantes P(OPh)_3 e PPh_3 , o efeito estérico da PPh_3 ($\theta = 145^\circ$) é, provavelmente, o responsável pela diferença observada nas velocidades de reação, como ilustrado na **Tabela 1.2**. Somente nos casos em que o ligante é um nucleófilo muito fraco, a dissociação de CO compete com o ataque nucleofílico.

Tabela 1.2.: Efeito do ligante nas velocidades relativas das reações de substituição de CO em **(1-1)**.⁴⁶

	PBu₃	P(OPh)₃	PPh₃	AsPh₃
[Ir₄(CO)₁₂]	≈ 120	2,8	1	0,19

As reações de substituição de CO nos clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}]$ (L = fosfinas, fosfitos e arsinas) também foram investigadas e a seguinte lei de velocidade foi estabelecida:⁴⁷

$$\text{velocidade} = k_{\text{obs}} [\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}] = (k_1 + k_2 [\text{L}']) [\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}]$$

Neste caso, a contribuição de k_2 é muito pequena, enquanto que o termo k_1 , independente do ligante, predomina na velocidade total das reações de substituição de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}]$. O mesmo comportamento foi observado nas reações de substituição de

CO nos compostos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\text{L}_2]$, em que a participação de k_1 na velocidade total da reação é de ca 90 %.³⁶

Foi sugerido que a labilidade do CO observada nos compostos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12-n}\text{L}_n]$ ($n = 1, 2$ e 3) pode estar relacionada com a estabilização do estado excitado. A presença dos ligantes L, que são melhores doadores- σ e piores receptores- π do que o CO, e de três carbonilas ligadas em ponte, contribui para uma maior estabilização dos estados excitados derivados desta espécie em comparação com o composto **(1-1)**, que possui apenas carbonilas ligadas de modo terminal. O ligante L aumentaria a densidade eletrônica no átomo de irídio ao qual está coordenado. Esta densidade eletrônica seria transferida para outro átomo de irídio através de uma das carbonilas em ponte, favorecendo, desta forma, a dissociação do CO e facilitando a substituição.⁴⁷

1.1.3. Derivados de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (1-1) contendo o Ligante Fosfido $\mu\text{-PPh}_2$

A síntese de clusters metálicos carbonilados contendo fosfidos em ponte $\mu\text{-PR}_2$ vem despertando cada vez mais interesse, principalmente na busca de sistemas capazes de suportar as condições de altas pressões e temperaturas normalmente empregadas na catálise, impedindo a fragmentação do cluster. Normalmente, estes ligantes são capazes de manter a integridade dos poliedros metálicos, pois suportam grandes variações nos comprimentos das ligações metal-metal. São espécies relativamente inertes que facilitam, desta forma, a investigação da reatividade destes clusters.⁴⁸

A desprotonação do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ com DBU leva à formação do cluster $\text{HDBU}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2)]$, cuja protonação com CF_3COOH produz o cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(1-2)** em alto rendimento (**Esquema 1.3**).



Esquema 1.3

O composto **(1-2)** foi completamente caracterizado e é um dos clusters mais versáteis até hoje sintetizados. A estrutura do composto **(1-2)** pode ser descrita como um tetraedro de átomos metálicos contendo um fosfido, um hidreto e uma carbonila ligados em ponte, e as demais carbonilas coordenadas de modo terminal (**Figura 1.2**).⁴⁹

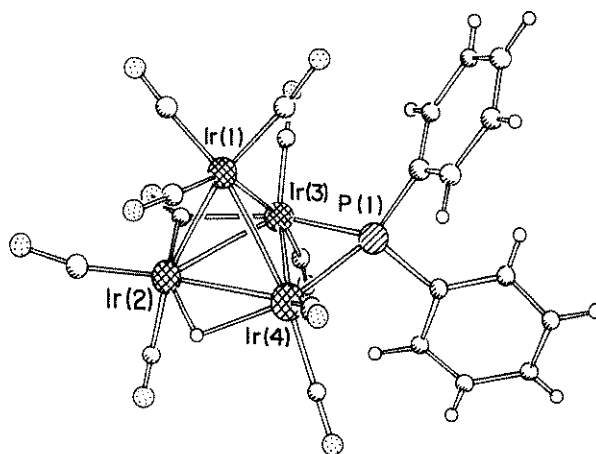


Figura 1.2.: Estrutura molecular do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(1-2)**.⁴⁹

Foram investigadas as reações de $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(1-2)** com uma série de fosfinas e fosfitos. Estas reações ocorrem em condições brandas e são extremamente seletivas, o que é raro em clusters, e levam à formação dos produtos de substituição $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-PPh}_2)\text{L}]$ em rendimentos quantitativos. A estrutura de **(1-2)** é mantida após as substituições, que ocorrem em posição axial no átomo de Ir(2).⁴⁹

Apesar de sofrer fácil substituição de CO por fosfinas e fosfitos, o composto **(1-2)** não reage com alquenos e alquinos em uma variedade de condições.⁵⁰ Foram, então, investigadas as reações de **(1-2)** com um acetileno modificado, $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$, que pode coordenar-se tanto através do par de elétrons livres do átomo de fósforo, quanto através da função acetilênica. Reagindo-se o composto **(1-2)** com $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$, à temperatura ambiente, obtêve-se o produto monossubstituído $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-PPh}_2)\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}]$. Este composto sofre um rearranjo, em solução e em condições

brandas, que envolve a clivagem da ligação P-C_{sp} e a migração do hidreto, formando a espécie $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2]$, que também é o produto da termólise do composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2\text{H})(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})]$.⁵¹

A reação do composto HDBU $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2)]$ com $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$, seguida da protonação com F_3CCOOH , levou à formação de outros dois compostos $\text{H}[\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PC(H)CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$, além das espécies mono e bissubstituídas, $[\text{H}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10-n}\text{L}_n(\mu\text{-PPh}_2)]]$ ($n = 1, 2$, $\text{L} = \text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$), isoladas anteriormente.⁵²

As reações de substituição de CO por $\text{L} = \text{P(OMe)}_3$, PPh_3 e PCy_3 do composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PC(H)CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ também foram investigadas e levaram à formação de espécies monossubstituídas em alto rendimento.⁵² A desprotonação de $[\text{H}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]]$ com BuLi, seguida pela adição sequencial de $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ e MeI, levou à formação do composto $[(\text{CH}_3)\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ que, sob atmosfera de CO, transforma-se em $[\{\text{CH}_3\text{C(O)}\}\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$.⁵³

1.2. Métodos Físicos Para a Caracterização de Clusters Metálicos Carbonilados

1.2.1. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

Para os clusters metálicos carbonilados, a espectroscopia de absorção no infravermelho é utilizada, principalmente na região de estiramento de carbonila, entre 2200 e 1600 cm^{-1} , como “impressão digital” dos compostos sintetizados, para identificar os modos de coordenação destes ligantes aos poliedros metálicos e acompanhar reações.

Uma característica que auxilia na caracterização dos clusters metálicos carbonilados é o deslocamento das ν_{CO} para frequências mais baixas, conforme aumenta a densidade eletrônica no cluster. Este comportamento pode ser observado na redução de carbonilas binárias, que gera clusters aniônicos, ou quando ligantes CO são substituídos por ligantes melhores doadores- σ e piores receptores- π do que o CO. Em ambos os casos, o aumento da densidade eletrônica no poliedro metálico causa um aumento na retrodoação para as carbonilas restantes, e uma diminuição nas ν_{CO} . Alguns exemplos que ilustram este comportamento foram selecionados e encontram-se na **Tabela 1.3**. Observa-se um deslocamento das ν_{CO} para valores cada vez mais baixos quando se comparam os valores obtidos para um cluster neutro com os valores obtidos para os clusters aniônicos.

Tabela 1.3.: Dados de infravermelho de alguns derivados de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (**1-1**) na região de ν_{CO} .

COMPOSTOS	IV (thf), ν_{CO} (cm^{-1})
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(=\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{O})]^{54}$	2091 (s), 2068 (sh), 2052 (vs), 2034 (vs), 2008 (s), 1846 (w) e 1833 (w)
$[\text{PPh}_4][\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{CH}_2\text{COOMe})]^{55}$	2066 (vs), 2026 (vs), 1999 (m), 1989 (m), 1834 (mw) e 1819 (mw)
$[\text{PPh}_4]_2[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{CH}_2\text{COOMe})_2]^{55}$	2027 (mw), 1983 (vs), 1947 (vs), 1922 (w), 1835 (vw) e 1800 (w)

Da mesma forma, a identificação das espécies $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12-n}\text{L}_n]$ ($n = 1 - 4$) pode ser facilmente realizada através de espectros no IV, pois ocorre um deslocamento de ca 15 a 20 cm^{-1} das ν_{CO} para valores mais baixos a cada substituição de CO, como pode ser observado nos exemplos selecionados na **Tabela 1.4** para os derivados $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12-x}(\text{CNBu}^t)_x]$ ($x = 1-4$).

Tabela 1.4.: Dados de infravermelho dos derivados $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12-n}(\text{CNBu}^t)_n]$ ($n = 1 - 4$) na região de ν_{CO} .

COMPOSTOS ⁵⁶	IV (ciclohexano), ν_{CO} (cm^{-1})
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{CNBu}^t)]$	2094 (m), 2057 (vs), 2038 (s), 2016 (s) e 2008 (m)
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{CNBu}^t)_2]$	2073 (m), 2042 (vs), 2031 (s), 2025 (s), 2018 (sh), 1996 (m), 1982 (w), 1973 (w) e 1966 (vw)
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{CNBu}^t)_3]$	2050 (m), 2028 (vs), 2010 (s, br), 1985 (s), 1981 (s), 1966 (w), 1952 (vw), 1835 (w) e 1823 (w)
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{CNBu}^t)_4]$	2030 (m), 1999 (s), 1991 (sh), 1978 (m), 1968 (m), 1820 (m) e 1810 (m)

Um deslocamento das ν_{CO} menos significativo é observado quando se compara os valores obtidos para as espécies monossustituídas, que diferem entre si por estarem coordenadas a ligantes com propriedades eletrônicas diferentes, como por exemplo PPh_3 e P(OMe)_3 (**Tabela 1.5**).

Tabela 1.5.: Dados de infravermelho dos derivados $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}]$ $\text{L} = \text{PPh}_3$ e P(OMe)_3 na região de ν_{CO} .

COMPOSTOS	IV (ciclohexano), ν_{CO} (cm^{-1})
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{PPh}_3]^{41}$	2087 (s), 2069 (w), 2052 (vs) 2034 (s) 2023 (s) 2015 (s) 2001 (m) 1888 (w) 1854 (s) e 1829 (s)
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{P(OMe)}_3]^{41}$	2095 (m), 2068 (sh), 2059 (vs), 2037 (s), 2026 (m), 2016 (m), 1852 (m) e 1833 (m)

1.2.2. Espectrometria de Massas

A espectrometria de massas por Bombardeamento de Átomos Rápidos (*e.m. FAB*) vem sendo cada vez mais utilizada para auxiliar na caracterização de clusters metálicos carbonilados. A *e.m. FAB* permite, na maioria das vezes, a obtenção do íon molecular, bem como a identificação de fragmentos resultantes da perda sequencial

dos ligantes carbonilas. A *e.m. FAB* é uma técnica de ionização branda, em que a energia necessária para a ionização da amostra é dissipada na matriz líquida, normalmente o álcool *p*-nitrobenzílico. Esta técnica é diferente da Ionização por Impacto de Elétrons (*e.m. IE*), que envolve o aquecimento e a sublimação da amostra, impraticáveis no caso de um grande número de clusters termodinamicamente instáveis. Esta técnica permite também o acompanhamento *in situ* de reações químicas de clusters, normalmente disponíveis em pequenas quantidades, já que os mesmos produtos formam-se tanto em solução quanto na matriz, durante o bombardeamento. Além disto, permite caracterizar compostos labéis, que perdem CO facilmente sob as condições do bombardeamento, saturando-se a matriz com CO.^{57,58}

1.2.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

- Ressonância Magnética de Hidrogênio - RMN de ^1H

A RMN de ^1H é utilizada, principalmente, para detectar a presença de ligantes hidreto que, em clusters, encontram-se coordenados de modo terminal, em ponte ou até mesmo intersticial. Estes ligantes apresentam deslocamentos químicos em frequências baixas, em relação ao TMS, como pode ser observado para os compostos **(1 - 4d)**, selecionados na **Tabela 1.6** e cujas estruturas estão apresentadas no **Esquema 1.4**. Através do deslocamento químico é impossível estabelecer se o hidreto está coordenado de modo terminal ou em ponte, visto que estes aparecem na mesma região do espectro. Por exemplo, no composto **(1)**, cuja estrutura molecular foi estabelecida no estado sólido por difração de neutrons, os hidretos encontram-se coordenados de modo terminal e apresentam δ de -16,2; já, no composto **(4a)**, cuja estrutura molecular também foi estabelecida no estado sólido, o hidreto encontra-se coordenado em ponte e apresenta δ de -15,2.

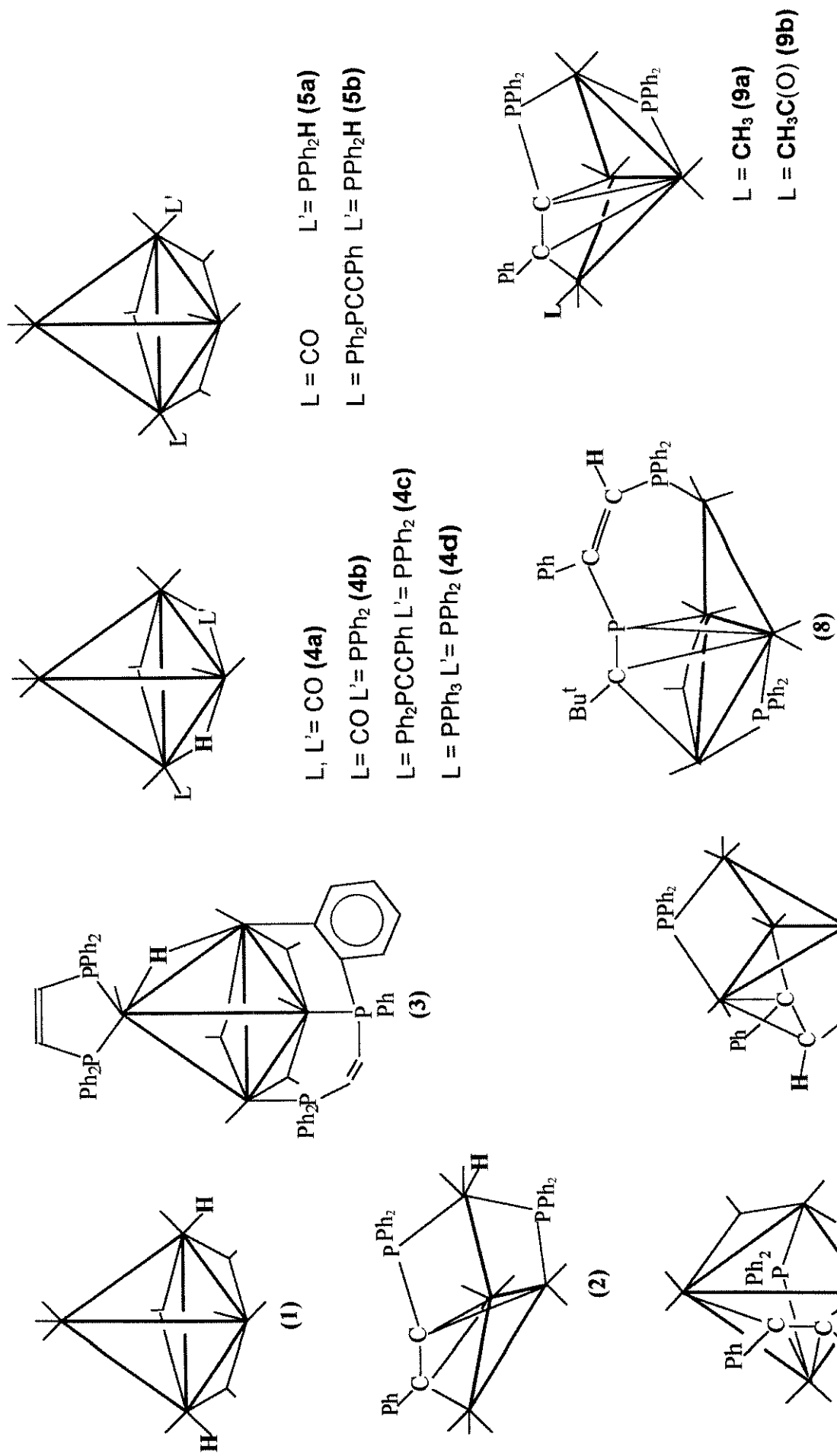
A migração destes hidretos para fragmentos orgânicos coordenados é também facilmente identificada, pois os hidrogênios passam a ter deslocamentos químicos

característicos, em frequências altas, em relação ao TMS. Encontram-se na **Tabela 1.6**, para efeito de ilustração, os deslocamentos químicos encontrados para os compostos (**6 - 8**); as estruturas destes compostos estão ilustradas no **Esquema 1.4**. O deslocamento químico destes hidrogênios é extremamente sensível a pequenas mudanças no modo de coordenação dos fragmentos orgânicos aos poliedros metálicos, como observado, por exemplo, para o composto (**6**), que se apresenta em solução sob a forma de dois isômeros, que diferem entre si pela orientação do ligante $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh}$ na face triangular do poliedro metálico.

São raros os exemplos de coordenação de grupos alquila e acila a clusters metálicos carbonilados de irídio. Como estabelecido para compostos mononucleados contendo ligantes alquila e acila, os deslocamentos químicos dos hidrogênios destes grupos encontram-se em frequências baixas, em comparação com os valores observados para os compostos orgânicos, como por exemplo nos compostos (**9a - 9b**).

Pode-se também identificar facilmente ligações do tipo P-H através dos altos valores das constantes de acoplamento (1J) observadas. Os compostos (**5a e 5b**) ilustram este comportamento (**Tabela 1.6, Esquema 1.4**)

Informações adicionais a respeito da relação espacial entre os núcleos presentes na molécula, e que são ativos no RMN, podem ser obtidas a partir dos experimentos de nOe (efeito nuclear Overhauser) por diferença, que fornecem informações diretas das interações espaciais entre os núcleos.¹⁰⁸



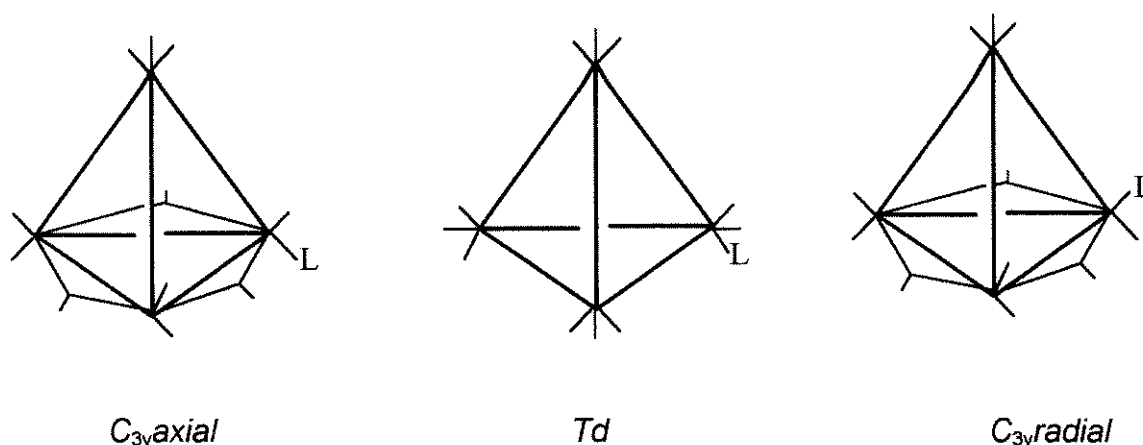
Esquema 1.4

Tabela 1.6.: Dados de RMN de ^1H para alguns derivados de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (1-1)

COMPOSTOS	RMN de ^1H δ em ppm, J em Hz	Ref.
$[\text{H}_2\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}]^{2-}$ (1)	-16,2 (s)	59
$[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu_4-\eta^3-\text{Ph}_2\text{PCCPh})(\mu-\text{PPh}_2)]$ (2)	-11,2 (d,d) $J_{\text{P-H}} = 23$, PPh_2 ; $J_{\text{P-H}} = 90$, Ph_2PCCPh	51
$[\text{HIr}_4(\text{CO})_7(\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPPPh}_2)(\text{PhC}_6\text{H}_4\text{PCH}=\text{CHPPPh}_2)]$ (3)	-22,2 (tdd) $^2 J_{\text{P-H}} = 11$ $^3 J_{\text{P-H}} = 5$ e 2	60
$[\text{HIr}_4(\text{CO})_{11}]$ (4a)	-15,2 (s)	61
$[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu-\text{PPh}_2)]$ (4b)	-12,9 (d) $J_{\text{P-H}} = 55$	49
$[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\mu-\text{PPh}_2)]$ (4c)	-11,8 (d,d) $J_{\text{P-H}} = 6$, PPh_2 ; $J_{\text{P-H}} = 56$, $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$	53
$[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu-\text{PPh}_2)]$ (4d)	-11,6 (d,d) $J_{\text{P-H}} = 56$ e 6	49
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ (5a)	7,4 (d) $J_{\text{P-H}} = 386$	62
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_2\text{H})]$ (5b)	7,3 (d) $J_{\text{P-H}} = 401$	51
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3-\eta^2-\text{HCCPh})(\mu-\text{PPh}_2)_2]$ (6)	9,4 (s) a 7,5 (s) b Isômeros a menor concentração; b maior concentração	51
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\mu_3-\eta^3-\text{Ph}_2\text{PC}(\text{H})\text{CPh})(\mu-\text{PPh}_2)]$ (7)	8,2 (d,d) $J_{\text{P-H}} = 12$ e 4	52
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_4-\eta^3-\text{Ph}_2\text{PC}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})\text{PCBu}^t)(\mu-\text{PPh}_2)]$ (8)	5,4 (d,d) $J_{\text{P-H}} = 55$	63
$[(\text{CH}_3)\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_4-\eta^3-\text{Ph}_2\text{PCCPh})(\mu-\text{PPh}_2)]$ (9a)	1,3 (s)	53
$[\{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\}\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_4-\eta^3-\text{Ph}_2\text{PCCPh})(\mu-\text{PPh}_2)]$ (9b)	2,4 (s)	53

- Ressonância Magnética de Carbono - RMN de ^{13}C

Ficou estabelecido, através de dados espectroscópicos e de alguns estudos de difração de raios-X, que o poliedro tetraédrico do composto **(1-1)** é mantido após as substituições e que, em solução, os derivados $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}]$ exibem uma das duas seguintes estruturas: do tipo T_d , com todas as carbonilas ligadas de modo terminal, ou do tipo C_{3v} , com três carbonilas em ponte definindo o plano basal do tetraedro (**Esquema 1.5**).

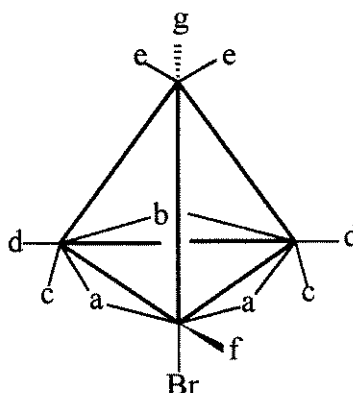


Esquema 1.5

Estas estruturas não são rígidas, e sofrem interconversão a temperaturas relativamente baixas, sendo que a RMN de ^{13}C é muito utilizada para investigar o processo fluxional das carbonilas, a várias temperaturas.^{28,56,64-73} Porém, para que estes processos sejam estudados, é necessário que a amostra seja enriquecida com ^{13}CO , devido à pequena abundância natural do núcleo de ^{13}C (1,1 %) e à baixa solubilidade dos clusters metálicos carbonilados. Além disto, é preciso realizar experimentos a várias temperaturas, sendo que em alguns casos, além dos experimentos usuais em uma dimensão, são necessários experimentos que forneçam a conectividade entre as carbonilas, como o COSY-2D (espectroscopia de correlação) e o NOESY-2D (espectroscopia de Overhauser e troca nuclear), para se estabelecer os mecanismos destes processos fluxionais.

Os comportamentos fluxionais das seguintes espécies monossubstituídas $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}]$ ($\text{L} = \text{PEt}_3$,^{64,65} PPh_2Me ,²⁸ PPh_2H e PPhH_2 ,⁶² PAr_3 ,⁷³ $\text{P}(\text{OR})_3$,⁶⁹ H^- ,⁷⁴ Br^- ,⁶⁶ I^- , NO_2^- , SCN^- ,⁷³ SO_2 ,⁶⁷ CNBu^t , CNAr ,^{29,75} $=\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{O}^{54}$) foram investigados. Serão descritos os experimentos realizados com o derivado $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]^-$, a fim de ilustrar o comportamento geralmente observado para os compostos monossubstituídos.

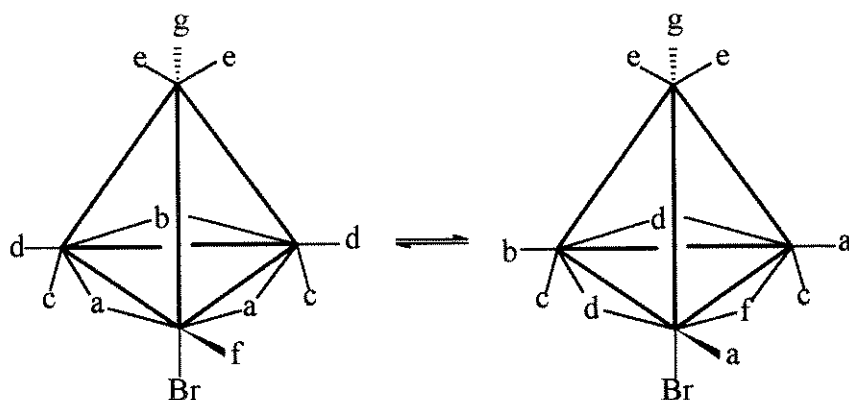
A estrutura molecular do composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]^-$ foi estabelecida através de uma análise de difração de raios-X.^{39,40} O ligante Br^- encontra-se coordenado a um dos átomos de irídio basais em posição axial e três das onze carbonilas estão ligadas em ponte, sendo duas destas pontes assimétricas (**Esquema 1.6**).



Esquema 1.6

Foi estabelecido, através de espectros de RMN de $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ a várias temperaturas de uma amostra enriquecida com ^{13}CO em $\text{thf-D}_8/\text{CFCCl}_2$ (4:1),⁶⁶ que os processos fluxionais envolvendo as carbonilas do composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]^-$ são congelados a ca 160 K. Nesta temperatura, sete ressonâncias de CO são observadas em δ 214,0 (a), 201,8 (b), 178,0 (f), 176,5 (d), 158,9, 156,9 (c,e) e 156,4 (g), com intensidades relativas de 2:1:1:2:2:2:1. Um aumento seqüencial da temperatura, de 160 K para 230 K, leva a um alargamento de todos os sinais, com exceção de (g), que não muda (**Figura 1.3a**).

Estes estudos permitiram estabelecer dois processos fluxionais distintos envolvendo as carbonilas. O processo de menor energia envolve as carbonilas (a), (b), (d) e (f), a temperaturas acima de 170 K. Este processo, conhecido como “merry-go-round”, envolve as carbonilas ligadas aos irídios basais do tetraedro e tem uma energia de ativação $\Delta G^\ddagger_{298}$ de $37,0 \pm 0,6 \text{ kJmol}^{-1}$ (**Esquema 1.7**).



Esquema 1.7

O segundo processo envolve também as carbonilas (e) e (c), que começam a ser fluxionais acima de 190 K e têm um $\Delta G^\ddagger_{298}$ de $37,0 \pm 4 \text{ kJmol}^{-1}$. O mecanismo deste processo de troca somente pôde ser estabelecido através de um espectro de RMN de ^{13}C 2D-NOESY, a 175 K (**Figura 1.3b**). Foi estabelecido que o processo de troca entre as carbonilas (e) e (c) envolve também a carbonila (d). Visto que as carbonilas apicais (e) participam deste processo, foi proposto que este deve ocorrer através da formação de pontes de CO nas outras faces do tetraedro.

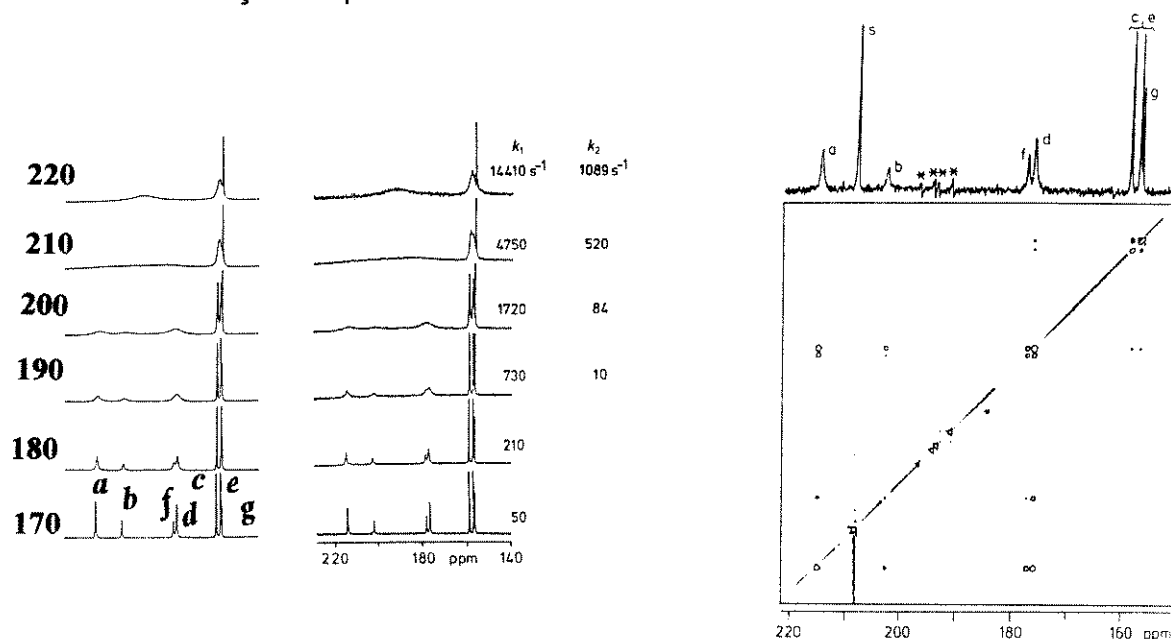


Figura 1.3.: a) Espectros de RMN de ^{13}C do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]^-$, a várias temperaturas, em $\text{thf-D}_8/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ b) Espectro de RMN de ^{13}C 2D - NOESY do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]^-$, a 175 K em acetona- D_6 .

- Ressonância Magnética de Fósforo - RMN de ^{31}P

A maioria dos derivados de (1-1) apresentam ligantes fosforados coordenados e por isto a RMN de ^{31}P é muito importante na caracterização dos produtos sintetizados e na investigação dos processos fluxionais destas espécies.

Como descrito anteriormente, a estrutura destes derivados no estado fundamental é do tipo Td ou C_{3v} . Foi proposto que existe uma correlação entre a geometria favorecida no estado fundamental e as propriedades eletrônicas e estéricas dos ligantes fosforados.⁴¹ Desta forma, os clusters que possuem fosfinas terciárias, em particular as fosfinas mais básicas, exibem geometria do tipo C_{3v} , pois os ligantes $\mu\text{-CO}$ são melhores receptores- π do que as carbonilas terminais e permitem, desta forma, uma melhor redistribuição da densidade eletrônica no cluster, enquanto que no caso de clusters contendo ligantes bons receptores- π , como os fosfitos, a geometria favorecida é a do tipo Td . Além disso, ligantes grandes tendem a apresentar a geometria do tipo C_{3v} , enquanto que ligantes pequenos a geometria do tipo Td . Assim, para as espécies monossubstituídas $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}]$, três configurações são possíveis (**Esquema 1.5**). Como estas estruturas não são rígidas, o comportamento fluxional de uma série de derivados de (1-1) foi investigado através de uma combinação de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ e ^{13}C $\{^1\text{H}\}$.⁴¹ Por exemplo, o espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{PPhMe}_2]$, à temperatura ambiente, e em CD_2Cl_2 , apresenta um singlete em δ -41,5, a 263 K. Com a diminuição da temperatura, este sinal sofre um alargamento e, a 183 K, observam-se dois singletos em δ -24,2 e -45,3, na razão de 1:2. Já para o derivado $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{PPh}_3]$, foi observado apenas um singlete em δ -12,8, na mesma faixa de temperatura. Estes dados estabeleceram que o composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{PPhMe}_2]$ existe em solução como uma mistura de dois isômeros $C_{3v}\text{axial}$ e $C_{3v}\text{radial}$, que sofrem rápida interconversão à temperatura ambiente, enquanto que o derivado $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{PPh}_3]$ somente existe na forma do isômero $C_{3v}\text{axial}$. Através da integração dos sinais, nos espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, determinou-se que a razão entre os isômeros $C_{3v}\text{axial} : C_{3v}\text{radial}$ diminui na seguinte ordem: $\text{PPh}_3 > \text{PPh}_2\text{Me} > \text{PEt}_3 > \text{PPhMe}_2 > \text{PMe}_3$, o que está associado com a diminuição do ângulo de cone das fosfinas.⁷⁶ Estes resultados indicam que as fosfinas com ângulo de cone grande

ocupam preferencialmente a posição axial, sugerindo, desta forma, que a posição axial das espécies monossustituídas é a menos impedida estericamente. Foi observado que, no derivado com $L = \text{PMe}_3$, a proporção entre os isômeros é de 1:1, sugerindo que os fatores eletrônicos são menos importantes do que o fator estérico na escolha do sítio de coordenação nos derivados de Ir_4 contendo $\mu\text{-CO}$.

Através dos espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, a baixas temperaturas, pode-se obter os valores de $\Delta\delta$ ($= \delta_{\text{coordenado}} - \delta_{\text{livre}}$), que servem como diagnóstico a respeito do sítio de coordenação das fosfinas, isto é, valores de $\Delta\delta$ próximos de zero ou negativos indicam, geralmente, a coordenação na posição axial, enquanto que valores de $\Delta\delta$ positivos indicam a coordenação na posição radial. Este comportamento também está de acordo com o observado para os derivados bis, tris e tetrassustituídos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12-n}(\text{PR}_3)_n]$ ($n = 2-4$), nos quais pelo menos um ligante na posição axial e outro(s) na posição radial estão presentes ao mesmo tempo.

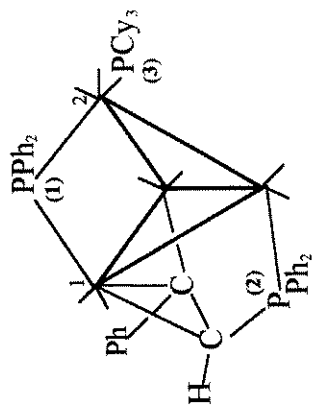
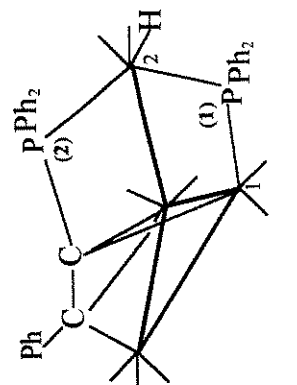
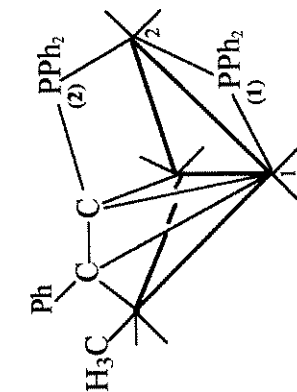
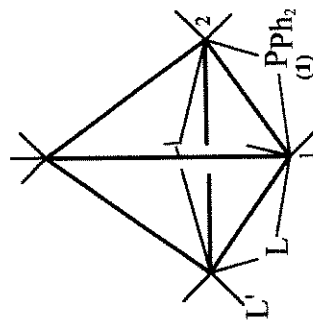
Os ligantes fosfido, $\mu\text{-PPh}_2$, formam outra classe de ligantes fosforados de grande interesse. *Carty e colaboradores* fizeram um estudo sistemático de clusters trinucleados contendo $\mu\text{-PPh}_2$.⁷⁷ Este trabalho estabeleceu que o deslocamento químico do átomo de fósforo do fragmento $\mu\text{-PPh}_2$ depende do grau de interação entre os átomos metálicos e, conseqüentemente, do ângulo de ligação formado entre os metais e o fósforo. Desta forma, deslocamentos químicos em frequências altas indicam a presença de interação metal-metal, e em frequências baixas, a ausência de interação entre os átomos metálicos. No entanto, foi demonstrado que se deve ter o cuidado de comparar apenas estruturas semelhantes, pois os deslocamentos químicos dos átomos de fósforo são particularmente sensíveis ao seu ambiente eletrônico, que pode ser completamente modificado, dependendo dos tipos de ligantes, dos metais constituintes, e do tipo de poliedro metálico.

Os únicos exemplos de derivados tetranucleados de irídio contendo o ligante $\mu\text{-PPh}_2$ descritos na literatura foram sintetizados por *Vargas e colaboradores*, que também estabeleceram uma correlação entre o deslocamento químico do átomo de fósforo do ligante $\mu\text{-PPh}_2$ e a interação entre os átomos metálicos da ponte ou o ângulo Ir-P-Ir . Os clusters descritos na **Tabela 1.7** foram completamente caracterizados, ilustram este comportamento e servem como referência para a caracterização de novos clusters tetranucleados de irídio. Nos compostos em que

há interação entre os átomos metálicos (**1a - 1c**), a ressonância do μ -PPh₂ aparece em frequências altas e, conforme a interação entre os átomos metálicos diminui (**2-4**), observa-se um deslocamento para frequências cada vez mais baixas.

Tabela 1.7.: Correlação entre os δ (ppm) dos átomos de fósforo $P_{(i)}$, observados nos espectros de RMN de $^{31}P \{^1H\}$, com os comprimentos das ligações $Ir(1)-Ir(2)$ (Å) e os ângulos $Ir(1)-P(1)-Ir(2)$ ($^\circ$), que foram determinados através de análises de difração de raios-X, para uma série de derivados de $[Ir_4(CO)_{12}]$ (1-1).

COMPOSTOS	RMN de $^{31}P \{^1H\}$ (δ em ppm)	Ir-Ir (Å)	Ir-P-Ir ($^\circ$)	Ref.
$[HIr_4(CO)_{10}(\mu-P_{(1)}Ph_2)]$ (1a)	$P_{(1)}$ 286,9	2,797 (2)	74,2 (3)	49
$[HIr_4(CO)_9(P_{(2)}Ph_3)(\mu-P_{(1)}Ph_2)]$ (1b)	$P_{(1)}$ 276,2 $P_{(2)}$ 0,42	2,802 (2)	75,0 (3)	49
$[(AuP_{(2)}Ph_3)Ir_4(CO)_{10}(\mu-P_{(1)}Ph_2)]$ (1c)	$P_{(1)}$ 229,7 $P_{(2)}$ 67,9	2,832 (2)	75,2 (3)	78
$[(CH_3)Ir_4(CO)_8(\mu^4-\eta^3-Ph_2P_{(2)}CCPh)(\mu-P_{(1)}Ph_2)]$ (2)	$P_{(1)}$ 73,8 $P_{(2)}$ -47,2	2,913 (1)	78,1 (1)	53
$[HIr_4(CO)_9(\mu^4-\eta^3-Ph_2P_{(2)}CCPh)(\mu-P_{(1)}Ph_2)]$ (3)	$P_{(1)}$ -2,3 $P_{(2)}$ 29,8	3,686 (2)	103,3 (3)	51
$[Ir_4(CO)_8(P_{(3)}Cy_3)(\mu^3-\eta^3-Ph_2P_{(2)}C(H)CPh)(\mu-P_{(1)}Ph_2)]$ (4)	$P_{(1)}$ -60,0 $P_{(2)}$ -67,6 $P_{(3)}$ -7,3	3,753	104,9	52



$L' = CO$ $L = H$ (1a)

$L' = P_{(2)}Ph_3$ $L = H$ (1b)

$L' = CO$ $L = AuP_{(2)}Ph_3$ (1c)

(3)

(2)

(4)

1.2.4. Análise de Difração de Raios-X

A análise de difração de raios-X em monocristais é uma técnica essencial para a determinação da estrutura cristalina e molecular de clusters, pois a presença de vários átomos metálicos faz com que diversos arranjos estruturais sejam possíveis e, desta forma, dificilmente a estrutura destes compostos pode ser completamente estabelecida pelos métodos espectroscópicos descritos anteriormente.

Com o advento da radiação sincrotrônica, as análises de difração de raios-X serão realizadas em muito menos tempo, facilitando desta forma, a utilização desta técnica na caracterização de novos compostos.

Porém, atualmente, esta não é uma técnica utilizada unicamente para a determinação da estrutura molecular. *Braga e Grepioni* vem realizando um trabalho pioneiro que envolve o estudo dos processos dinâmicos nos cristais de complexos organometálicos e de clusters, e da relação entre as propriedades apresentadas no estado sólido e a organização molecular dos compostos organometálicos nos cristais.⁷⁹

O uso da técnica de difração de raios-X apresenta algumas limitações, como por exemplo, o fato de que a estrutura no estado sólido pode não representar a estrutura molecular em solução. Além disto, um dos maiores problemas é a localização de hidretos em clusters metálicos, principalmente nos clusters constituídos por metais do segundo e terceiro períodos.¹⁰⁷ Nestes casos, o uso da técnica de difração de neutrons é essencial e permite a perfeita localização dos hidretos. Porém, até o presente momento, a localização dos hidretos metálicos é, na maioria das vezes, indireta, por exemplo através de cálculos de energia potencial mínima¹⁰⁹ e de métodos gráficos.⁸⁰ Os métodos gráficos utilizam as coordenadas atômicas obtidas através das análises de difração de raios-X e os raios de van der Waals dos átomos. O diagrama obtido através destes métodos gráficos permite estabelecer se existe algum espaço vazio na estrutura, visto que o hidreto ocupa tanto espaço quanto uma carbonila, indicando, desta forma, a provável posição do hidreto.

1.3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Foi realizada uma revisão bibliográfica que cobre a área de clusters tetranucleados de irídio. Os trabalhos selecionados dizem respeito à síntese, caracterização em solução e no estado sólido, reatividade e estudos cinéticos das reações de substituição de ligantes CO. Desta forma, foi possível delinear o desenvolvimento desta área. Grande parte dos trabalhos descritos na literatura envolvem clusters em que os átomos de irídio exibem estado de oxidação formal igual a zero, o que explica que a química observada seja basicamente a de substituição de ligantes carbonilas por ligantes melhores doadores- σ e de redução. Entretanto, clusters constituídos por metais cujo estado de oxidação formal médio dos metais é maior do que 0 ($+1/2$ ou $+1$), sintetizados recentemente, exibem uma química bastante excitante, semelhante à dos compostos mononucleados de irídio.

Encontram-se na **Tabela 1.8** todos os clusters tetranucleados de irídio sintetizados até o presente momento.

Tabela 1.8.: Clusters tetranucleados de irídio descritos na literatura até o presente momento. Síntese (**S**), Análise Elemental (**AE**), Espectro no infravermelho (**IV**), Espectro de massas (**M**), Espectros de RMN de (¹H), (³¹P) e (¹³C), Análise de difração de raios-X (**RX**), Tipo de poliedro metálico (**PM**: td = tetraédrico, bb = borboleta, rt = retângulo), Número de elétrons de valência (**NE**) e Cor (**COR**).

COMPOSTOS	S	AE	IV	M	¹ H	³¹ P	¹³ C	RX	PM	NE	COR
[HIr ₄ (CO) ₁₁] ⁻	31, 37, 61, 81,	31, 81	31, 61, 81		61		82, 83	61	td	60	amarelo
[H ₂ Ir ₄ (CO) ₁₀] ²⁻	59		59		59			59	td	60	laranja
[Ir ₄ (CO) ₁₁] ²⁻	61, 84		61								
[Ir ₄ (CO) ₁₁ X] ⁻ X = Cl, I, CN	39										laranja
X = Br	39		42				66	39, 40	td	60	laranja
X = NO ₂	73	73	73				73				amarelo
X = SCN	39, 73, 85	73	73, 85				73	85, 86	td	60	laranja
X = COOR (R = Me, Et)	31, 84		84		84			84	td	60	amarelo
X = NCO	87	87	87	87							amarelo
X = SO ₂ OCH ₃	67		67		67						
X = CH ₂ COOCH ₃	55	55	55		55			55	td	60	amarelo

COMPOSTOS	S	AE	IV	M	¹ H	³¹ P	¹³ C	RX	PM	NE	COR
[Ir ₄ (CO) ₁₀ (CH ₂ COOCH ₃) ₂] ²⁻	55	55	55		55			55	td	60	laranja
[H ₂ Ir ₄ (CO) ₁₂] ²⁺	88				88						
[H ₂ Ir ₄ (CO) ₁₁]	31, 37, 81	31	31, 81		31						marrom
[Ir ₄ (CO) ₁₁ L]											
L = PPh ₃	33, 35, 41, 73	41, 47	33, 35, 41, 47, 46			28, 41, 73	73				amarelo
L = PPhMe ₂	35, 41	35, 41	35, 41		41						amarelo
L = PPh ₂ Me	28, 41	41	41			28, 41	28				amarelo
L = PEt ₃	35, 65		35			64	64, 65				
L = PBu ₃ ⁿ	47	47	47								
L = P(p-toluidina) ₃	35		35								
L = P(OMe) ₃	35, 69	69	35, 69	35		69	69				amarelo
L = P(OPh) ₃	35, 47, 69	69	46, 47, 69			69	69				amarelo
L = PPhH ₂	42, 62	62	42, 62	42, 62	62	62	62				amarelo
L = PPh ₂ H	42, 62	62	42, 62	42, 62	42, 62	62	62				amarelo
L = P(OCH ₂) ₃ CEt	69	69	69			69	69	69	td	60	amarelo

COMPOSTOS	S	AE	IV	M	¹ H	³¹ P	¹³ C	RX	PM	NE	COR
L = COCH ₂ CH ₂ O	54	54	54		54		54	54	td	60	amarelo
L = <i>trans</i> -Ph ₂ PCH=CHPPPh ₂	41	41	41			41					amarelo
L = <i>trans</i> -Ph ₂ PCH=CHP(O)Ph ₂	41					41					
L = P(4-ClC ₆ H ₄) ₃	73		73			73	73				
L = P(4-MeOC ₆ H ₄) ₃	73		73			73	73				
L = P(4-Me ₂ NC ₆ H ₄) ₃	73		73			73	73				amarelo
L = AsPh ₃	41, 46, 47	41, 47	41, 46, 47								amarelo
L = CNBu ^t	56, 89	56	56, 89	56	56		56, 89	89	td	60	amarelo
L = MeCN	56	56	56	56	56						amarelo
L = η ¹ -CH ₃ SCH ₂ SCH ₃	73										
L = C ₂ H ₄	43, 44		43, 44		43, 44						amarelo
L = η ² -norborneno	43,				43		43				amarelo
L = η ² -ciclooctadieno	44		44		44						amarelo
L = SO ₂	43, 67		43, 67		43		43, 67	67	td	60	amarelo
L = C ₃ H ₄	44	44	44		44						amarelo
L = C ₇ H ₁₀	44	44	44		44		44				amarelo
L = C ₈ H ₈ O	43, 44	44	44		44						amarelo

COMPOSTOS	S	AE	IV	M	¹ H	³¹ P	¹³ C	RX	PM	NE	COR
L = Ph ₂ PAuPPh ₃	42, 78	78	42, 78	42		42, 78		42, 78	td	60	amarelo
[Ir ₄ (CO) ₁₁ (L-L)Ir ₄ (CO) ₁₁]											
L-L = trans-Ph ₂ PCH=CHPPh ₂	41	41	41			41					amarelo
L-L = Ph ₂ P(CH ₂) _n PPh ₂ n = 3 ou 4	41	41	41	41		41					amarelo
[Ir ₄ (CO) ₁₁ (PhPPPh)Ir ₄ (CO) ₉ (AuPEt ₃) ₂]	42		42					42			
[Ir ₄ (CO) ₁₁] ₂ ²⁻											
[Ir ₄ (CO) ₁₀ L ₂]											
L = PPh ₃	31, 32, 35, 41, 81	32, 81	32, 35 41, 81			28, 41		38	td	60	amarelo
L = PPhMe ₂	35, 41	35	35, 41			41					
L = PPh ₂ Me	28, 41, 73		41, 73			28, 41, 73	28, 73				amarelo
L = PEt ₃	24, 35		24, 30, 35								
L = PBu ₃ ⁿ	24, 30		30								
L = PPr ₃ ⁿ	30		30								amarelo
L = PPr ₃ ⁱ	30		30								amarelo
L = P(p-toluidina) ₃	35		35								

COMPOSTOS	S	AE	IV	M	¹ H	³¹ P	¹³ C	RX	PM	NE	COR
L = P(OMe) ₃	35		35	35							
L = P(OPh) ₃	35, 46		35, 46								
L = P(C ₄ H ₉) ₃	46		46								
L = COCH ₂ CH ₂ O	54	54	54		54		54	54	td	60	amarelo
L = 1/2 difos	35		35								
L = η ¹ -Ph ₂ P(CH ₂) ₃ PPh ₂	70										
L = η ¹ -Ph ₂ P(CH ₂) ₄ PPh ₂	73	73	73			73	73				amarelo
L = AsPh ₃	46		46								
L = CNBu ^t	56	56	56	56	56		56				amarelo
L = MeCN	56	56	56	56	56						
[Ir ₄ (CO) ₁₀ L]											
L = C ₈ H ₁₂	27, 44	27	27	27	44		27	68	td	60	amarelo
L = C ₈ H ₈	43, 44	44	43, 44		43, 44		43, 44, 68	68	td	60	amarelo
L = C ₇ H ₈	44	44	44		44		44				amarelo
L = 1,5 norbornadieno	43		43		43						amarelo
L = Ph ₂ PCH ₂ PPh ₂	7, 41	7, 41	7, 41	7	41	7, 41, 73	41, 73				amarelo

COMPOSTOS	S	AE	IV	M	¹ H	³¹ P	¹³ C	RX	PM	NE	COR
L = Ph ₂ P(CH ₂) ₂ PPh ₂	41, 70	70	41, 70			41, 70	70				amarelo
L = Ph ₂ P(CH ₂) ₃ PPh ₂	41	41	41			41, 73	73				amarelo
L = Ph ₂ P(CH ₂) ₄ PPh ₂	41, 90	41	41	41		41, 90	90	90	td	60	amarelo
L = Me ₂ P(CH ₂) ₂ PMe ₂	41	41	41	41		41		41	td	60	amarelo
L = cis Ph ₂ PCH=CHPPh ₂	41, 60	41	41, 60	41	41, 60						amarelo
L = σ-Ph ₂ PCH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ PPh ₂	41	41	41			41					
L = Ph ₂ AsCH ₂ AsPh ₂	73	73	73				73				
L = Me ₂ AsC ₆ H ₄ AsMe ₂	91	91	91	91	91		91	91, 92	td	60	amarelo
L = μ ₂ -CH ₃ SCH ₂ SCH ₃	73	73	73		73		73				
L = μ ₂ -HC(SCH ₃) ₃	70										
L = μ ₂ -(SCH ₂) ₃	71	71	71								amarelo
L = AsPh ₃	46		46								
[Ir ₄ (CO) ₁₀ LL']											
L = PPh ₂ H L' = Ph ₂ PC≡CPh	51	51	51		51	51					amarelo
L = PPh ₃ L' = Ph ₂ PAuPPh ₃	78	78	78	78		78					laranja
L = PPh ₃ L' = CNBu ^t	56		56	56							laranja
L = PPh ₃ L' = PBu ₃ ⁿ	47		47								

COMPOSTOS	S	AE	IV	M	¹ H	³¹ P	¹³ C	RX	PM	NE	COR
L = P(OPh) ₃ L' = PBu ₃ ⁿ	47		47								
[Ir ₄ (CO) ₉ L ₃]											
L = PPh ₃	19, 30, 31, 32, 81, 93	32, 81 93	30, 32, 46, 81, 93			28		38	td	60	amarelo
L = PPhMe ₂	41										laranja
L = PPh ₂ Me	28, 41, 81					28	28				laranja
L = PPh ₂ Et	24		24								
L = PEt ₃	24, 30, 93	30, 93	24, 30, 93	30			30				laranja
L = PBu ₃ ⁿ	24, 30, 93	93	30, 93								
L = PPr ₃ ⁿ	30	30	30	30							laranja
L = PPr ₃ ⁱ	30, 93	30	30, 93	30							amarelo
L = PMe ₃	93		93								
L = P(OPh) ₃	46		46								
L = Ph ₂ P(MeC ₆ H ₄)	32	32	32								amarelo
L = P(C ₄ H ₉) ₃	46		46								
L = COCH ₂ CH ₂ O	54	54	54		54		54	54	td	60	amarelo

COMPOSTOS	S	AE	IV	M	¹ H	³¹ P	¹³ C	RX	PM	NE	COR
L = AsPh ₃	46		46								
L = CNBu ^t	56		56	56	56		56				amarelo
L = MeCN	56	56	56	56	56						amarelo
[Ir ₄ (CO) ₉ L]											
L = (PEt ₂) ₃ SiMe	94		94		94	94					amarelo
L = CH(PPh ₂) ₃	95, 96, 97	96	95, 96, 98			95, 96, 98	98	98	td	60	amarelo
L = (SCH ₂) ₃	71	71	71		71		71	71	td	60	amarelo
L = HC(SCH ₃) ₃	70	70	70				70				amarelo
L = CH ₃ -C(CH ₂ PPh ₂) ₃	70	70	70				70				amarelo
[Ir ₄ (CO) ₉ LL']											
L = PPh ₂ Me L' = nbd	99	99	99		99	70, 99	70	99	td	60	laranja
L = PPhMe ₂ L' = nbd	99		99		99	99	70				laranja
L = PPh ₃ L' = nbd	43, 99	99	99		43, 99	43, 99	43, 70	99	td	60	amarelo
L = AsPh ₃ L' = nbd	99	99	99		99						amarelo

COMPOSTOS	S	AE	IV	M	¹ H	³¹ P	¹³ C	RX	PM	NE	COR
L = PPh ₃ L' = cod	99	99	99			99					amarelo
L = AsPh ₃ L' = cod	99	99	99								amarelo
L = PPh ₃ L' = cot	99	99	99		99	99					amarelo
L = AsPh ₃ L' = cot	99	99	99		99						
L = PPh ₃ L' = diars	70	70	70			70	70				amarelo
L = PPh ₂ Me L' = dppp	70	70	70		70	70	70				amarelo
[Ir ₄ (CO) ₈ L ₄]											
L = PPhMe ₂	22	22	22	22	22		22	100	td	60	
L = PPh ₂ Me	22, 28, 93	22	22, 93	22	22	22, 28	28				
L = PPh ₂ Et	22	22	22	22	22						
L = PEt ₃	24, 30, 93	30, 93	24, 26, 30, 93	30							laranja
L = PBu ₃ ⁿ	24, 30, 93	93	24, 30, 93								laranja
L = PPr ₃ ⁿ	30	30	30	30							laranja
L = PMe ₃	26	26	26					26	td	60	laranja

COMPOSTOS	S	AE	IV	M	¹ H	³¹ P	¹³ C	RX	PM	NE	COR
[Ir ₄ (CO) ₈ LL']											
L = HC(PPh ₂) ₃ L' = PPh ₃	102		102			102					
L = HC(PPh ₂) ₃ L' = Ph ₂ P(CH ₂) ₂ Si(OEt) ₃	102		102			102					
L = HC(PPh ₂) ₃ L' = P(OMe) ₃	103										
L = HC(PPh ₂) ₃ L' = PBu ₃ ⁿ	103										
L = HC(PPh ₂) ₃ L' = PMe ₃	103						103				
L = cod L' = nbd	70	70	70		70		70				laranja
[Ir ₄ (CO) ₈ L ₂ L']											
L = AsPh ₃ L' = cod	99	99	99								amarelo
L = PPh ₂ Me L' = dpmp	70	70	70			70	70				amarelo
[Ir ₄ (CO) ₈ (AsMePh ₂) ₄ H] ⁺	22				22						
[Ir ₄ (CO) ₈ (AsMePh ₂) ₄ H ₂] ²⁺	22				22						
[Ir ₄ (CO) ₈ (AsMe ₂ Ph) ₄ H ₂] ²⁺	22				22						
[Ir ₄ (CO) ₇ (C ₈ H ₁₂)(C ₈ H ₁₀)]	27	27	27	27	27		27				marrom
[Hlr ₄ (CO) ₇ (dpp)(PhC ₆ H ₄ PCH=CHPPh ₂)]	60		60		60	60		60	td	60	laranja

COMPOSTOS	S	AE	IV	M	¹ H	³¹ P	¹³ C	RX	PM	NE	COR
[Ir ₄ (CO) ₇ LL' ₂]											
L = PPh ₂ Me L' = nbd	99	99	99		99	99					laranja
L = PPh ₃ L' = nbd	99	99	99		99	99					laranja
L = AsPh ₃ L' = nbd	99	99	99		99						amarelo
L = PPh ₃ L' = cod	99	99	99			99					laranja
L = AsPh ₃ L' = cod	99	99	99								laranja
[Ir ₄ (CO) ₇ (norbornadieno) ₂ PPh ₃]	43		43		43	43	43				
[Ir ₄ (CO) ₆ (C ₈ H ₁₂) ₂ (C ₈ H ₁₀)]	27		27	27							púrpura
[Ir ₄ (CO) ₆ (C ₈ H ₁₂) ₃]	27	27	27	27	27		27				laranja
[Ir ₄ (CO) ₆ (P ^t Bu) ₆]	104	104						104	bb	62	
[Ir ₄ (CO) ₆ (PCy ₂) ₄]	105							105	td	60	vermelho
[Ir ₄ (CO) ₄ (AsBu ^t) ₄]	105							105	bb	62	vermelho
[Ir ₄ (CO) ₅ (C ₈ H ₁₂) ₂ (C ₈ H ₁₀)]	27		27	27	27		27	27	bb	62	marrom
[Ir ₄ (CO) ₆ (PPh ₃) ₄ (Ph)]	25		25					25	td	60	marrom
[Ir ₄ (CO) ₁₀ (μ-PPh ₂) ⁻]	42, 49		42, 49		49	49					vermelho
[Hlr ₄ (CO) ₁₀ (μ-PPh ₂)]	42, 49	49	42, 49	42	42, 49	42, 49		49	td	60	laranja

COMPOSTOS	S	AE	IV	M	¹ H	³¹ P	¹³ C	RX	PM	NE	COR
[Hlr ₄ (CO) ₁₀ (μ-PPhH)] ⁻	42		42		42						
[Hlr ₄ (CO) ₉ L(μ-PPh ₂)]											
L = PPh ₃	49	49	49		49	49		49	td	60	laranja
L = PPh ₂ Me	49	49	49		49						
L = P(OPh) ₃	49	49	49		49						
L = P(C ₆ H ₄ F-4) ₃	49	49	49		49						
L = P(C ₆ H ₄ Cl-4) ₃	49	49	49		49						
L = P(C ₆ H ₄ Me-4) ₃	49	49	49		49						
L = P(C ₆ H ₄ OMe-4) ₃	49	49	49		49						
L = P(C ₆ H ₄ OMe-2) ₃	49	49	49		49						
[Hlr ₄ (CO) ₈ L ₂ (μ-PPh ₂)]											
L = PPh ₃	49	49	49								
L = P(C ₆ H ₄ Cl-4) ₃	49	49	49								
L = P(C ₆ H ₄ Me-4) ₃	49	49	49								
[Ir ₄ (CO) ₁₀ (μ-PPh ₂)(μ-AuPPh ₃)]	42, 78	78	78	78		78		78	td	60	vermelho
[Ir ₄ (CO) ₁₀ (μ-PPh ₂)(μ-AuPEt ₃)]	42		42		42						

COMPOSTOS	S	AE	IV	M	¹ H	³¹ P	¹³ C	RX	PM	NE	COR
[Ir ₄ (CO) ₉ (μ-PPh ₂) ₂ (μ-AuPPh ₃)(PPh ₃)]	78	78	78	78		78					vermelho
[Ir ₄ (CO) ₁₀ (μ-PPh ₂) ₂ (μ-AuP(C ₆ H ₄ OMe-4) ₃)]	78	78	78		78	78					vermelho
[Hlr ₄ (CO) ₉ (PPh ₂)Ph ₂ PC≡CPh]	51, 106	51	51, 106	106	51, 106	51, 106					laranja
[Hlr ₄ (CO) ₈ (PPh ₂)(Ph ₂ PC≡CPh) ₂]	51, 106	51	51, 106	106							laranja
[Ir ₄ (CO) ₈ (μ ₃ -η ² -HCCPh)(μ-PPh ₂) ₂]	51, 106	51	51, 106	106	51, 106	51, 106	51	51, 106	td	60	laranja
[Hlr ₄ (CO) ₉ (μ ₄ -η ³ -Ph ₂ PCCPh)(μ-PPh ₂)]	51, 106	52	51, 106	106	51	51		51	bb	62	amarelo
[Ir ₄ (CO) ₉ (μ ₃ -η ³ -Ph ₂ PC(H)CPh)(μ-PPh ₂)]	52	52	52		52	52	52				amarelo
[Ir ₄ (CO) ₈ (L)(μ ₃ -η ³ -Ph ₂ PC(H)CPh)(μ-PPh ₂)]											
L = P(OMe) ₃	52	52	52		52	52	52				amarelo
L = PCy ₃	52	52	52		52		52	52	bb	62	amarelo
[Ir ₄ (CO) ₇ L ₂ (μ ₃ -η ³ -Ph ₂ PC(H)CPh)(μ-PPh ₂)]											
L = P(OMe) ₃	52	52	52		52						amarelo
[(CH ₃)Ir ₄ (CO) ₈ (μ ₄ -η ³ -Ph ₂ PCCPh)(μ-PPh ₂)]	53		53	53	53	53		53	bb	62	amarelo
[Ir ₄ (CO) ₈ {CH ₃ C(O)}](μ ₄ -η ³ -Ph ₂ PCCPh)(μ-PPh ₂)	53		53		53	53		53	bb	62	laranja

1.4. OBJETIVOS

São raros os trabalhos descritos na literatura que envolvem a síntese e a caracterização de clusters metálicos carbonilados contendo ligantes organofosforados derivados do fosfa-alquino $P\equiv C Bu^t$. Os únicos sistemas deste tipo investigados derivam dos clusters trinucleados. Estudos a respeito da reatividade dos clusters contendo o ligante $P\equiv C Bu^t$ são inexistentes.

Este trabalho tem como objetivo principal investigar a interação de ligantes organofosforados insaturados com clusters carbonílicos tetranucleados homo e heteronucleados de irídio.

A primeira parte trata do desenvolvimento de uma nova rota de síntese para $[H Ir_4(CO)_{10}(\mu-PPh_2)]$, bem como o estudo da estabilidade térmica deste composto.

Na segunda parte, serão descritas as várias tentativas infrutíferas de coordenação do fosfa-alquino $P\equiv C Bu^t$ a uma série de clusters tetranucleados de irídio e mistos. São descritas também as reações realizadas entre o cluster $[H Ir_4(CO)_{10}(\mu-PPh_2)]$ e os compostos $[Pt(PPh_3)_2(PC Bu^t)]$ e $[Pt(dppe)(PC Bu^t)]$. Foi observada, pela primeira vez, a migração do hidreto para o átomo de carbono do $P\equiv C Bu^t$.

Descreve-se, na terceira parte, o primeiro exemplo de um acoplamento de um alquino com um fosfa-alquino na formação do cluster $[Ir_4(CO)_8(\mu_4-\eta^3-Ph_2PC(H)C(Ph)PC Bu^t)(\mu-PPh_2)]$, que foi completamente caracterizado.

Finalmente, descrevem-se os estudos envolvendo as reações dos compostos “sanduiche” organofosforados $[Fe(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-P_3C_2Bu^t_2)]$ e $[Fe(\eta^5-P_3C_2Bu^t_2)(\eta^5-P_2C_3Bu^t_3)]$ com o cluster $[Ir_4(CO)_{11}Br]^-$ e novos modos de coordenação destes ligantes.

1.5. REFERÊNCIAS

- ¹. Cotton, F.A. *Quart. Rev.* **1966**, 20, 389.
- ². Shriver, D.F.; Atkins, P.W.; Langford, C.H. *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, **1994**, p. 317.
- ³. Raithby, P.; em *Transition Metal Clusters*, Johnson, B.F.G. Ed., J. Wiley and Sons, New York, **1980**, p.5.
- ⁴. Goldstein-Getty, C.S.; Drago, R.S.; Weiss, K.D.; Miller, J.G. *J. Mol. Catal.* **1989**, 229, 245.
- ⁵. (a) Darensbourg, D.J. *Uses of Metal Clusters in Homogeneous and Heterogeneous Catalysis* pg 41, do livro *Metal-Metal Bonds and Clusters in Chemistry and Catalysis*; Fackler, J.P.Jr. Ed.; Plenum Press -New York and London **1990**
(b) Markó, L.; Vizi-Orosz, A. *Homogeneous Catalysis by Metal Clusters* pg 89 do livro *Metal Clusters in Catalysis*; Gates, B.C.; Gucci, L.; Knözinger, H. Ed.; Elsevier **1986**.
- ⁶. Chisholm, M.H. *Reactivity of Dinuclear and Tetranuclear Clusters of Molybdenum and Tungsten*, pg 55 do livro *Metal-Metal Bonds and Clusters in Chemistry and Catalysis*; Fackler, J.P.Jr. Ed.; Plenum Press -New York and London **1990**.
- ⁷. Foster, D.F.; Nicholls, B.S.; Smith, A.K. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 236, 395.
- ⁸. (a) Muetterties, E.L. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1975**, 84, 959.
(b) Muetterties, E.L. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1976**, 85, 451.
- ⁹. Ugo, R. *Catal. Rev.* **1975**, 11, 225.
- ¹⁰. Muetterties, E.L. *Science* **1977**, 196, 839.
- ¹¹. Adams, R.C. *Clusters and their Implications for Catalysis* pg 75, do livro *Metal-Metal Bonds and Clusters in Chemistry and Catalysis*; Fackler, J.P.Jr. Ed.; Plenum Press -New York and London, **1990**.
- ¹². (a) Wei, C.H.; Wilkes, G.R.; Dahl, L.F. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 4792.
(b) Churchill, M.R.; Hutchinson, J.P. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3528.
- ¹³. Carre, F.H.; Cotton, F.A.; Frenz, B.A. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 380.
- ¹⁴. Wei, C.H. *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2384.
- ¹⁵. Wade, K. *Transition Metal Clusters*, Johnson B.F.G. Ed.; J. Wiley and Sons, **1980**, Cap. 3.
- ¹⁶. Whyman, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2294.
- ¹⁷. Pruchnik, F.P.; Wajda-Hermanowicz, K.; Koralewicz, M. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 384, 381.
- ¹⁸. Hieber, W.; Lagally, H. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1940**, 245, 321.
- ¹⁹. (a) Chaston, S.H.H.; Stone, F.G.A. *Chem. Commun.* **1967**, 964.
(b) Chaston, S.H.H.; Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 500.
- ²⁰. Stuntz, G.F.; Shapley, J.R. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1976**, 12, 49.
- ²¹. Malatesta, L.; Caglio, G.; Angoletta, M. *Inorg. Synth.* **1972**, 13, 95.
- ²². Cattermole, P.E.; Orrell, K.G.; Osborne, A.G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 328.
- ²³. Pergola, R.D.; Garlaschelli, L.; Martinengo, S. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 331, 271.

- ²⁴. Whyman, R. *J. Organomet. Chem.* **1970**, 24, C35.
- ²⁵. Demartin, F.; Manassero, M.; Sansoni, M.; Garlaschelli, L.; Sartorelli, U. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 204, C10.
- ²⁶. Darensbourg, D.J.; Baldwin-Zuschke, B.J. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3846.
- ²⁷. Stuntz, G.F.; Shapley, J.R.; Pierpont, C.G. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2596.
- ²⁸. Stuntz, G.F.; Shapley, J.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 607.
- ²⁹. Shen, J.-K.; Shi, Y.-L.; Gao, Y.-C.; Shi, Q.-Z.; Basolo, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 14.
- ³⁰. Whyman, R.; Drakesmith, A.J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 362.
- ³¹. Malatesta, L.; Caglio, G.; Angoletta, M. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 94, 99.
- ³². Malatesta, L.; Angoletta, M.; Caglio, G. *J. Organomet. Chem.* **1974**, 73, 265.
- ³³. Norton, J.R.; Karel, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6812.
- ³⁴. Klabunde, U. *Inorg. Synth.* 15, p. 82.
- ³⁵. Stuntz, G.F.; Shapley, J.R. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1994.
- ³⁶. Sonnenberger, D.C.; Atwood, J.D. *Organometallics* **1982**, 1, 694.
- ³⁷. Malatesta, L.; Caglio, G.; Angoletta, M. *Chem. Commun.* **1970**, 532.
- ³⁸. Albano, V.; Bellon, P.; Scatturin, V. *Chem. Commun.* **1967**, 730.
- ³⁹. Ciani, G.; Chini, P.; Martinengo, S.; Manassero, M.; Sironi, A.; Canziani, F. *J. Organomet. Chem.* **1978**, 152, C35.
- ⁴⁰. Ciani, G.; Manassero, M.; Sironi, A. *J. Organomet. Chem.* **1980**, 199, 271.
- ⁴¹. Ros, R.; Scrivanti, A.; Albano, V.G.; Braga, D.; Garlaschelli, L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2411.
- ⁴². (a) Nicholls, J.N.; Raithby, P.R.; Vargas, M.D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1617.
(b) Braga, D.; Grepioni, F.; Livotto, F.S.; Vargas, M.D. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 391, C28.
- ⁴³. Ros, R.; Canziani, F.; Roulet, R. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 267, C9.
- ⁴⁴. Ros, R.; Scrivanti, A.; Roulet, R. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 303, 273.
- ⁴⁵. Heveltdt, P.F.; Johnson, B.F.G.; Lewis, J.; Raithby, P.R.; Sheldrick, G.M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 340.
- ⁴⁶. Sonnenberger, D.C.; Atwood, J.D. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3243.
- ⁴⁷. Sonnenberger, D.C.; Atwood, J.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2113.
- ⁴⁸. Carty, A.J. *Adv. Chem. Ser.* **1982**, 196, 163.
- ⁴⁹. Livotto, F.S.; Raithby, P.; Vargas, M.D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1797.
- ⁵⁰. Benvenuto, M.H.A.; Vargas, M.D. resultados não publicados.
- ⁵¹. Benvenuto, M.H.A.; Vargas, M.D.; Braga, D.; Grepioni, F.; Mann, B.E.; Naylor, S. *Organometallics* **1993**, 12, 2947.
- ⁵². Benvenuto, M.H.A.; Vargas, M.D.; Braga, D.; Parisini, E.; Grepioni, F. *Organometallics* **1993**, 12, 2955.
- ⁵³. Vargas, M.D.; Pereira, R.M.S.; Braga, D.; Grepioni, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1008.
- ⁵⁴. Bondietti, G.; Ros, R.; Roulet, R.; Musso, F.; Gervasio, G. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 213, 301.
- ⁵⁵. Ragaini, F.; Porta, F.; Demartin, F. *Organometallics* **1991**, 10, 185.

- ⁵⁶. Shapley, J.R.; Stuntz, G.F. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 213, 389.
- ⁵⁷. (a) Barber, M.; Bordoli, R.S.; Sedgwick, R.D.; Tyler, A.N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 325.
 (b) Bruce, M.I.; Liddell, M.J. *Appl. Organomet. Chem.*, **1**, **1987**, 191.
 (c) Miller, J.M. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **28**, **1984**, 1.
 (d) Williams, D.H.; Findeis, A.F.; Naylor, S.; Gibson, B.W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1980.
 (e) Florêncio, M.H. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química* **1995**, 56, 18.
- ⁵⁸. Naylor, S.; Vargas, M.D. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 386, 275.
- ⁵⁹. Albano, V.G.; Canziani, F.; Ciani, G.; Chini, P.; Martinengo, S.; Manassero, M.; Giordano, G. *J. Organomet. Chem.* **1978**, 150, C17.
- ⁶⁰. Albano, V.G.; Braga, D.; Ros, R.; Scrivanti, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 866.
- ⁶¹. Bau, R.; Chiang, M.Y.; Wei, C-Y.; Garlaschelli, L.; Martinengo, S.; Koetzle, T.F. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4758.
- ⁶². Mann, B.E.; Vargas, M.D.; Khattar, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1725.
- ⁶³. Benvenuti, M.H.A.; Hitchcock, P.B.; Nixon, J.; Vargas, M.D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1869.
- ⁶⁴. Mann, B.E.; Spencer, C.M.; Smith, A.K. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 244, C17.
- ⁶⁵. Mann, B.E.; Pickup, B.T.; Smith, A.K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 889.
- ⁶⁶. Strawczynski, A.; Ros, R.; Roulet, R. *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 867.
- ⁶⁷. Braga, D.; Roulet, R. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, C8.
- ⁶⁸. Strawczynski, A.; Ros, R.; Roulet, R.; Braga, D.; Grepioni, F. *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 1885.
- ⁶⁹. Besançon, K.; Laurenczy, G.; Lumini, T.; Roulet, R.; Gervasio, G. *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 2926.
- ⁷⁰. Strawczynski, A.; Hall, C.; Bondietti, G.; Ros, R.; Roulet, R. *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 754.
- ⁷¹. Suardi, G.; Strawczynski, A.; Ros, R.; Roulet, R.; Braga, D.; Grepioni, F. *Helv. Chim. Acta* **1990**, 73, 154.
- ⁷². Orlandi, A.; Frey, U.; Suardi, G.; Merbach, A.E.; Roulet, R. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1304.
- ⁷³. Strawczynski, A.; Ros, R.; Roulet, R.; Suardi, G. *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 2210.
- ⁷⁴. Davis, M.J.; Roulet, R. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 197, 15.
- ⁷⁵. Orlandi, A.; Ros, R.; Roulet, R. *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 1464.
- ⁷⁶. Tolman, C.A. *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
- ⁷⁷. Carty, A.J.; MacLaughlin, S.A.; Nucciarone, D. *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis Organic Compounds and Metal Complexes*, Cap.16., Verkade J.G.; Quin, L.D. Ed.; **1987**, VCH publicações.
- ⁷⁸. Livotto, F.S.; Vargas, M.D.; Braga, D.; Grepioni, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 577.
- ⁷⁹. (a) Braga, D. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 633.
 (b) Braga, D.; Grepioni, F. *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 51.
- ⁸⁰. Henrick, K.; McPartlin, M.; Morris, J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 853.
- ⁸¹. Malatesta, L.; Caglio, G. *Chem. Commun.* **1967**, 420.
- ⁸². Vandenberg, D.M.; Chin-Choy, T.; Ford, P.C. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 366, 257.
- ⁸³. Davis, M.J.; Roulet, R. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 197, 15.
- ⁸⁴. Bau, R.; Canziani, F.; Chini, P.; Garlaschelli, L.; Martinengo, S. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 213, 379.

- ⁸⁵. Brown, M.P.; Burns, D.; Harding, M.M.; Maginn, S.; Smith, A.K. *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 162, 287.
- ⁸⁶. Pergolla, R.D.; Garlaschelli, L.; Martinengo, S.; Demartin, F.; Manassero, M.; Sansoni, M. *Gazz. Chim. Ital.* **1987**, 117, 245.
- ⁸⁷. Stevens, R.E.; Liu, P.C.C.; Gladfelter, W.L. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 287, 133.
- ⁸⁸. Knight, J.; Mays, M.J. *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 711.
- ⁸⁹. Shapley, J.R.; Stuntz, G.F.; Churchill, M.R.; Hutchinson, J.P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 219.
- ⁹⁰. Stracczynski, A.; Ros, R.; Roulet, R.; Braga, D.; Gradella, C.; Grepioni, F. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 170, 17.
- ⁹¹. Shapley, J.R.; Stuntz, G.F.; Churchill, M.R.; Hutchinson, J.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7425.
- ⁹². Churchill, M.R.; Hutchinson, J.P. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2765.
- ⁹³. Churchill, M.R.; Hutchinson, J.P. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2765.
- ⁹⁴. Foster, D.F.; Nicholls, B.S.; Smith, A.K. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 244, 159.
- ⁹⁵. Arduini, A.A.; Bahsoun, A.A.; Osborn, J.A.; Voelker, C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 1024.
- ⁹⁶. Bahsoun, A.A.; Osborn, J.A.; Voelker, C.; Bonnet, J.J.; Lavigne, G. *Organometallics* **1982**, 1, 1114.
- ⁹⁷. Harding, M.M.; Nicholls, B.S.; Smith, A.K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1479.
- ⁹⁸. Clucas, J.A.; Harding, M.M.; Nicholls, B.S.; Smith, A.K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 319.
- ⁹⁹. Braga, D.; Grepioni, F.; Guadalupi, G.; Scrivanti, A.; Ros, R.; Roulet, R. *Organometallics* **1987**, 6, 56.
- ¹⁰⁰. Blake, A.J.; Osborne, A.G. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 260, 227.
- ¹⁰¹. Harding, M.M.; Nicholls, B.S.; Smith, A.K. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Commun.* **1984**, 40, 790.
- ¹⁰². Foster, D.F.; Harrison, J.; Nicholls, B.S.; Smith, A.K. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 248, C29.
- ¹⁰³. Kennedy, J.R.; Selz, P.; Rheingold, A.L.; Trogler, W.C.; Basolo, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3615.
- ¹⁰⁴. Queisser, J.; Fenske, D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 58.
- ¹⁰⁵. Arif, A.M.; Jones, R.A.; Schwab, S.T.; Whittlesey, B.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1703.
- ¹⁰⁶. Braga, D.; Benvenutti, M.H.A.; Grepioni, F.; Vargas, M.D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1730.
- ¹⁰⁷. Teller, R.G.; Bau, R.; *Struct. Bonding* **1981**, 44, 1.
- ¹⁰⁸. Andrew E. Derome, *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*, **1991**, pg. 113, Pergamon Press.
- ¹⁰⁹. Orpen, A.G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2509.

CAPÍTULO 2

Nova Rota de Síntese para o Composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2-4) e o Estudo de sua Estabilidade Térmica

2.1. INTRODUÇÃO

Um dos marcos na química de clusters foi a caracterização do composto $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$, em 1963, através de uma análise de difração de raios-X, por Corey, Dahl e Beck.¹ Ficou demonstrada, pela primeira vez, a existência de clusters de alta nuclearidade. Os clusters metálicos carbonilados contendo seis ou mais átomos metálicos foram inicialmente definidos como sendo clusters de alta nuclearidade.² Hoje em dia, clusters contendo de seis a doze átomos metálicos são considerados de nuclearidade média,³ já que clusters contendo mais do que 55 átomos metálicos já foram caracterizados.⁴

2.1.1. Síntese de Clusters de Iridio de Nuclearidade Média em Solução

Dentre os clusters de irídio de nuclearidade média, os compostos contendo seis átomos metálicos são os mais estudados. O cluster $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ foi sintetizado através da reação de carbonilação redutiva de $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ em 2-metoxietanol contendo 10 % de água, com K_2CO_3 , a 90 °C sob atmosfera de CO, e foi obtido em rendimentos que variam de 70 a 75 %.⁵ Este composto foi também obtido através da redução de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ com Na em thf (65 % de rendimento).⁶ A estrutura molecular de $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$, estabelecida através de uma análise de difração de raios-X, exibe um octaedro regular de átomos metálicos, com doze carbonilas ligadas terminalmente e três em ponte.⁵

Estudos da eletroquímica do cluster $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ permitiram a caracterização do monoânion $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{15}]^-$, que sobrevive em solução por algumas horas, e do cluster neutro insaturado $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{15}]$, de vida muito curta.⁷

O cluster $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{14}(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhCCPh})]$ foi sintetizado através da oxidação de $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ por $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ na presença de $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$. A termólise de $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{14}(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhCCPh})]$ em tolueno a 75 °C, com excesso do ligante $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$, levou à formação de $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhCCPh})_2]$ ⁸ em 46 % de rendimento.

O cluster neutro $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}]$, de cor vermelha e parcialmente solúvel em solventes polares, foi sintetizado através do tratamento de $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ com ácido acético sob atmosfera de CO (87 % de rendimento),^{9,10} enquanto que o tratamento de $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ com ácido trifluoracético, sob atmosfera de nitrogênio, levou à formação de um composto de cor preta, extremamente insolúvel, que também foi formulado como sendo $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}]$ (10 % de rendimento).¹¹ Os compostos $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}]$ obtidos através destas duas reações não sofrem interconversão em solução ou no estado sólido, mesmo quando aquecidos a 100 °C. As estruturas moleculares de ambos os isômeros de $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}]$ foram estabelecidas por análises de difração de raios-X e exibem um poliedro metálico na forma de um octaedro regular com doze carbonilas coordenadas de modo terminal. A diferença entre os dois isômeros está no modo de coordenação das carbonilas em ponte: o isômero de cor vermelha exibe estrutura semelhante à do $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$, isto é, possui quatro carbonilas ligadas triplamente em ponte às faces do octaedro, enquanto que o isômero de cor preta possui quatro carbonilas ligadas em ponte às arestas do octaedro.¹¹

Os compostos substituídos $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{16-n}\text{L}_n]$ ($n = 4$, $\text{L} = \text{P}(\text{OPh})_3$,¹² $n = 5$, $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$ ¹³), $\text{PPh}_4[\text{Ir}_6(\text{CO})_{15}(\text{COEt})]$,¹⁴ $\text{PPN}[\text{Ir}_6(\text{CO})_{15}(\text{NO})]$,¹⁵ $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{15}(\text{CO}_2\text{R})]^-$ ($\text{R} = \text{Me}$ ou Et)¹⁶ e $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{14}\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I ou SCN)¹⁷ foram sintetizados através de reações de adição ou de substituição nucleofílica do isômero vermelho.

O primeiro cluster de nuclearidade média de irídio a ter sua estrutura molecular estabelecida através de uma análise de difração de raios-X foi o cluster $[\text{Ir}_7(\text{CO})_{12}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{C}_8\text{H}_{11})(\text{C}_8\text{H}_{10})]$, que é também o único exemplo de um cluster com sete átomos de irídio descrito na literatura.¹⁸ Este cluster foi sintetizado em ca 3 % de rendimento através da reação de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ com 1,5-ciclooctadieno, em clorobenzeno sob refluxo.

Os clusters $[\text{Ir}_8(\text{CO})_{20}]^{2-}$ e $[\text{Ir}_8(\text{CO})_{22}]^{2-}$ foram sintetizados através da reação de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ com KOH em metanol, ou Na em thf, sob atmosfera inerte.^{7,19} O poliedro metálico do diânion $[\text{Ir}_8(\text{CO})_{22}]^{2-}$, estabelecido através de uma análise de difração de raios-X, consiste de dois tetraedros unidos através de uma ligação Ir-Ir.¹⁹

O cluster $[\text{Ir}_9(\text{CO})_{20}]^{3-}$ foi inicialmente isolado como subproduto da síntese de $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$, em ca 3 % de rendimento.²⁰ Posteriormente, foi obtido em ca 50 % de rendimento, através da reação de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ com K_2CO_3 em metanol, sob atmosfera inerte, juntamente com o cluster tetraaniônico $[\text{Hlr}_9(\text{CO})_{19}]^{4-}$, isolado em ca 20 % de rendimento. A protonação do triânion $[\text{Ir}_9(\text{CO})_{20}]^{3-}$ foi investigada e resultou no composto $[\text{Hlr}_9(\text{CO})_{20}]^{2-}$, cuja oxidação sob atmosfera de CO levou à formação do diânion $[\text{Ir}_{10}(\text{CO})_{21}]^{2-}$.²¹

O primeiro cluster com doze átomos de irídio, $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ir}_{12}(\text{CO})_{26}]$, foi sintetizado através da oxidação de $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ com $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ ou AgPF_6 , em thf, sob atmosfera de nitrogênio ou monóxido de carbono²², enquanto que o cluster $[\text{Ir}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ foi sintetizado através da decomposição térmica de monoânion $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{15}\{\text{Cu}(\text{NCMe})\}]^-$, em thf, e foi obtido em 33 % de rendimento.²³

Os clusters de nuclearidade média são obtidos, na maioria das vezes, em baixos rendimentos através da redução ou da termólise de clusters menores. Estas rotas são pouco seletivas e levam à formação de vários subprodutos, além de muitas vezes não serem reprodutíveis.

2.1.2. Síntese de Clusters de Nuclearidade Média em Superfícies de Óxidos Inorgânicos²⁷

Um novo método de obtenção de clusters de irídio de nuclearidade média, cada vez mais explorado, envolve a interação de carbonilas metálicas com superfícies de óxidos inorgânicos.²⁴ Tal procedimento é simples e muitas vezes obtém-se os produtos desejados em rendimentos superiores àqueles obtidos através das rotas de síntese convencionais. As superfícies dos óxidos inorgânicos são substituintes atrativos dos solventes na síntese de organometálicos e clusters pois: i) as propriedades ácido-base das superfícies dos óxidos podem ser manipuladas sistematicamente; ii) altas temperaturas podem ser utilizadas sem a

preocupação da degradação dos solventes; **iii)** geralmente é fácil isolar os produtos obtidos nas superfícies dos óxidos, através da extração com solventes.²⁵

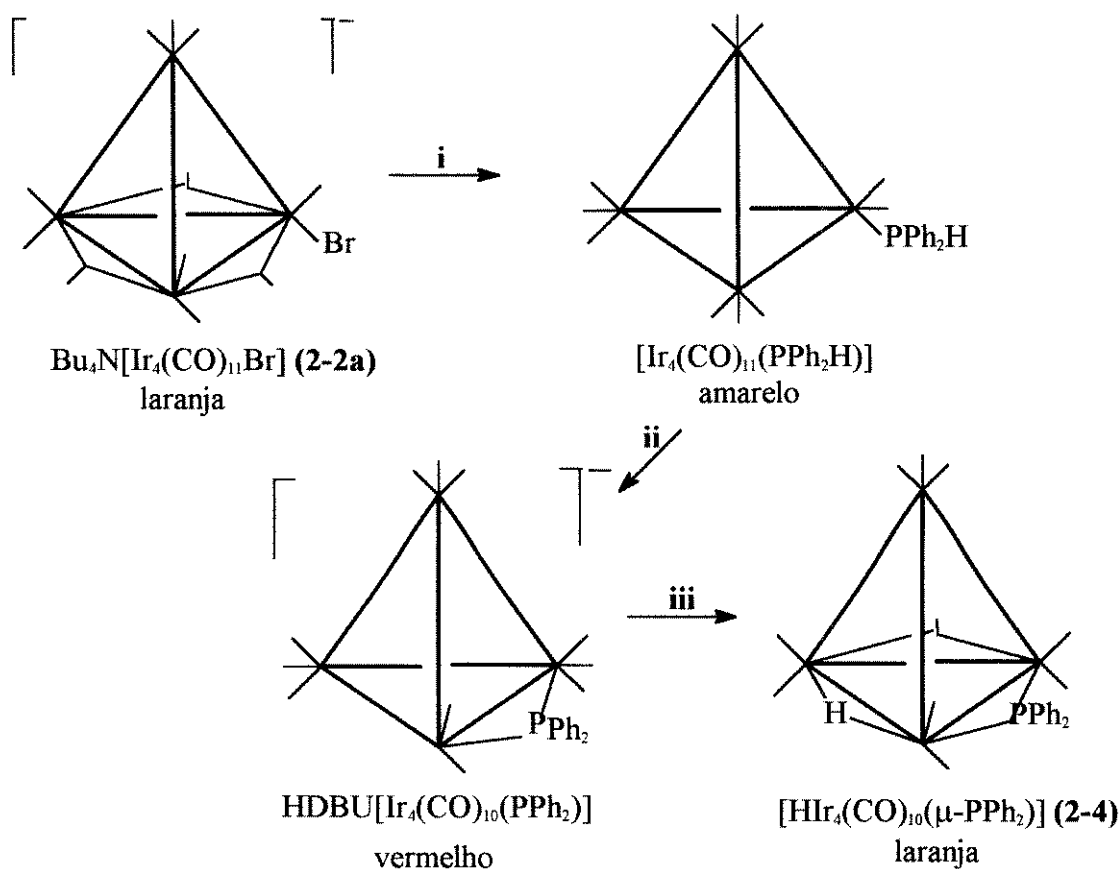
A síntese de clusters de nuclearidade média na superfície da sílica gel envolve geralmente três etapas: **i)** impregnação, **ii)** carbonilação redutiva, **iii)** recuperação dos produtos através da extração com solventes ou da sublimação. Os reagentes são primeiramente dispersados na superfície da sílica gel e, posteriormente, a reação processa-se na interface gás-sólido. Durante estudos de reações de carbonilação redutiva de $MCl_3 \cdot nH_2O$ ($M = Ir, Rh$) várias espécies ligadas à superfície da sílica foram identificadas, como por exemplo, $[Ir(CO)_2Cl_3(HOSi<)]$ e $[Rh(CO)_2Cl(HOSi<)]$.²⁶ Estabeleceu-se que o limite máximo da concentração dos reagentes no óxido é de ca 5 %, provavelmente devido ao número limitado de grupos silanóis na superfície. Altas concentrações levam a reações paralelas. Como os grupos silanóis não são ligantes fortes, eles podem ser facilmente substituídos por solventes doadores na esfera de coordenação dos produtos, o que permite a sua fácil remoção da superfície.²⁷

Foi observado que superfícies básicas como o MgO favorecem a formação de espécies aniônicas, já as mais neutras como a SiO_2 favorecem a formação de compostos neutros.²⁸

A carbonilação do complexo $[Ir(CO)_2(acac)]$ suportado em MgO demonstrou ser uma rota de síntese eficiente para os clusters $[HIr_4(CO)_{11}]^-$, $[Ir_6(CO)_{15}]^{2-}$ e $[Ir_8(CO)_{22}]^{2-}$, dependendo das condições da reação.²⁹ Os clusters carbonilados de irídio transformam-se rapidamente, quando suportados na superfície de MgO, na ausência de solventes. Por exemplo, $[Ir_4(CO)_{12}]$ ao ser adsorvido transforma-se no ânion $[HIr_4(CO)_{11}]^{-30}$ que, quando tratado com 1 atm de CO, transforma-se em $[Ir_8(CO)_{22}]^{2-}$, à temperatura de 100 °C, e em $[Ir_8(CO)_{20}]^{2-}$, a 200 °C.³¹

2.2. OBJETIVOS

-1) O objetivo principal do trabalho descrito neste capítulo era desenvolver uma nova rota de síntese para o cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2-4**) para posteriormente, estudar suas reações com ligantes organofosforados. A síntese deste cluster descrita na literatura ³² (**Esquema 2.1**) envolve, numa primeira etapa, a abstração do íon brometo no cluster $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$ (**2-2a**) por AgSbF_6 , na presença de PPh_2H , para produzir $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ em 85 % de rendimento. O composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$ é então desprotonado na presença de DBU, e o produto desta reação, $\text{HDBU}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2)]$, protonado com CF_3COOH gerando, desta forma, $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2-4**) em 95 % de rendimento.



i) AgSbF_6 , $-78\text{ }^\circ\text{C}$, thf; ii) DBU, TA, CH_2Cl_2 ; iii) CF_3COOH , TA, CH_2Cl_2

Esquema 2.1.: Síntese do composto $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2-4**)

No início do trabalho, foi necessário sintetizar a difenilfosfina a partir da clorodifenilfosfina.³³ Como não foi possível purificar o produto obtido por destilação devido à pequena quantidade de PPh_2Cl disponível para a síntese, investigou-se a possibilidade de se obter $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2-4**) usando PPh_2Cl ao invés de PPh_2H .

A rota de síntese planejada para o composto (**2-4**) envolvia a síntese do derivado monossustituído $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ (**2-3**), sua purificação através de cromatografia e reação com NaBH_4 . Uma vez obtido o composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$, pretendia-se seguir o procedimento descrito no **Esquema 2.1** para se obter o composto (**2-4**).

- 2) O segundo objetivo do trabalho descrito a seguir era estudar a estabilidade térmica do composto $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2-4**), já que se pretendia investigar as reações deste composto com ligantes organofosforados em uma variedade de condições.

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

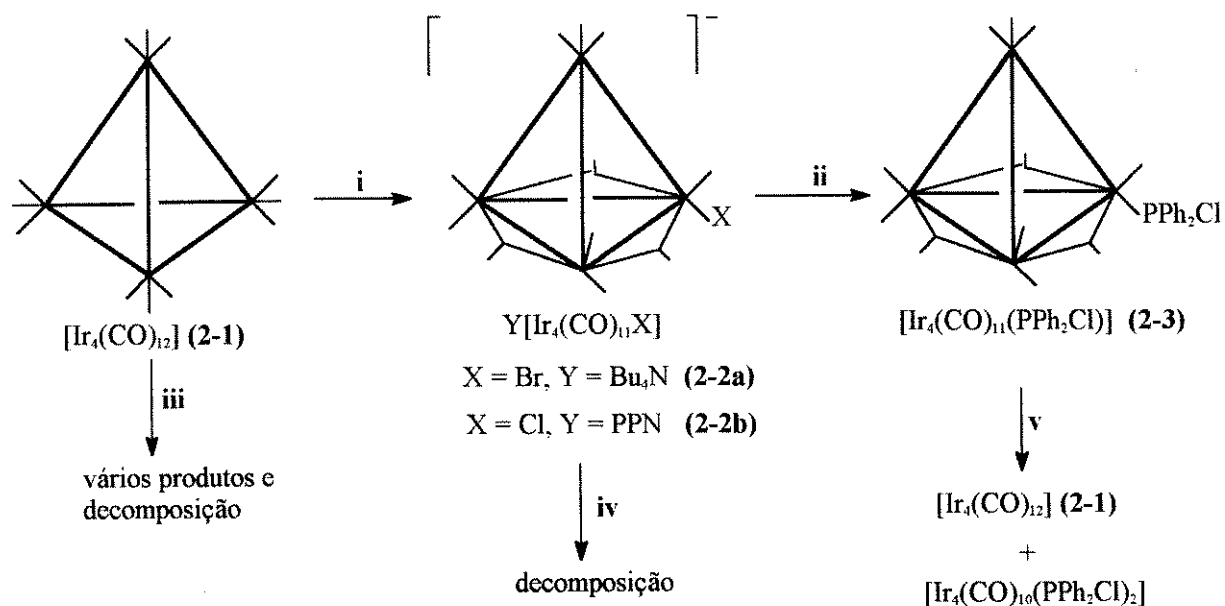
2.3.1. Tentativas de Síntese do Composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ (2-3)

A primeira tentativa de síntese do composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ (2-3) envolveu a abstração do brometo no composto $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$ (2-2a) por AgSbF_6 , na presença da fosfina PPh_2Cl . Entretanto, ficou demonstrado que o sal de prata também reage com o cloro da PPh_2Cl , levando à formação de produtos de decomposição (Esquema 2.2).

Foi então investigada a reação do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (2-1) com 1 equivalente de PPh_2Cl e Me_3NO , este último usado como agente descarbonilante, levando-se em consideração que alguns derivados de (2-1) com fosfinas haviam sido sintetizados através desta rota, como descrito no Capítulo 1. Porém, devido às condições drásticas necessárias para solubilizar o composto (2-1) esta reação não foi seletiva e resultou na formação de pelo menos oito compostos, em baixo rendimento, além de muitos produtos de decomposição (Esquema 2.2).

2.3.2. Síntese do Composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ (2-3)

A substituição direta do haleto em $\text{Y}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Br}$ e Cl , $\text{Y} = \text{Bu}_4\text{N}$ e PPN , (2-2a) e (2-2b), respectivamente) por PPh_2Cl foi realizada em CH_2Cl_2 , à temperatura ambiente, e levou à formação de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ (2-3) (Esquema 2.2). Não foi possível separar o composto (2-3) de XY por precipitação, com uma variedade de solventes, ou por cristalização fracionada. Foi necessário, então, purificá-lo por c.c.d, como normalmente são purificados os derivados de (2-1).



i) Bu_4NBr ou PPNCl , thf sob refluxo, 1,5 h

ii) PPh_2Cl , CH_2Cl_2 , TA

iii) PPh_2Cl , Me_3NO , thf sob refluxo

iv) AgSbF_6 , PPh_2Cl , em thf, -50°C

v) CH_2Cl_2 , TA, lentamente

Esquema 2.2

2.3.3. Investigações Sobre a Estabilidade de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ (2-3)

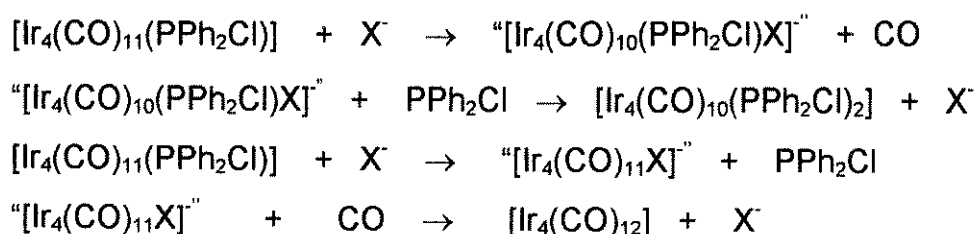
Todas as vezes em que o composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ (2-3) foi sintetizado, usando-se PPNCl ou Bu_4NBr na primeira etapa e CH_2Cl_2 ou acetona como solventes na etapa da substituição do haleto por PPh_2Cl , observou-se a precipitação de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (2-1) (Esquema 2.2).

Esse processo foi acompanhado por RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, à temperatura ambiente. Observam-se dois sinais, em δ 35,2 (s) e -33,3 (s), cujas intensidades relativas mudam com o decorrer da reação. A intensidade do sinal em δ 35,2 (s)

diminui com o passar do tempo de reação, enquanto que a intensidade do sinal em $\delta -33,3$ (s) aumenta. Estes sinais foram atribuídos às espécies $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ **(2-3)** e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2\text{Cl})_2]$ **(2-3a)**, respectivamente. A formação da espécie bissubstituída **(2-3a)** foi proposta, levando-se em consideração que não foi observada PPh_2Cl livre em solução ($\delta 83,0$) durante a precipitação de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ **(2-1)**. Foi determinado que esse processo ocorre mais rapidamente sob atmosfera de CO.

Com o objetivo de investigar se a presença dos haletos PPNCl ou Bu_4NBr na mistura reacional tem influência na formação de **(2-1)**, purificou-se o composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ **(2-3)** e procedeu-se da seguinte forma. Uma solução do composto **(2-3)** puro, em CH_2Cl_2 , foi dividida em duas frações, sendo que uma delas foi mantida sob atmosfera de argônio e a outra sob atmosfera de CO ambas à temperatura ambiente, por 4 h. Como não se observou a precipitação de **(2-1)** em nenhum dos casos, ficou estabelecido que a presença dos haletos é essencial no processo de formação do composto **(2-1)**.

Sabe-se que reações de substituição de carbonilas trinucleadas de rutênio³⁴ são catalisadas pelo íon cloreto, provavelmente através da sua interação com o C δ^+ das carbonilas, tornando-as mais lábeis. No caso do composto **(2-3)**, o haleto deve estar catalisando a substituição não somente do CO, mas também do ligante PPh_2Cl , como proposto no **Esquema 2.3**.



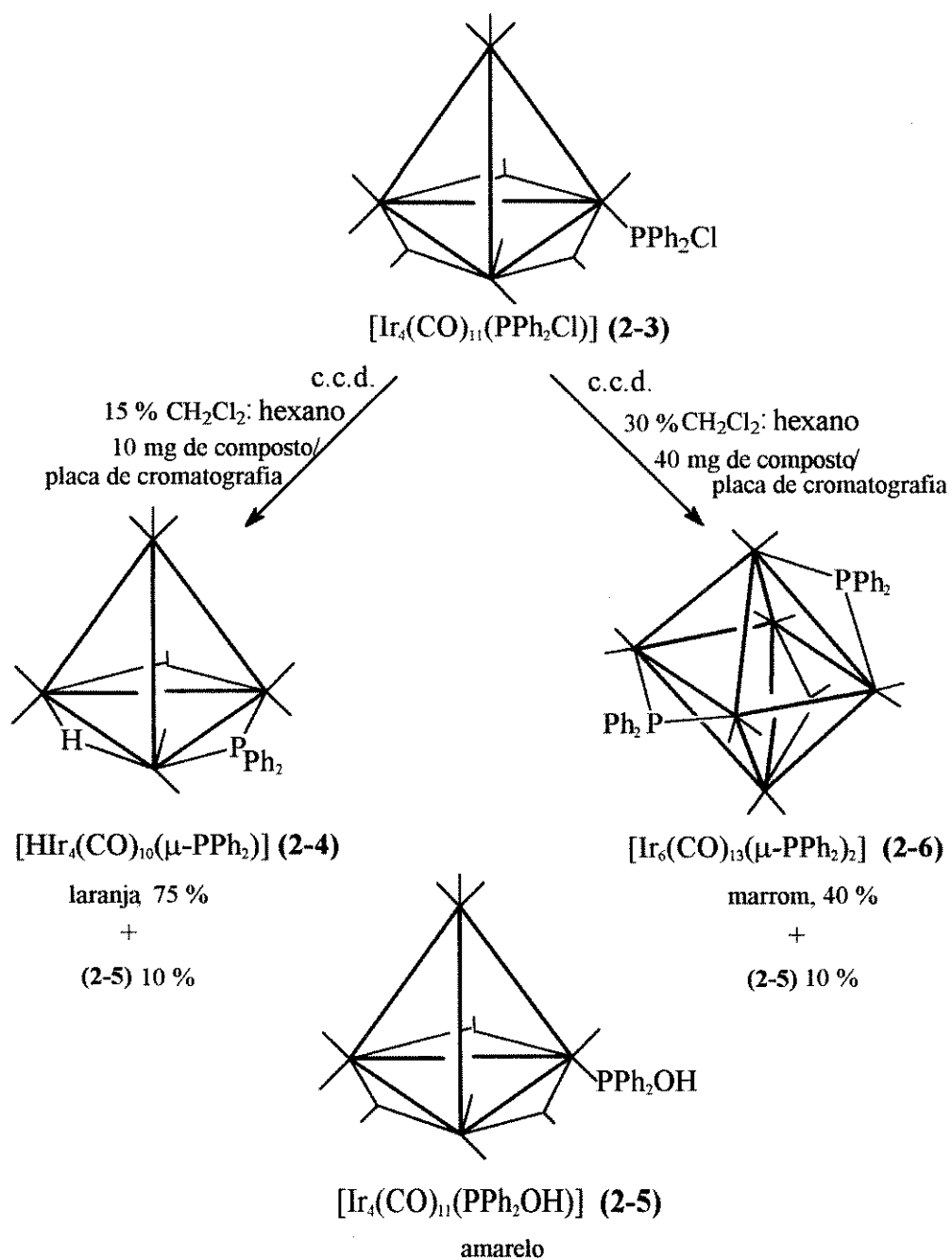
Esquema 2.3

É interessante notar que a labilização de ligantes L na presença de haletos nunca foi observada em sistemas tetranucleados de irídio. O deslocamento de haletos em $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{X}]$ por L (por exemplo, L = PPh_3 , PPh_2Me , ou PPhMe_2) é um processo que leva à formação de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}]$ em altos rendimentos sem que ocorra a precipitação de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$.³⁵

O comportamento do derivado **(2-3)** contendo a PPh_2Cl deve-se, provavelmente, à maior capacidade receptora- π de densidade eletrônica da PPh_2Cl , em comparação por exemplo com a PPh_3 , PPh_2Me , ou PPhMe_2 , que torna os carbonos das carbonilas bastante polarizados, facilitando dessa forma a ação do haleto. Por outro lado, a fácil dissociação da PPh_2Cl , também pode ser explicada pela menor basicidade dessa fosfina em comparação, por exemplo, com PPh_3 e PPh_2Me .

Apesar de ter sido possível purificar o composto **(2-3)** por c.c.d., tendo-se o cuidado de colocar ca 3 mg de composto por placa preparativa (quantidade relativamente pequena) e eluí-las apenas 2 cm, a purificação da mistura reacional contendo os compostos **(2-3)**, **(2-3a)** e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ **(2-1)** precipitado, através de c.c.d., nas condições em que usualmente são purificados os derivados de **(2-1)** contendo fosfinas e fosfitos, resultou, inesperadamente, na reação dos compostos com a sílica gel da placa de cromatografia, e a formação de três produtos $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(2-4)**, $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{OH})]$ **(2-5)** e $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{13}(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ **(2-6)**. Estabeleceu-se que os rendimentos dos produtos **(2-4)** e **(2-6)** dependem, tanto da quantidade de mistura adicionada a cada placa de cromatografia, quanto da polaridade do eluente utilizado, como ilustrado no **Esquema 2.4**.

Os mesmos produtos foram observados por RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, quando se adicionou sílica gel ou alumina a soluções de **(2-3)** em $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, tanto na presença quanto na ausência de haletos (Bu_4NBr ou PPNCl), o que indicou que não é necessária a presença de haletos para que as reações de formação de **(2-4)** - **(2-6)** ocorram.



Esquema 2.4.: Transformação do composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ (2-3) nos compostos $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2-4), $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{OH})]$ (2-5) e $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{13}(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (2-6)

O composto **(2-5)**, produto da hidrólise de **(2-3)**, foi obtido em 10 % de rendimento, independentemente das condições em que foi realizada a cromatografia. Foi estabelecido que o composto **(2-5)** é estável na superfície da sílica gel, ao ser purificado novamente por cromatografia. Os compostos **(2-5)** e **(2-6)** foram caracterizados através de dados espectroscópicos, sendo que o composto **(2-6)** teve sua estrutura molecular estabelecida através de uma análise de difração de raios-X. A caracterização de **(2-5)** e **(2-6)** será discutida nos itens 2.3.5 e 2.3.6, respectivamente.

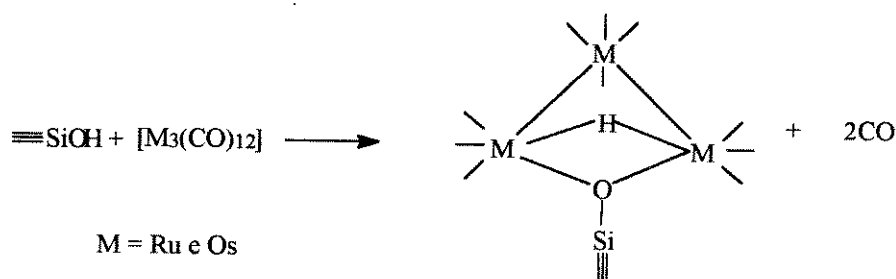
2.3.4. Proposta de um Possível Mecanismo para a Formação dos Compostos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(2-4)** e $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{13}(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ **(2-6)** na Superfície da Sílica Gel

A transformação do composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ **(2-3)** e/ou do composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2\text{Cl})_2]$ **(2-3a)** nos compostos **(2-4)** e **(2-6)** na superfície da sílica gel ou da alumina não foi investigada, até o momento, em condições que permitam descartar a importância da água e/ou do oxigênio na formação destes clusters. De fato, estas reações são realizadas ao ar em placas de cromatografia ou em coluna, utilizando-se sílica gel ou alumina que não receberam tratamento prévio para a remoção da água.

Levando-se em consideração as reações suscetíveis de ocorrerem entre os clusters de metal carbonila e a superfície da sílica gel,³⁶ pode-se propor que a transformação do composto **(2-3)** na superfície da sílica gel ocorra através das seguintes etapas:

- i. ataque eletrofílico do grupo silanol da superfície na ligação P-Cl do ligante PPh_2Cl coordenado em **(2-3)**, resultando na formação de espécies do tipo $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{OSi}\equiv)]$ e eliminação de HCl;
- ii. adição oxidativa de um silanol da superfície numa ligação M-M, como foi demonstrado para os clusters $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ e $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ (**Esquema 2.5**). Essa reação é favorecida sobre superfícies altamente hidroxiladas. Devido à elevada

concentração de grupos $\equiv\text{SiOH}$ (ou mesmo à presença de H_2O), é provável que no caso da transformação do composto **(2-3)** não ocorra a formação da ponte $\text{M}-(\text{OSi}\equiv)\text{-M}$. Neste caso, haveria a formação apenas de uma ligação $\text{M-OSi}\equiv$ em um dos átomos de irídio basais;



Esquema 2.5

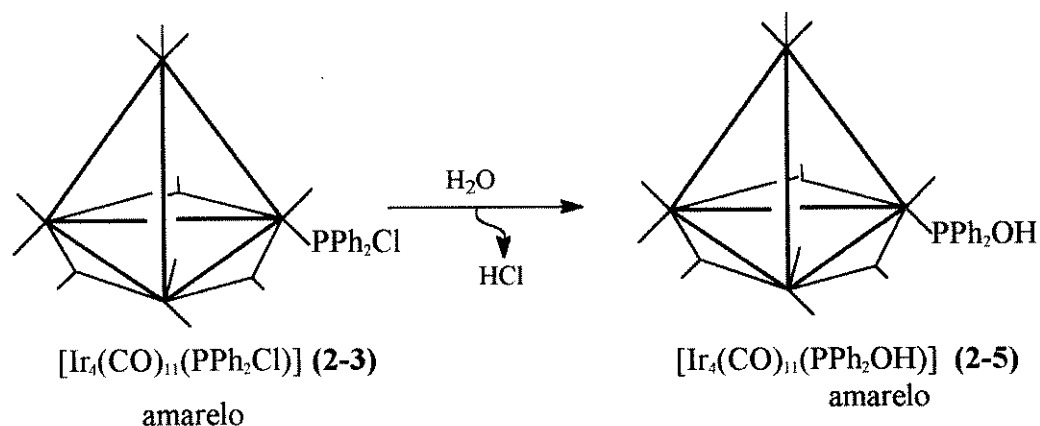
iii. hidrólise das ligações $\text{P-OSi}\equiv$ e $\text{M-OSi}\equiv$, com a formação do composto **(2-4)**.

Propõe-se que a formação do composto **(2-6)** não envolve necessariamente a interação dos compostos **(2-3)** e/ou **(2-3a)** com os grupos silanóis da superfície da sílica. De fato o cluster hexanucleado **(2-6)** somente foi obtido em rendimentos razoáveis quando foi alta a concentração da mistura reacional nas placas de cromatografia. É possível que o composto **(2-6)** seja o produto da redução do composto **(2-3)** ou do composto **(2-3a)**, que resultaria na formação de fragmentos metálicos que se recombinariam, originando um cluster de maior nuclearidade.

2.3.5. Caracterização do Composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{OH})]$ **(2-5)**

O composto **(2-5)** foi formulado como sendo $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{OH})]$, somente com base nos dados espectroscópicos que serão discutidos a seguir, pois foi impossível obter cristais para a determinação da sua estrutura no estado sólido, através de uma análise de difração de raios-X. Pode-se propor que o composto **(2-5)** foi produzido pela hidrólise de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ **(2-3)**, pois, de acordo com os dados de um estudo de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ este composto foi obtido em rendimentos

quantitativos quando se adicionou H_2O a uma solução de **(2-3)** em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ (**Esquema 2.6**).



Esquema 2.6

O espectro infravermelho na região de ν_{CO} do composto **(2-5)**, em hexano, apresenta o mesmo perfil observado para as espécies monossustituídas de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}]$ e discutido no **Capítulo 1**.

O espectro de RMN de ^1H de **(2-5)**, a $-40\text{ }^\circ\text{C}$ em CD_2Cl_2 , apresenta, além de um multiplete referente às fenilas entre δ 7,6 e 7,5, um dublete em δ 3,1 $J_{\text{P-H}} = 13\text{ Hz}$. O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$ em CD_2Cl_2 , apresenta um singlete em δ 72,3.

Foi realizado um estudo de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a várias temperaturas. Nos espectros obtidos entre -20 e $-30\text{ }^\circ\text{C}$ foi observado um único sinal largo em $\text{ca } \delta$ 70, enquanto que no espectro a $-40\text{ }^\circ\text{C}$, observaram-se dois singletes em δ 68,8 e 65,2, com intensidades relativas de 1:0,03. Estes resultados, indicaram que o o composto **(2-5)** existe em solução como uma mistura de dois isômeros que se interconvertem à temperatura ambiente, mas que à temperatura de $-40\text{ }^\circ\text{C}$, esse processo é congelado na escala de tempo da RMN. Não foi possível encontrar na literatura o deslocamento químico para o fósforo da fosfina PPh_2OH livre, provavelmente, porque esta espécie não é estável em solução, transformando-se rapidamente em PPh_2O (δ -19,8).³⁷ Desta forma, não foi possível calcular o valor de $\Delta\delta$ ($\delta_{\text{livre}} - \delta_{\text{coordenada}}$) e sugerir quais isômeros estão presentes em solução.

2.3.6. Caracterização do Composto $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{13}(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (2-6)

A estrutura molecular do composto **(2-6)** foi estabelecida através de uma análise de difração de raios-X e está mostrada na **Figura 2.1**. Os dados relativos à determinação da estrutura e os parâmetros de refinamento encontram-se na **Tabela A 1.1 (Anexo 1)**, enquanto que as coordenadas atômicas e as distâncias e ângulos de ligação estão mostrados nas **Tabelas 1.2 (Anexo 1)** e **2.1**, respectivamente.

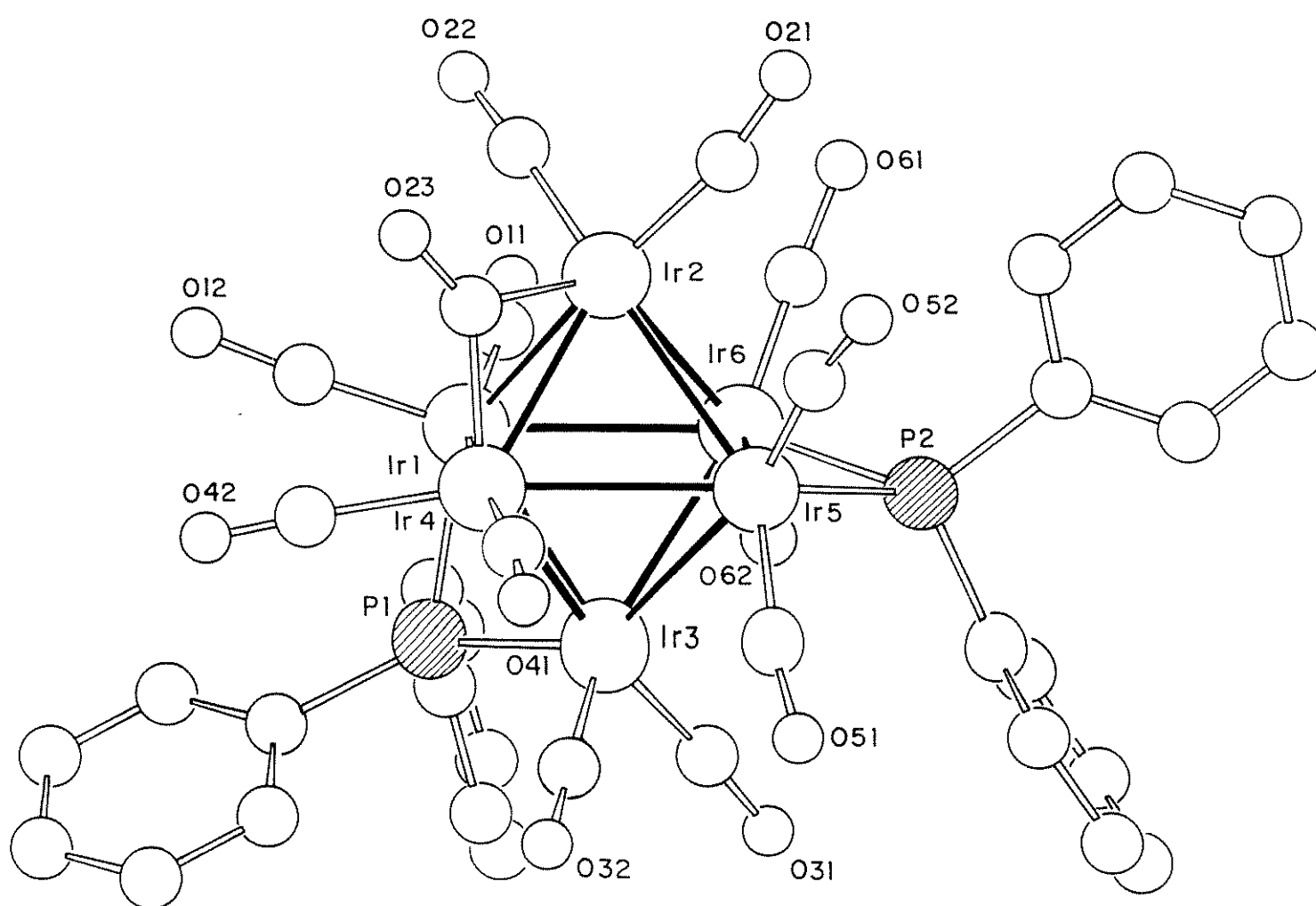


Figura 2.1.: Estrutura Molecular do Cluster $[\text{Ir}_6(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ **(2-6)**.³⁸

Tabela 2.1.: Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados observados para o cluster $[\text{Ir}_6(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (**2-6**). Os desvios padrão encontram-se entre parêntesis.

Ir(1)-Ir(2)	2,7360(11)	Ir(1)-Ir(3)	2,7562(11)
Ir(1)-Ir(6)	2,7813(9)	Ir(1)-Ir(4)	2,7919(11)
Ir(2)-Ir(4)	2,7512(12)	Ir(2)-Ir(6)	2,7908(10)
Ir(2)-Ir(5)	2,8390(11)	Ir(3)-Ir(4)	2,7749(10)
Ir(3)-Ir(5)	2,7780(11)	Ir(3)-Ir(6)	2,7818(11)
Ir(4)-Ir(5)	2,7622(9)	Ir(5)-Ir(6)	2,7287(10)
Ir(1)-C(11)	1,90(2)	Ir(1)-C(12)	1,91(2)
Ir(1)-P(1)	2,291(4)	Ir(2)-C(21)	1,88(2)
Ir(2)-C(22)	1,90(2)	Ir(2)-C(23)	2,06(2)
Ir(3)-C(32)	1,87(2)	Ir(3)-C(31)	1,89(2)
Ir(3)-P(1)	2,297(4)	Ir(4)-C(41)	1,88(2)
Ir(4)-C(42)	1,88(2)	Ir(4)-C(23)	2,05(2)
Ir(5)-C(52)	1,84(2)	Ir(5)-C(51)	1,89(2)
Ir(5)-P(2)	2,282(4)	Ir(6)-C(61)	1,88(2)
Ir(6)-C(62)	1,91(2)	Ir(6)-P(2)	2,279(4)
P(1)-C(70)	1,811(9)	P(1)-C(76)	1,830(9)
P(2)-C(88)	1,818(10)	P(2)-C(82)	1,838(9)
C(11)-O(11)	1,14(2)	C(12)-O(12)	1,10(2)
C(21)-O(21)	1,14(2)	C(22)-O(22)	1,10(2)
C(23)-O(23)	1,14(2)	C(31)-O(31)	1,12(2)
C(32)-O(32)	1,16(2)	C(41)-O(41)	1,12(2)
C(42)-O(42)	1,12(2)	C(51)-O(51)	1,14(2)
C(52)-O(52)	1,17(2)	C(61)-O(61)	1,12(2)
C(62)-O(62)	1,10(2)		

C(11)-Ir(1)-C(12)	96,9(8)	C(11)-Ir(1)-P(1)	107,2(6)
C(12)-Ir(1)-P(1)	101,0(6)	C(11)-Ir(1)-Ir(2)	97,1(6)
C(12)-Ir(1)-Ir(2)	101,3(6)	P(1)-Ir(1)-Ir(2)	144,44(11)
C(11)-Ir(1)-Ir(3)	125,2(6)	C(12)-Ir(1)-Ir(3)	134,0(6)
P(1)-Ir(1)-Ir(3)	53,18(11)	Ir(2)-Ir(1)-Ir(3)	91,63(3)
C(11)-Ir(1)-Ir(6)	77,7(6)	C(12)-Ir(1)-Ir(6)	159,9(6)
P(1)-Ir(1)-Ir(6)	99,09(10)	Ir(2)-Ir(1)-Ir(6)	60,77(3)
Ir(3)-Ir(1)-Ir(6)	60,31(3)	C(11)-Ir(1)-Ir(4)	156,8(6)
C(12)-Ir(1)-Ir(4)	89,1(6)	P(1)-Ir(1)-Ir(4)	93,50(11)
Ir(2)-Ir(1)-Ir(4)	59,69(3)	Ir(3)-Ir(1)-Ir(4)	60,02(3)
Ir(6)-Ir(1)-Ir(4)	89,01(3)	C(21)-Ir(2)-C(22)	91,5(8)
C(21)-Ir(2)-C(23)	101,1(7)	C(22)-Ir(2)-C(23)	96,8(8)
C(21)-Ir(2)-Ir(1)	166,0(5)	C(22)-Ir(2)-Ir(1)	80,7(6)
C(23)-Ir(2)-Ir(1)	91,4(5)	C(21)-Ir(2)-Ir(4)	132,5(5)
C(22)-Ir(2)-Ir(4)	122,4(5)	C(23)-Ir(2)-Ir(4)	47,8(5)
Ir(1)-Ir(2)-Ir(4)	61,17(3)	C(21)-Ir(2)-Ir(6)	112,0(5)
C(22)-Ir(2)-Ir(6)	108,0(6)	C(23)-Ir(2)-Ir(6)	137,4(5)
Ir(1)-Ir(2)-Ir(6)	60,42(3)	Ir(4)-Ir(2)-Ir(6)	89,65(3)
C(21)-Ir(2)-Ir(5)	96,3(6)	C(22)-Ir(2)-Ir(5)	165,8(6)
C(23)-Ir(2)-Ir(5)	93,4(5)	Ir(1)-Ir(2)-Ir(5)	89,23(3)
Ir(4)-Ir(2)-Ir(5)	59,20(3)	Ir(6)-Ir(2)-Ir(5)	57,98(3)
C(32)-Ir(3)-C(31)	96,0(8)	C(32)-Ir(3)-P(1)	106,1(6)
C(31)-Ir(3)-P(1)	97,9(6)	C(32)-Ir(3)-Ir(1)	128,6(6)
C(31)-Ir(3)-Ir(1)	129,8(6)	P(1)-Ir(3)-Ir(1)	52,99(11)
C(32)-Ir(3)-Ir(4)	77,8(6)	C(31)-Ir(3)-Ir(4)	167,9(6)
P(1)-Ir(3)-Ir(4)	93,82(11)	Ir(1)-Ir(3)-Ir(4)	60,63(3)
C(32)-Ir(3)-Ir(5)	93,8(6)	C(31)-Ir(3)-Ir(5)	111,1(5)
P(1)-Ir(3)-Ir(5)	142,87(11)	Ir(1)-Ir(3)-Ir(5)	90,08(3)
Ir(4)-Ir(3)-Ir(5)	59,66(3)	C(32)-Ir(3)-Ir(6)	152,4(6)
C(31)-Ir(3)-Ir(6)	91,8(5)	P(1)-Ir(3)-Ir(6)	98,93(11)
Ir(1)-Ir(3)-Ir(6)	60,29(3)	Ir(4)-Ir(3)-Ir(6)	89,35(3)
Ir(5)-Ir(3)-Ir(6)	58,78(3)	C(41)-Ir(4)-C(42)	93,9(9)

C(41)-Ir(4)-C(23)	97,8(8)	C(42)-Ir(4)-C(23)	96,8(9)
C(41)-Ir(4)-Ir(2)	123,4(6)	C(42)-Ir(4)-Ir(2)	128,0(8)
C(23)-Ir(4)-Ir(2)	48,1(5)	C(41)-Ir(4)-Ir(5)	84,4(5)
C(42)-Ir(4)-Ir(5)	167,2(8)	C(23)-Ir(4)-Ir(5)	95,9(5)
Ir(2)-Ir(4)-Ir(5)	61,98(3)	C(41)-Ir(4)-Ir(3)	111,3(5)
C(42)-Ir(4)-Ir(3)	109,1(7)	C(23)-Ir(4)-Ir(3)	138,8(5)
Ir(2)-Ir(4)-Ir(3)	90,90(3)	Ir(5)-Ir(4)-Ir(3)	60,23(3)
C(41)-Ir(4)-Ir(1)	170,6(5)	C(42)-Ir(4)-Ir(1)	90,2(7)
C(23)-Ir(4)-Ir(1)	90,0(5)	Ir(2)-Ir(4)-Ir(1)	59,15(3)
Ir(5)-Ir(4)-Ir(1)	89,67(3)	Ir(3)-Ir(4)-Ir(1)	59,35(3)
C(52)-Ir(5)-C(51)	94,5(8)	C(52)-Ir(5)-P(2)	100,2(5)
C(51)-Ir(5)-P(2)	104,6(6)	C(52)-Ir(5)-Ir(6)	123,2(5)
C(51)-Ir(5)-Ir(6)	137,0(6)	P(2)-Ir(5)-Ir(6)	53,21(11)
C(52)-Ir(5)-Ir(4)	109,3(5)	C(51)-Ir(5)-Ir(4)	95,8(5)
P(2)-Ir(5)-Ir(4)	142,60(11)	Ir(6)-Ir(5)-Ir(4)	90,71(3)
C(52)-Ir(5)-Ir(3)	169,3(5)	C(51)-Ir(5)-Ir(3)	86,3(6)
P(2)-Ir(5)-Ir(3)	89,90(11)	Ir(6)-Ir(5)-Ir(3)	60,68(3)
Ir(4)-Ir(5)-Ir(3)	60,11(2)	C(52)-Ir(5)-Ir(2)	85,4(5)
C(51)-Ir(5)-Ir(2)	152,5(5)	P(2)-Ir(5)-Ir(2)	102,50(11)
Ir(6)-Ir(5)-Ir(2)	60,13(3)	Ir(4)-Ir(5)-Ir(2)	58,82(3)
Ir(3)-Ir(5)-Ir(2)	89,03(3)	C(61)-Ir(6)-C(62)	97,5(8)
C(61)-Ir(6)-P(2)	98,7(6)	C(62)-Ir(6)-P(2)	105,4(5)
C(61)-Ir(6)-Ir(5)	115,9(6)	C(62)-Ir(6)-Ir(5)	141,4(6)
P(2)-Ir(6)-Ir(5)	53,29(10)	C(61)-Ir(6)-Ir(1)	107,9(5)
C(62)-Ir(6)-Ir(1)	97,2(5)	P(2)-Ir(6)-Ir(1)	142,34(10)
Ir(5)-Ir(6)-Ir(1)	90,59(3)	C(61)-Ir(6)-Ir(3)	165,5(5)
C(62)-Ir(6)-Ir(3)	91,4(5)	P(2)-Ir(6)-Ir(3)	89,86(10)
Ir(5)-Ir(6)-Ir(3)	60,54(3)	Ir(1)-Ir(6)-Ir(3)	59,40(3)
C(61)-Ir(6)-Ir(2)	76,7(5)	C(62)-Ir(6)-Ir(2)	150,5(5)
P(2)-Ir(6)-Ir(2)	104,04(10)	Ir(5)-Ir(6)-Ir(2)	61,90(3)
Ir(1)-Ir(6)-Ir(2)	58,81(2)	Ir(3)-Ir(6)-Ir(2)	89,94(3)
C(70)-P(1)-C(76)	101,2(6)	C(70)-P(1)-Ir(1)	121,3(4)
C(76)-P(1)-Ir(1)	119,7(4)	C(70)-P(1)-Ir(3)	120,7(4)

C(76)-P(1)-Ir(3)	120,2(4)	Ir(1)-P(1)-Ir(3)	73,83(13)
C(88)-P(2)-C(82)	101,9(5)	C(88)-P(2)-Ir(6)	118,5(4)
C(82)-P(2)-Ir(6)	121,0(4)	C(88)-P(2)-Ir(5)	121,8(4)
C(82)-P(2)-Ir(5)	119,9(4)	Ir(6)-P(2)-Ir(5)	73,50(11)
O(11)-C(11)-Ir(1)	176(2)	O(12)-C(12)-Ir(1)	174(2)
O(21)-C(21)-Ir(2)	174(2)	O(22)-C(22)-Ir(2)	178(2)
O(23)-C(23)-Ir(4)	136,6(14)	O(23)-C(23)-Ir(2)	138,6(15)
Ir(4)-C(23)-Ir(2)	84,1(7)	O(31)-C(31)-Ir(3)	175(2)
O(32)-C(32)-Ir(3)	176(2)	O(41)-C(41)-Ir(4)	174(2)
O(42)-C(42)-Ir(4)	176(2)	O(51)-C(51)-Ir(5)	176(2)
O(52)-C(52)-Ir(5)	177,9(14)	O(61)-C(61)-Ir(6)	175(2)
O(62)-C(62)-Ir(6)	177(2)	C(71)-C(70)-C(75)	120,00
C(71)-C(70)-P(1)	118,0(7)	C(75)-C(70)-P(1)	122,0(7)
C(70)-C(71)-C(72)	120,00	C(73)-C(72)-C(71)	120,00
C(72)-C(73)-C(74)	120,00	C(73)-C(74)-C(75)	120,00
C(74)-C(75)-C(70)	120,00	C(77)-C(76)-C(81)	120,00
C(77)-C(76)-P(1)	119,6(7)	C(81)-C(76)-P(1)	120,4(7)
C(76)-C(77)-C(78)	120,00	C(79)-C(78)-C(77)	120,00
C(78)-C(79)-C(80)	120,00	C(79)-C(80)-C(81)	120,00
C(80)-C(81)-C(76)	120,00	C(83)-C(82)-C(87)	120,00
C(83)-C(82)-P(2)	121,6(6)	C(87)-C(82)-P(2)	118,4(6)
C(82)-C(83)-C(84)	120,00	C(85)-C(84)-C(83)	120,00
C(86)-C(85)-C(84)	120,00	C(85)-C(86)-C(87)	120,00
C(86)-C(87)-C(82)	120,00	C(89)-C(88)-C(93)	120,00
C(89)-C(88)-P(2)	118,4(7)	C(93)-C(88)-P(2)	121,3(7)
C(88)-C(89)-C(90)	120,00	C(91)-C(90)-C(89)	120,00
C(90)-C(91)-C(92)	120,00	C(93)-C(92)-C(91)	120,00

O poliedro metálico apresenta-se na forma de um octaedro, sendo que a ligação mais longa é Ir(2)-Ir(5) de 2,839(1) Å, e a mais curta, Ir(5)-Ir(6) de 2,729(1) Å. O comprimento médio das ligações Ir-Ir, de 2,772 Å, observado para o composto **(2-6)**, pode ser comparado com os valores médios das ligações Ir-Ir estabelecidos para os dois isômeros do cluster $[\text{Ir}_6(\mu\text{-CO})_4(\text{CO})_{12}]$, para o isômero vermelho de 2,779(1) Å e o isômero preto de 2,778(6) Å.¹¹

A molécula exibe dois ligantes fosfido ligados simetricamente em ponte a duas arestas que pertencem a diferentes planos da estrutura octaédrica, doze carbonilas ligadas de modo terminal e uma carbonila ligada em ponte.

O composto **(2-6)** possui estrutura semelhante à do isômero preto do composto $[\text{Ir}_6(\mu\text{-CO})_4(\text{CO})_{12}]$, sendo que duas das carbonilas em ponte neste composto foram substituídas por dois ligantes fosfido no composto **(2-6)**.

O composto **(2-6)** foi também caracterizado em solução através de espectroscopia no IV e RMN de ^1H e ^{31}P $\{^1\text{H}\}$. Os espectros de RMN de ^1H e ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ foram obtidos no intervalo de 25 a -90 °C, e não mostraram qualquer mudança nesta faixa de temperatura (**Tabela 2.2**). O espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ exibe, inesperadamente, um único singlete em δ 127,7. Visto que a estrutura de **(2-6)** no estado sólido apresenta dois ligantes fosfido não equivalentes, este comportamento em solução indica que o composto **(2-6)** é fluxional e que à temperatura de -90 °C os dois núcleos de fósforo ainda são magneticamente equivalentes.

Tabela 2.2: Dados de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ e de ^1H dos compostos **(2-6)**, **(2-7)** e **(2-8)**

COMPOSTOS	^{31}P $\{^1\text{H}\}$ ^c	^1H
$[\text{Ir}_6(\text{CO})_{13}(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (2-6) ^a	127,7 (s)	7,6 - 7,2 (Ph, m)
$[\text{Ir}_7(\text{CO})_{14}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)]$ (2-7) ^b	152,7 (d), 253,6 (d) $^3J_{\text{P-P}} = 4$	7,6 - 6,7 (Ph, m)
$[\text{Ir}_8(\text{CO})_{16}(\eta\text{-Ph})(\mu_4\text{-PPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2-8) ^b	191,1 (d) 47,0 (d) $^3J_{\text{P-P}} = 63$	7,7 - 6,9 (Ph, m)

^a25 - 90 °C em CD_2Cl_2 , ^b25 °C em CDCl_3 , ^c referência externa em relação ao H_3PO_4 85 %, δ em ppm e J em Hz.

2.4. Estudo da termólise de $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2-4)

Ao se aquecer o composto (2-4) em thf sob refluxo por 12 h, obteve-se as espécies $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{13}(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (2-6) e $[\text{Ir}_8(\text{CO})_{16}(\eta\text{-Ph})(\mu_4\text{-PPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2-8) que foram isoladas em 40 % e 18 % de rendimento, respectivamente, juntamente com outros três compostos em baixo rendimento, além do material de partida (15 %). Dos produtos obtidos em baixo rendimento apenas um deles, a espécie heptanucleada $[\text{Ir}_7(\text{CO})_{14}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)]$ (2-7) (10 %), foi obtida em quantidades suficientes para ser caracterizada.

Após 24 h de reação, obteve-se as espécies $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{13}(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (2-6), $[\text{Ir}_7(\text{CO})_{14}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)]$ (2-7) e $[\text{Ir}_8(\text{CO})_{16}(\eta\text{-Ph})(\mu_4\text{-PPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2-8) que foram isoladas em 14 %, 10 % e 40 % de rendimento, respectivamente, além do material de partida (8 %) e de produtos de decomposição.

É importante salientar que o composto (2-6), é o mesmo produto obtido anteriormente, através da reação de (2-3) e/ou (2-3a) na superfície da sílica gel (Esquema 2.4).

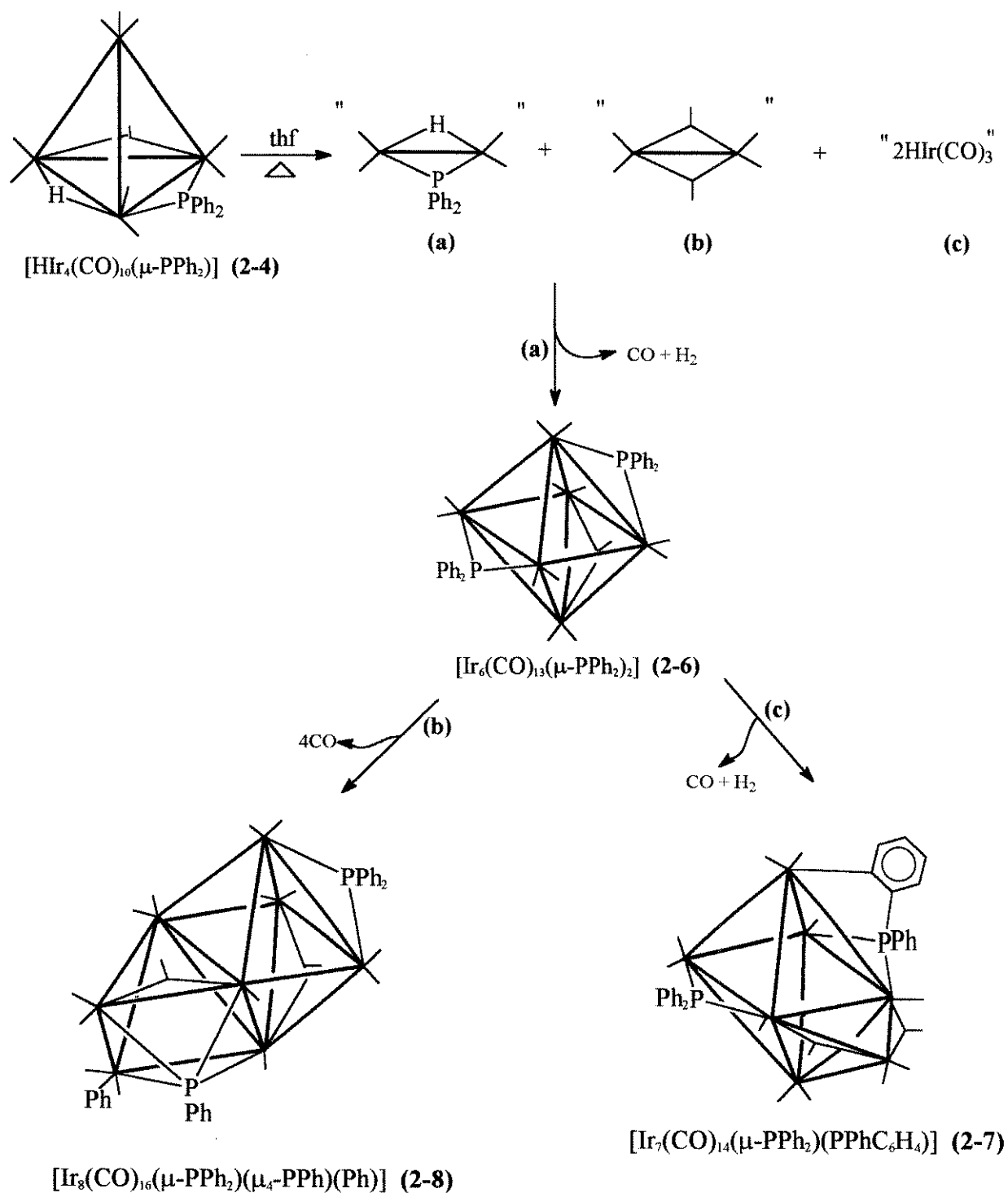
Os compostos (2-6), (2-7) e (2-8) foram caracterizados em solução por espectroscopia no IV e de RMN de ^1H e ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, e no estado sólido por análises de difração de raios-X. As estruturas dos compostos (2-7) e (2-8) serão discutidas nos itens 2.4.2 e 2.4.3, respectivamente.

A termólise do composto (2-6) foi investigada em thf sob refluxo por 12 h, para se estabelecer se os produtos (2-7) e (2-8) formam-se a partir da fragmentação de (2-6), ou se são necessários outros fragmentos metálicos em solução para formar os clusters hepta e octanucleados. A termólise de (2-6) levou apenas à formação de produtos de decomposição e do composto (2-6), que foi recuperado em ca 80 %.

2.4.1. Especulações a Respeito de Possíveis Mecanismos para a Termólise de $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2-4)

Algumas especulações a respeito dos possíveis mecanismos de formação dos compostos (2-6)-(2-8) são feitas a seguir e estão ilustradas no Esquema 2.7.

Pode-se propor que o composto **(2-6)** resulta da fragmentação do cluster **(2-4)** e da condensação de três fragmentos dinucleados [**2(a)** + **1(b)**], com a eliminação de CO e H₂. É possível que o composto **(2-8)** seja o produto da condensação dos fragmentos de **(2-4)** com **(2-6)**, acompanhado do rearranjo de um dos ligantes fosfido. É possível que os compostos **(2-7)** e **(2-8)**, sejam os produtos da condensação dos fragmentos **(c)** e **(b)**, respectivamente, com **(2-6)**. Nos dois casos, os processos de condensação seriam seguidos de rearranjos dos ligantes fosfido, enquanto que a formação do cluster octanucleado **(2-8)** envolveria a quebra de uma ligação P-C_{Ph}, a do cluster heptanucleado **(2-7)** resultaria da ortometalação de uma fenila de um dos grupos fosfidos, seguida da eliminação redutiva de H₂.



Esquema 2.7.: Especulações a Respeito de Possíveis Mecanismos para a Termólise de $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)] \text{ (2-4)}$

2.4.2. Caracterização do Composto $[\text{Ir}_7(\text{CO})_{14}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)]$ (2-7)

A estrutura molecular do composto (2-7) foi determinada através de uma análise de difração de raios-X e está mostrada na **Figura 2.2**.³⁸ Os dados da determinação da estrutura e os parâmetros de refinamento encontram-se na **Tabela A 1.3 (Anexo 1)**, enquanto que as coordenadas atômicas e as distâncias de ligação podem ser encontradas nas **Tabelas A 1.4 (Anexo 1)** e 2.3, respectivamente.

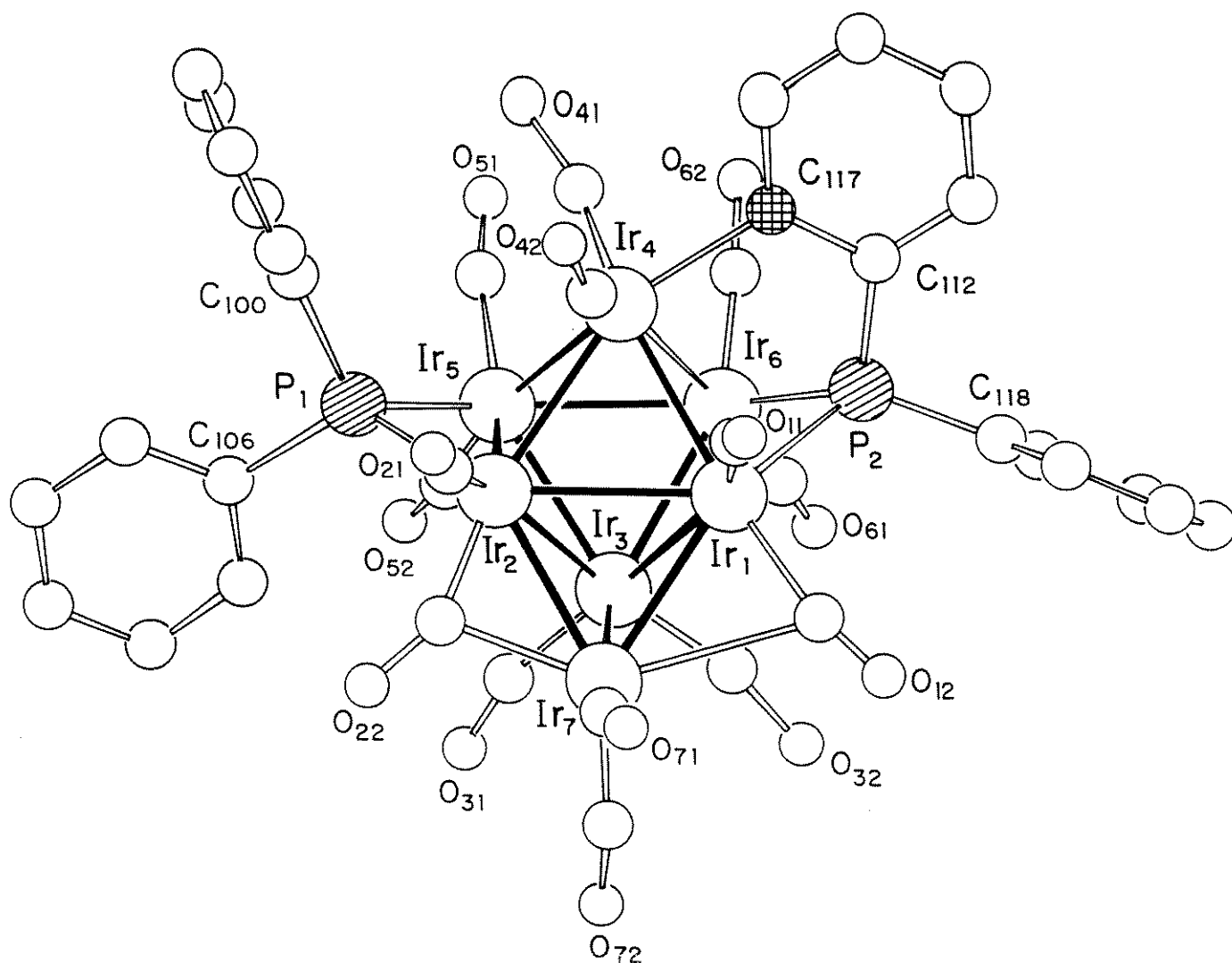


Figura 2.2.: Estrutura Molecular do Cluster $[\text{Ir}_7(\text{CO})_{14}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)]$ (2-7).³⁸

Tabela 2.3.: Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados que foram observados para o cluster $[\text{Ir}_7(\text{CO})_{14}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)]$ (**2-7**). Os desvios padrão encontram-se entre parêntesis.

Ir(1)-Ir(4)	2,728(4)	Ir(1)-Ir(3)	2,788(4)
Ir(1)-Ir(7)	2,792(5)	Ir(1)-Ir(6)	2,811(5)
Ir(1)-Ir(2)	2,840(4)	Ir(2)-Ir(7)	2,712(5)
Ir(2)-Ir(5)	2,747(5)	Ir(2)-Ir(3)	2,817(4)
Ir(2)-Ir(4)	2,828(4)	Ir(3)-Ir(7)	2,632(5)
Ir(3)-Ir(5)	2,721(5)	Ir(3)-Ir(6)	2,729(5)
Ir(4)-Ir(6)	2,758(4)	Ir(4)-Ir(5)	2,866(4)
Ir(5)-Ir(6)	2,741(4)		
Ir(2)-P(1)	2,27(2)	Ir(5)-P(1)	2,28(2)
Ir(1)-P(2)	2,33(2)	Ir(4)-P(2)	3,14(2)
Ir(1)-C(12)	1,82(5)	Ir(1)-C(11)	1,82(4)
Ir(2)-C(22)	1,78(10)	Ir(2)-C(21)	1,95(8)
Ir(3)-C(32)	1,82(6)	Ir(3)-C(31)	1,85(6)
Ir(4)-C(41)	1,81(4)	Ir(4)-C(42)	1,82(4)
Ir(4)-C(117)	2,17(3)	Ir(5)-C(52)	1,82(8)
Ir(5)-C(51)	1,92(6)	Ir(6)-C(62)	1,82(7)
Ir(6)-C(61)	1,89(6)	Ir(6)-P(2)	2,26(2)
Ir(7)-C(72)	1,82(5)	Ir(7)-C(71)	1,82(4)
Ir(7)-C(22)	2,19(10)	Ir(7)-C(12)	2,71(11)
P(1)-C(100)	1,80(4)	P(1)-C(106)	1,80(4)
P(2)-C(112)	1,76(3)	P(2)-C(118)	1,79(4)
C(11)-O(11)	1,19(4)	C(12)-O(12)	1,19(4)
C(21)-O(21)	1,13(8)	C(22)-O(22)	1,20(10)
C(31)-O(31)	1,16(7)	C(32)-O(32)	1,24(7)
C(41)-O(41)	1,19(4)	C(42)-O(42)	1,19(4)
C(51)-O(51)	1,10(8)	C(52)-O(52)	1,22(8)
C(61)-O(61)	1,12(7)	C(62)-O(62)	1,27(8)
C(71)-O(71)	1,18(4)	C(72)-O(72)	1,19(4)

C(12)-Ir(1)-C(11)	97(5)	C(12)-Ir(1)-P(2)	97(4)
C(11)-Ir(1)-P(2)	100(3)	C(12)-Ir(1)-Ir(4)	173(4)
C(11)-Ir(1)-Ir(4)	83(3)	P(2)-Ir(1)-Ir(4)	76,4(4)
C(12)-Ir(1)-Ir(3)	93(4)	C(11)-Ir(1)-Ir(3)	152(3)
P(2)-Ir(1)-Ir(3)	104,5(5)	Ir(4)-Ir(1)-Ir(3)	90,62(13)
C(12)-Ir(1)-Ir(7)	68(4)	C(11)-Ir(1)-Ir(7)	104(3)
P(2)-Ir(1)-Ir(7)	153,2(4)	Ir(4)-Ir(1)-Ir(7)	118,5(2)
Ir(3)-Ir(1)-Ir(7)	56,28(12)	C(12)-Ir(1)-Ir(6)	118(4)
C(11)-Ir(1)-Ir(6)	136(3)	P(2)-Ir(1)-Ir(6)	51,1(5)
Ir(4)-Ir(1)-Ir(6)	59,70(12)	Ir(3)-Ir(1)-Ir(6)	58,33(12)
Ir(7)-Ir(1)-Ir(6)	114,6(2)	C(12)-Ir(1)-Ir(2)	126(4)
C(11)-Ir(1)-Ir(2)	94(3)	P(2)-Ir(1)-Ir(2)	133,1(5)
Ir(4)-Ir(1)-Ir(2)	61,01(11)	Ir(3)-Ir(1)-Ir(2)	60,07(11)
Ir(7)-Ir(1)-Ir(2)	57,58(11)	Ir(6)-Ir(1)-Ir(2)	88,57(13)
C(22)-Ir(2)-C(21)	77(4)	C(22)-Ir(2)-P(1)	102(3)
C(21)-Ir(2)-P(1)	101(2)	C(22)-Ir(2)-Ir(7)	54(3)
C(21)-Ir(2)-Ir(7)	97(2)	P(1)-Ir(2)-Ir(7)	145,2(4)
C(22)-Ir(2)-Ir(5)	122(3)	C(21)-Ir(2)-Ir(5)	148(2)
P(1)-Ir(2)-Ir(5)	53,1(5)	Ir(7)-Ir(2)-Ir(5)	115,3(2)
C(22)-Ir(2)-Ir(3)	88(3)	C(21)-Ir(2)-Ir(3)	153(2)
P(1)-Ir(2)-Ir(3)	104,0(5)	Ir(7)-Ir(2)-Ir(3)	56,81(12)
Ir(5)-Ir(2)-Ir(3)	58,53(12)	C(22)-Ir(2)-Ir(4)	171(3)
C(21)-Ir(2)-Ir(4)	103(2)	P(1)-Ir(2)-Ir(4)	87,1(5)
Ir(7)-Ir(2)-Ir(4)	117,8(2)	Ir(5)-Ir(2)-Ir(4)	61,86(11)
Ir(3)-Ir(2)-Ir(4)	88,01(12)	C(22)-Ir(2)-Ir(1)	114(3)
C(21)-Ir(2)-Ir(1)	107(2)	P(1)-Ir(2)-Ir(1)	139,0(5)
Ir(7)-Ir(2)-Ir(1)	60,33(12)	Ir(5)-Ir(2)-Ir(1)	89,38(13)
Ir(3)-Ir(2)-Ir(1)	59,06(11)	Ir(4)-Ir(2)-Ir(1)	57,55(11)
C(32)-Ir(3)-C(31)	98(3)	C(32)-Ir(3)-Ir(7)	89(2)
C(31)-Ir(3)-Ir(7)	95(2)	C(32)-Ir(3)-Ir(5)	148(2)
C(31)-Ir(3)-Ir(5)	96(2)	Ir(7)-Ir(3)-Ir(5)	118,9(2)
C(32)-Ir(3)-Ir(6)	92(2)	C(31)-Ir(3)-Ir(6)	141(2)

Ir(7)-Ir(3)-Ir(6)	123,1(2)	Ir(5)-Ir(3)-Ir(6)	60,39(12)
C(32)-Ir(3)-Ir(1)	88(2)	C(31)-Ir(3)-Ir(1)	157(2)
Ir(7)-Ir(3)-Ir(1)	61,93(13)	Ir(5)-Ir(3)-Ir(1)	90,99(13)
Ir(6)-Ir(3)-Ir(1)	61,24(12)	C(32)-Ir(3)-Ir(2)	143(2)
C(31)-Ir(3)-Ir(2)	104(2)	Ir(7)-Ir(3)-Ir(2)	59,59(12)
Ir(5)-Ir(3)-Ir(2)	59,44(12)	Ir(6)-Ir(3)-Ir(2)	90,68(13)
Ir(1)-Ir(3)-Ir(2)	60,87(11)	C(41)-Ir(4)-C(42)	107(4)
C(41)-Ir(4)-C(117)	82(3)	C(42)-Ir(4)-C(117)	91(3)
C(41)-Ir(4)-Ir(1)	162(2)	C(42)-Ir(4)-Ir(1)	90(2)
C(117)-Ir(4)-Ir(1)	93(2)	C(41)-Ir(4)-Ir(6)	101(2)
C(42)-Ir(4)-Ir(6)	152(2)	C(117)-Ir(4)-Ir(6)	88(2)
Ir(1)-Ir(4)-Ir(6)	61,63(12)	C(41)-Ir(4)-Ir(2)	126(2)
C(42)-Ir(4)-Ir(2)	78(3)	C(117)-Ir(4)-Ir(2)	151(2)
Ir(1)-Ir(4)-Ir(2)	61,44(11)	Ir(6)-Ir(4)-Ir(2)	89,85(13)
C(41)-Ir(4)-Ir(5)	84(3)	C(42)-Ir(4)-Ir(5)	129(3)
C(117)-Ir(4)-Ir(5)	140(2)	Ir(1)-Ir(4)-Ir(5)	89,20(13)
Ir(6)-Ir(4)-Ir(5)	58,29(11)	Ir(2)-Ir(4)-Ir(5)	57,67(11)
C(41)-Ir(4)-P(2)	119(2)	C(42)-Ir(4)-P(2)	114(3)
C(117)-Ir(4)-P(2)	55(2)	Ir(1)-Ir(4)-P(2)	46,1(4)
Ir(6)-Ir(4)-P(2)	44,5(3)	Ir(2)-Ir(4)-P(2)	105,1(4)
Ir(5)-Ir(4)-P(2)	101,3(3)	C(52)-Ir(5)-C(51)	91(3)
C(52)-Ir(5)-P(1)	102(2)	C(51)-Ir(5)-P(1)	107(2)
C(52)-Ir(5)-Ir(3)	81(2)	C(51)-Ir(5)-Ir(3)	147(2)
P(1)-Ir(5)-Ir(3)	106,7(5)	C(52)-Ir(5)-Ir(6)	111(2)
C(51)-Ir(5)-Ir(6)	94(2)	P(1)-Ir(5)-Ir(6)	140,7(5)
Ir(3)-Ir(5)-Ir(6)	59,95(12)	C(52)-Ir(5)-Ir(2)	118(2)
C(51)-Ir(5)-Ir(2)	146(2)	P(1)-Ir(5)-Ir(2)	52,7(5)
Ir(3)-Ir(5)-Ir(2)	62,03(12)	Ir(6)-Ir(5)-Ir(2)	91,93(14)
C(52)-Ir(5)-Ir(4)	169(2)	C(51)-Ir(5)-Ir(4)	95(2)
P(1)-Ir(5)-Ir(4)	86,0(5)	Ir(3)-Ir(5)-Ir(4)	89,13(13)
Ir(6)-Ir(5)-Ir(4)	58,87(11)	Ir(2)-Ir(5)-Ir(4)	60,47(11)
C(62)-Ir(6)-C(61)	95(3)	C(62)-Ir(6)-P(2)	98(2)
C(61)-Ir(6)-P(2)	107(2)	C(62)-Ir(6)-Ir(3)	153(2)

C(61)-Ir(6)-Ir(3)	84(2)	P(2)-Ir(6)-Ir(3)	108,4(5)
C(62)-Ir(6)-Ir(5)	96(2)	C(61)-Ir(6)-Ir(5)	112(2)
P(2)-Ir(6)-Ir(5)	136,5(5)	Ir(3)-Ir(6)-Ir(5)	59,66(12)
C(62)-Ir(6)-Ir(4)	88(2)	C(61)-Ir(6)-Ir(4)	175(2)
P(2)-Ir(6)-Ir(4)	76,9(4)	Ir(3)-Ir(6)-Ir(4)	91,26(14)
Ir(5)-Ir(6)-Ir(4)	62,83(11)	C(62)-Ir(6)-Ir(1)	139(2)
C(61)-Ir(6)-Ir(1)	120(2)	P(2)-Ir(6)-Ir(1)	53,4(5)
Ir(3)-Ir(6)-Ir(1)	60,42(12)	Ir(5)-Ir(6)-Ir(1)	90,11(13)
Ir(4)-Ir(6)-Ir(1)	58,66(12)	C(72)-Ir(7)-C(71)	84(4)
C(72)-Ir(7)-C(22)	112(5)	C(71)-Ir(7)-C(22)	88(3)
C(72)-Ir(7)-Ir(3)	110(3)	C(71)-Ir(7)-Ir(3)	166(3)
C(22)-Ir(7)-Ir(3)	85(3)	C(72)-Ir(7)-C(12)	107(4)
C(71)-Ir(7)-C(12)	98(3)	C(22)-Ir(7)-C(12)	141(3)
Ir(3)-Ir(7)-C(12)	79(2)	C(72)-Ir(7)-Ir(2)	150(3)
C(71)-Ir(7)-Ir(2)	104(3)	C(22)-Ir(7)-Ir(2)	41(3)
Ir(3)-Ir(7)-Ir(2)	63,60(12)	C(12)-Ir(7)-Ir(2)	100,6(12)
C(72)-Ir(7)-Ir(1)	144(4)	C(71)-Ir(7)-Ir(1)	108(3)
C(22)-Ir(7)-Ir(1)	103(3)	Ir(3)-Ir(7)-Ir(1)	61,79(12)
C(12)-Ir(7)-Ir(1)	38,5(12)	Ir(2)-Ir(7)-Ir(1)	62,09(11)
C(100)-P(1)-C(106)	102(2)	C(100)-P(1)-Ir(2)	126(2)
C(106)-P(1)-Ir(2)	118(2)	C(100)-P(1)-Ir(5)	118(2)
C(106)-P(1)-Ir(5)	118(2)	Ir(2)-P(1)-Ir(5)	74,2(6)
C(112)-P(2)-C(118)	108(3)	C(112)-P(2)-Ir(6)	114(2)
C(118)-P(2)-Ir(6)	123(2)	C(112)-P(2)-Ir(1)	113(2)
C(118)-P(2)-Ir(1)	120(2)	Ir(6)-P(2)-Ir(1)	75,5(5)
C(112)-P(2)-Ir(4)	73(2)	C(118)-P(2)-Ir(4)	177(2)
Ir(6)-P(2)-Ir(4)	58,7(4)	Ir(1)-P(2)-Ir(4)	57,5(4)
O(11)-C(11)-Ir(1)	159(8)	O(12)-C(12)-Ir(1)	162(10)
O(12)-C(12)-Ir(7)	117(7)	Ir(1)-C(12)-Ir(7)	73(3)
O(21)-C(21)-Ir(2)	171(7)	O(22)-C(22)-Ir(2)	159(8)
O(22)-C(22)-Ir(7)	114(7)	Ir(2)-C(22)-Ir(7)	85(4)
O(31)-C(31)-Ir(3)	170(6)	O(32)-C(32)-Ir(3)	165(6)
O(41)-C(41)-Ir(4)	158(6)	O(42)-C(42)-Ir(4)	155(6)

O(51)-C(51)-Ir(5)	172(7)	O(52)-C(52)-Ir(5)	166(7)
O(61)-C(61)-Ir(6)	177(6)	O(62)-C(62)-Ir(6)	176(6)
O(71)-C(71)-Ir(7)	155(6)	O(72)-C(72)-Ir(7)	153(6)

O poliedro metálico do composto **(2-7)** pode ser descrito como um octaedro e um tetraedro fundidos, contendo a face Ir(1)-Ir(2)-Ir(3) em comum. O comprimento médio das ligações Ir-Ir neste composto é de 2,767 Å. Este valor está bastante próximo do observado para o outro único cluster heptanucleado, cuja estrutura foi estabelecida através de uma análise de difração de raios-X, de 2,762 Å.¹⁸ O composto **(2-7)** possui doze carbonilas coordenadas de modo terminal, duas carbonilas coordenadas em ponte, um ligante fosfido em ponte entre os átomos de Ir(5) e Ir(6), e outro ligante fosforado coordenado de modo $\mu_3\text{-}\eta^3$ -, resultado da ortometalação de um dos grupos fenila, que levou à formação dos metalaciclos de cinco membros Ir(4)-Ir(1)-P(2)-C(112)-C(117) e Ir(4)-Ir(6)-P(2)-C(112)-C(117). O valor do comprimento da ligação Ir(4)-C(117), de 2,17 Å, é comparável ao da ligação análoga Ir(2)-C(222), de 2,11 Å, no cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_7(\text{dppe})(\text{PhC}_6\text{H}_4\text{PCH}=\text{CHPPH}_2)]$ que também possui um grupo fenila ortometalado.³⁹

Os dados obtidos através dos espectros de RMN ^1H e ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ para o composto **(2-7)**, listados na **Tabela 2.4**, e do espectro IV na região de ν_{CO} estão de acordo com a estrutura estabelecida no estado sólido.

2.4.2. Caracterização do Composto $[\text{Ir}_8(\text{CO})_{16}(\eta\text{-Ph})(\mu\text{-PPh}_2)(\mu_4\text{-PPh})]$ **(2-8)**

A estrutura molecular do composto **(2-8)** foi determinada através de uma análise de difração de raios-X e está mostrada na **Figura 2.3**.³⁸ Os dados da determinação da estrutura e os parâmetros de refinamento encontram-se na **Tabela A 1.5 (Anexo 1)**, enquanto que as coordenadas atômicas e as distâncias de ligação estão mostradas nas **Tabelas A 1.6 (Anexo 1)** e **2.4**, respectivamente.

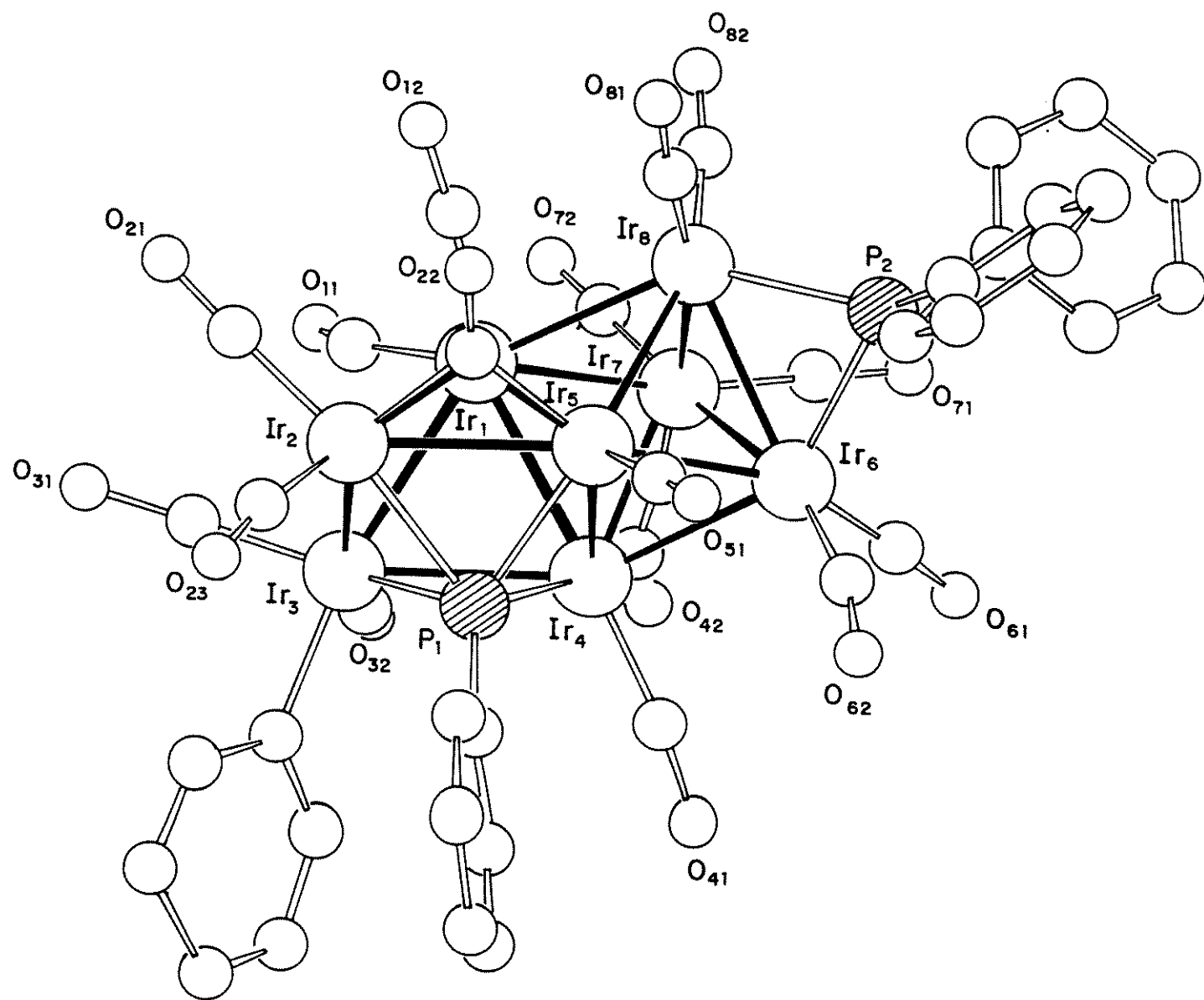


Figura 2.3.: Estrutura molecular do cluster $[\text{Ir}_8(\text{CO})_{16}(\eta\text{-Ph})(\mu_4\text{-PPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2-8**).³⁸

Tabela 2.4.: Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados que foram observados para o cluster $[\text{Ir}_8(\text{CO})_{16}(\eta\text{-Ph})(\mu_4\text{-PPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2-8**). Os desvios padrão encontram-se entre parêntesis.

Ir(1)-Ir(5)	2,735(2)	Ir(1)-Ir(2)	2,755(2)
Ir(1)-Ir(7)	2,770(2)	Ir(1)-Ir(4)	2,797(2)
Ir(1)-Ir(8)	2,820(2)	Ir(1)-Ir(3)	2,845(2)
Ir(2)-Ir(5)	2,746(2)	Ir(2)-Ir(3)	2,799(2)
Ir(3)-Ir(4)	2,787(2)	Ir(4)-Ir(6)	2,711(2)
Ir(4)-Ir(7)	2,752(2)	Ir(4)-Ir(5)	2,810(2)
Ir(5)-Ir(8)	2,743(2)	Ir(5)-Ir(6)	2,752(2)
Ir(6)-Ir(8)	2,752(2)	Ir(6)-Ir(7)	2,817(2)
Ir(7)-Ir(8)	2,763(2)	Ir(2)-P(1)	2,400(9)
Ir(3)-P(1)	2,408(9)	Ir(4)-P(1)	2,261(10)
Ir(5)-P(1)	2,346(9)	Ir(6)-P(2)	2,277(9)
Ir(8)-P(2)	2,266(9)	Ir(1)-C(11)	1,84(5)
Ir(1)-C(12)	1,89(4)	Ir(2)-C(21)	1,82(4)
Ir(2)-C(23)	1,92(4)	Ir(2)-C(22)	2,06(3)
Ir(3)-C(32)	1,88(4)	Ir(3)-C(31)	1,90(4)
Ir(3)-C(90)	2,06(4)	Ir(4)-C(41)	1,92(4)
Ir(4)-C(42)	2,01(4)	Ir(5)-C(51)	1,86(4)
Ir(5)-C(22)	2,03(3)	Ir(6)-C(61)	1,80(4)
Ir(6)-C(62)	1,84(6)	Ir(7)-C(71)	1,89(4)
Ir(7)-C(72)	1,90(4)	Ir(7)-C(42)	2,03(4)
Ir(8)-C(81)	1,87(4)	Ir(8)-C(82)	1,88(4)
Ir(8)-C(12)	2,84(4)	P(1)-C(96)	1,80(2)
P(2)-C(102)	1,80(2)	P(2)-C(108)	1,82(2)
C(11)-O(11)	1,19(5)	C(12)-O(12)	1,09(4)
C(21)-O(21)	1,19(4)	C(22)-O(22)	1,11(4)
C(23)-O(23)	1,04(4)	C(31)-O(31)	1,16(4)
C(32)-O(32)	1,13(4)	C(41)-O(41)	1,10(4)
C(42)-O(42)	1,22(4)	C(51)-O(51)	1,13(4)
C(61)-O(61)	1,18(4)	C(62)-O(62)	1,15(5)

C(71)-O(71)	1,13(4)	C(72)-O(72)	1,09(4)
C(81)-O(81)	1,11(4)	C(82)-O(82)	1,10(4)
C(90)-C(95)	1,41(5)	C(90)-C(91)	1,44(5)
C(91)-C(92)	1,28(6)	C(92)-C(93)	1,50(6)
C(93)-C(94)	1,31(6)	C(94)-C(95)	1,37(6)

C(11)-Ir(1)-C(12)	88(2)	C(11)-Ir(1)-Ir(5)	162,5(13)
C(12)-Ir(1)-Ir(5)	100,8(11)	C(11)-Ir(1)-Ir(2)	104,9(13)
C(12)-Ir(1)-Ir(2)	91,6(10)	Ir(5)-Ir(1)-Ir(2)	60,01(5)
C(11)-Ir(1)-Ir(7)	100,3(13)	C(12)-Ir(1)-Ir(7)	112,5(10)
Ir(5)-Ir(1)-Ir(7)	90,52(6)	Ir(2)-Ir(1)-Ir(7)	145,61(7)
C(11)-Ir(1)-Ir(4)	113,1(13)	C(12)-Ir(1)-Ir(4)	158,1(14)
Ir(5)-Ir(1)-Ir(4)	61,04(5)	Ir(2)-Ir(1)-Ir(4)	89,18(6)
Ir(7)-Ir(1)-Ir(4)	59,25(5)	C(11)-Ir(1)-Ir(8)	138,3(13)
C(12)-Ir(1)-Ir(8)	70,9(11)	Ir(5)-Ir(1)-Ir(8)	59,16(5)
Ir(2)-Ir(1)-Ir(8)	110,93(6)	Ir(7)-Ir(1)-Ir(8)	59,24(5)
Ir(4)-Ir(1)-Ir(8)	88,32(6)	C(11)-Ir(1)-Ir(3)	72,8(13)
C(12)-Ir(1)-Ir(3)	138,2(10)	Ir(5)-Ir(1)-Ir(3)	90,96(5)
Ir(2)-Ir(1)-Ir(3)	59,96(5)	Ir(7)-Ir(1)-Ir(3)	107,36(6)
Ir(4)-Ir(1)-Ir(3)	59,18(5)	Ir(8)-Ir(1)-Ir(3)	144,84(6)
C(21)-Ir(2)-C(23)	94(2)	C(21)-Ir(2)-C(22)	99,3(15)
C(23)-Ir(2)-C(22)	101,8(15)	C(21)-Ir(2)-P(1)	156,1(12)
C(23)-Ir(2)-P(1)	98,4(12)	C(22)-Ir(2)-P(1)	98,1(9)
C(21)-Ir(2)-Ir(5)	134,5(12)	C(23)-Ir(2)-Ir(5)	119,7(12)
C(22)-Ir(2)-Ir(5)	47,3(9)	P(1)-Ir(2)-Ir(5)	53,8(2)
C(21)-Ir(2)-Ir(1)	89,0(12)	C(23)-Ir(2)-Ir(1)	176,0(12)
C(22)-Ir(2)-Ir(1)	80,6(9)	P(1)-Ir(2)-Ir(1)	78,0(2)
Ir(5)-Ir(2)-Ir(1)	59,64(5)	C(21)-Ir(2)-Ir(3)	101,7(12)
C(23)-Ir(2)-Ir(3)	114,9(12)	C(22)-Ir(2)-Ir(3)	135,9(9)
P(1)-Ir(2)-Ir(3)	54,5(2)	Ir(5)-Ir(2)-Ir(3)	91,73(6)
Ir(1)-Ir(2)-Ir(3)	61,63(5)	C(32)-Ir(3)-C(31)	98(2)
C(32)-Ir(3)-C(90)	89(2)	C(31)-Ir(3)-C(90)	85,5(15)
C(32)-Ir(3)-P(1)	129,3(12)	C(31)-Ir(3)-P(1)	131,8(11)

C(90)-Ir(3)-P(1)	88,4(11)	C(32)-Ir(3)-Ir(4)	83,2(12)
C(31)-Ir(3)-Ir(4)	163,8(11)	C(90)-Ir(3)-Ir(4)	110,7(11)
P(1)-Ir(3)-Ir(4)	51,0(2)	C(32)-Ir(3)-Ir(2)	158,7(12)
C(31)-Ir(3)-Ir(2)	84,3(10)	C(90)-Ir(3)-Ir(2)	111,8(10)
P(1)-Ir(3)-Ir(2)	54,3(2)	Ir(4)-Ir(3)-Ir(2)	88,51(6)
C(32)-Ir(3)-Ir(1)	100,7(12)	C(31)-Ir(3)-Ir(1)	104,4(11)
C(90)-Ir(3)-Ir(1)	164,4(11)	P(1)-Ir(3)-Ir(1)	76,0(2)
Ir(4)-Ir(3)-Ir(1)	59,56(4)	Ir(2)-Ir(3)-Ir(1)	58,42(5)
C(41)-Ir(4)-C(42)	91(2)	C(41)-Ir(4)-P(1)	95,9(12)
C(42)-Ir(4)-P(1)	158,2(11)	C(41)-Ir(4)-Ir(6)	92,9(12)
C(42)-Ir(4)-Ir(6)	93,1(11)	P(1)-Ir(4)-Ir(6)	106,9(2)
C(41)-Ir(4)-Ir(7)	125,3(12)	C(42)-Ir(4)-Ir(7)	47,5(11)
P(1)-Ir(4)-Ir(7)	136,3(2)	Ir(6)-Ir(4)-Ir(7)	62,08(5)
C(41)-Ir(4)-Ir(3)	114,1(12)	C(42)-Ir(4)-Ir(3)	102,5(11)
P(1)-Ir(4)-Ir(3)	55,8(2)	Ir(6)-Ir(4)-Ir(3)	148,01(6)
Ir(7)-Ir(4)-Ir(3)	109,56(6)	C(41)-Ir(4)-Ir(1)	174,7(12)
C(42)-Ir(4)-Ir(1)	92,3(11)	P(1)-Ir(4)-Ir(1)	79,3(2)
Ir(6)-Ir(4)-Ir(1)	90,71(6)	Ir(7)-Ir(4)-Ir(1)	59,89(5)
Ir(3)-Ir(4)-Ir(1)	61,26(5)	C(41)-Ir(4)-Ir(5)	120,6(12)
C(42)-Ir(4)-Ir(5)	136,8(11)	P(1)-Ir(4)-Ir(5)	53,8(2)
Ir(6)-Ir(4)-Ir(5)	59,77(5)	Ir(7)-Ir(4)-Ir(5)	89,34(6)
Ir(3)-Ir(4)-Ir(5)	90,64(6)	Ir(1)-Ir(4)-Ir(5)	58,39(5)
C(51)-Ir(5)-C(22)	88,7(14)	C(51)-Ir(5)-P(1)	106,0(10)
C(22)-Ir(5)-P(1)	100,8(9)	C(51)-Ir(5)-Ir(1)	169,7(10)
C(22)-Ir(5)-Ir(1)	81,6(9)	P(1)-Ir(5)-Ir(1)	79,2(2)
C(51)-Ir(5)-Ir(8)	115,9(10)	C(22)-Ir(5)-Ir(8)	94,0(9)
P(1)-Ir(5)-Ir(8)	135,8(2)	Ir(1)-Ir(5)-Ir(8)	61,95(5)
C(51)-Ir(5)-Ir(2)	114,9(10)	C(22)-Ir(5)-Ir(2)	48,3(9)
P(1)-Ir(5)-Ir(2)	55,6(2)	Ir(1)-Ir(5)-Ir(2)	60,34(5)
Ir(8)-Ir(5)-Ir(2)	113,57(6)	C(51)-Ir(5)-Ir(6)	96,2(10)
C(22)-Ir(5)-Ir(6)	153,2(9)	P(1)-Ir(5)-Ir(6)	103,2(2)
Ir(1)-Ir(5)-Ir(6)	91,15(6)	Ir(8)-Ir(5)-Ir(6)	60,10(5)
Ir(2)-Ir(5)-Ir(6)	145,50(6)	C(51)-Ir(5)-Ir(4)	129,6(10)

C(22)-Ir(5)-Ir(4)	134,5(9)	P(1)-Ir(5)-Ir(4)	51,0(2)
Ir(1)-Ir(5)-Ir(4)	60,57(5)	Ir(8)-Ir(5)-Ir(4)	89,59(6)
Ir(2)-Ir(5)-Ir(4)	89,11(6)	Ir(6)-Ir(5)-Ir(4)	58,31(5)
C(61)-Ir(6)-C(62)	91(2)	C(61)-Ir(6)-P(2)	102,2(12)
C(62)-Ir(6)-P(2)	107(2)	C(61)-Ir(6)-Ir(4)	98,5(11)
C(62)-Ir(6)-Ir(4)	103(2)	P(2)-Ir(6)-Ir(4)	143,4(3)
C(61)-Ir(6)-Ir(8)	133,2(11)	C(62)-Ir(6)-Ir(8)	132(2)
P(2)-Ir(6)-Ir(8)	52,5(2)	Ir(4)-Ir(6)-Ir(8)	91,51(6)
C(61)-Ir(6)-Ir(5)	158,9(11)	C(62)-Ir(6)-Ir(5)	86(2)
P(2)-Ir(6)-Ir(5)	98,6(2)	Ir(4)-Ir(6)-Ir(5)	61,91(5)
Ir(8)-Ir(6)-Ir(5)	59,78(5)	C(61)-Ir(6)-Ir(7)	86,8(11)
C(62)-Ir(6)-Ir(7)	161(2)	P(2)-Ir(6)-Ir(7)	91,6(2)
Ir(4)-Ir(6)-Ir(7)	59,69(5)	Ir(8)-Ir(6)-Ir(7)	59,48(5)
Ir(5)-Ir(6)-Ir(7)	89,20(6)	C(71)-Ir(7)-C(72)	89(2)
C(71)-Ir(7)-C(42)	98,0(15)	C(72)-Ir(7)-C(42)	96(2)
C(71)-Ir(7)-Ir(4)	128,6(11)	C(72)-Ir(7)-Ir(4)	124,1(12)
C(42)-Ir(7)-Ir(4)	46,8(11)	C(71)-Ir(7)-Ir(8)	111,0(11)
C(72)-Ir(7)-Ir(8)	114,8(12)	C(42)-Ir(7)-Ir(8)	137,1(11)
Ir(4)-Ir(7)-Ir(8)	90,39(6)	C(71)-Ir(7)-Ir(1)	169,3(11)
C(72)-Ir(7)-Ir(1)	87,7(12)	C(42)-Ir(7)-Ir(1)	92,5(11)
Ir(4)-Ir(7)-Ir(1)	60,87(5)	Ir(8)-Ir(7)-Ir(1)	61,27(5)
C(71)-Ir(7)-Ir(6)	92,8(11)	C(72)-Ir(7)-Ir(6)	173,8(12)
C(42)-Ir(7)-Ir(6)	89,6(11)	Ir(4)-Ir(7)-Ir(6)	58,23(5)
Ir(8)-Ir(7)-Ir(6)	59,09(5)	Ir(1)-Ir(7)-Ir(6)	89,08(6)
C(81)-Ir(8)-C(82)	97(2)	C(81)-Ir(8)-P(2)	98,6(12)
C(82)-Ir(8)-P(2)	101,4(12)	C(81)-Ir(8)-Ir(5)	90,2(11)
C(82)-Ir(8)-Ir(5)	156,9(12)	P(2)-Ir(8)-Ir(5)	99,1(2)
C(81)-Ir(8)-Ir(6)	128,6(12)	C(82)-Ir(8)-Ir(6)	127,0(11)
P(2)-Ir(8)-Ir(6)	52,9(2)	Ir(5)-Ir(8)-Ir(6)	60,11(5)
C(81)-Ir(8)-Ir(7)	167,9(12)	C(82)-Ir(8)-Ir(7)	77,8(11)
P(2)-Ir(8)-Ir(7)	93,2(2)	Ir(5)-Ir(8)-Ir(7)	90,50(6)
Ir(6)-Ir(8)-Ir(7)	61,43(5)	C(81)-Ir(8)-Ir(1)	111,0(11)
C(82)-Ir(8)-Ir(1)	98,1(12)	P(2)-Ir(8)-Ir(1)	142,0(2)

Ir(5)-Ir(8)-Ir(1)	58,89(5)	Ir(6)-Ir(8)-Ir(1)	89,39(6)
Ir(7)-Ir(8)-Ir(1)	59,49(5)	C(81)-Ir(8)-C(12)	79,8(13)
C(82)-Ir(8)-C(12)	79,4(13)	P(2)-Ir(8)-C(12)	178,3(7)
Ir(5)-Ir(8)-C(12)	80,4(7)	Ir(6)-Ir(8)-C(12)	127,8(7)
Ir(7)-Ir(8)-C(12)	88,4(7)	Ir(1)-Ir(8)-C(12)	39,0(7)
C(96)-P(1)-Ir(4)	126,2(9)	C(96)-P(1)-Ir(5)	120,2(9)
Ir(4)-P(1)-Ir(5)	75,2(3)	C(96)-P(1)-Ir(2)	120,2(9)
Ir(4)-P(1)-Ir(2)	113,5(4)	Ir(5)-P(1)-Ir(2)	70,7(2)
C(96)-P(1)-Ir(3)	125,7(9)	Ir(4)-P(1)-Ir(3)	73,2(3)
Ir(5)-P(1)-Ir(3)	113,6(4)	Ir(2)-P(1)-Ir(3)	71,2(2)
C(102)-P(2)-C(108)	102,9(14)	C(102)-P(2)-Ir(8)	119,6(10)
C(108)-P(2)-Ir(8)	120,1(10)	C(102)-P(2)-Ir(6)	118,8(11)
C(108)-P(2)-Ir(6)	120,4(10)	Ir(8)-P(2)-Ir(6)	74,6(3)
O(11)-C(11)-Ir(1)	164(4)	O(12)-C(12)-Ir(1)	168(4)
O(12)-C(12)-Ir(8)	121(3)	Ir(1)-C(12)-Ir(8)	70,1(11)
O(21)-C(21)-Ir(2)	177(3)	O(22)-C(22)-Ir(5)	140(3)
O(22)-C(22)-Ir(2)	135(3)	Ir(5)-C(22)-Ir(2)	84,4(12)
O(23)-C(23)-Ir(2)	177(4)	O(31)-C(31)-Ir(3)	178(3)
O(32)-C(32)-Ir(3)	172(4)	O(41)-C(41)-Ir(4)	172(4)
O(42)-C(42)-Ir(4)	140(3)	O(42)-C(42)-Ir(7)	133(3)
Ir(4)-C(42)-Ir(7)	86(2)	O(51)-C(51)-Ir(5)	179(3)
O(61)-C(61)-Ir(6)	176(3)	O(62)-C(62)-Ir(6)	170(5)
O(71)-C(71)-Ir(7)	177(3)	O(72)-C(72)-Ir(7)	171(4)
O(81)-C(81)-Ir(8)	175(3)	O(82)-C(82)-Ir(8)	168(4)
C(95)-C(90)-C(91)	114(4)	C(95)-C(90)-Ir(3)	122(3)
C(91)-C(90)-Ir(3)	124(3)	C(92)-C(91)-C(90)	126(4)
C(91)-C(92)-C(93)	115(4)	C(94)-C(93)-C(92)	124(5)
C(93)-C(94)-C(95)	117(5)	C(94)-C(95)-C(90)	124(4)
C(97)-C(96)-C(101)	120,00	C(97)-C(96)-P(1)	121,1(15)
C(101)-C(96)-P(1)	118,9(15)		

O poliedro metálico do composto **(2-8)** pode ser descrito como um octaedro fundido a uma pirâmide de base quadrada através da face comum Ir(1)-Ir(4)-Ir(5). O comprimento médio das ligações Ir-Ir é de 2,774 Å. Este cluster exhibe quatorze carbonilas coordenadas de modo terminal e duas coordenadas em ponte, além de um ligante fosfido entre os átomos de Ir(6)-Ir(8). Um ligante fosfinidina sustenta a base da pirâmide de base quadrada [Ir(2)-Ir(3)-Ir(5)-Ir(4)], o ligante fenila coordenado de modo η^1 - ao átomo de Ir(3), e a fosfinidina μ_4 -PPh resultam da clivagem de uma ligação P-C de um ligante PPh₂.

O composto **(2-8)** foi formulado através do seu espectro de massas (*e.m. IS*), no qual foi possível identificar o pico molecular em $m/z = 2362$, bem como a perda sequencial de dezesseis carbonilas (**Tabela 2.5**) e caracterizado, em solução, através de espectroscopia no IV e RMN de ¹H e de ³¹P {¹H} (**Tabela 2.2**). Os dados obtidos estão de acordo com a estrutura estabelecida no estado sólido.

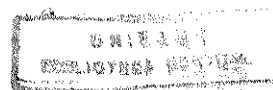
Tabela 2.5: Dados obtidos do espectro de massas do composto **(2-8)** (*e.m. IS*), usando álcool *p*-nitrobenzílico como matriz. Valores calculados usando-se $m/z = ^{193}\text{Ir}$.

COMPOSTO	<i>e.m. IS</i>
[Ir ₈ (CO) ₁₆ (η -Ph)(μ_4 -PPh)(μ -PPh ₂)] (2-8)	$m/z = 2362$ 2334 (M - CO), 2306 (M - 2CO), 2278 (M - 3CO), 2250 (M - 4CO), 2222 (M - 5CO), 2194 (M - 6CO) 2166 (M - 7CO), 2138 (M - 8CO) 2110 (M - 9CO), 2082 (M - 10CO) 2054 (M - 11CO), 2026 (M - 12CO) 1998 (M - 13CO), 1970 (M - 14CO) 1942 (M - 15 CO), 1914 (M - 16CO)

2.5. CONCLUSÕES

Um dos resultados interessantes descritos neste capítulo foi a obtenção do composto $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{13}(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ **(2-6)**, através de duas rotas bastante diferentes, isto é, tanto através das transformações dos compostos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ **(2-3)** e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2\text{Cl})_2]$ **(2-3a)**, durante a cromatografia, quanto através da termólise de $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(2-4)**.

Vale a pena ressaltar também o comportamento peculiar de $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(2-4)** quando comparado ao dos clusters análogos de rutênio e ósmio.⁴⁰ Ao invés de sofrer simples dissociação de CO e ortometalação de um dos grupos fenila ou simples interação de uma ligação P-C do grupo $\mu\text{-PPh}_2$ com o centro metálico deficiente em elétrons, como observado para os cluster $[\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ e $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$, o cluster **(2-4)** sofre fácil fragmentação e a recombinação de seus fragmentos resulta na formação de clusters de alta nuclearidade preferencialmente contendo seis ou oito átomos metálicos. Em outras palavras, apesar do ligante $\mu\text{-PPh}_2$ não impedir a fragmentação do cluster **(2-4)** em condições relativamente brandas, ele parece ser capaz de estabilizar fragmentos dimericos insaturados e, desta forma direcionar o processo de recombinação destas espécies.



2.6. REFERÊNCIAS

- ¹. Corey, E.R.; Dahl, L.F.; Beck, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1202.
- ². (a) Chini, P. *J. Organomet. Chem.* **1980**, 200, 37.
(b) Vargas, M.D.; Nicholls, J.N. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1986**, 30, 123.
- ³. Kharas, K.C.; Dahl, L.F. *Adv. Chem. Phys.* **1988**, 70, 1.
- ⁴. Süss-Fink, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 72.
- ⁵. Demartin, F.; Manassero, M.; Sansoni, M.; Garlaschelli, L.; Martinengo, S.; Canziani, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 903.
- ⁶. Stevens, R.E.; Liu, P.C.C.; Gladfelter, W.L. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 287, 133.
- ⁷. Cinquantini, A.; Zanello, P.; Pergola, R.D.; Garlaschelli, L.; Martinengo, S. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 412, 215.
- ⁸. Ceriotti, A.; Pergola, R.D.; Demartin, F.; Garlaschelli, L.; Manassero, M.; Masciocchi, N. *Organometallics*, **1992**, 11, 756.
- ⁹. Malatesta, L.; Caglio, G.; Angoletta, M. *Chem. Commun.* **1970**, 532.
- ¹⁰. Malatesta, L.; Caglio, G.; Angoletta, M. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 94, 99.
- ¹¹. Garlaschelli, L.; Martinengo, S.; Bellon, P.L.; Demartin, F.; Manassero, M.; Chiang, M.Y.; Wei, C-Y.; Bau, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6664.
- ¹². Demartin, F.; Manassero, M.; Sansoni, M.; Garlaschelli, L.; Sartorelli, U.; Tagliabue, F. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 243, C39.
- ¹³. Demartin, F.; Manassero, M.; Sansoni, M.; Garlaschelli, L.; Sartorelli, U.; Malatesta, M.C. F. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 248, C17.
- ¹⁴. Demartin, F.; Manassero, M.; Mirela, S.; Garlaschelli, L.; Raimondi, C.C.; Martinengo, S. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, C10.
- ¹⁵. Pergola, R.D.; Garlaschelli, L.; Manassero, M.; Masciocchi, N. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 488, 199.
- ¹⁶. Garlaschelli, L.; Malatesta, M.C.; Martinengo, S.; Demartin, F.; Manassero, M.; Sansoni, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 777.
- ¹⁷. Pergola, R.D.; Garlaschelli, L.; Martinengo, S.; Demartin, F.; Manassero, M.; Masciocchi, N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2307.
- ¹⁸. (a) Pierpont, C.G.; Stuntz, G.F.; Shapley, J.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 616.
(b) Pierpont, C.G. *Inorg. Chem.* **1979**, 2972.
- ¹⁹. Demartin, F.; Manassero, M.; Sansoni, M.; Garlaschelli, L.; Raimondi, C.C.; Martinengo, S.; Canziani, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 528.
- ²⁰. Pergola, R.D.; Demartin, F.; Garlaschelli, L.; Manassero, M.; Martinengo, S.; Masciocchi, N.; Strumolo, D. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 846.
- ²¹. Pergola, R.D.; Cea, F.; Garlaschelli, L.; Masciocchi, N.; Sansoni, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1501.
- ²². Pergola, R.D.; Demartin, F.; Garlaschelli, L.; Manassero, M.; Martinengo, S.; Sansoni, M. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3487.

-
- ²³. Pergola, R.D.; Demartin, F.; Garlaschelli, L.; Manassero, M.; Martinengo, S.; Masciocchi, N.; Zanello, P. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3670.
- ²⁴. (a) Fung, A.S.; Tooley, P.A.; Kelley, M.J.; Gates, B.C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 371.
(b) Lamb, H.H.; Krause, T.R.; Gates, B.C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 821.
(c) Lamb, H.H.; Gates, B.C.; Knözinger, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1127.
- ²⁵. Lamb, H.H.; Fung, A.S.; Tooley, P.A.; Puga, J.; Krause, T.R.; Kelley, M.J.; Gates, B.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8367.
- ²⁶. (a) Psaro, R.; Roberto, D.; Ugo, R.; Dossi, C.; Fusi, A. *J. Mol. Catal.* **1992**, 74, 391.
- ²⁷. Roberto, D.; Psaro, R.; Ugo, R. *Organometallics* **1993**, 12, 2292.
- ²⁸. (a) Dossi, C.; Psaro, R.; Roberto, D.; Ugo, R.; Zanderighi, G. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4368.
- ²⁹. Kavi, S.; Gates, B.C. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2939.
- ³⁰. Maloney, S.D.; van Zon, F.B.M.; Kelley, M.J.; Koningsberger, D.C.; Gates, B.C. *Catal. Lett.* **1990**, 5, 161.
- ³¹. Maloney, S.D.; Kelley, M.J.; Gates, B.C. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 435, 377.
- ³². (a) Nicholls, J.N.; Raithby, P.R.; Vargas, M.D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1617.
(b) Livotto, F.S.; Raithby, P.R.; Vargas, M.D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1797.
- ³³. Taylor, R.C.; Kolodny, R.; Walters, D.B. *Synthesis in Inorg. and Metal-Organic Chem.* **1973**, 3, 175.
- ³⁴. Rivomanana, S.; Lavigne, G.; Lugan, N.; Bonnet, J.-J. *Organometallics* **1991**, 10, 2285.
- ³⁵. Ros, R.; Scrivanti, A.; Albano, V.G.; Braga, D.; Garlaschelli, L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2411.
- ³⁶. (a) Basset, J.M.; Choplin, A. *J. Mol. Catal.* **1993**, 21, 95 e referências.
(b) Basset, J.M.; Candy, J.P.; Choplin, A.; Didillon, B.; Quignard, F.; Théollier, A. em *Perspectives in Catalysis*, Thomas & Zamaraev Eds.; Blackwell Scientific Publications, Oxford, pp.125.
- ³⁷. Lindner, E.; Schilling, B. *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3266.
- ³⁸. Dr. Dario Braga. Dr. Fabrizia Grepioni - Dipartimento di Chimica 'G. Ciamician' - Università degli Studi di Bologna - Itália.
- ³⁹. Albano, V.G.; Braga, D.; Ros, R.; Scrivanti, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 866.
- ⁴⁰. (a) Carty, A.J. *Pure & Appl. Chem.* **1982**, 54, 113.
(b) Colbran, S.B.; Irele, P.T.; Johnson, B.F.G.; Lahoz, F.J.; Lewis, J.; Raithby, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2023.

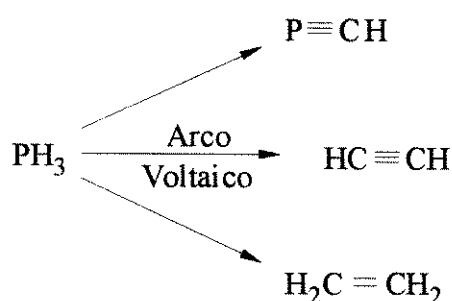
CAPÍTULO 3

Tentativas de Induzir a Coordenação do Ligante $P\equiv C Bu^t$ a uma Série de Clusters Tetranucleados de Irídio e Mistos

3.1. INTRODUÇÃO

Os fosfa-alquinos ($P\equiv CR$) são compostos que contêm uma ligação tripla entre os átomos de carbono e fósforo. Apresentam um comportamento versátil, que abre novas perspectivas nos campos da química orgânica, inorgânica e organometálica.

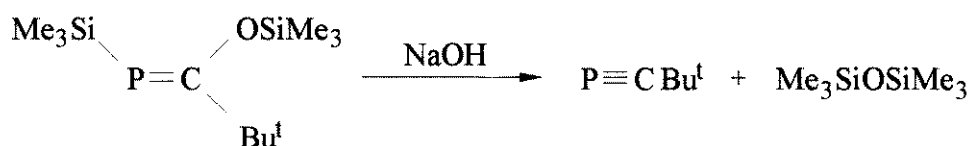
Em 1961, quando *T.E.Gier* anunciou a síntese e a caracterização de $P\equiv CH$, foi pequeno o interesse da comunidade científica, permanecendo este composto como uma mera curiosidade química.¹ Na realidade, a rota de síntese do fosfa-acetileno, descrita por *Gier*, era pouco atrativa, pois envolvia a descarga num arco voltaico, entre eletrodos de carbono, em uma atmosfera de um gás extremamente reativo, o PH_3 (Esquema 3.1).



Esquema 3.1

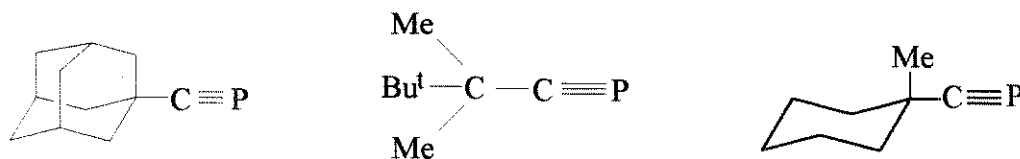
Além disto o fosfa-alquino inflama-se espontaneamente e sofre polimerização rapidamente, originando um sólido preto que apresenta características pirofóricas, mesmo a temperaturas inferiores a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Entretanto, a grande barreira para o desenvolvimento de rotas de síntese para os fosfa-alquinos foi o fato dos químicos acreditarem na chamada regra da dupla ligação,^{2,3} que estipulava que os compostos com ligação múltipla deveriam restringir-se aos elementos do primeiro período da tabela periódica. Esta idéia está baseada na crença de que as interações entre os orbitais $3p\pi$ e $4p\pi$ seriam muito pequenas para serem significativas, em comparação com a sobreposição eficiente entre os orbitais $2p\pi$ e $2p\pi$, responsável pela ligação múltipla nos compostos O_2 , N_2 , CO , NO , etc. No entanto, esta idéia teve que ser modificada, pois mais e mais compostos contendo ligações $\text{P}=\text{C}$, $\text{P}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{Si}$, $\text{P}=\text{P}$, $\text{Si}=\text{Si}$ e $\text{As}=\text{As}$ vêm sendo sintetizados.^{4,5}

O primeiro fosfa-alquino estável, o t-butilfosfa-acetileno $\text{P}\equiv\text{C}\text{Bu}^t$,⁶ foi obtido através da eliminação de hexametildisiloxano do fosfa-alqueno correspondente, catalisada por uma base (**Esquema 3.2**).



Esquema 3.2

Hoje, já é possível sintetizar vários fosfa-alquinos cineticamente estáveis quando o substituinte R, no átomo de carbono, é suficientemente volumoso, (**Esquema 3.3**).^{4b}



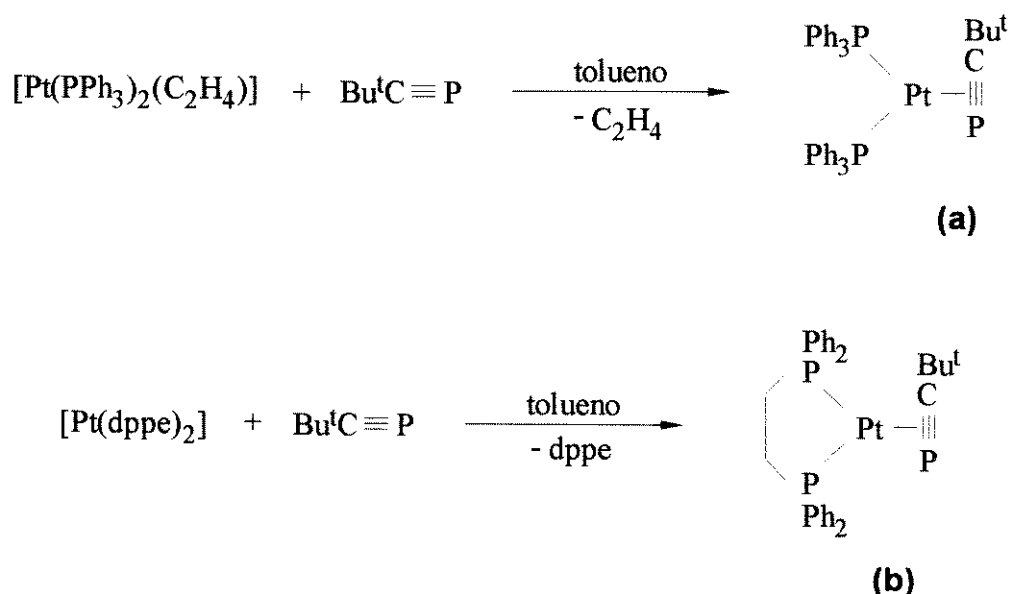
Esquema 3.3

3.1.1. Química de Coordenação dos Fosfa-alquinos

A química de coordenação dos fosfa-alquinos possui um enorme potencial a ser explorado, visto que estes compostos podem tanto coordenar-se através da ligação tripla, tal como um alquino,^{4a,7} quanto através do par de elétrons livres do átomo de fósforo.

Os fosfa-alquinos são moléculas lineares, com uma ligação múltipla entre os átomos de fósforo e carbono extremamente curta (1,54 Å) quando comparada com P=C (1,70 Å) e P–C (1,87 Å). Estudos de espectroscopia fotoeletrônica revelaram que o HOMO é do tipo π , e que a separação π -n é maior do que a encontrada, por exemplo, para as nitrilas (RC≡N), indicando que a coordenação lateral é preferida em relação à coordenação através do par de elétrons livres do fósforo.⁶

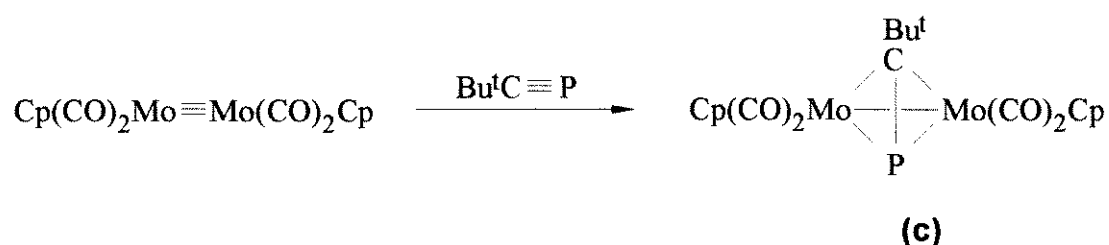
São vários os complexos conhecidos contendo fosfa-alquinos com coordenação lateral (*side-on*), devendo-se as primeiras descrições a Nixon e colaboradores,^{9,10} com a preparação de complexos de platina como descrito no **Esquema 3.4**, obtidos à temperatura ambiente.



Esquema 3.4

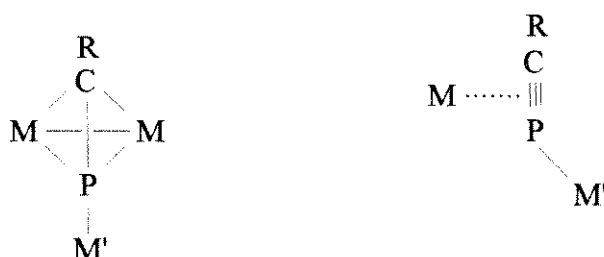
A estrutura do complexo **(a)** foi estabelecida através de uma análise de difração de raios-X que confirmou a ligação do tipo η^2 - e revelou o aumento do comprimento da ligação carbono-fósforo para 1,67 Å, consistente com a diminuição do carácter da ligação tripla, o que está de acordo com a doação de densidade eletrônica de um orbital π preenchido do fosfa-alquino, e com a presença de densidade eletrônica nos orbitais π^* devido à retrodoação $d \rightarrow \pi^*$. Outra característica deste complexo é a baixa constante de acoplamento observada ($^1J_{P-Pt} = 62$ Hz) entre o átomo de platina e o fósforo do fosfa-alquino, revelando um fraco carácter s nesta ligação.⁹

A coordenação através da ligação tripla pode originar, como ocorre com os alquinos, complexos contendo o ligante fosfa-alquino em ponte entre dois metais, como por exemplo, o complexo binucleado $[Mo_2(CO)_4(Cp)_2(PCBu^t)]$ **(c)**, resultante da adição do fosfa-alquino a uma ligação tripla metal-metal **(Esquema 3.5)**.^{4a}

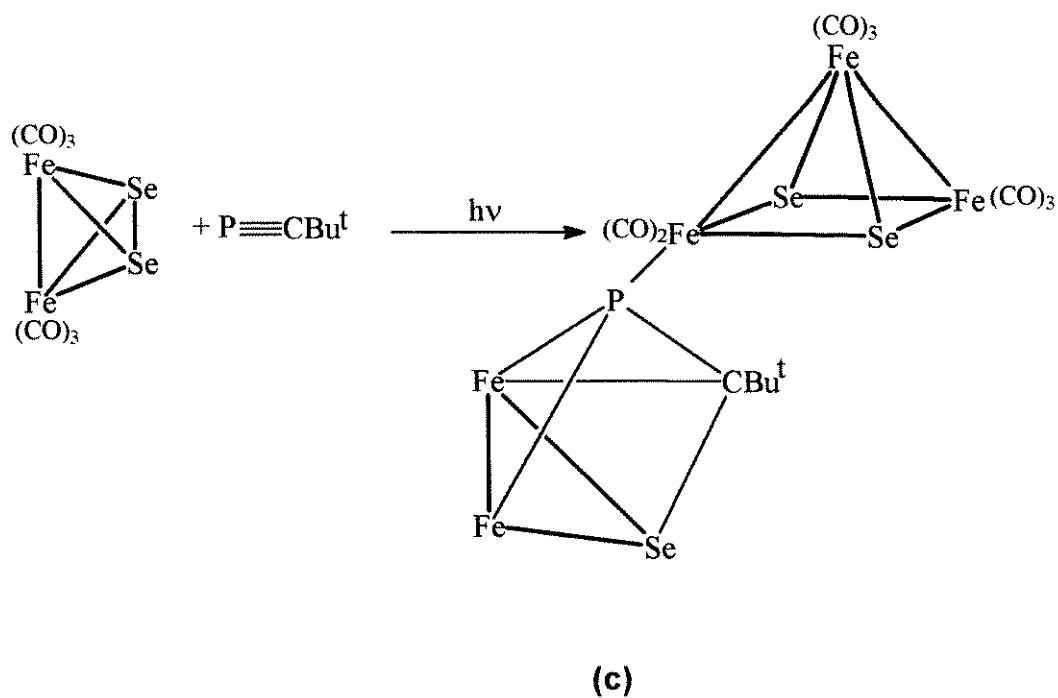
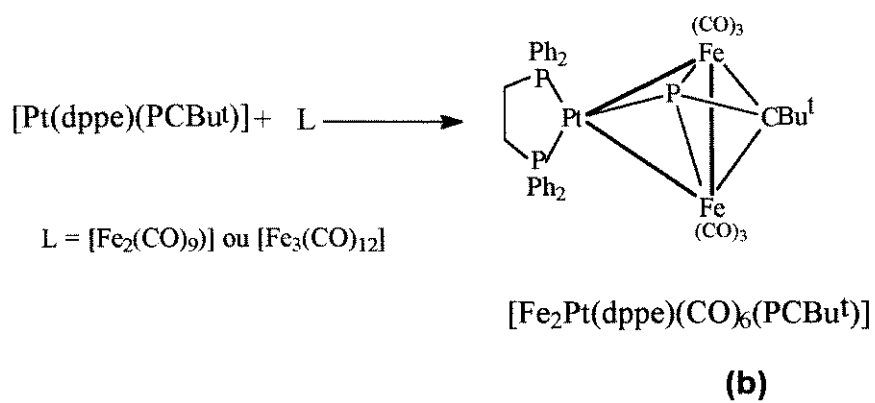


Esquema 3.5

Porém, contrariamente ao que acontece com os alquinos, o par eletrónico do átomo de fósforo concede-lhe uma possibilidade adicional de coordenação,^{4a} sendo possível a formação de complexos do tipo descritos no **Esquema 3.6**.

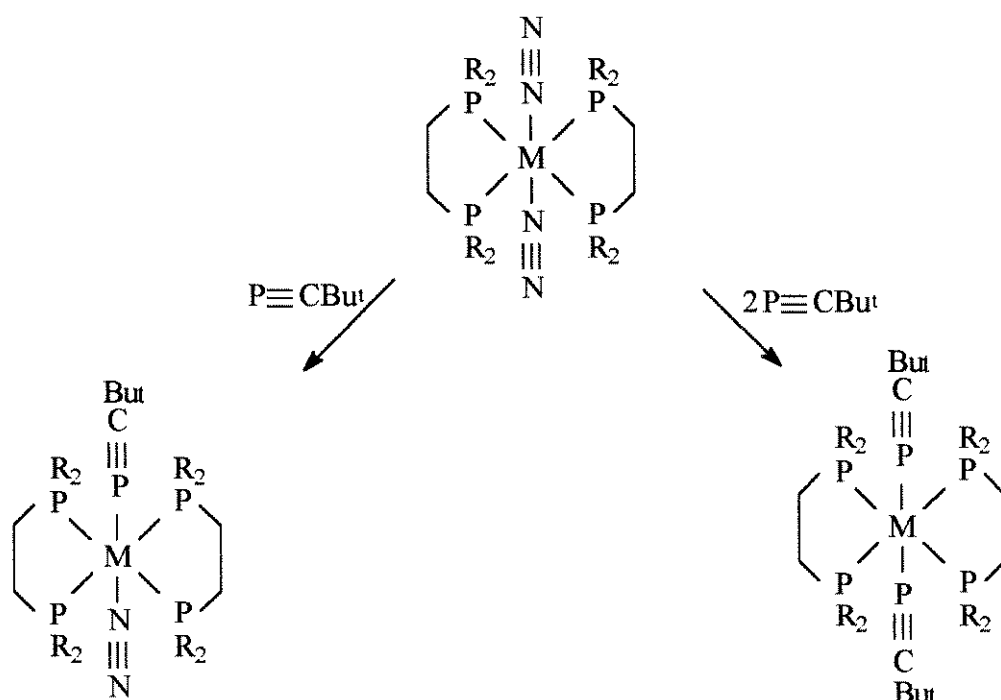


Esquema 3.6



Esquema 3.8.: Exemplos da interação de $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$ com sistemas polinucleados

Embora prevaleçam os exemplos de coordenação lateral do fosfa-alquino na literatura, a coordenação η^1 - pode tornar-se preferencial se houver impedimentos estereoquímicos que impossibilitem a aproximação lateral do ligante ao centro metálico. Os exemplos conhecidos são descritos por *Nixon e colaboradores*,¹³ e envolvem complexos de molibdênio e tungstênio que possuem duas fosfinas quelantes bidentadas, e foram obtidos através da substituição de N_2 por $P\equiv CBut^t$, segundo as reações descritas no **Esquema 3.9**:



Esquema 3.9¹³

3.2. OBJETIVOS

- 1) Investigar a coordenação do fosfa-alquino $P\equiv C Bu^t$ aos seguintes sistemas tetranucleados, homo e heteronucleados contendo irídio, sob condições brandas, de modo a evitar a oligomerização do $P\equiv C Bu^t$ e a fragmentação dos clusters.

- Os compostos $[H Ir_4(CO)_{10}(\mu-PPh_2)]^{14}$ **(3-4)** e $[Cp_2W_2Ir_2(CO)_{10}]^{15}$ **(3-5)** foram escolhidos, inicialmente, pois reagem com fosfinas e fosfitos sob condições brandas para produzir compostos do tipo $[H Ir_4(CO)_9(\mu-PPh_2)L]^{14}$ e $[Cp_2W_2Ir_2(CO)_9L]^{16}$ (L = fosfinas e fosfitos). Desta forma, esperava-se que as reações com o $P\equiv C Bu^t$ pudessem levar à formação de produtos de substituição, através da coordenação do fosfa-alquino pelo par de elétrons livres do átomo de fósforo. Além disto, o composto **(3-5)** também reage com acetilenos, através de dois caminhos:¹⁷ i) clivagem da ligação W-W formando compostos do tipo $[Cp_2W_2Ir_2(CO)_8(RCCR)]$; ii) clivagem da ligação Ir-W e do ligante produzindo compostos do tipo $[Cp_2W_2Ir_2(CO)_6(\mu_3-CR)(\mu_3-\eta^3-C_3R_3)]$. Esperava-se, desta forma, que o fosfa-alquino pudesse interagir, alternativamente, através da ligação tripla, como observado para a maioria dos sistemas mononucleados.

- Os clusters aniônicos $X[H Ir_4(CO)_{11}]$ (X = K **(3-1a)** ou PPN **(3-1b)**),¹⁸ $X[Ir_4(CO)_{11}(CO_2C_2H_5)]$ (X= Na **(3-3a)** ou PPN **(3-3b)**),¹⁸ $Bu_4N[Ir_4(CO)_{11}Br]^{19}$ **(3-2)** e $HDBU[Ir_4(CO)_{10}(PPh_2)]^{14}$ **(3-4a)** eram considerados bons candidatos para as reações com o $P\equiv C Bu^t$, visto que os raros exemplos de coordenação do fosfa-alquino a clusters envolviam os clusters aniônicos $[HM_3(CO)_{11}]^-$ (M = Fe e Ru) **(Esquema 3.8 (a))**.

- 2) Investigar as reações do cluster $[H Ir_4(CO)_{10}(\mu-PPh_2)]$ **(3-4)** com os compostos $[Pt(PPh_3)_2(PCBu^t)]^{20}$ **(3-10)** e $[Pt(dppe)(PCBu^t)]^{21}$ **(3-12)**, nos quais o $P\equiv C Bu^t$ encontra-se coordenado através da ligação tripla, com o objetivo de testar a possibilidade i) de se induzir a substituição de um ligante CO em **(3-4)** pelo par de elétrons livres do átomo de fósforo do $P\equiv C Bu^t$ coordenado ii) dos compostos **(3-10)** e **(3-12)** funcionarem como transferidor de $P\equiv C Bu^t$ para o cluster **(3-4)**.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. Tentativas de Coordenar o Fosfa-alquino $P\equiv C Bu^t$ aos Clusters Tetranucleados homo e heteronucleados contendo Irídio

As reações, tanto dos clusters neutros, $[H Ir_4(CO)_{10}(\mu-PPh_2)]$ (**3-4**) e $[CpW_2Ir_2(CO)_{10}]$ (**3-5**), quanto dos clusters aniônicos, $X[H Ir_4(CO)_{11}]$ ($X = K$ (**3-1a**) ou PPN (**3-1b**)), $X[Ir_4(CO)_{11}(CO_2C_2H_5)]$ ($X = Na$ (**3-3a**) ou PPN (**3-3b**)) e $Bu_4N[Ir_4(CO)_{11}Br]$ (**3-4a**), com o $P\equiv C Bu^t$, em uma variedade de condições, foram infrutíferas.

Comparando-se esses resultados com aqueles obtidos anteriormente, para os clusters trinucleados $[HM_3(CO)_{11}]$,¹² descritos no **Esquema 3.8(a)**, pode-se propor que o $P\equiv C Bu^t$ reage preferencialmente com sistemas ricos em elétrons. De acordo com as regras de Wade,²² um sistema tetraédrico (nido - bipirâmide trigonal) possui 6 pares de elétrons esqueletais ($S = 6$) que podem ser localizados nas seis ligações M-M, enquanto que os 6 pares de elétrons do esqueleto metálico do triângulo (aracno-bipirâmide trigonal) ($S = 6$), se localizados, resultariam formalmente em três ligações duplas M-M. De acordo com estas considerações, os clusters trinucleados seriam mais ricos em elétrons que os tetranucleados, o que possivelmente explicaria as diferenças nas suas reatividades $P\equiv C Bu^t$.

3.3.2. Reações entre o cluster $[H Ir_4(CO)_{10}(\mu-PPh_2)]$ (**3-4**) e os compostos $[Pt(PPh_3)_2(PCBu^t)]$ (**3-10**) e $[Pt(dppe)(PCBu^t)]$ (**3-12**)

A reação entre o cluster (**3-4**) e o composto $[Pt(PPh_3)_2(PCBu^t)]$ (**3-10**), em CH_2Cl_2 , à temperatura ambiente, resultou na formação de um único produto, de cor laranja, que foi identificado como sendo $[H Ir_4(CO)_9(\mu-PPh_2)PPh_3]$ (**3-11**).¹⁴ Pode-se propor que o composto (**3-10**) sofre decomposição liberando PPh_3 no meio reacional e,

como o cluster **(3-4)** sofre fácil substituição de CO por fosfinas e fosfitos, o composto **(3-11)** foi o único produto desta reação.

Foi então investigada a reação entre **(3-4)** e o composto contendo uma fosfina bidentada [Pt(dppe)(PCBu^t)] **(3-12)**, mais estável do que o composto **(3-10)**.

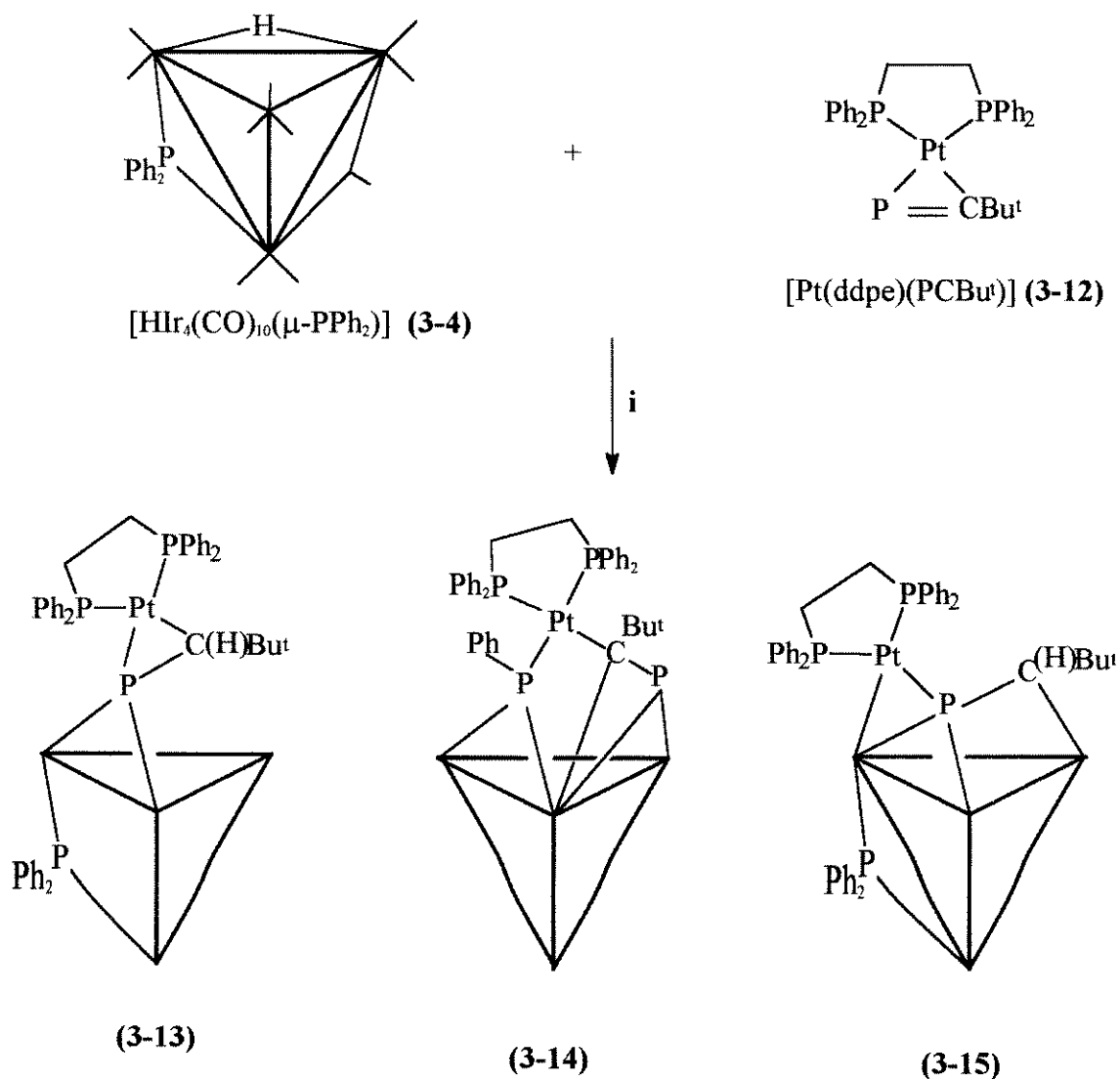
A reação entre **(3-4)** e **(3-12)**, à temperatura ambiente e em CH₂Cl₂, durante 5 dias, seguida da separação da mistura marrom por c.c.d., forneceu dois produtos, um de cor laranja e o outro de cor marrom, que foram separados por c.c.d., além de outros produtos em rendimentos baixíssimos que não puderam ser caracterizados. No entanto, foi estabelecido através de RMN de ³¹P {¹H} que o composto de cor laranja era, na verdade, uma mistura de dois compostos, na proporção aproximada de 1:1, que não puderam ser separados por c.c.d. e nem por cristalização. Estes dois compostos são estáveis em solução e no estado sólido, sob atmosfera inerte. O composto de cor marrom é instável em solução, mesmo sob atmosfera inerte.

Apesar de inúmeras tentativas, ainda não foi possível obter cristais destes compostos para análises de difração de raios-X, que estabeleceriam inequivocamente sua composição e estrutura. O espectro de massas da mistura dos compostos de cor laranja não foi obtido e o do composto marrom não forneceu qualquer indicação de íon molecular, devido à decomposição desta espécie na sonda. Como as análises elementares não permitem estabelecer inequivocamente o número de ligantes CO presentes em moléculas com pesos moleculares tão altos quanto os destes compostos, existe uma incerteza na formulação destas espécies. Entretanto, experimentos de RMN multinuclear permitiram estabelecer a natureza dos ligantes fosforados, seus prováveis modos de coordenação, e possíveis estruturas simplificadas foram propostas para os três compostos, [Ir₄(CO)_x(μ-PPh₂){Pt(dppe)PC(H)Bu^t}] **(3-13)**, e [Ir₄(CO)_x(PCBu^t){Pt(dppe)(μ₃-PPh)}] **(3-14)**, cuja mistura é laranja, e [Ir₄(CO)_x(μ-PPh₂){Pt(dppe)PC(H)Bu^t}] **(3-15)**, de cor marrom, (x= 8, 9 ou 10), e estão ilustradas no **Esquema 3.11**.

Os espectros de RMN dos compostos **(3-13)**, **(3-14)** e **(3-15)**, descritos a seguir, foram obtidos à temperatura ambiente e em CD₂Cl₂, quando não for especificado o contrário.

As atribuições das ressonâncias nos espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ nos compostos (3-13), (3-14) e (3-15) foram feitas levando-se em consideração as seguintes observações:²³

- os fósforos em posição *trans* a grupos com grande influência *trans* apresentam as menores constantes de acoplamento;
- os valores dos acoplamentos $^1J_{\text{P-Pt}}$ são da ordem de 2000 a 4000 Hz, enquanto que os valores dos acoplamentos $^nJ_{\text{P-Pt}}$ ($n = 2$ ou 3) são bem menores, da ordem de 100 Hz.



i) à temperatura ambiente em CH_2Cl_2 , 5 dias

Esquema 3.11.: Reação de $[\text{HfIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2-4) com $[\text{Pt}(\text{dppe})(\text{PCBu}^t)]$ (3-12)

3.3.3. Caracterização dos Compostos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_x(\mu\text{-PPh}_2)\{\text{Pt}(\text{dppe})\text{PC}(\text{H})\text{Bu}^t\}]$ (3-13) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_x(\text{PCBu}^t)\{\text{Pt}(\text{dppe})(\mu_3\text{-PPh})\}]$ (3-14) ($x = 8, 9$ ou 10)

Os compostos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_x(\mu\text{-PPh}_2)\{\text{Pt}(\text{dppe})\text{PC}(\text{H})\text{Bu}^t\}]$ (3-13) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_x(\text{PCBu}^t)\{\text{Pt}(\text{dppe})\text{PPh}\}]$ (3-14) ($x = 8, 9$ ou 10) foram analisados através de espectroscopia no infravermelho em solução (parte experimental 6.3.12) e de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (Tabela 3.1), ^1H , ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ e ^{195}Pt $\{^1\text{H}\}$ (Tabela 3.2).

Observou-se no espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ que ambos os compostos contêm quatro fósforos que acoplam entre si, porém, enquanto no composto (3-13) todos os fósforos acoplam com a platina, no composto (3-14) os acoplamentos de apenas três dos fósforos foram observados (Figura 3.1).

O espectro de RMN de ^{195}Pt $\{^1\text{H}\}$ da mistura dos compostos (3-13) e (3-14) indicou que possuem estruturas muito semelhantes (Tabela 3.2, Figura 3.2), pois os deslocamentos químicos dos núcleos de platina nas duas espécies são muito próximos, em δ 3395,4 e 3529,6, respectivamente.

O espectro de RMN de ^1H da mistura dos compostos (3-13) e (3-14) não permitiu identificar as ressonâncias específicas de cada um dos compostos. Observam-se um multiplete referente às fenilas entre δ 7,9 e 6,5 (m, Ph), um duplo dublete em δ 4,2 (1H, d,d $J_{\text{H-P}} = 12$ e 3 Hz), um multiplete referente aos grupos CH_2 dos ligantes dppe entre δ 2,5 e 1,5 (m, CH_2), e dois singletes em δ 1,3 (s, 9H), e 0,5 (s, 9H) referentes a dois grupos t-butila. Não foram observadas ressonâncias características de hidretos metálicos. Para determinar se havia hidretos fluxionais, à temperatura ambiente, foi obtido um espectro da mistura a -90°C , que também não mostrou ressonância alguma em frequências baixas, confirmando que os compostos (3-13) e (3-14) não possuem ligantes hidretos.

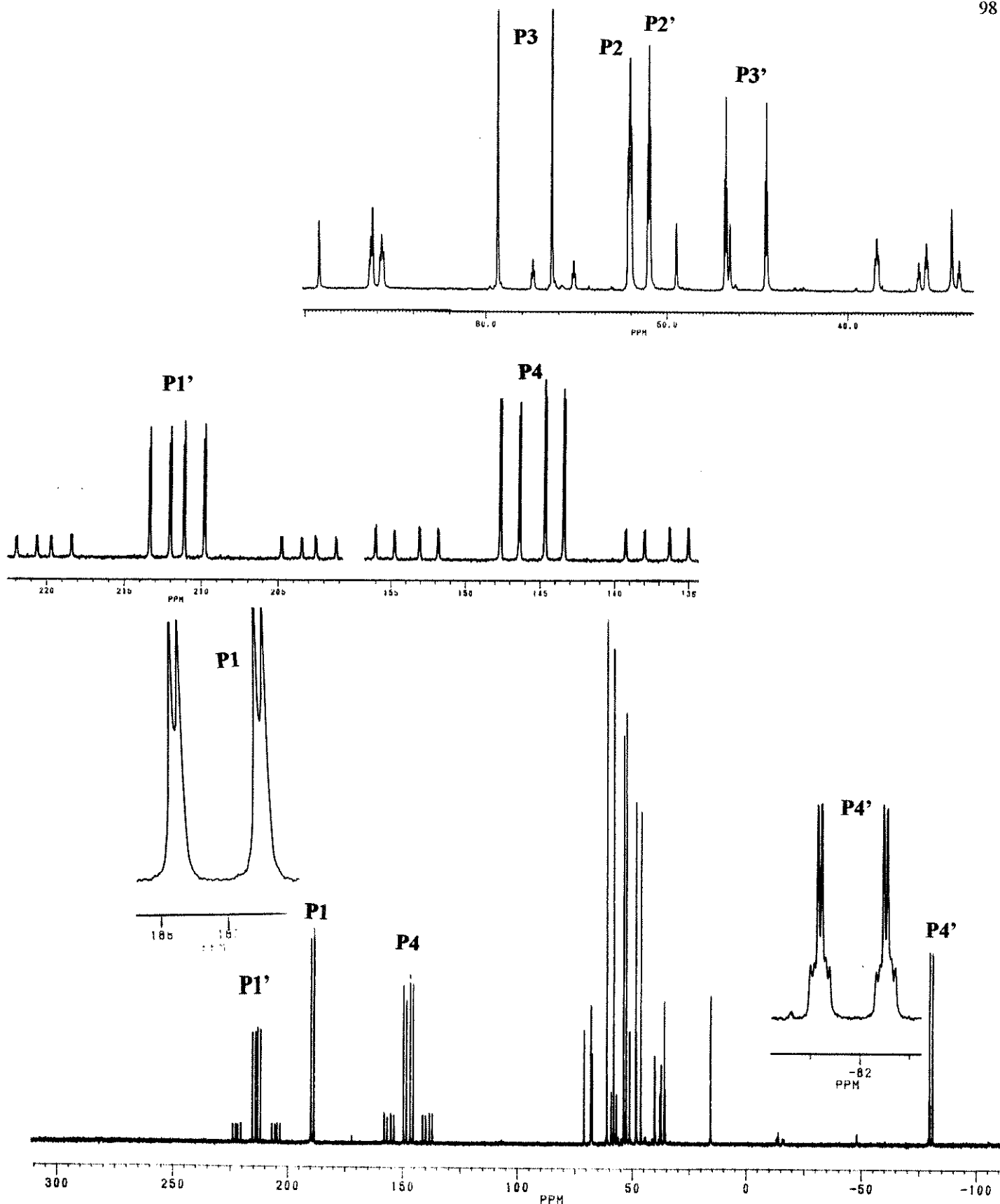


Figura 3.1: Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ da mistura de compostos (3-13) e (3-14), à temperatura ambiente, em CD_2Cl_2 .

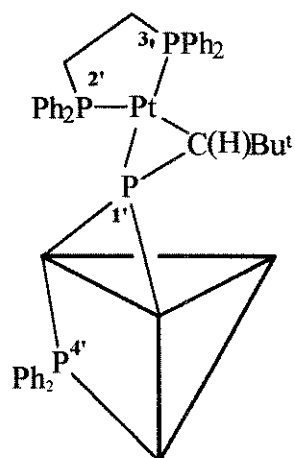
Tabela 3.1.: Dados de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ para os compostos **(3-13)** e **(3-14)**.

$[\text{Ir}_4(\text{CO})_x(\text{PPh}_2)\{\text{Pt}(\text{dppe})\text{PC}(\text{H})\text{Bu}^t\}]$ (3-13)

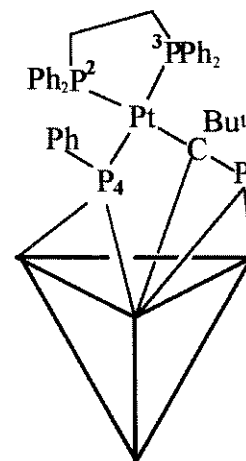
δ em ppm	$J_{\text{P-P}}$ em Hz	$J_{\text{P-Pt}}$ em Hz
$\text{P}_{1'}$ 211,6	273 $\text{P}_{1'}$ - $\text{P}_{3'}$ 161 $\text{P}_{1'}$ - $\text{P}_{4'}$ 15 $\text{P}_{1'}$ - $\text{P}_{2'}$	2086
$\text{P}_{2'}$ 51,0	15 $\text{P}_{2'}$ - $\text{P}_{1'}$ 10 $\text{P}_{2'}$ - $\text{P}_{3'}$	3733
$\text{P}_{3'}$ 45,6	273 $\text{P}_{3'}$ - $\text{P}_{1'}$ 10 $\text{P}_{3'}$ - $\text{P}_{2'}$ 9 $\text{P}_{3'}$ - $\text{P}_{4'}$	2592
$\text{P}_{4'}$ -81,8	161 $\text{P}_{4'}$ - $\text{P}_{1'}$ 9 $\text{P}_{4'}$ - $\text{P}_{3'}$	162

$[\text{Ir}_4(\text{CO})_x(\text{PCBu}^t)\{\text{Pt}(\text{dppe})\text{PPh}\}]$ (3-14)

δ em ppm	$J_{\text{P-P}}$ em Hz	$J_{\text{P-Pt}}$ em Hz
P_1 187,1	154 P_1 - P_4 11 P_1 - P_2	—
P_2 52,0	11 P_2 - P_1 10 P_2 - P_4	3322
P_3 57,8	361 P_3 - P_4	2397
P_4 145,41	361 P_4 - P_3 154 P_4 - P_1 10 P_4 - P_2	2038



(3-13)



(3-14)

Tabela 3.2.: Dados de RMN de $^{195}\text{Pt} \{^1\text{H}\}$ para os compostos **(3-13)** e **(3-14)**.

$[\text{Ir}_4(\text{CO})_x(\text{PPh}_2)\{\text{Pt}(\text{dppe})\text{PC}(\text{H})\text{Bu}^t\}]$ **(3-13)**

δ em ppm	$J_{\text{Pt-P}}$ em Hz
3395,4	2086 Pt-P _{1'}
	3733 Pt-P _{2'}
	2592 Pt-P _{3'}
	162 Pt-P _{4'}

$[\text{Ir}_4(\text{CO})_x(\text{PCBu}^t)\{\text{Pt}(\text{dppe})\text{PPh}\}]$ **(3-14)**

δ em ppm	$J_{\text{P-Pt}}$ em Hz
3529,6	3322 Pt-P ₂
	2397 Pt-P ₃
	2038 Pt-P ₄

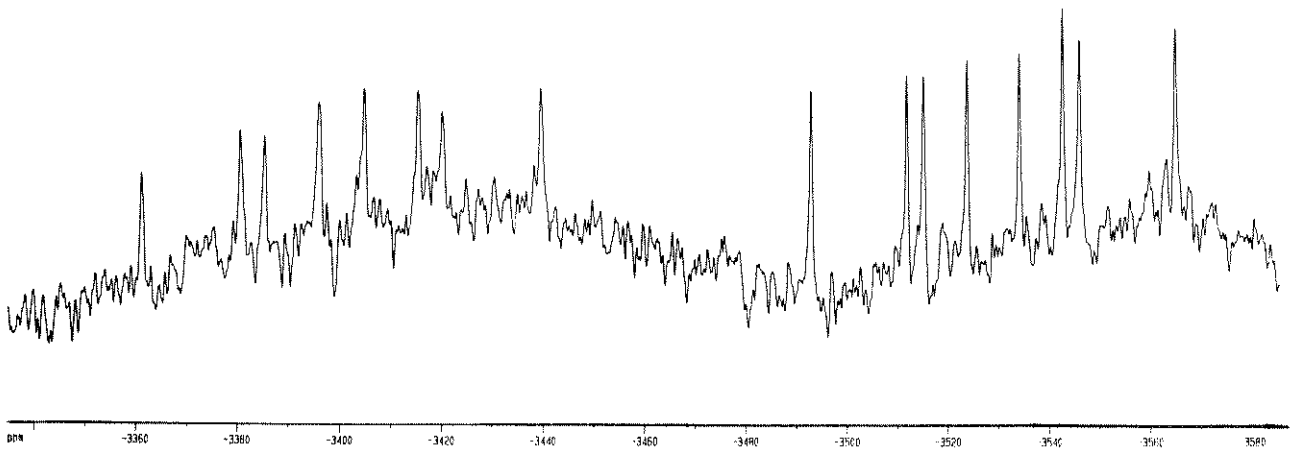


Figura 3.2: Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt} \{^1\text{H}\}$ dos compostos **(3-13)** e **(3-14)**, à temperatura ambiente, em CD_2Cl_2 .

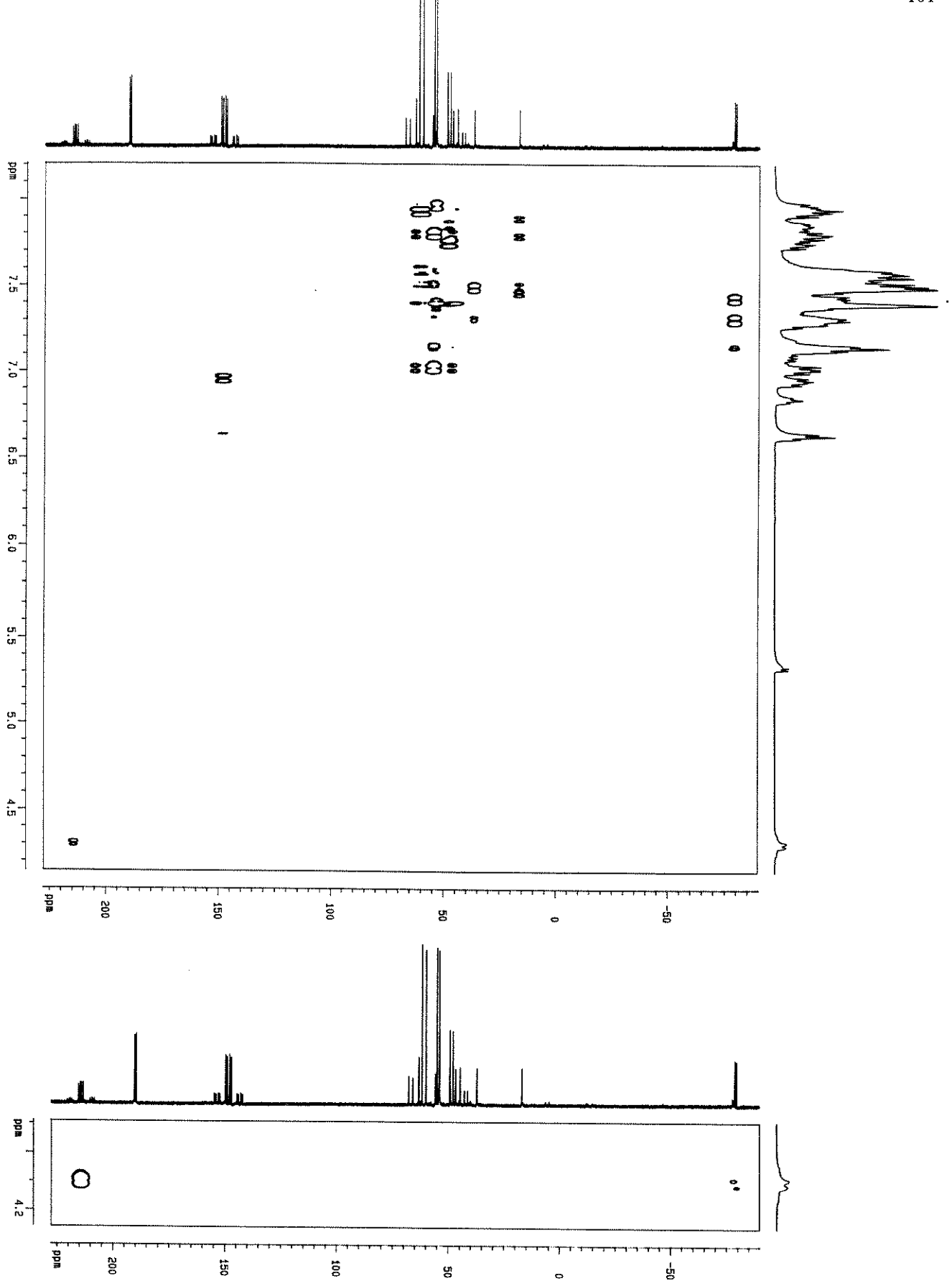
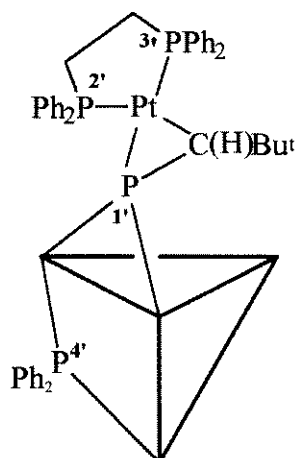


Figura 3.3: Espectro HETCOR de ^{31}P e ^1H dos compostos (3-13) e (3-14)

Um experimento de correlação heteronuclear HETCOR ^{31}P e ^1H da mistura de compostos **(3-13)** e **(3-14)** (**Figura 3.3**) permitiu propor as atribuições discutidas abaixo:

- Composto **(3-13)**:



(3-13)

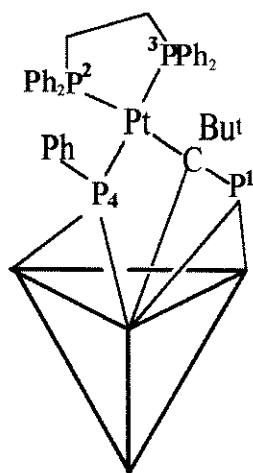
i) o fósforo em δ 211,6 (P 1') pertence ao ligante PCBu^t , visto que não acopla com os hidrogênios de grupos fenila;

ii) o fósforo em δ 211,6 (P 1'), acopla com o hidrogênio em δ 4,2, com uma constante de acoplamento de 12 Hz;

iii) o fósforo em δ -81,8 (P 4') acopla com os hidrogênios de grupos fenila e com o hidrogênio em δ 4,2, com um $J = 3$ Hz. Este fósforo pertence a um grupo fosfido em ponte. Propõe-se que não existe interação entre os átomos metálicos desta ponte, pois o deslocamento químico do fósforo aparece em frequência bastante baixa (veja discussão no **Capítulo 1**);

iv) os fósforos em δ 51,2 (P 2') e 45,6 (P 3') pertencem ao ligante dppe, pois acoplam com hidrogênios de grupos fenila e de grupos metileno.

- Composto **(3-14)**:



(3-14)

i) o fósforo em δ 187,1 (P 1) foi atribuído ao ligante PCBu^t , visto que não acopla com os átomos de hidrogênio dos grupos fenila;

ii) o fósforo em δ 145,5 (P 4) acopla com os hidrogênios de fenilas;

iii) os fósforos em δ 52,0 (P 2) e 57,8 (P 3) pertencem ao ligante dppe.

O deslocamento químico observado para os hidrogênios em δ 4,2 no composto **(3-13)** indica que ocorreu a transferência do hidreto do composto de partida **(3-4)** para o ligante PCBu^t . Pela magnitude dos acoplamentos $J_{\text{H-P}} = 12$ e 3 Hz, ficou evidente que a migração do hidreto não havia ocorrido para o átomo de fósforo. Foi estabelecido, através de um experimento de diferença de nOe, que a migração do hidreto ocorreu para o átomo de carbono do ligante PCBu^t , pois existem interações espaciais entre o hidrogênio em δ 4,2 e os hidrogênios do grupo t-butila em δ 0,5. Foi estabelecido também, através deste experimento, que o grupo t-butila em δ 1,3 não interage espacialmente com nenhum dos outros hidrogênios presentes na molécula (**Figura 3.4**).

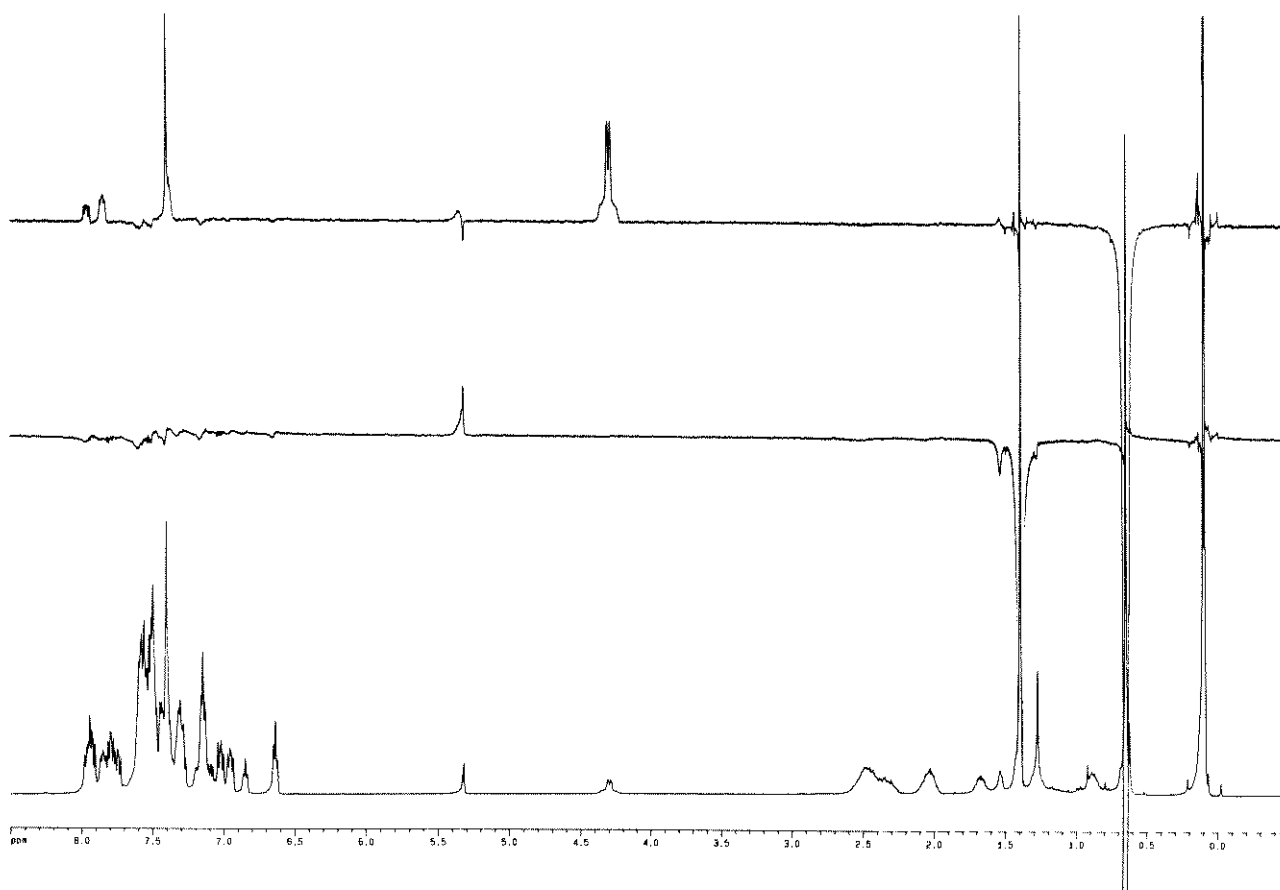
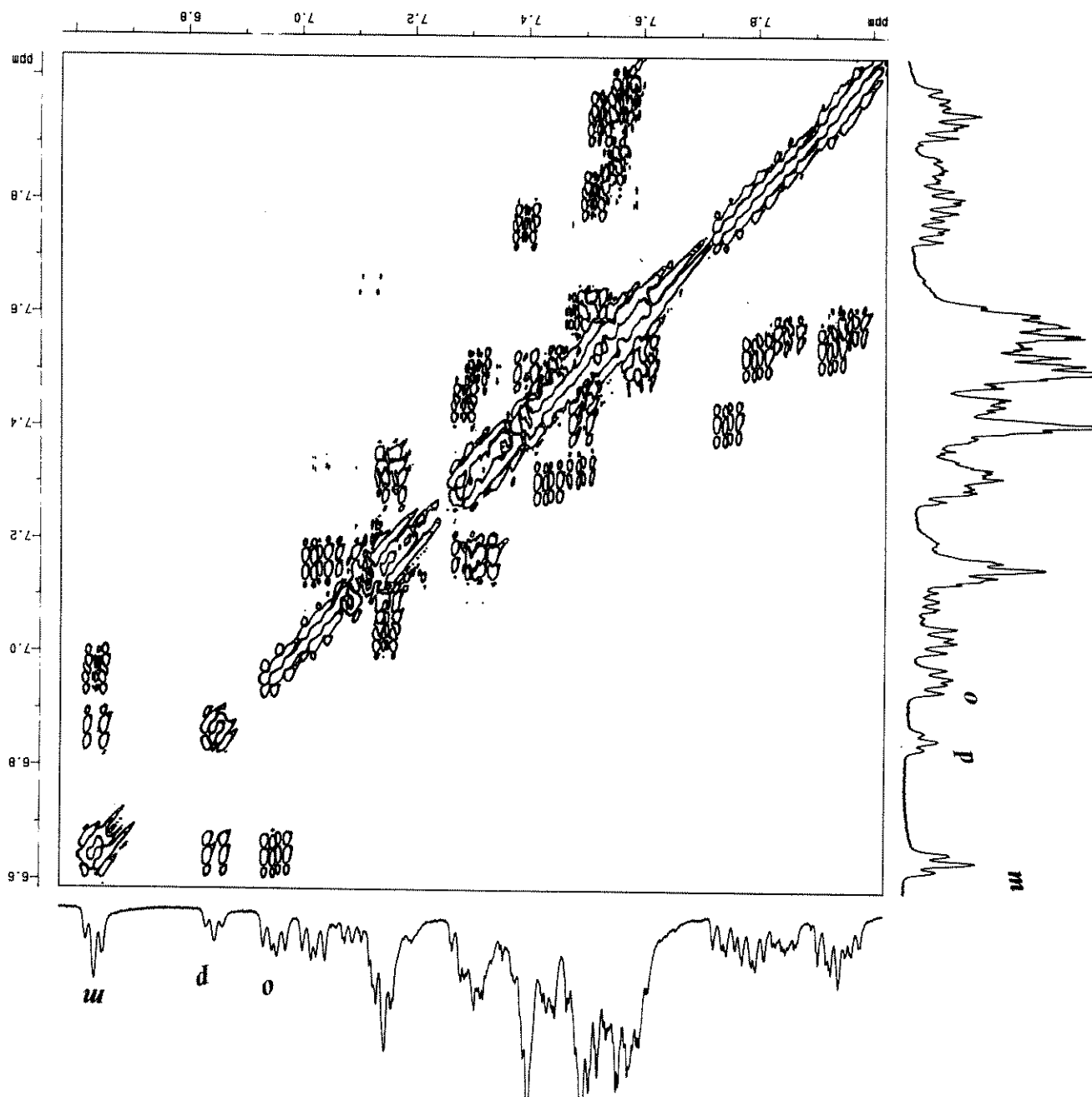


Figura 3.4.: Espectro de diferença de nOe dos compostos **(3-13)** e **(3-14)**

Figura 3.5.: Espectro COSY ^1H - ^1H dos compostos (3-13) e (3-14)



Com os experimentos HETCOR e de diferença de nOe foi impossível estabelecer o que havia ocorrido com o outro hidreto metálico do composto de partida **(3-4)** pois, pelos resultados obtidos, apenas o composto **(3-13)** apresentava hidrogênio ligado à cadeia fosforada e nenhum deles apresentava ligante hidreto.

Através de um espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ foi confirmada a presença de apenas um grupo CH em δ 38,2 (d, $J_{\text{C-P}} = 104$ Hz). Observam-se, ainda, ressonâncias devidas às carbonilas em δ 217,9 (ponte) e δ 182,1 - 165,1 (terminais) que, infelizmente, não puderam ser atribuídas a cada um dos compostos, já que o reagente de partida não havia sido enriquecido com ^{13}CO ; um multiplete referente às fenilas entre δ 147,0 e 127,0, um multiplete referente aos grupos CH_2 em δ 31,8, e dois dubletes referentes aos grupos t-butila em δ 30,8 e 30,1, com $J_{\text{C-P}} = 4$ e 8 Hz, respectivamente. As atribuições dos grupos CH, CH_2 e CH_3 foram confirmadas através de um experimento DEPT.

Um experimento COSY de ^1H - ^1H estabeleceu que as ressonâncias que aparecem entre δ 7,0 e 6,6 pertencem aos prótons *orto* em δ 7,0, *para* em δ 6,8 e *meta* em δ 6,6 de apenas um dos grupos fenila (**Figura 3.5**). Através do HETCOR foi possível estabelecer que estes prótons acoplam com o átomo de fósforo (P **4**) do composto **(3-14)**. Em outras palavras, ao invés do ligante $\mu\text{-PPh}_2$ esperado, este composto possui um ligante fosfinidina ($\mu_3\text{-PPh}$). Desta forma, a formação do composto **(3-14)** deve ter envolvido a adição oxidativa de uma ligação P-C do grupo $\mu\text{-PPh}_2$ no composto **(3-4)**, com a formação de fragmentos Ph e PPh, seguida da eliminação redutiva de uma molécula de benzeno. Processos desta natureza ocorrem em clusters,²⁴ entretanto, normalmente, necessitam de energias de ativação relativamente altas, isto é, nunca foram observados nas condições de formação do composto **(3-14)**.

3.3.4. Caracterização do Composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_x(\mu\text{-PPh}_2)\{\text{Pt}(\text{dppe})\text{PC}(\text{H})\text{Bu}^t\}]$ (3-15) $x = 8, 9$ ou 10

O composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_x(\mu\text{-PPh}_2)\{\text{Pt}(\text{dppe})\text{PC}(\text{H})\text{Bu}^t\}]$ (3-15), ($x = 8, 9$ ou 10), foi formulado somente baseado nos espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ e ^1H , pois sofreu decomposição em solução antes que fosse possível obter os espectros de RMN de ^{13}C e de ^{195}Pt , e realizar os experimentos de HETCOR, COSY e diferença de $n\text{Oe}$. A estrutura esquemática proposta para o composto (3-15) está mostrada no **Esquema 3.11** e junto da **Tabela 3.3**.

O perfil do espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do composto (3-15) é muito semelhante aos dos compostos (3-13) e (3-14) (**Figura 3.6**). Este composto também possui quatro fósforos que acoplam entre si e com uma platina (**Tabela 3.3**).

No espectro de RMN de ^1H do composto (3-15), observam-se um multiplete referente às fenilas entre δ 7,9 e 6,7 (m, Ph); um multiplete entre δ 4,1 e 4,3, que foi atribuído a um hidrogênio ligado ao átomo de carbono do ligante PCBu^t , como proposto para o composto (3-13), visto que o deslocamento químico dos hidrogênios é muito semelhante, um multiplete referente aos grupos CH_2 do ligante dppe entre δ 2,5 e 1,5 (m, CH_2), e um singlete em δ 1,2 (s, 9H), referente ao grupo t-butila. Não foi observada ressonância em frequências baixas, característica de hidretos metálicos.

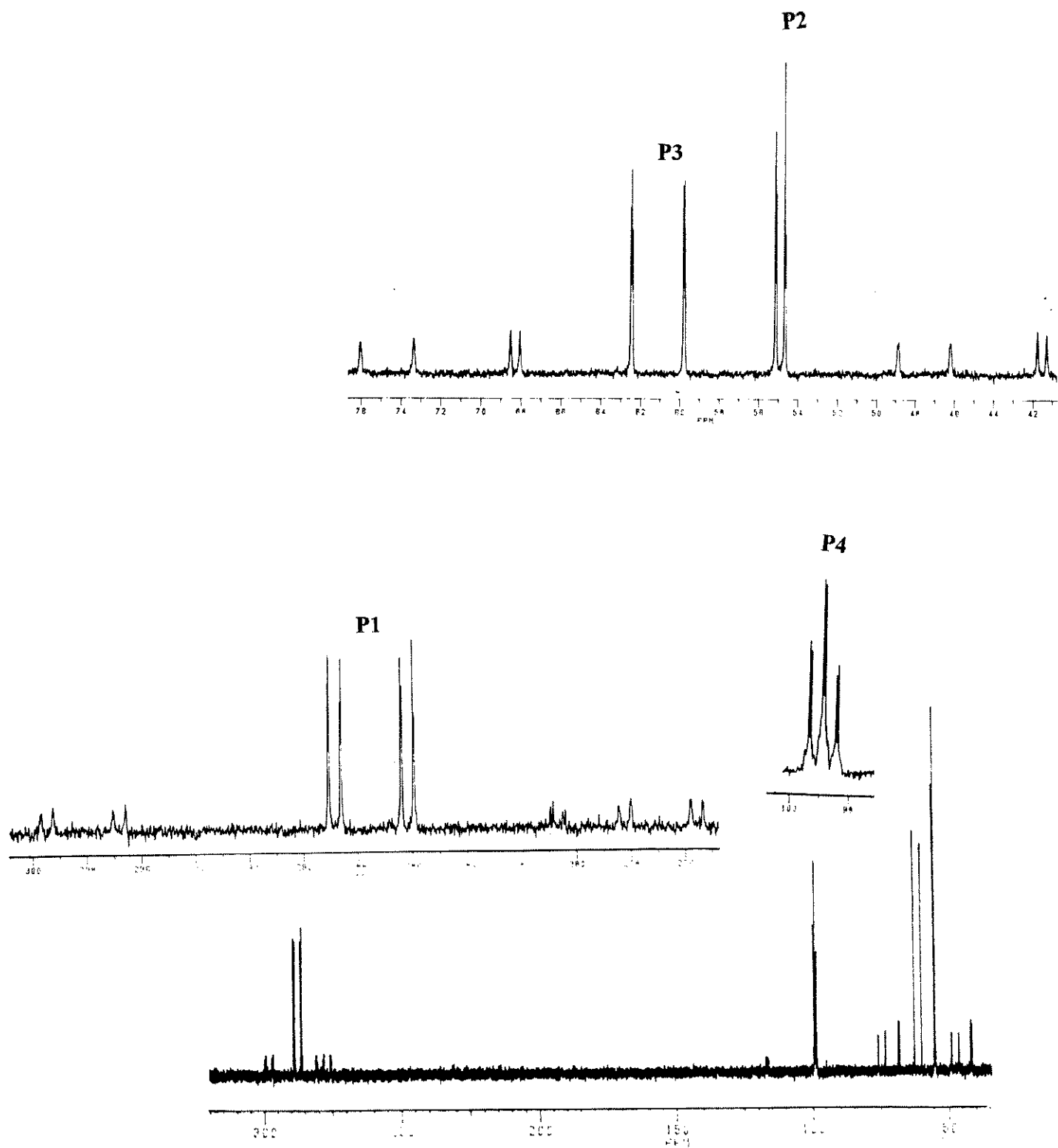
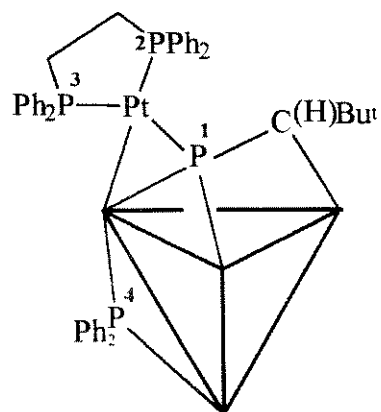


Figura 3.6.: Espectro de RMN de $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ do composto (3-15), à temperatura ambiente e em CD_2Cl_2

Tabela 3.3.: Dados de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ para o composto **(3-15)**.

$[\text{Ir}_4(\text{CO})_x(\text{PPh}_2)\{\text{Pt}(\text{dppe})\text{PC}(\text{H})\text{Bu}^t\}]$ (3-15)		
δ em ppm	$J_{\text{P-P}}$ em Hz	$J_{\text{P-Pt}}$ em Hz
P_1 287,5	323 $\text{P}_1\text{-P}_3$ 55 $\text{P}_1\text{-P}_2$ 4 $\text{P}_1\text{-P}_2$	2275
P_2 54,8	57 $\text{P}_2\text{-P}_4$ 5 $\text{P}_2\text{-P}_3$ 4 $\text{P}_2\text{-P}_1$	3252
P_3 60,9	323 $\text{P}_3\text{-P}_1$ 7 $\text{P}_3\text{-P}_4$ 5 $\text{P}_3\text{-P}_2$	3301
P_4 98,9	57 $\text{P}_4\text{-P}_2$ 55 $\text{P}_4\text{-P}_1$ 7 $\text{P}_4\text{-P}_3$	90



(3-15)

3.4. CONCLUSÕES

As reações do fosfa-alquino $P\equiv C\text{Bu}^t$ com os vários clusters tetranucleados de irídio e mistos contendo irídio não levaram à formação dos produtos desejados, como foi observado para os clusters trinucleados. Porém, através de uma reação indireta através do composto $[\text{Pt}(\text{dppe})(\text{PCBu}^t)]$ (**3-12**), que possui o ligante $P\equiv C\text{Bu}^t$ coordenado através da ligação tripla, foi possível induzir a coordenação do fosfa-alquino ao cluster $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**3-4**).

Os resultados desta reação foram surpreendentes, levando-se em consideração as condições brandas nas quais esta foi realizada. Além da coordenação do fosfa-alquino através do par de elétrons livres do átomo de fósforo foi também observada, pela primeira vez, para os compostos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_x(\text{Pt}(\text{dppe})(\text{PC}(\text{H})\text{Bu}^t)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**3-13**) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_x(\text{Pt}(\text{dppe})(\text{PC}(\text{H})\text{Bu}^t)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**3-15**), a transferência do hidreto para o átomo de carbono do fosfa-alquino.

O composto (**3-13**) não se transforma nos compostos (**3-14**) ou (**3-15**) em solução, e vice-versa.

3.5. REFERÊNCIAS

- ¹. Gier, T.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1769.
- ². Pitzer, K.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 2140.
- ³. Mulliken, R.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4493.
- ⁴. (a) Nixon, J.F. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1327.
 (b) Regitz, M.; Binger, P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1484.
 (c) Regitz, M.; Scherer, O.J. *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart, **1990**.
 (d) Appel, R.; Knoll, F.; Ruppert, I. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 731.
 (e) Appel, R. *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 977.
 (f) Kroto, H.W. *Chem. Soc. Rev.* **1982**, 11, 435.
- ⁵ (a) Cowley, A.H. *Polyhedron* **1984**, 3, 389.
 (b) Ashe, A.J. *Topics Current Chem.* **1982**, 105, 125.
 (c) Scherer, O.J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 924.
- ⁶. Becker, G., Gresser, G., Uhl, W. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1981**, 36, 16.
- ⁷. (a) Nixon, J.F. *Chem. Ind.* **1993**, 404.
 (b) Nixon, J.F. *Endeavour, New Series*, **1991**, 15, 49.
- ⁸. Burckett-St. Laurent, J.C.T.R.; King, M.A.; Kroto, H.W.; Nixon, J.F.; Suffolk, R.J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 755
- ⁹. Burckett-St. Laurent, J.C.T.R.; Hitchcock, P.B.; Kroto, H.W.; Nixon, J.F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1141.
- ¹⁰. Burckett-St. Laurent, J.C.T.R.; Hitchcock, P.B.; Meidine, M.F.; Kroto, H.W.; Nixon, J.F. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 288, C82.
- ¹¹. Al-Resayes, S.I.; Hitchcock, P.B.; Nixon, J.F.; Mingos, D.M.P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 365.
- ¹². (a) Al-Resayes, S.I.; Hitchcock, P.B.; Meidine, M.F.; Nixon, J.F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1080.
 (b) Al-Resayes, S.I.; Hitchcock, P.B.; Meidine, M.F.; Nixon, J.F. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 341, 457.
 (c) Meidine, M.F.; Nixon, J.F.; Mathieu, R. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 314, 307.
 (d) Mathur, P.; Hossain, M.M.; Hitchcock, P.B.; Nixon, J.F. *Organometallics* **1995**, 14, 3101.
- ¹³. Hitchcock, P.B.; Maah, M.J.; Nixon, J.F.; Zora, J.A.; Leigh, G.J.; Bakar, M.A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 474.
- ¹⁴. (a) Nicholls, J.N.; Raithby, P.R.; Vargas, M.D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1617.
 (b) Livotto, F.S.; Raithby, P.R.; Vargas, M.D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1797.
- ¹⁵. Shapley, J.R.; Hardwick, S.J.; Foose, D.S.; Stucky, G.D.; Churchill, M.R.; Bueno, C.;

-
- Hutchinson, J.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7383.
- ¹⁶. Livotto, F.S.; Vargas, M.D. resultados não publicados.
- ¹⁷. (a) Shapley, J.R.; McAteer, C.H.; Churchill, M.R.; Biondi, L.V. *Organometallics* **1984**, 3, 1595.
(b) Churchill, M.R.; Biondi, L.V. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 366, 265.
- ¹⁸. (a) Malatesta, L.; Caglio, G. *Chem. Commun.* **1967**, 420.
(b) Angoletta, M.; Malatesta, L.; Caglio, G. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 94, 99.
(c) Garlaschelli, L.; Martinengo, S.; Chini, P.; Canziani, F.; Bau, R. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 213, 379.
- ¹⁹. (a) Garlaschelli, L.; Chini, P.; Martinengo, S. *Gazz. Chim. Ital.* **1982**, 112, 285.
(b) Chini, P.; Garlaschelli, L.; Manassero, M.; Martinengo, S.; Sironi, A.; Canziani, F.
J. Organomet. Chem. **1978**, 152, C35.
(c) Ciani, G.; Manassero, M.; Sironi, A. *J. Organomet. Chem.* **1980**, 199, 271.
- ²⁰. Burckett-St.Laurent, J.C.T.R.; Hitchcock, P.B.; Kroto, H.W.; Nixon, J.F. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1981**, 1141.
- ²¹. Burckett-St.Laurent, J.C.T.R.; Hitchcock, P.B.; Kroto, H.W.; Nixon, J.F. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1981**, 1141.
- ²². Owen, S.M. *Polyhedron* **1988**, 7, 253.
- ²³. (a) Tolman, C.A.; *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
(b) Lindner, E.; Fawzi, R.; Mayer, H.A.; Eichele, K.; Hiller, W. *Organometallics* **1992**, 11, 1033.
(c) Garrou, P.E. *Chem. Rev.* **1981**, 81, 229.
- ²⁴. Colbran, S.B.; Irele, P.T.; Johnson, B.F.G.; Lewis, J.; Raithby, P.J. *Chem. Dalton Trans.* **1989**, 2033.

CAPÍTULO 4

Reações de Acoplamento entre o Fosfa-alquino, $P\equiv C\text{Bu}^t$, e o Alquino $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ nos Clusters $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-1) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{Ph}_2\text{P-C}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_2\text{H})]$ (4-2)

4.1. INTRODUÇÃO

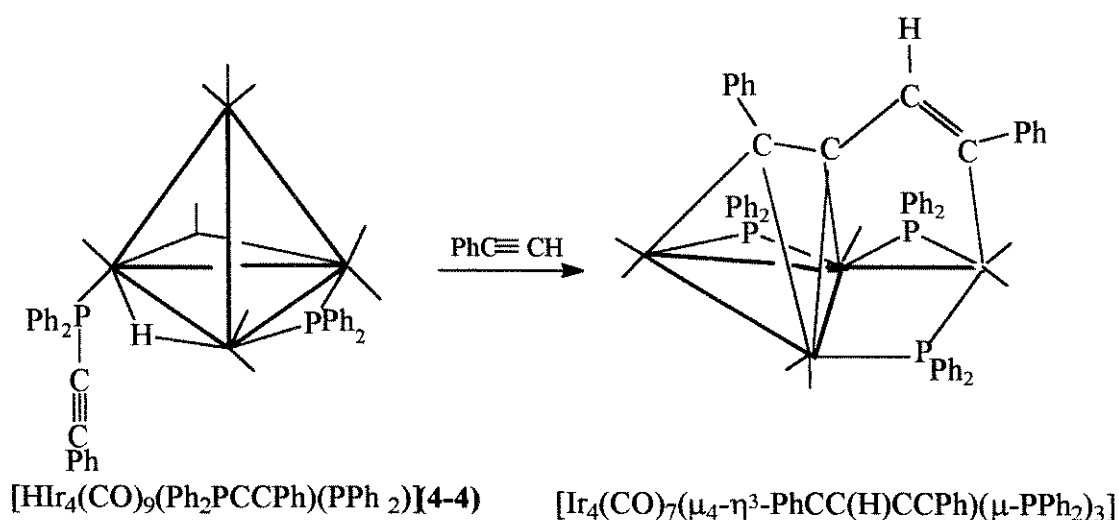
4.1.1. Comportamento dos ligantes $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CR}$ (R = alquila ou arila)

Vários estudos a respeito da reatividade dos ligantes fosfino-acetilenos ($\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CR}$) com clusters carbonílicos foram realizados nos últimos anos.¹ Estes ligantes podem coordenar-se tanto através do par de elétrons livres do átomo de fósforo quanto através da função acetilênica. Normalmente, as reações com estes ligantes envolvem a interação através do átomo de fósforo, e a quebra da ligação P-C formando fosfidos em ponte e acetiletos, ambos coordenados.² Em alguns casos foi observada a migração de hidretos metálicos³ ou de fragmentos orgânicos⁴ do poliedro metálico para o acetileto com a formação de alquinos coordenados de modo $\mu_3\text{-}\eta^2$.

Mathieu e colaboradores, ao investigarem as reações do cluster $\text{Ph}_4\text{P}[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ com o ligante $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CR}$, observaram que a natureza dos produtos formados depende do grupo R. Por exemplo, as reações com os ligantes contendo $\text{R} = \text{Me}$ ou Ph levaram à formação dos compostos $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{PhPCR}=\text{CPhH})]$, como resultado da quebra da ligação $\text{Ph}_2\text{P-C}$, formação de uma nova ligação P-CR e migração do hidreto e de um dos grupos fenila para o carbono da alquinila.⁵ Por

outro lado, a reação com o ligante contendo $R = Bu^t$ resultou no produto $Ph_4P[Fe_3(CO)_8(\mu-CCH(Bu^t))(\mu-PPh_2)]$, contendo um vinilideno coordenado de modo $\mu_3-\eta^2-$, como resultado da quebra da ligação P-C e da migração do hidreto para o C β do acetileto.⁶

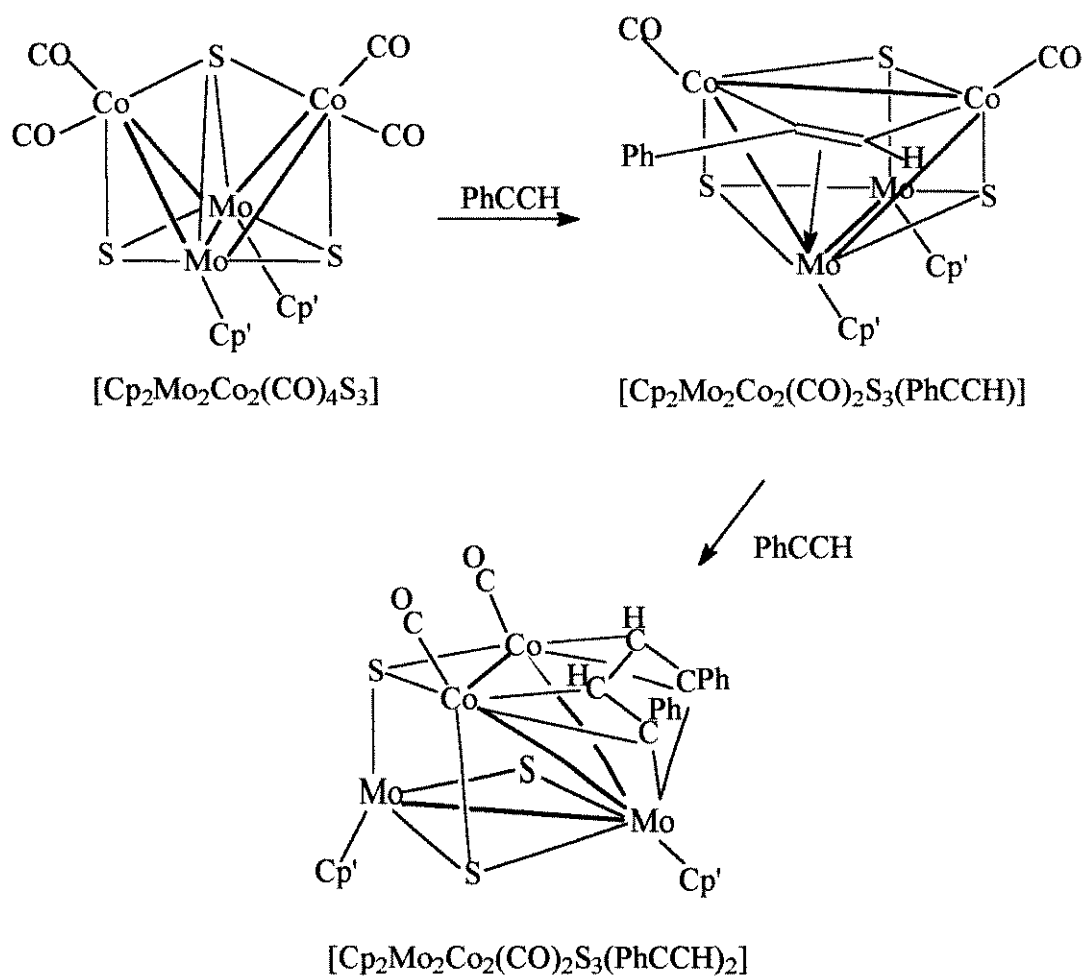
Recentemente, a reação do cluster $[HIr_4(CO)_9(Ph_2PC\equiv CPh)(\mu-PPh_2)]^7$ (**4-4**), que possui $Ph_2PC\equiv CPh$ coordenado de modo terminal, com o alquino $PhC\equiv CH$, foi investigada.⁸ Obteve-se o cluster $[Ir_4(CO)_7(\mu_4-\eta^3-PhCC(H)CCPh)(\mu-PPh_2)_3]$ que contém uma nova cadeia orgânica, possivelmente como resultado do acoplamento do fragmento acetileto e do alquino. Porém, esta não foi simplesmente uma reação de acoplamento, visto que no produto observam-se três ligantes fosfido em ponte, ao invés de dois como esperado. A formação deste produto deve-se, provavelmente, às condições drásticas da reação (tolueno, 70 °C, 4h), que podem ter levado inclusive à fragmentação do cluster (**4-4**) e recombinação de fragmentos de maneira análoga ao que foi observada na termólise de $[HIr_4(CO)_{10}(\mu-PPh_2)]$, descrita no **Capítulo 2 (Esquema 4.1)**.



Esquema 4.1.: Reação entre $[HIr_4(CO)_9(Ph_2PC\equiv CPh)(\mu-PPh_2)]$ (**4-4**) e $PhC\equiv CH$

4.1.2. Reações de acoplamento alquino-alquino na esfera de coordenação de clusters

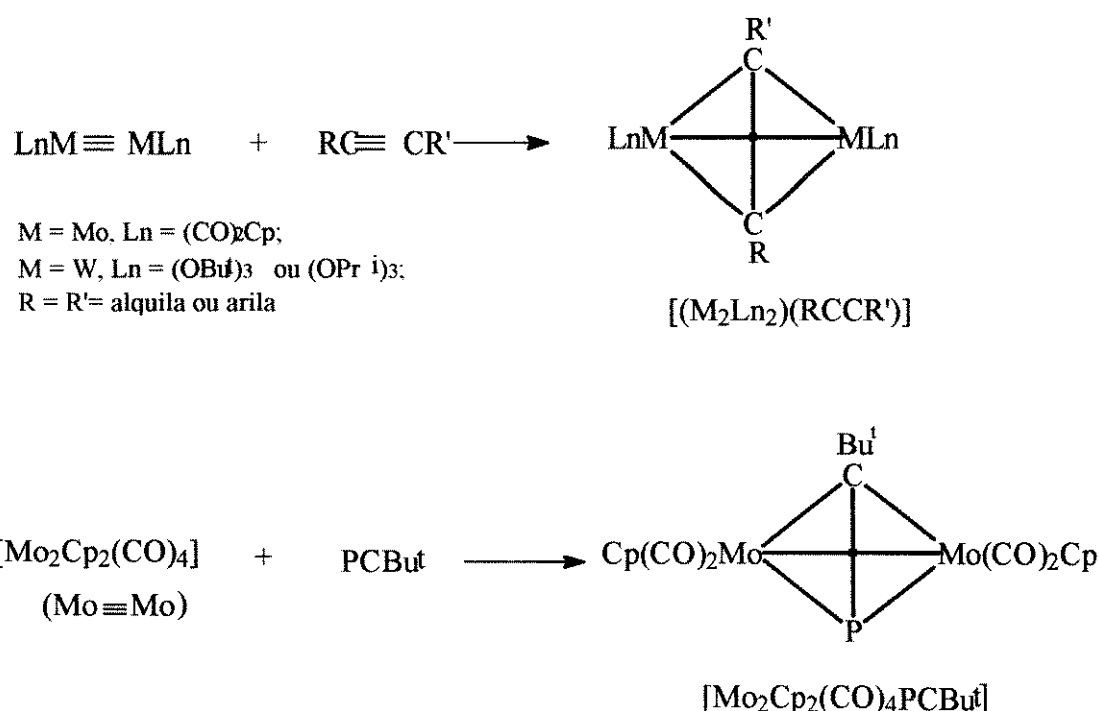
São raros os exemplos de reações que levam ao acoplamento controlado de alquinos na esfera de coordenação de clusters carbonilados.⁹ Um exemplo deste tipo de reação está ilustrado no **Esquema 4.2**.¹⁰



Esquema 4.2

4.1.3. Coordenação de alquinos e fosfa-alquinos a centros metálicos

Vários trabalhos ilustram as semelhanças nos modos de coordenação dos alquinos e dos fosfa-alquinos¹¹ através das ligações triplas. Um exemplo deste comportamento está ilustrado no **Esquema 4.3**, que mostra como reações de adição de alquinos ou de fosfa-alquinos às ligações $M\equiv M$ e $M=M$ podem levar à formação de produtos com estruturas semelhantes.

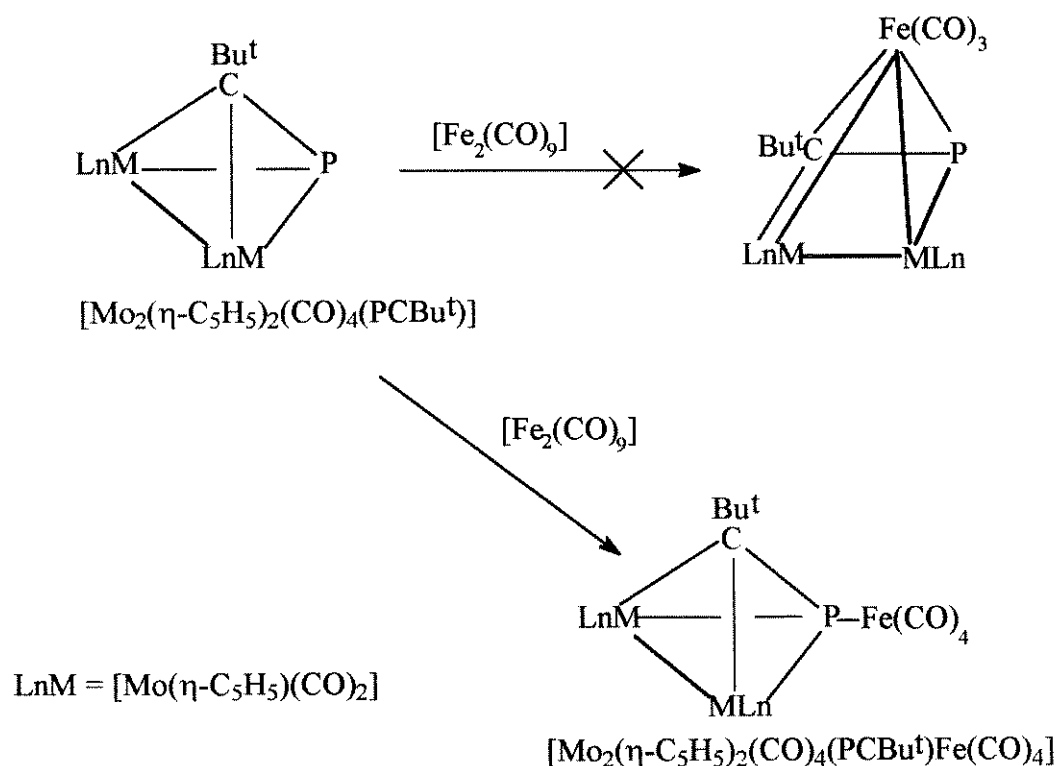


Esquema 4.3

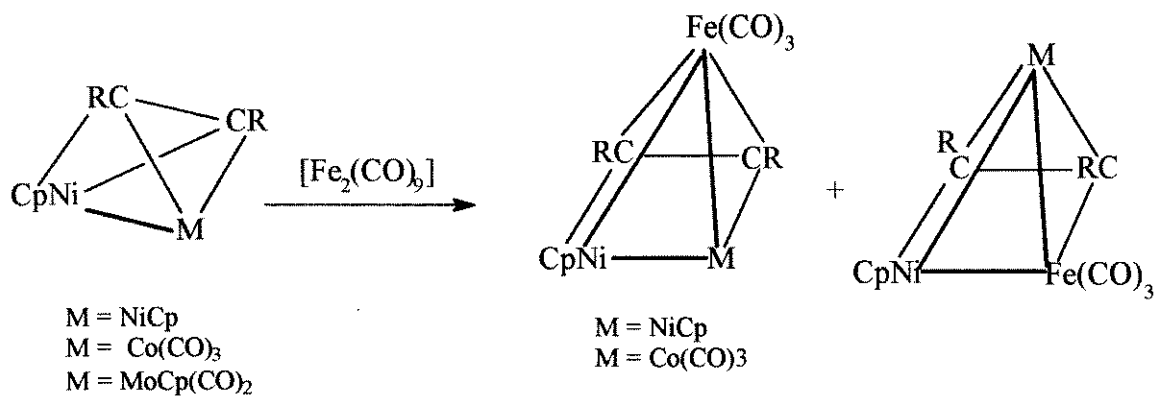
No entanto, ficou demonstrado que as reações com estes ligantes nem sempre levam à formação dos mesmos tipos de produtos. Por exemplo, *Nixon e colaboradores*,¹² ao investigarem a reação de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ com o cluster $[\text{Mo}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\text{PCBu}^t)]$ (**Esquema 4.4**) esperavam a expansão do poliedro metálico como havia sido observado no caso das reações dos derivados análogos contendo alquino

coordenado **Esquema 4.5**.¹³ Porém, ao invés disto, obtiveram um produto no qual o $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ está coordenado ao cluster $[\text{Mo}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\text{PCBu}^t)]$ através do par de elétrons livres do átomo de fósforo.

Desta forma, ilustra-se uma diferença importante entre os alquinos e os fosfaalquinos, visto que estes últimos possuem além da ligação tripla, o par de elétrons livres do átomo de fósforo que também pode se coordenar a centros metálicos.



Esquema 4.4

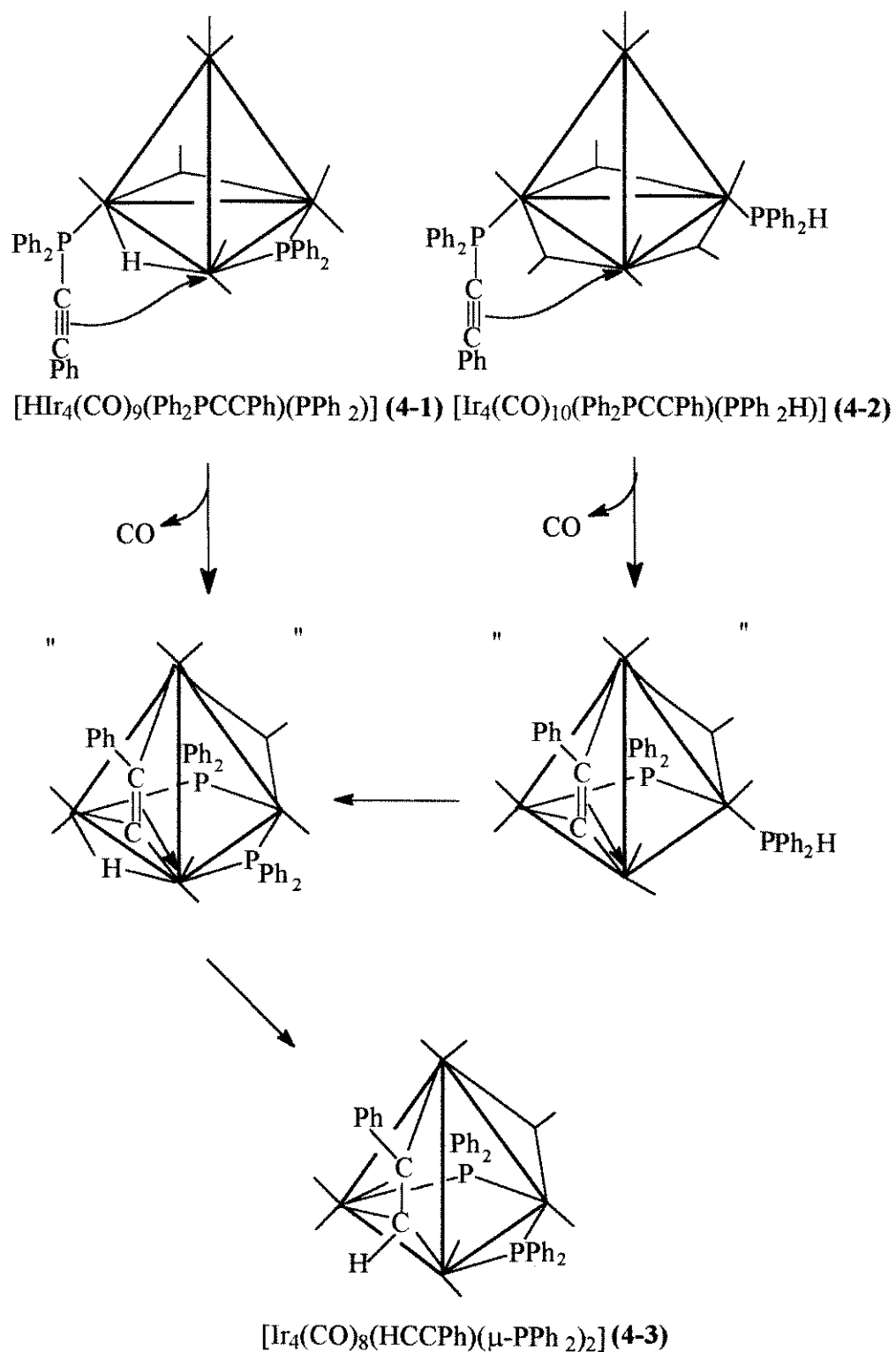


Esquema 4.5

4.2. OBJETIVOS

Dando prosseguimento aos estudos das interações entre clusters tetranucleados de irídio e ligantes organofosforados, resolveu-se investigar as reações de acoplamento entre o alquino coordenado, $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$, e o fosfa-alquino $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$, visto que reações deste tipo nunca foram investigadas.

Sabendo-se que acetiletos coordenados a clusters metálicos sofrem ataque nucleofílico no carbono α do alquino,¹⁴ realizaram-se as reações de transformação dos compostos $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**4-1**) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_2\text{H})]$ (**4-2**), que levam à formação do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (**4-3**), como ilustrado no **Esquema 4.6**, na presença de $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$, com o objetivo de “trapear” os intermediários propostos para essas transformações e investigar a formação de ligações P-C.



Esquema 4.6.: Transformação dos compostos $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-1) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_2\text{H})]$ (4-2) em $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (4-3).

4.2.3. Caracterização do composto $[\text{Ir}_4(\mu\text{-CO})(\text{CO})_7(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PC}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})\text{PCBu}^t)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4-4)

O espectro infravermelho na região de ν_{CO} do composto (4-4), em solução, apresenta bandas de carbonilas ligadas de modo terminal e em ponte ao poliedro metálico. A banda em 2172 cm^{-1} , referente ao estiramento $\text{C}\equiv\text{C}$ e presente nos dois compostos de partida,⁷ não foi observada, indicando que a função acetilênica do ligante $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ está interagindo com o poliedro metálico (**parte experimental 6.4.1.**).

O espectro de massas (usando fonte de FAB, *em FAB*) apresenta um pico molecular $[\text{M}]^+$ em $m/z = 1568$ ($= \text{M}'$). Foram obtidos os seguintes picos de fragmentos resultantes da perda sequencial de oito carbonilas: $1540 [\text{M}' - \text{CO}]^+$, $1512 [\text{M}' - 2\text{CO}]^+$, $1484 [\text{M}' - 3\text{CO}]^+$, $1456 [\text{M}' - 4\text{CO}]^+$, $1428 [\text{M}' - 5\text{CO}]^+$, $1400 [\text{M}' - 6\text{CO}]^+$, $1372 [\text{M}' - 7\text{CO}]^+$ e $1344 [\text{M}' - 8\text{CO}]^+$.

Todos os espectros de RMN do composto (4-4) descritos abaixo foram obtidos em CDCl_3 e à temperatura ambiente.

O espectro de RMN de ^1H do composto (4-4) apresenta um multipeto referente às fenilas entre δ 7,7 e 7,2 (m, 25 H, Ph), um duplo dubleto em δ 5,4 (d,d, 1H) ($J_{\text{P-H}} = 54$ e 13 Hz) e um singleto referente ao grupo t-butila em δ 1,1 (s, 9H, CMe_3). O deslocamento químico observado para o hidrogênio em δ 5,4 indica que ocorreu a transferência do hidreto para um dos átomos de carbono dos ligantes $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ ou $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$. De fato, o valor da constante de acoplamento de 54 Hz confirma que o hidrogênio não está ligado diretamente a nenhum dos átomos de fósforo, pois $J_{\text{P-H}}$ em ligações do tipo P-H ficam em torno de 300 - 500 Hz.¹⁶

No espectro de RMN de $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ observaram-se ressonâncias atribuídas às oito carbonilas entre δ 191,2 e 161,8, aos carbonos aromáticos dos grupos fenila entre δ 141,7 e 128,3, e aos carbonos alifáticos entre δ 54,2 e 29,6 (**Tabela 4.1**). Através de um experimento de DEPT (transferência de polarização sem distorção - 1 D - com ângulo de pulso de 45 e 135 °) foi possível identificar os grupos CH e CH_3 , pois os

Tabela 4.1.: Dados de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ para o composto (4-4)

δ em ppm	$J_{\text{P-C}}$ em Hz	DEPT
191,2 (CO, d)	6	
183,3 (CO, d)	73	
175,5 (CO, t)	35	
173,8 (CO, d)	49	
170,4 (CO, s)		
168,0 (CO, d)	25	
165,8 (CO, d)	111	
161,8 (CO, br)		
141,7 (Ph, d) C	33	
138,4 (Ph, d) C	30	
136,0 (Ph, d) C	57	
134,8 (Ph, d,d) C	8 e 21	
133,7 (Ph, d)	13	CH
132,6 (Ph, d)	11	CH
132,1 (Ph, d)	13	CH
131,7 (Ph, s)		CH
130,5 (Ph, s)		CH
130,1 (Ph) C		
130,0 (Ph, s)		CH
129,6 (Ph, t)	8	CH
129,1 (Ph, d)	11	CH
128,6 (Ph, d)	12	CH
128,3 (Ph, t)	11	CH
126,0 (d,d)	57 e 35	CH
54,2 (d,d) C	37 e 28	
38,5 (s) C		
36,6 (d)	8	CH_3
29,6 (s) C		

carbonos quaternários não fornecem sinal no espectro DEPT (**Tabela 4.1**). A constante de acoplamento $^1J_{C-H} = 164$ Hz, entre o carbono em δ 126,0 e o hidrogênio em 5,4 δ foi obtida através de um espectro de RMN de ^{13}C acoplado.

O espectro de RMN de $^{31}P \{^1H\}$ apresenta três pseudo-tripletos em δ 15,2 (P_2), 26,3 (P_1) e 116,7 (P_3) ($J_{P-P} = 11$ Hz). O deslocamento em δ 116,7 (P_3) foi atribuído ao fósforo de um grupo μ - PPh_2 ligado a dois centros metálicos que interagem entre si, como discutido anteriormente no **item 1.2.3 do Capítulo 1**. Através de um espectro de RMN de ^{31}P acoplado foi possível estabelecer que o fósforo em δ 15,2 (P_2) acopla com o hidrogênio que aparece em δ 5,4 no espectro de RMN de 1H , com $^3J_{P-H} = 54$ Hz. Entretanto, foi impossível estabelecer qual dos outros dois fósforos restantes, que aparecem na forma de dois sinais largos em δ 26,3 (P_1) e 116,7 (P_3), acoplam com o hidrogênio com uma constante de 13 Hz, pois este valor fica próximo do observado para as constantes de acoplamento entre o fósforo e os hidrogênios dos grupos fenila. Foi então realizado um experimento em duas dimensões de RMN de ^{31}P e 1H (HETCOR - correlação de deslocamento químico heteronuclear - 2D), que permitiu estabelecer que este acoplamento é com o átomo de fósforo em δ 26,3 (P_1), e que este núcleo pertence a um dos grupos PPh_2 . Além disto, ficou claro que o fósforo em δ 15,2 (P_2) pertence ao grupo $P\equiv CBut$, pois é o único que não acopla com os hidrogênios dos grupos fenila (**Figura 4.1**).

Os resultados descritos acima permitiram propor que ocorreu uma reação de acoplamento entre os ligantes $Ph_2PC\equiv CPh$ e $P\equiv CBut$ na esfera de coordenação do cluster.

A migração do hidreto para o C(9) α foi estabelecida através de um experimento de diferença de nOe, pois existem interações espaciais entre este hidrogênio e alguns dos hidrogênios dos grupos fenila, o que não foi observado com os hidrogênios do grupo t-butila (**Figura 4.2**). A posição *trans* do H com relação ao P(2) justificaria o valor da constante de acoplamento $^3J_{P-H} = 54$ Hz, obtida no espectro de RMN de 1H .

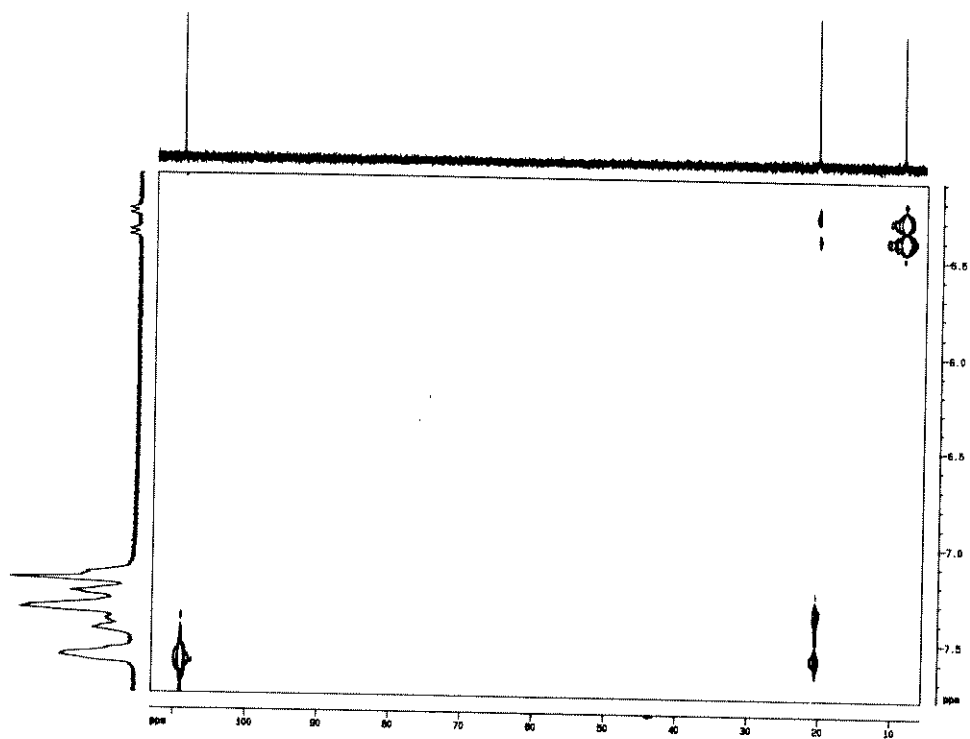


Figura 4.1.: Espectro HETCOR ^{31}P - ^1H do composto (4-4)

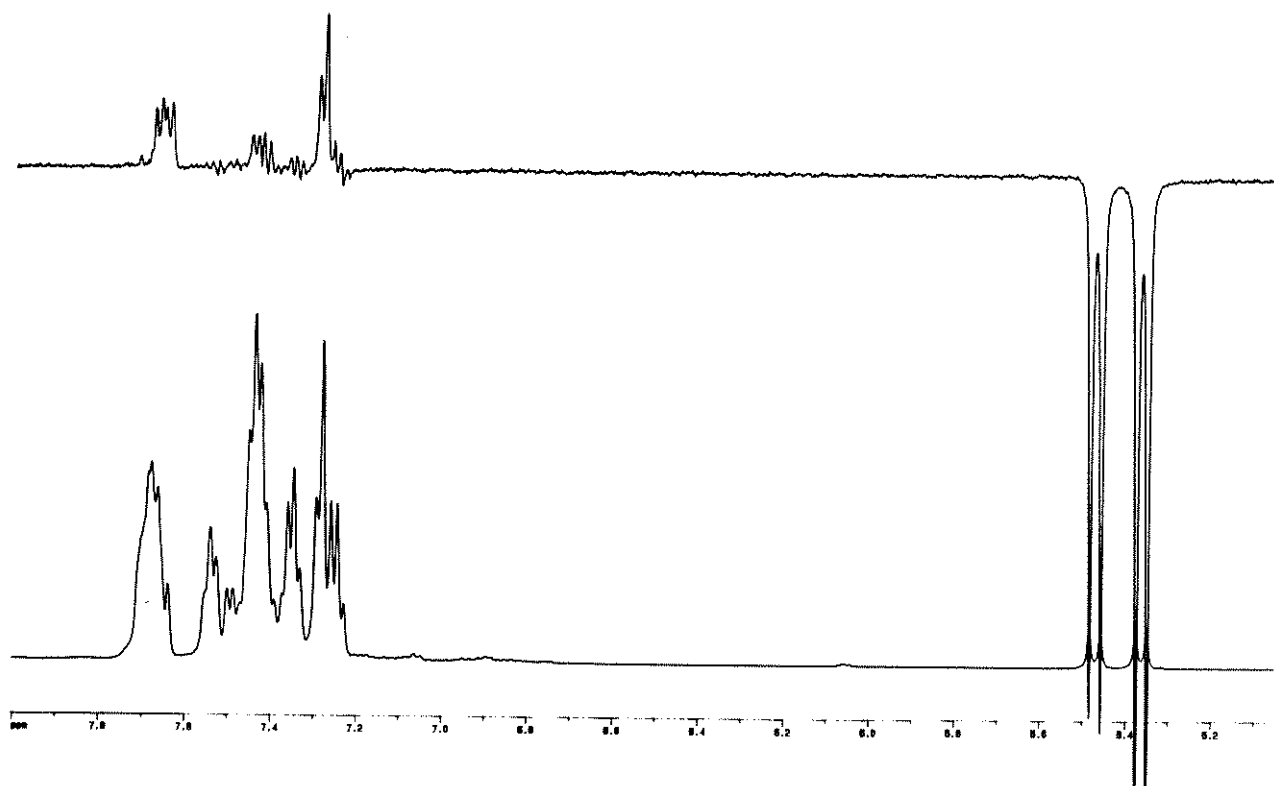
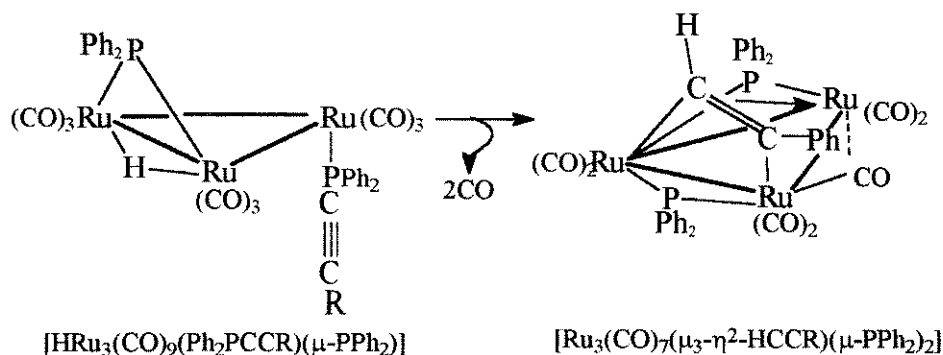


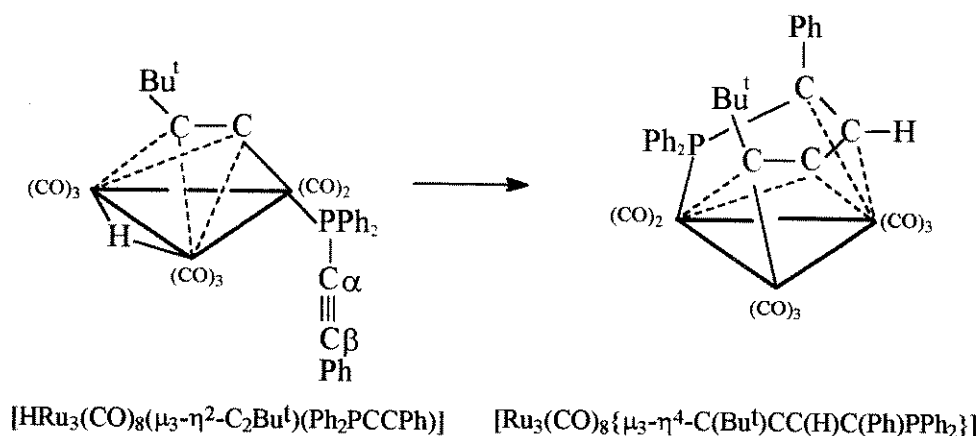
Figura 4.2.: Espectro de diferença de nOe obtido para o composto (4-4)

A transferência de hidretos metálicos para o carbono α do acetileno foi observada nas transformações de $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CR})(\mu\text{-PPh}_2)]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Bu}^t, \text{Pr}^i$) em $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCR})(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ ¹⁷ (**Esquema 4.8**) e de $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ em $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (**Esquema 4.6**),⁷ que envolvem em ambos os casos a clivagem da ligação P-C_{sp} nos ligantes $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CR}$.



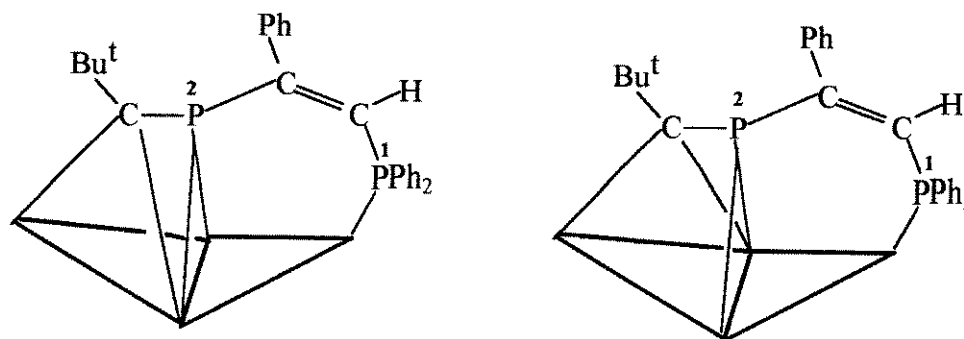
Esquema 4.8

A transformação do cluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{Bu}^t)(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})]$ no composto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\{(\mu_3\text{-}\eta^4\text{-C}(\text{Bu}^t)\text{CC}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})\text{PPh}_2)\}]$, constitui-se no único exemplo descrito na literatura de um processo cujo produto ainda contém a ligação P-C do ligante Ph_2PCCPh . Porém, uma análise cuidadosa da composição e estrutura do produto indica que, neste caso, o processo é mais complicado do que era de se esperar, e envolve a clivagem da ligação P-C_α e formação da ligação $\text{P-C}_\beta(\text{Ph})$ (**Esquema 4.9**).¹⁸



Esquema 4.9

Como a interação da cadeia orgânica com o poliedro metálico no produto **(4-4)** somente seria possível com a quebra de uma das ligações metal-metal do tetraedro, propôs-se também, para este cluster, um arranjo de átomos metálicos na forma de uma "borboleta". Duas estruturas básicas possíveis propostas para o composto **(4-4)** encontram-se no **Esquema 4.10**. Ambas contêm a cadeia "Ph₂PC(H)C(Ph)PCBu^t" intacta, doando formalmente 7 elétrons à borboleta metálica, e interagindo através do átomo de fósforo **P1** e de modo $\mu_3\text{-}\eta^2$ - através da função PCBu^t.



Esquema 4.10.: Possíveis estruturas para o composto **(4-4)**

Os ligantes carbonilas foram omitidos nas estruturas propostas, pois existem diversas maneiras de se distribuir as oito carbonilas no poliedro metálico de forma que a regra dos dezoito elétrons fosse obedecida em cada centro metálico. Em termos do número de elétrons de valência, um tetraedro é normalmente associado a 60 elétrons, uma borboleta a 62 elétrons, e a borboleta a 64 elétrons.¹⁹ Da mesma forma omitiu-se o ligante fosfido em ponte pois, através dos dados espectroscópicos obtidos, ele poderia estar coordenado a qualquer uma das arestas do poliedro metálico.

Desta forma, para se determinar inequivocamente a estrutura do composto **(4-4)**, foi necessário realizar uma análise de difração de raios-X.

Monocristais do composto **(4-4)** foram obtidos em CDCl₃ e à temperatura ambiente. A estrutura molecular do composto **(4-4)**, determinada através de uma análise de difração de raios-X, está mostrada na **Figura 4.3**. Os dados relativos à determinação da estrutura e parâmetros de refinamento encontram-se na **Tabela A 2.1 (Anexo 2)**, enquanto que as coordenadas atômicas e as distâncias e ângulos de ligação encontram-se nas **Tabelas 2.2 (Anexo 2) e 4.2**, respectivamente.

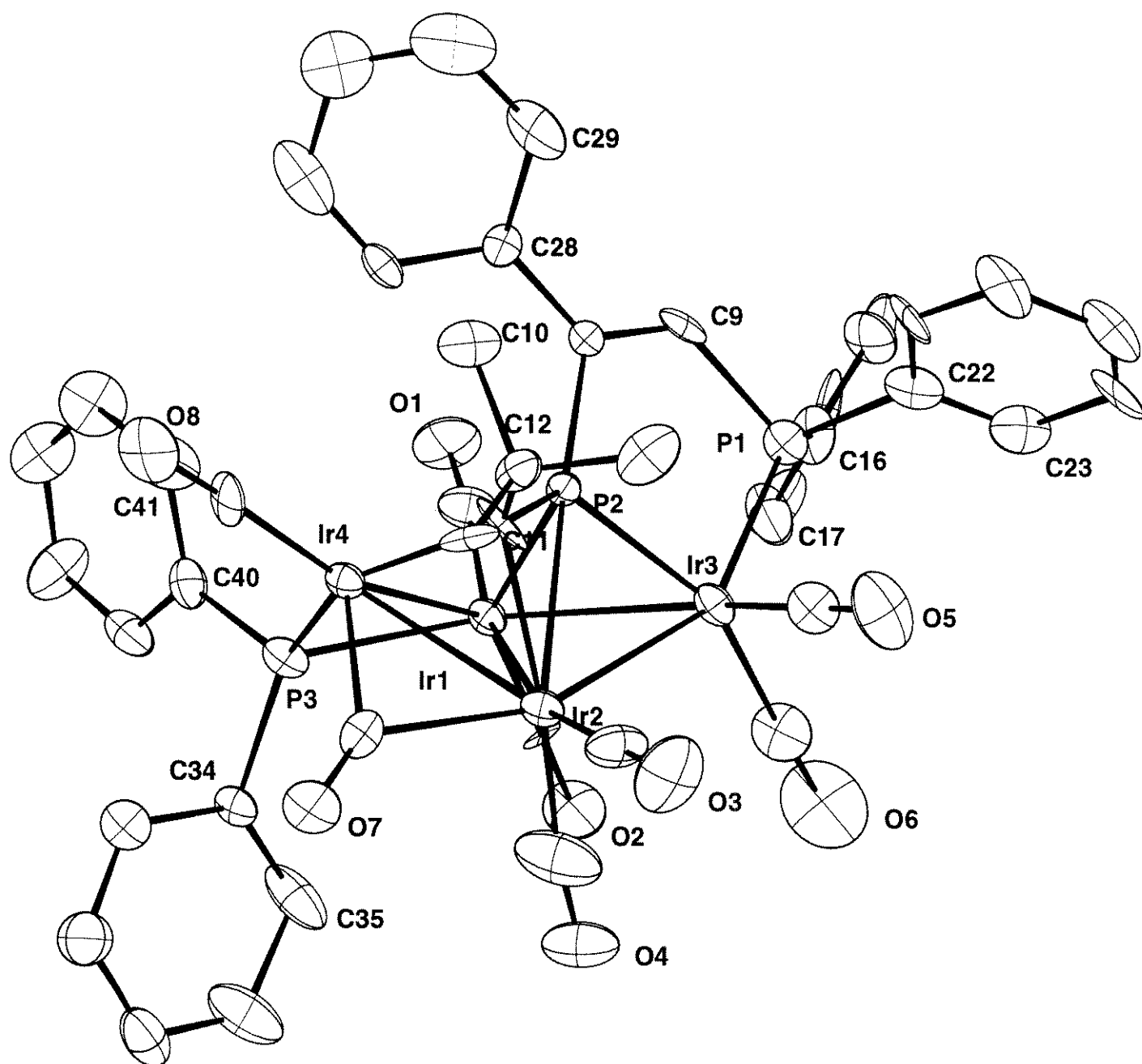


Figura 4.3.: Estrutura molecular do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PC}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})\text{PCBu}^t)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**4-4**).

Tabela 4.2.: Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados determinados para o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PC(H)C(Ph)PCBu}^t)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**4-4**). Os desvios padrão encontram-se entre parêntesis.

Ir(1)-Ir(2)	2,798(1)	Ir(1)-Ir(3)	2,793(1)
Ir(1)-Ir(4)	2,839(1)	Ir(2)-Ir(3)	2,788(1)
Ir(2)-Ir(4)	2,704(1)	Ir(1)-P(2)	2,347(5)
Ir(1)-P(3)	2,386(7)	Ir(3)-P(1)	2,293(6)
Ir(2)-P(2)	2,1733(5)	Ir(3)-P(2)	2,279(6)
Ir(4)-P(3)	2,264(5)	Ir(1)-C(1)	1,93(2)
Ir(1)-C(2)	1,88(2)	Ir(2)-C(3)	1,85(2)
Ir(2)-C(4)	1,92(2)	Ir(2)-C(7)	2,17(2)
Ir(2)-C(11)	2,25(2)	Ir(3)-C(5)	1,85(2)
Ir(3)-C(6)	1,97(2)	Ir(4)-C(7)	1,96(2)
Ir(4)-C(8)	1,83(2)	Ir(4)-C(11)	2,06(2)
P(1)-C(9)	1,81(2)	P(1)-C(16)	1,78(2)
P(1)-C(22)	1,79(2)	P(2)-C(10)	1,85(2)
P(2)-C(11)	1,67(2)	P(3)-C(34)	1,81(2)
P(3)-C(40)	1,78(2)	O(1)-C(1)	1,11(3)
O(2)-C(2)	1,15(2)	O(3)-C(3)	1,14(3)
O(4)-C(4)	1,10(3)	O(5)-C(5)	1,16(3)
O(6)-C(6)	1,09(3)	O(7)-C(7)	1,19(3)
O(8)-C(8)	1,17(3)	C(9)-C(10)	1,33(3)
C(10)-C(28)	1,45(3)	C(11)-C(12)	1,64(3)
C(12)-C(13)	1,44(4)	C(12)-C(14)	1,56(3)
C(12)-C(15)	1,53(4)	C(16)-C(17)	1,38(3)
C(16)-C(21)	1,44(4)	C(17)-C(18)	1,41(4)
C(18)-C(19)	1,34(5)	C(19)-C(20)	1,37(4)
C(20)-C(21)	1,39(4)	C(22)-C(23)	1,36(4)
C(22)-C(27)	1,40(3)	C(23)-C(24)	1,36(4)

C(24)-C(25)	1,35(3)	C(25)-C(26)	1,41(4)
C(26)-C(27)	1,32(3)	C(28)-C(29)	1,40(3)
C(28)-C(33)	1,39(3)	C(29)-C(30)	1,38(4)
C(30)-C(31)	1,35(5)	C(31)-C(32)	1,36(4)
C(32)-C(33)	1,37(3)	C(34)-C(35)	1,33(3)
C(34)-C(39)	1,41(3)	C(35)-C(36)	1,46(4)
C(36)-C(37)	1,31(4)	C(37)-C(38)	1,37(4)
C(38)-C(39)	1,39(4)	C(40)-C(41)	1,44(3)
C(40)-C(45)	1,40(3)	C(41)-C(42)	1,33(3)
C(42)-C(43)	1,35(3)	C(43)-C(44)	1,38(3)
C(44)-C(45)	1,37(3)		

Ir(1)-Ir(2)-Ir(3)	60,00(3)	Ir(1)-Ir(3)-Ir(2)	60,18(3)
Ir(1)-Ir(2)-Ir(4)	62,11(3)	Ir(2)-Ir(1)-Ir(3)	59,82(3)
Ir(2)-Ir(1)-Ir(4)	57,33(3)	Ir(3)-Ir(1)-Ir(4)	104,30(3)
Ir(3)-Ir(2)-Ir(4)	108,14(4)	Ir(1)-Ir(4)-Ir(2)	60,56(3)
Ir(1)-Ir(2)-P(2)	50,2(1)	Ir(1)-Ir(2)-C(3)	164,1(9)
Ir(1)-Ir(2)-C(4)	88,8(8)	Ir(1)-Ir(2)-C(7)	94,5(5)
Ir(1)-Ir(2)-C(11)	78,6(5)	Ir(2)-Ir(1)-P(2)	63,5(1)
Ir(2)-Ir(1)-P(3)	91,0(1)	Ir(2)-Ir(1)-C(2)	100,5(7)
Ir(2)-Ir(1)-C(11)	60,6(6)	Ir(3)-Ir(2)-P(2)	48,8(1)
Ir(3)-Ir(1)-P(2)	51,8(1)	Ir(3)-Ir(1)-P(3)	150,5(1)
Ir(3)-Ir(1)-C(1)	109,3(8)	Ir(3)-Ir(1)-C(2)	86,3(7)
Ir(3)-Ir(2)-P(2)	48,8(1)	Ir(3)-Ir(2)-C(3)	104,4(9)
Ir(3)-Ir(2)-C(4)	95(1)	Ir(3)-Ir(2)-C(7)	152,5(5)
Ir(3)-Ir(2)-C(1)	181,9(6)	Ir(4)-Ir(2)-P(2)	62,4(1)
Ir(4)-Ir(1)-P(2)	65,0(1)	Ir(4)-Ir(1)-P(3)	50,4(1)
Ir(4)-Ir(1)-C(1)	116,0(7)	Ir(4)-Ir(1)-C(2)	141,1(7)
Ir(4)-Ir(2)-C(3)	125,7(8)	Ir(4)-Ir(2)-C(4)	122,4(9)
Ir(4)-Ir(2)-C(7)	45,9(5)	Ir(4)-Ir(2)-C(1)	147,9(5)
P(2)-Ir(1)-P(3)	113,5(2)	P(2)-Ir(1)-C(1)	97,1(6)

P(2)-Ir(1)-C(2)	138,0(7)	P(3)-Ir(1)-C(1)	97,1(8)
P(2)-Ir(2)-C(3)	118,2(8)	P(2)-Ir(2)-C(4)	133,4(9)
P(3)-Ir(1)-C(2)	104,9(7)	C(1)-Ir(1)-C(2)	94,4(9)
P(2)-Ir(2)-C(7)	108,1(5)	P(2)-Ir(2)-C(1)	137,6(6)
C(3)-Ir(2)-C(4)	96(1)	C(3)-Ir(2)-C(7)	100(1)
C(3)-Ir(2)-C(11)	97,0(9)	C(4)-Ir(2)-C(7)	95(1)
C(4)-Ir(2)-C(11)	167(1)	C(7)-Ir(2)-C(11)	83,0(8)
Ir(1)-Ir(3)-P(1)	103,5(2)	Ir(1)-Ir(3)-P(2)	54,0(1)
Ir(1)-Ir(3)-C(5)	148,5(6)	Ir(1)-Ir(3)-C(6)	98,3(7)
Ir(2)-Ir(3)-P(1)	148,6(2)	Ir(2)-Ir(3)-P(2)	64,4(1)
Ir(2)-Ir(3)-C(5)	90,1(6)	Ir(2)-Ir(3)-C(6)	104,3(8)
P(1)-Ir(3)-P(2)	84,3(2)	P(1)-Ir(3)-C(5)	97,2(7)
P(1)-Ir(3)-C(6)	104,6(8)	P(2)-Ir(3)-C(5)	105,8(8)
P(2)-Ir(3)-C(6)	152,3(8)	C(5)-Ir(3)-C(6)	99(1)
Ir(1)-Ir(4)-P(3)	54,3(2)	Ir(1)-Ir(4)-C(7)	98,2(6)
Ir(1)-Ir(4)-C(8)	148,2(7)	Ir(1)-Ir(4)-C(11)	80,7(6)
Ir(2)-Ir(4)-P(3)	96,2(2)	Ir(2)-Ir(4)-C(7)	52,6(7)
Ir(2)-Ir(4)-C(8)	149,6(7)	Ir(2)-Ir(4)-C(1)	154,5(6)
P(3)-Ir(4)-C(7)	91,3(5)	P(3)-Ir(4)-C(8)	110,6(7)
P(3)-Ir(4)-C(11)	135,0(6)	C(7)-Ir(4)-C(8)	111(1)
C(7)-Ir(4)-C(11)	93,8(9)	C(8)-Ir(4)-C(11)	109,1(9)
Ir(3)-P(1)-C(9)	107,4(7)	Ir(3)-P(1)-C(16)	121,7(8)
Ir(3)-P(1)-C(22)	113,4(7)	C(9)-P(1)-C(16)	104(1)
C(9)-P(1)-C(22)	102,2(9)	C(16)-P(1)-C(22)	106(1)
Ir(1)-P(2)-Ir(2)	66,3(1)	Ir(1)-P(2)-Ir(3)	74,3(2)
Ir(1)-P(2)-C(10)	115,8(6)	Ir(1)-P(2)-C(11)	105,7(7)
Ir(2)-P(2)-Ir(3)	66,9(1)	Ir(2)-P(2)-C(10)	176,9(6)
Ir(2)-P(2)-C(11)	55,4(7)	Ir(3)-P(2)-C(10)	111,1(7)
Ir(3)-P(2)-C(11)	114,1(8)	C(10)-P(2)-C(11)	125(1)
Ir(1)-P(3)-Ir(4)	75,2(2)	Ir(1)-P(3)-C(34)	119,6(7)
Ir(1)-P(3)-C(40)	116,0(8)	Ir(4)-P(3)-C(34)	120,9(7)

Ir(4)-P(3)-C(40)	121,8(7)	C(34)-P(3)-C(40)	103(1)
Ir(1)-C(1)-O(1)	174(2)	Ir(1)-C(2)-O(2)	179(1)
Ir(2)-C(3)-O(3)	175(3)	Ir(2)-C(4)-O(4)	171(3)
Ir(3)-C(5)-O(5)	176(2)	Ir(3)-C(6)-O(6)	176(2)
Ir(2)-C(7)-Ir(4)	81,5(8)	Ir(2)-C(7)-O(7)	134(2)
Ir(4)-C(7)-O(7)	144(2)	Ir(4)-C(8)-O(8)	177(2)
P(1)-C(9)-C(10)	124(2)	P(2)-C(10)-C(9)	113(1)
P(2)-C(10)-C(28)	123(2)	C(9)-C(10)-C(28)	123(2)
Ir(2)-C(11)-Ir(4)	77,6(7)	Ir(2)-C(11)-P(2)	87,0(9)
Ir(2)-C(11)-C(12)	123(1)	Ir(4)-C(11)-P(2)	97,8(9)
Ir(4)-C(11)-C(12)	124(1)	P(2)-C(11)-C(12)	131(2)
C(11)-C(12)-C(13)	116(2)	C(11)-C(12)-C(14)	106(2)
C(11)-C(12)-C(15)	107(2)	C(13)-C(12)-C(14)	113(2)
C(13)-C(12)-C(15)	110(2)	C(14)-C(12)-C(15)	104(2)
P(1)-C(16)-C(17)	123(2)	P(1)-C(16)-C(21)	122(2)
C(17)-C(16)-C(21)	114(2)	C(16)-C(17)-C(18)	124(3)
C(17)-C(18)-C(19)	120(3)	C(18)-C(19)-C(20)	119(3)
C(19)-C(20)-C(21)	122(3)	C(16)-C(21)-C(20)	121(2)
P(1)-C(22)-C(23)	120(2)	P(1)-C(22)-C(27)	123(2)
C(23)-C(22)-C(27)	116(2)	C(22)-C(23)-C(24)	122(2)
C(23)-C(24)-C(25)	120(2)	C(24)-C(25)-C(26)	119(2)
C(25)-C(26)-C(27)	118(2)	C(22)-C(27)-C(26)	124(2)
C(10)-C(28)-C(29)	122(2)	C(10)-C(28)-C(33)	122(2)
C(29)-C(28)-C(33)	116(2)	C(28)-C(29)-C(30)	120(2)
C(29)-C(30)-C(31)	123(2)	C(30)-C(31)-C(32)	117(2)
C(31)-C(32)-C(33)	122(2)	C(28)-C(33)-C(32)	122(2)
P(3)-C(34)-C(35)	126(2)	P(3)-C(34)-C(39)	115(2)
C(35)-C(34)-C(39)	119(2)	C(34)-C(35)-C(36)	118(2)
C(35)-C(36)-C(37)	125(2)	C(36)-C(37)-C(38)	114(3)
C(37)-C(38)-C(39)	125(3)	C(34)-C(39)-C(38)	119(2)
P(3)-C(40)-C(41)	121(2)	P(3)-C(40)-C(45)	125(2)

C(41)-C(40)-C(45) 114(2)

C(41)-C(42)-C(43) 122(2)

C(43)-C(44)-C(45) 121(2)

C(40)-C(41)-C(42) 123(2)

C(42)-C(43)-C(44) 118(2)

C(40)-C(45)-C(44) 122(2)

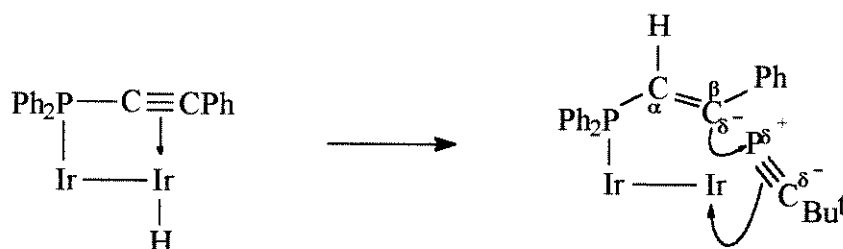
O comprimento médio das ligações Ir-Ir é de 2,784 Å. Este valor pode ser comparado com os valores médios das ligações Ir-Ir de outros clusters análogos, como por exemplo em $[(CH_3)Ir_4(CO)_8(\mu_4-\eta^3-Ph_2PCCPh)(\mu-PPh_2)]$,²⁰ de 2,773 Å, e em $[Ir_4(CO)_8(\mu_3-\eta^3-Ph_2PC(H)CPh)(\mu-PPh_2)(PCy_3)]$,²¹ de 2,749 Å.

A ligação Ir-Ir mais curta é entre os átomos Ir(2) e Ir(4), de 2,704(1) Å, e a mais longa de 2,839(1) Å, entre os átomos Ir(1) e Ir(4) que possuem, respectivamente, os ligantes CO e fosfido coordenados em ponte. A interação destes ligantes com os átomos metálicos é assimétrica [Ir(4)-C(7) 1,96(2) e Ir(2)-C(7) 2,17(2) Å, e Ir(1)-P(3) 2,386(7) e Ir(4)-P(3) 2,264(5) Å]. As demais sete carbonilas interagem de modo terminal com os átomos de irídio.

A ligação dupla C=C do ligante 2-fosfa-butadienilfosfina, $Ph_2PC(H)C(Ph)PCBu^t$, não interage com os átomos metálicos [C(9)=C(10) 1,33(3) Å e P(1)-C(9)=C(10) 124(2) e P(2)-C(10)=C(9) 113(1)], e o átomo de fósforo deste ligante interage apenas com o átomo de Ir(3) [Ir(3)-P(1) 2,293(6) Å]. Por outro lado, a função 2-fosfa-alquenil P(2)-C(11) interage com os quatro átomos metálicos, doando formalmente ao cluster cinco elétrons, através de duas ligações σ P-Ir [Ir(1)-P(2) 2,347(5) e Ir(3)-P(2) 2,279(6) Å], uma ligação σ C-Ir [Ir(4)-C(11) 2,06(2) Å] e uma interação π fraca [Ir(2)-P(2) 2,733(5) e Ir(2)-C(11) 2,25(2) Å]. Os comprimentos e os ângulos de ligação, obtidos para o fragmento 2-fosfa-alquenil, indicam que a hibridização dos átomos de carbono e fósforo é essencialmente sp^2 [P(2)-C(11) 1,67(2) Å, C(10)-P(2)=C(11) 125(1) e P(2)=C(11)-C(12) 131(2)]. A contagem formal de elétrons resulta em 19 elétrons para o átomo de Ir(2), 17 elétrons para o átomo de Ir(4) e 18 elétrons para os átomos de Ir(1) e Ir(3). Embora a grande maioria dos clusters tetranucleados de irídio obedçam à regra dos dezoito elétrons em cada centro metálico, outros compostos em que ligações dativas de centros contendo 19 elétrons de valência para centros contendo 17 elétrons de valência foram descritos.²⁰ É interessante notar que em todos os casos as espécies exibem um arranjo metálico também na forma de uma borboleta.

Embora não se tenha informações sobre o mecanismo da formação do composto (4-4), pode ser proposto que os seguintes processos estejam envolvidos: i) a interação

da função acetilênica com um dos átomos de irídio e quebra de uma ligação Ir-Ir e ii) ataque nucleofílico do carbono β do ligante $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ ao δ^+ P do ligante $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$ com a formação do 2-fosfadienilfosfina observado (**Esquema 4.11**).



Esquema 4.11

Supondo que a ligação P-C tenha permanecido intacta durante a reação, pode-se propor que a interação do acetileno com o poliedro metálico pode ter levado a uma mudança na ordem da ligação P-C, e logo, a uma mudança na hibridização do átomo de carbono de sp para sp^2 , dificultando a clivagem da ligação P-C. De fato, sabe-se que a labilidade da ligação P-C depende consideravelmente da hibridização do átomo de carbono, tornando-se mais difícil a sua clivagem na seguinte ordem: $\text{P-C}(sp) > \text{P-C}(sp^2) > \text{P-C}(sp^3)$.²² Similarmente, foi impossível induzir a clivagem das ligações $\text{P-C}(sp^2)$ nos ligantes Ph_2PCCPh e $\text{Ph}_2\text{PC(H)CPh}$, nos seguintes compostos: $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_9(\mu_4-\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\mu_3-\eta^3\text{-Ph}_2\text{PC(H)CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$.²¹ Porém, a possibilidade de ter ocorrido a clivagem e a reformação da ligação P-C durante a reação não pode ser eliminada, levando-se em consideração o comportamento observado para o composto de rutênio descrito no **Esquema 4.9**.

4.3.3. Reações dos compostos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3-\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (**4-3**) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})]$ (**4-5**) com $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$

As reações de ambos os clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3-\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (**4-3**) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})]$ (**4-5**) com $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$, em uma variedade de condições, levaram à

(4-3).²³

formação de produtos de decomposição. No caso do composto **(4-3)**, o escurecimento da solução laranja após a adição do fosta-alquino a uma solução do cluster foi muito rápido, indicando que a reação ocorre, porém que o(s) produto(s) formado(s) é(são) possivelmente extremamente instável(eis). O mesmo comportamento foi observado nas diversas tentativas, sem sucesso, de substituir CO por fofinas e fofitos no composto

4.4. CONCLUSÕES

Neste capítulo, foi investigada a reação entre o fosfa-alquino $P\equiv C\text{Bu}^t$ e os compostos **(4-1)** e **(4-2)** contendo o alquino $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$, na tentativa de se “trapear” espécie(s) contendo o ligante acetileto, intermediário(s) proposto(s) nas transformações destes compostos no composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ **(4-3)**. Porém, inesperadamente, obtêve-se o composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PC(H)C(Ph)PCBu}^t)(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(4-4)**, como resultado do acoplamento entre os ligantes $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ e $P\equiv\text{CBu}^t$ e migração do hidreto metálico para a cadeia organofosforada. Esta reação constitui-se no primeiro exemplo de um acoplamento entre um alquino e um fosfa-alquino na esfera de coordenação de um cluster.

O composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PC(H)C(Ph)PCBu}^t)(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(4-4)** foi completamente caracterizado em solução através de métodos espectroscópicos e analíticos, que permitiram desvendar a natureza da cadeia organofosforada e propor estruturas bastante próximas da estrutura estabelecida posteriormente por uma análise de difração de raios-X. Entretanto, estes resultados ilustram também a dificuldade de se determinar a estrutura de clusters metálicos sem uma análise de difração de raios-X devido, principalmente, à diversidade dos modos de interação dos ligantes nestas espécies.

4.5. REFERÊNCIAS

- ¹. Carty, A.J. *Pure & Appl. Chem.* **1982**, 54, 113.
- ². Nucciaroni, D.; MacLaughlin, S.A.; Taylor, N.J.; Carty, A.J. *Organometallics* **1988**, 7, 106.
- ³. van Gastel, F.; MacLaughlin, S.A.; Lynch, M.; Carty, A.J.; Sappa, E.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 326, C65.
- ⁴. Sappa, E.; Pasquinnelli, G.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 601.
- ⁵. Montllo, D.; Suades, J.; Torres, M.R.; Perales, A.; Mathieu, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 97.
- ⁶. Montllo, D.; Suades, J.; Dahan, F.; Mathieu, R. *Organometallics* **1990**, 9, 2933.
- ⁷. Benvenuti, M.H.A.; Vargas, M.D.; Braga, D.; Grepioni, F.; Mann, B.E.; Naylor, S. *Organometallics* **1993**, 12, 2947.
- ⁸. Pereira, R.M.S.; Vargas, M.D. resultados não publicados
- ⁹. (a) Shapley, J.R.; McAteer, C.H.; Churchill, M.R.; Biondi, I.V. *Organometallics* **1984**, 3, 1595.
(b) Riaz, U.; Curtis, M.D.; Rheingold, A.; Haggerty, B.S. *Organometallics* **1990**, 9, 2647.
(c) Matsuzaka, H.; Mizobe, Y.; Nishio, M.; Hidai, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1011.
- ¹⁰. (a) Muetterties, E.L.; Rhodin, T.N.; Band, E.; Brucker, C.F.; Pretzer, W.R. *Chem. Rev.* **1979**, 79, 91.
(b) Evans, J. *J. Chem. Soc. Rev.* **1984**, 321.
- ¹¹. (a) Al-Resayes, S.I.; Hitchcock, P.B.; Nixon, J.F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 928.
(b) Burckett-St Laurent, J.C.T.R.; Hitchcock, P.B.; Kroto, H.W.; Nixon, J.F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1080.
(c) Bartsch, R.; Nixon, J.F.; Sarjudeen, N. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 294, 267.
(d) Meidine, M.F.; Meir, C.J.; Morton, S.; Nixon, J.F. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 297, 255.
(e) Brauers, G.; Green, M.; Jones, C.; Nixon, J.F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1125.
(f) Hitchcock, P.B.; Maah, M.J.; Nixon, J.F. *Heteroatom Chemistry* **1991**, 2, 243.
- ¹². Mlekuz, M.; Bougeard, P.; Sayer, B.J.; Peng, S.; McGlinchey, M.J.; Marinetti, A.; Saillard, J-Y; Naceur, J.B.; Mentzen, B.; Jacuen, G. *Organometallics* **1985**, 4, 1123.
- ¹³. Hitchcock, P.B.; Meidine, M.F.; Nixon, J.F. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 333, 337.
- ¹⁴. Sappa, E.; Tiripicchio, A.; Braunstein, P. *Chem. Rev.* **1983**, 203.
- ¹⁵. Dr. Peter B. Hitchcock, University of Sussex. Brighton, BN1 9QJ.
- ¹⁶. Verkade, J.G.; Mosbo, J.A. Cap 13 do livro *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis Organic Compounds and Metal Complexes* Ed. J.G. Verkade e L.D.Quin, **1987**, editora VHC.

-
- ¹⁷. Gastel, F.V.; MacLaughlin, S.A.; Lynch, M.; Carty, A.J.; Sappa, E.; Tiripicchio, A.; Camellini, M.T. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 326, C65.
- ¹⁸. Sappa, E.; Pasquinelli, G.; Tiripicchio, A.; Camellini, M.T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 601.
- ¹⁹. Raithby, P.R.; Rosales, M.J. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 29, 169.
- ²⁰. Vargas, M.D.; Pereira, R.M.S.; Braga, D.; Grepioni, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1008.
- ²¹. Benvenuti, M.H.A.; Vargas, M.D.; Braga, D.; Grepioni, F.; Parisini, E.; Mann, B.E.; *Organometallics* **1993**, 12, 2955.
- ²². Garrou, P.E. *Chem. Rev.* **1985**, 85, 171.
- ²³. Benvenuti, M.H.A.; Vargas, M.D. resultados não publicados.

CAPÍTULO 5

Reações com Metalocenos Organofosforados

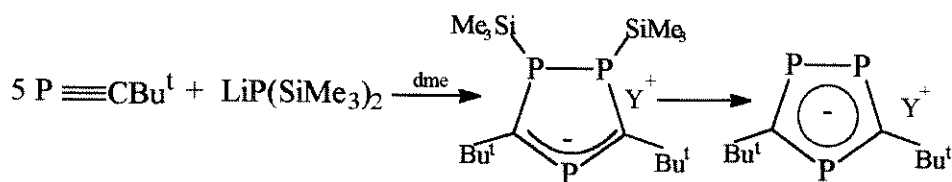
5.1. INTRODUÇÃO

Os últimos quinze anos viram crescer rapidamente o interesse na química organometálica de metais de transição envolvendo ligantes organofosforados insaturados, nos quais fragmentos CR dos ligantes orgânicos originais são substituídos por átomos de fósforo.¹ Atenção especial foi dedicada à síntese de complexos metálicos análogos ao bis- η^5 -ciclopentadienilferro (II).

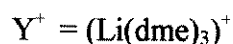
5.1.1. Síntese e Caracterização dos Ânions Di- e Trifosfaciclopentadienil

Os ânions fosfolil ($P_nC_{5-n}R_{5-n}$)⁻ são heterociclos de carbono e fósforo que apresentam considerável deslocalização eletrônica.² A analogia destes ânions com o ligante ciclopentadienil fornece um grande potencial para a química de coordenação dos metais de transição.

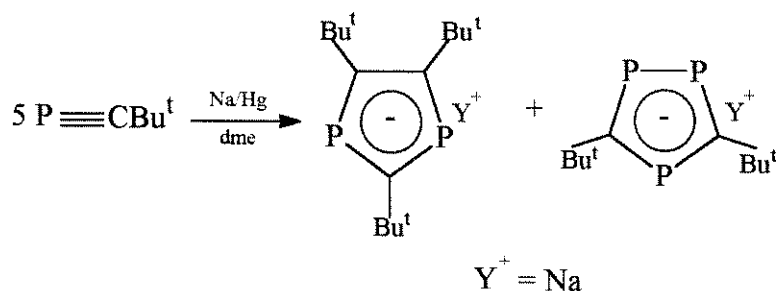
O ânion 2,5-bis-(t-butil)-1,3,4-trifosfolil, ($P_3C_2Bu^t_2$)⁻, foi sintetizado pela primeira vez por Becker e colaboradores,³ pela reação do $P \equiv C Bu^t$ com $LiP(SiMe_3)_2$ (**Esquema 5.1**). Mais tarde, o ânion 2,4,5-tris-(t-butil)-1,3-difosfolil, ($P_2C_3Bu^t_3$)⁻, foi detectado nesta mistura reacional, em baixo rendimento, por Nixon e colaboradores.⁴



Esquema 5.1

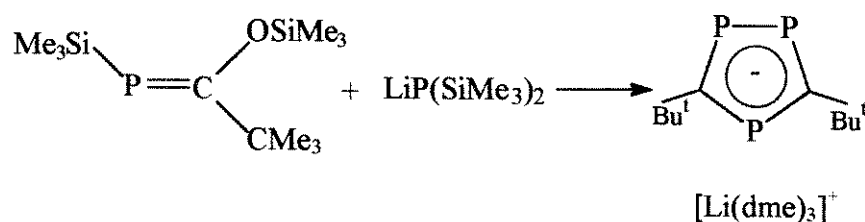


Uma mistura dos ânions $(P_3C_2Bu^t_2)^-$ e $(P_2C_3Bu^t_3)^-$, na proporção de 1:1, foi obtida através da redução de $P\equiv CBu^t$ com Na/Hg (**Esquema 5.2**) ou com $[Ta(OAr)_2Cl_3]$, e os ânions foram separados por cristalização fracionada.^{5,6} Os mecanismos destas reações ainda são desconhecidos.



Esquema 5.2

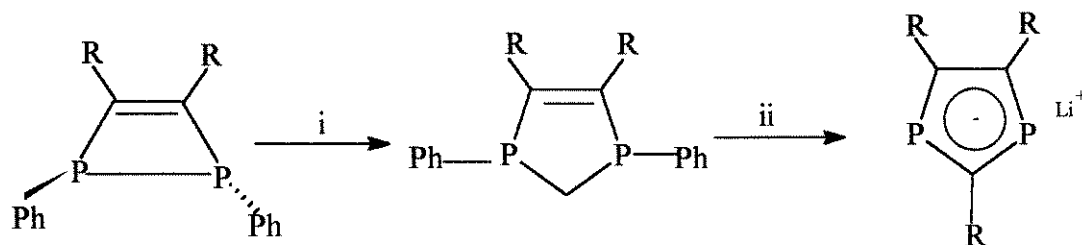
Ainda não foi descrita na literatura uma síntese específica para o ânion $(P_3C_2Bu^t_2)^-$. A rota de síntese que vem sendo utilizada pelo grupo de *J.F. Nixon*⁷ envolve a reação de $Me_3SiP=C(OSiMe_3)(CMe_3)$ ⁸ com $LiP(SiMe_3)_2$ (**Esquema 5.3**). As vantagens desta rota, em comparação com a rota descrita por Becker (**Esquema 5.1**), são: **i**) o composto $Me_3SiP=C(OSiMe_3)(CMe_3)$ é muito mais facilmente sintetizado do que o fosfa-alquino $P\equiv CBu^t$ e **ii**) o composto $Li(dme)_3(P_3C_2Bu^t_2)$ é o único produto desta reação, em rendimento quantitativo.



Esquema 5.3

A estrutura molecular do composto $\text{Li}(\text{tmeda})_2(\text{P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)$ foi determinada por uma análise de difração de raios-X.⁹ O comprimento médio das ligações P–C [1,736 Å] é maior do que os valores geralmente observados para ligações duplas P=C [entre 1,64 e 1,69 Å],¹⁰ porém menor do que os valores observados para ligações simples P–C [entre 1,80 e 1,83 Å],¹¹ e de acordo com os valores observados para ligações P–C em sistemas aromáticos [entre 1,72 e 1,80 Å].¹² O mesmo comportamento pode ser observado para a ligação P–P, cujo comprimento de 2,087(2) Å encontra-se entre os valores observados para as ligações duplas [entre 2,00 e 2,05 Å] e ligações simples P–P [entre 2,20 e 2,24 Å].¹³

Várias rotas de síntese para os ânions 1,3-difosfolil ($\text{P}_2\text{C}_3\text{R}_3$)[–] foram desenvolvidas pelo grupo de *F. Mathey*^{14,15,16} partindo dos compostos 1,2-di-hidro-1,2-difosfetos, disponíveis comercialmente, como descrito no **Esquema 5.4**. Em todos os casos, um intermediário dianiônico de estrutura desconhecida é protonado por um ácido fraco (NH_4Cl seco) levando à formação do monoânion desejado.



i) 1) Li 2) CH_2Cl_2

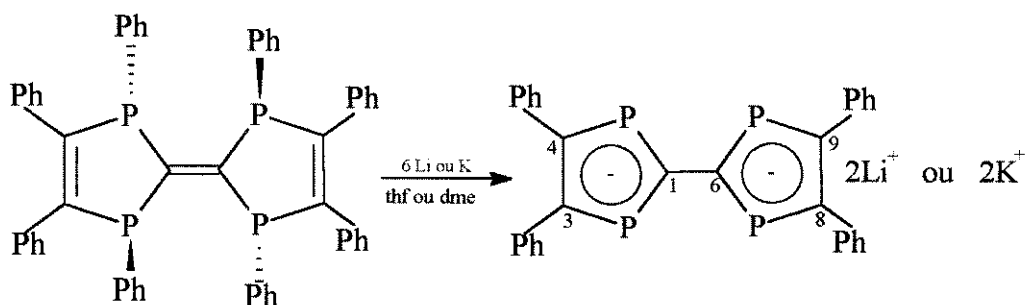
ii) 1) BuLi 2) Li, excesso 3) NH_4Cl seco

R = Me, Et, Bu^t ou H

Esquema 5.4

O único exemplo de um ânion 1,3-difosfolil ($\text{P}_2\text{C}_3\text{R}_3$)[–] caracterizado por uma análise de difração de raios-X é o diânion tetrafosfafulvaleno (**Esquema 5.5**). Os dois

anéis são coplanares e a ligação C(1)–C(6), de 1,482(5) Å, é longa, o que indica uma fraca interação conjugada entre as duas metades da molécula.¹⁷ Os comprimentos das quatro ligações P–C [entre 1,748(3) Å e 1,761(3) Å] são muito semelhantes aos valores obtidos para as ligações P–C no composto $\text{Li}(\text{tmeda})_2(\text{P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)$, descrito anteriormente, e os comprimentos das ligações C–C [1,401(4) Å] confirmam que as ligações C=C são deslocalizadas.

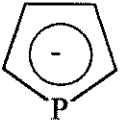
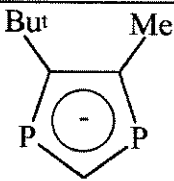
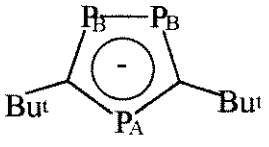
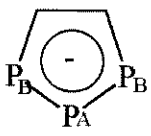
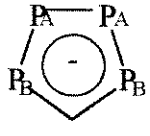
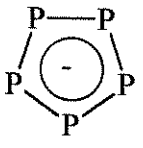


Esquema 5.5

Os comprimentos das ligações P–C e P–P nos compostos $\text{Li}(\text{tmeda})_2(\text{P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)$ e $\text{Li}_2(\text{P}_2\text{C}_3\text{Ph}_2)_2$, obtidos através das análises de difração de raios-X, confirmam que os ânions fosfolil ($\text{P}_n\text{C}_{5-n}\text{R}_{5-n}$)⁻ são aromáticos.¹⁸

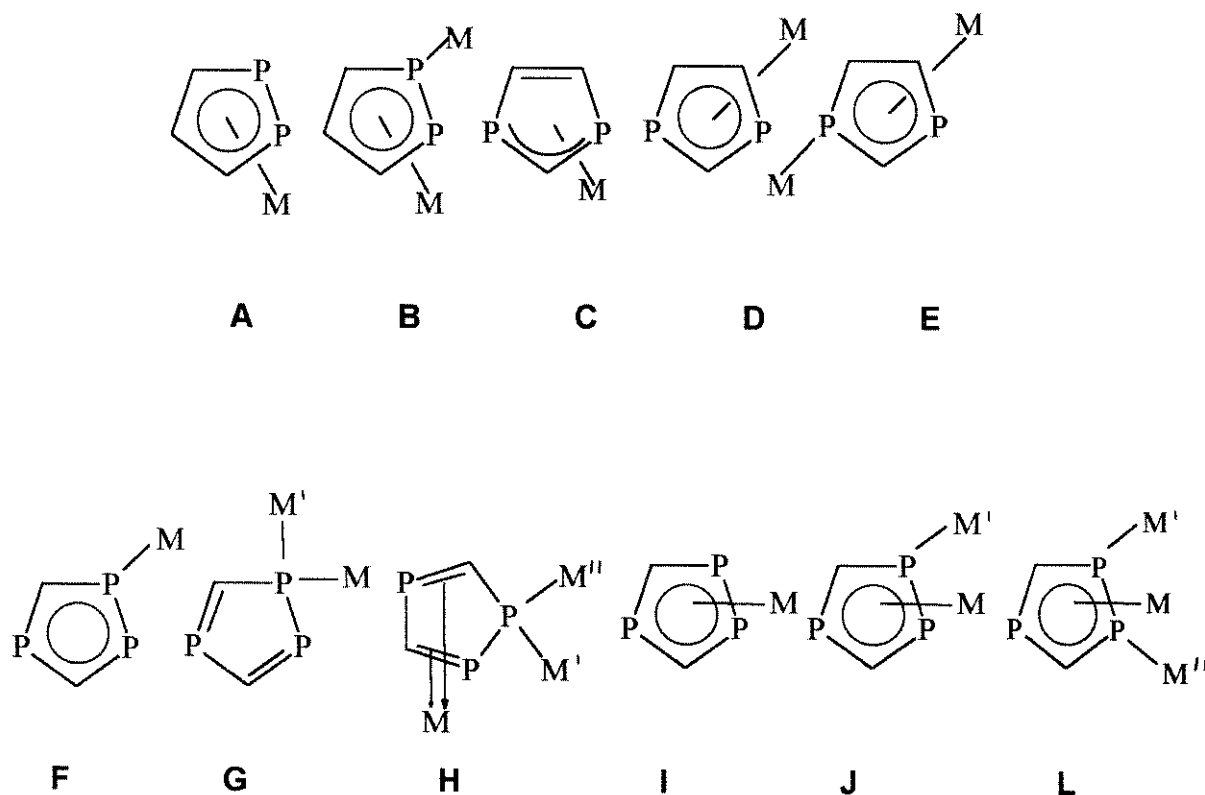
Observou-se, nos espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ dos ânions fosfolil ($\text{P}_n\text{C}_{5-n}\text{R}_{5-n}$)⁻ ($n = 1-5$) (Tabela 5.1), que as ressonâncias dos átomos de fósforo aparecem em frequências cada vez mais altas, conforme aumenta o número de átomos de fósforo no anel, por exemplo, de δ 50 a 100 para um anel com apenas um átomo de fósforo para δ 470 para um anel com cinco átomos de fósforo. A influência dos substituintes R vai diminuindo conforme aumenta o número de átomos de fósforo no anel.^{19,20} Os valores das constantes de acoplamento $^1J_{\text{P-C}}$ e $^1J_{\text{P-P}}$ ficam próximos dos valores observados para sistemas contendo ligações duplas P=C e P=P. Os valores destas constantes de acoplamento refletem a aromaticidade destes anéis.²

Tabela 5.1.: Dados de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ de alguns ânions fosfolil
 $(\text{P}_n\text{C}_{5-n}\text{R}_{5-n})^-$ ($n = 1-5$)

Ânion	RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ ^a	Ref.
	77,2 (thf)	21
	AB: δ_A 184,6 δ_B 192,6 $^2J_{A-B} = 19$ (thf)	16
	AB ₂ : δ_A 246,0 δ_B 238,0 $^2J_{A-B} = 48$ (CDCl ₃)	7
	AB ₂ : δ_A 252,5 δ_B 262,9 $^1J_{A-B} = 485$, $^2J_{BB'} = 9$ (diglima)	22
	AA BB': δ_A 355,1; δ_B 362,1 $^1J_{A-A} = 506$, $^1J_{A-B} = 484$ $^2J_{A-B'} = 4$, $^2J_{B-B'} = 54$ (diglima)	22
	δ 468,8 (thf)	23

^a δ em ppm, J em Hz, referência externa H_3PO_4 85 %.

Os seguintes modos de coordenação podem ser esperados para os ânions $(P_2C_3R_3)^-$ e $(P_3C_2R_2)^-$ (**Esquema 5.6**) que, potencialmente, podem interagir com fragmentos metálicos através do sistema π , de modo η^5- , η^4- ou η^3- e/ou de forma η^1- ou η^2- , através dos pares de elétrons livres dos átomos de fósforo.

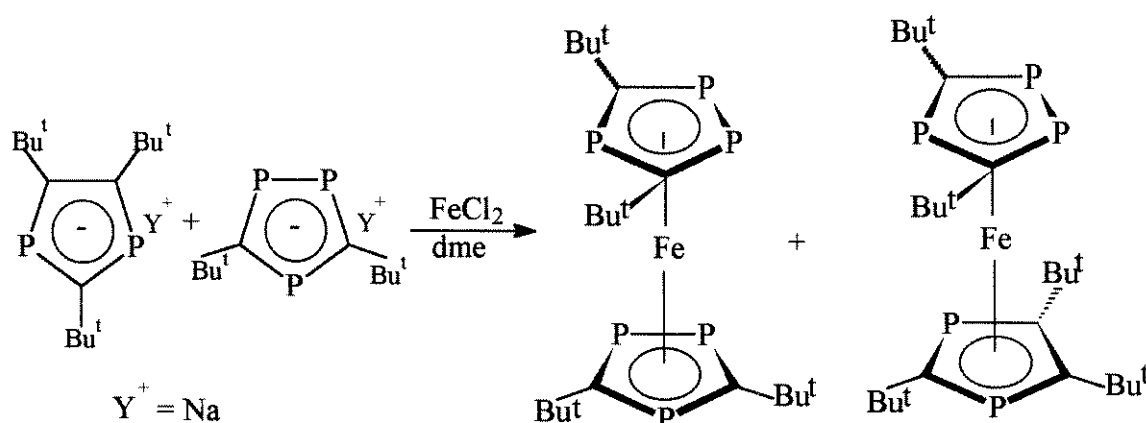


Esquema 5.6

Aparentemente, no caso do anel $(P_3C_2R_2)^-$, somente os pares de elétrons dos átomos de fósforo adjacentes no anel estão disponíveis para a coordenação η^1- ou η^2- com fragmentos metálicos, independentemente do anel $(P_3C_2R_2)^-$ já estar coordenado a outro átomo metálico de modo η^4- ou η^5- . Estes dados sugerem um impedimento estérico ao redor do átomo de fósforo isolado no anel, que dificulta a complexação.²

5.1.2. Obtenção de Compostos Organofosforados Análogos aos Metalocenos: Rotas Convencionais

Nixon e colaboradores descreveram os primeiros exemplos de compostos metálicos organofosforados dos ânions $(P_2C_3Bu^t_3)^-$ e $(P_3C_2Bu^t_2)^-$ coordenados de forma η^5 , que são análogos ao ferroceno. Os compostos $[Fe(\eta^5-P_3C_2Bu^t_2)_2]$ (30 %) e $[Fe(\eta^5-P_3C_2Bu^t_2)(\eta^5-P_2C_3Bu^t_3)]$ (10 %) foram sintetizados pela reação de $FeCl_2$ com uma mistura dos compostos $Li(dme)_3(P_3C_2Bu^t_2)$ e $Li(dme)_3(P_2C_3Bu^t_3)$ (obtidos como descrito no **Esquema 5.1**), à temperatura ambiente usando-se dme como solvente (**Esquema 5.7**).⁴ Estes compostos são obtidos na forma de uma mistura cuja separação é impossível, pois apresentam propriedades semelhantes. São estáveis ao ar e sublimáveis (120 °C, 0,01 mm Hg). Suas estruturas moleculares foram determinadas por análises de difração de raios-X. Em ambos os compostos os anéis encontram-se eclipsados, provavelmente porque esta disposição diminui as interações entre os grupos t-butila dos dois anéis. Nos espectros de RMN de $^{31}P \{^1H\}$ dos compostos $[Fe(\eta^5-P_3C_2Bu^t_2)_2]$ e $[Fe(\eta^5-P_3C_2Bu^t_2)(\eta^5-P_2C_3Bu^t_3)]$ (à temperatura ambiente e em $CDCl_3$) observa-se, no primeiro caso, dois dubletes em δ 34,2 e δ 63,9 ($^1J_{P-P} = 414$ Hz) e um triplete em δ 72,0 ($^2J_{P-P} = 41$ Hz) e, no segundo caso, dois singletes em δ 50,4 e δ 37,3. Recentemente, o composto $[Fe(\eta^5-P_3C_2Bu^t_2)(\eta^5-P_2C_3Bu^t_3)]$ foi obtido como único produto, em 45% de rendimento, através da reação de $[Fe(\eta^6-COT)(\eta^4-COT)]$ com 5 equivalentes de $P\equiv C Bu^t$, em tolueno sob refluxo por 5 dias.²⁴

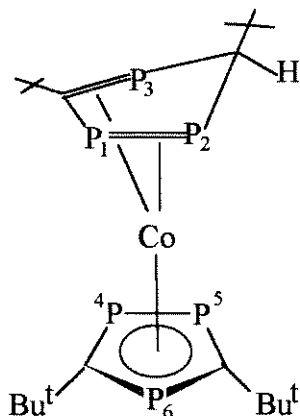


Esquema 5.7

O complexo paramagnético de 16 elétrons hexafósforo-cromoceno, $[\text{Cr}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)_2]$ foi obtido em ca 1 % de rendimento através da reação de $[\text{CrCl}_2(\text{thf})_2]$ com $\text{Li}(\text{dme})_3(\text{P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)$ em dme à temperatura ambiente.²⁵

Os compostos $[\text{M}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)_2]$ ($\text{M} = \text{Cr}$ e Fe) são isomorfos e, como esperado, as distâncias entre os metais e os anéis são maiores para o caso do cromo.

A síntese do complexo análogo de cobalto, que teria formalmente 19 elétrons de valência, foi tentada através da reação de $\text{Li}(\text{dme})_3(\text{P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)$ com CoCl_2 em dme. Entretanto, somente o complexo diamagnético $[\text{Co}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^4\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2\text{H})]$ de cor vermelha foi isolado, e em rendimentos bastante baixos (**Esquema 5.8**).²⁶ Seu espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ apresenta quatro duplo dubletes em δ 131,2 (P_1), 109,5 (P_2), 0,2 (P_4) e -64,7 (P_6) e dois tripletes em δ 93,1 (P_3) e -20,1 (P_5) ($^1J_{\text{P}_1\text{-P}_2} = 420 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{P}_4\text{-P}_6} = 361 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{P}_1\text{-P}_3} = 42 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{P}_2\text{-P}_3} = 40 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{P}_4\text{-P}_5} = 24 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{P}_5\text{-P}_6} = 24 \text{ Hz}$, $J_{\text{P}_2\text{-P}_4} = 39 \text{ Hz}$ e $J_{\text{P}_3\text{-P}_6} = 24 \text{ Hz}$).

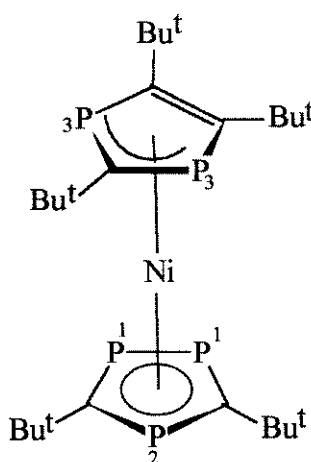


Esquema 5.8

A estrutura molecular deste composto, determinada através de uma análise de difração de raios-X, mostra que o anel $\eta^5\text{-1,3,5-trifosfaciclopentadienil}$ é plano, como esperado, e que os comprimentos e os ângulos de ligação são análogos àqueles encontrados no composto $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)_2]$.⁴ No anel $\eta^4\text{-1,2,4-trifosfabutadieno}$ os comprimentos das ligações C-P [1,78(1) e 1,79(1) Å] e P-P [2,136(4) Å] estão dentro dos valores observados para sistemas insaturados.¹⁸ Foi proposto que este composto

tenha se formado a partir do desproporcionamento da espécie paramagnética instável $[\text{Co}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)_2]$ e da abstração de um próton do solvente. Ainda não foi possível gerar o cátion $[\text{Co}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)_2]^+$ através da reação do complexo $[\text{Co}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^4\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2\text{H})]$ com $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$, como foi observado para o complexo análogo de 18 elétrons de valência $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5\text{R})]$,²⁷ talvez devido a fatores estéricos.

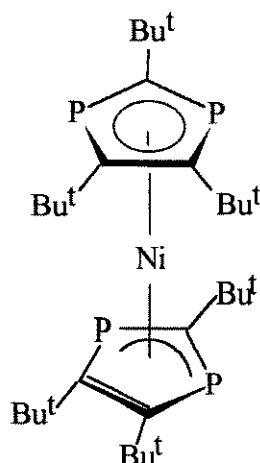
O complexo de níquel $[\text{Ni}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^3\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)]$ (**Esquema 5.9**), obtido através da reação de $[\text{NiBr}_2(\text{dme})_2]$ com uma mistura dos compostos $\text{Li}(\text{P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)$ e $\text{Li}(\text{P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)$, à temperatura ambiente por 16 h, é o primeiro complexo a apresentar os anéis $\text{P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2$ e $\text{P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3$ coordenados de modo η^5 - e η^3 -, respectivamente.²⁸ No espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ observam-se três diferentes átomos de fósforo, em δ 115,0 (P_1), 153,2 (P_2) e 111,4 (P_3), ($^2J_{\text{P}_1\text{-P}_2} = 51$ Hz, $J_{\text{P}_1\text{-P}_3} = 11$ Hz e $J_{\text{P}_2\text{-P}_3} = 3$ Hz).



Esquema 5.9

O complexo $[\text{Ni}(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)(\eta^3\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)]$ (**Esquema 5.10**), de cor azul escuro, foi sintetizado recentemente através das reações de $\text{Na}(\text{dme})_3(\text{P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)$ ou $[\text{Yb}(\text{P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)_2]$ com $[\text{NiBr}_2(\text{dme})_2]$. Observa-se, no espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (à temperatura ambiente), um singlete em δ 106,4, enquanto que no espectro obtido a -90 °C, observam-se quatro singletes largos em δ 119,2, 105,2, 99,6 e 67,2. Estes dados indicam que o anel $\text{P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3$ está coordenado de modo η^3 -, à temperatura ambiente, e que à temperatura ambiente um processo fluxional está ocorrendo.

solução. Especulou-se que este comportamento pode ser o resultado da mudança no modo de coordenação do anel $P_2C_3Bu^t_3$ de η^5 - para η^3 -, envolvendo um intermediário com 20 elétrons, em que os dois anéis $P_2C_3Bu^t_3$ estariam coordenados de modo η^5 -, ou envolvendo um intermediário com 16 elétrons de valência em que ambos os anéis $P_2C_3Bu^t_3$ estariam coordenado de modo η^3 -.²⁹

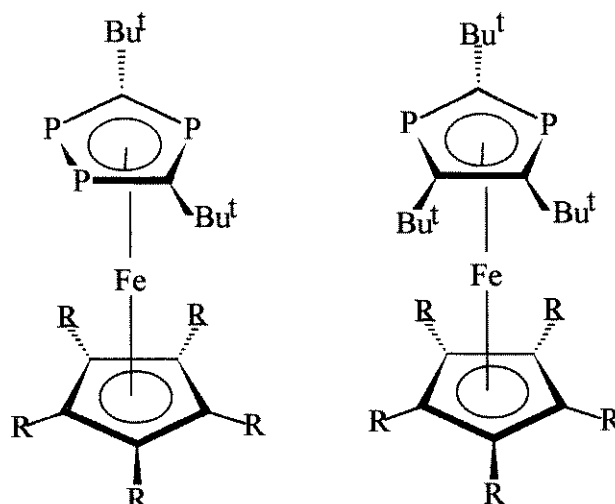


Esquema 5.10

Os complexos paramagnéticos contendo 20 elétrons de valência $[Ni(\eta^5-P_3C_2Bu^t_2)_2]$, $[Ni(\eta^5-P_2C_3Bu^t_3)_2]$ e $[Ni(\eta^5-P_3C_2Bu^t_2)(\eta^5-P_2C_3Bu^t_3)]$ ainda não foram sintetizados. A dificuldade em se obter estas espécies deve-se possivelmente à energia muito mais alta dos orbitais antiligantes nestes complexos em comparação com os orbitais análogos nos compostos $[M(\eta^5-C_5H_5)_2]$.³³

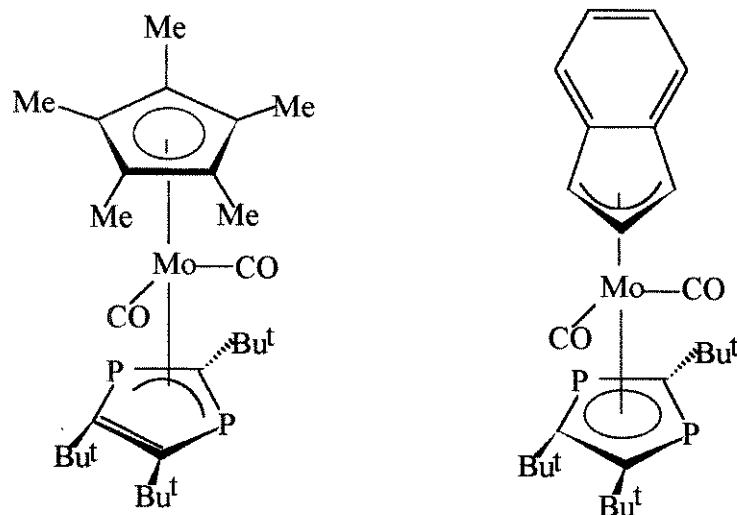
Metalocenos organofosforados mistos contendo um ânion fosfolil e um ânion $(C_5R_5)^-$ ($R = H$ ou Me) são também conhecidos. Os compostos $[Fe(\eta^5-C_5R_5)(\eta^5-P_3C_2Bu^t_2)]$ e $[Fe(\eta^5-C_5R_5)(\eta^5-P_2C_3Bu^t_3)]$ ($R = H$ ou Me) (**Esquema 5.11**), por exemplo, foram obtidos através das reações de $FeCl_2$ com os ânions $(P_2C_3Bu^t_3)^-/(P_3C_2Bu^t_2)^-$ e $(C_5R_5)^-$ ($R = Me$ ou H), usando-se dme como solvente.³⁰ As sínteses específicas dos compostos $[Fe(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-P_3C_2Bu^t_2)]$ ³¹ e $[Fe(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-P_2C_3R_3)]$ ³² ($R = Me, Et$ ou Bu^t) envolvem as reações dos ânions $(P_3C_2Bu^t_2)^-$ e $(P_2C_3R_3)^-$ ($R = Me, Et$ ou Bu^t) com os

complexos $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-tolueno})]\text{PF}_6$ e $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}_2)]\text{PF}_6$, respectivamente.



Esquema 5.11

No caso dos metallocenos organofosforados mistos contendo o anel $\text{P}_2\text{C}_3\text{Bu}_3^t$, foi observado que este anel pode exibir coordenação $\eta^3\text{-}$ ou $\eta^5\text{-}$, dependendo da natureza dos outros ligantes presentes na esfera de coordenação do complexo. Por exemplo, o composto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}_3^t)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2]$ (**Esquema 5.12**) sintetizado a partir da reação de $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2]^+$ com $(\text{P}_2\text{C}_3\text{Bu}_3^t)^-$ exibe o ânion $(\text{P}_2\text{C}_3\text{Bu}_3^t)^-$ coordenado de modo $\eta^3\text{-}$. Entretanto, quando o anel $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ foi substituído pelo anel $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$ no complexo de molibdênio $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_2]^+$ o produto da reação, $[\text{Mo}(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}_3^t)(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_2]$, (**Esquema 5.12**) apresenta o ligante indenil coordenado de modo $\eta^3\text{-}$ ao átomo de molibdênio e o anel $\text{P}_2\text{C}_3\text{Bu}_3^t$ de modo $\eta^5\text{-}$.³³ Estes resultados indicam que a facilidade de mudança nos modos de coordenação de $\eta^3\text{-}$ para $\eta^5\text{-}$ aumenta na série ciclopentadienil < difosfolil < indenil.²



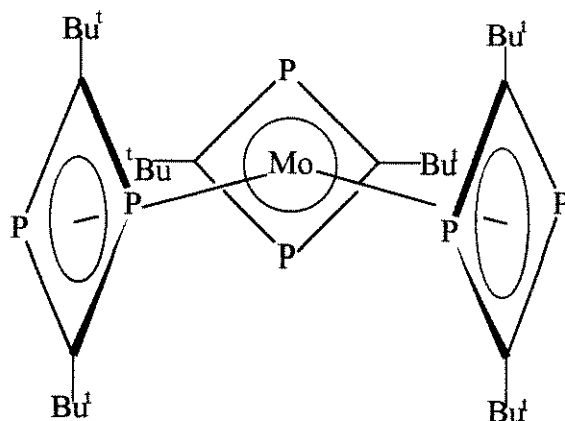
Esquema 5.12

5.1.3. Obtenção de Metallocenos Organofosforados pela Técnica de Vaporização de Metais (MVS)

A co-condensação de átomos metálicos, gerados pela técnica de vaporização de metais (MVS), com o $\text{P}\equiv\text{C}\text{Bu}^t$, tem sido muito utilizada pelo grupo de G. Cloke e J.F. Nixon como rota de síntese alternativa para os metallocenos organofosforados.³⁴ Este método pode ser utilizado, a princípio, com qualquer átomo metálico, sendo os produtos obtidos normalmente resultantes da clivagem e formação de ligações P–C, gerando, muitas vezes, sistemas cíclicos como por exemplo o anel fosfirenil (PC_2Bu_2^t)⁺.

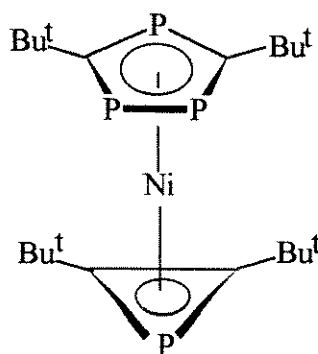
As reações entre os átomos de Fe, V ou Cr vaporizados com o $\text{P}\equiv\text{C}\text{Bu}^t$ resultaram na formação dos compostos $[\text{M}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2^t)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}_3^t)]$.^{35,36} Os compostos $[\text{M}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2^t)_2]$ (M = Fe ou Cr), sintetizados pelo método convencional, descrito no item 5.1.2., não são obtidos por esta rota.

No caso das reações dos átomos de Mo ou W vaporizados com o $\text{P}\equiv\text{C}\text{Bu}^t$, obtiveram-se os primeiros exemplos de complexos metálicos com três ligantes 1,3 difosfa-ciclobutadieno, $[\text{M}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}_3^t)_3]$ (M = Mo ou W) (Esquema 5.13). É interessante notar que os complexos isoeletrônicos $[\text{M}(\eta^6\text{-P}_3\text{C}_3\text{Bu}_3^t)_2]$ ³⁷ não são formados por este método.



Esquema 5.13

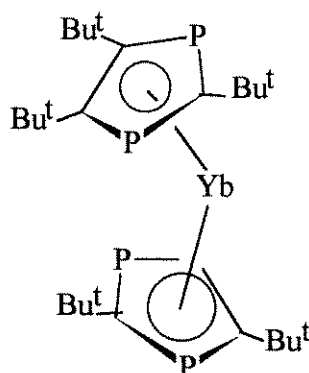
A reação do $\text{Ni}_{(\text{vap})}$ com $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$ produz dois compostos de cor laranja e fórmula molecular $[\text{Ni}(\text{PCBu}^t)_4]$, o composto $[\text{Ni}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{Bu}_2)_2]$, também obtido por uma rota de síntese convencional,³⁸ e $[\text{Ni}(\eta^3\text{-PC}_2\text{Bu}_2)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)]$ (**Esquema 5.14**),³⁹ que exibe o novo ligante $(\text{PC}_2\text{Bu}_2)^+$ coordenado de modo η^3 .



Esquema 5.14

A primeira reação entre um lantanídeo e $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$ usando a técnica de MVS foi realizada com $\text{Yb}_{(\text{vap})}$, e permitiu a obtenção do composto $[\text{Yb}(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}_3)_2]$,⁴⁰ de cor verde, em 40 % de rendimento (**Esquema 5.15**). O interessante deste composto é que pode transferir $(\text{P}_2\text{C}_3\text{Bu}_3)^-$ para outros complexos metálicos. Por exemplo, sua reação

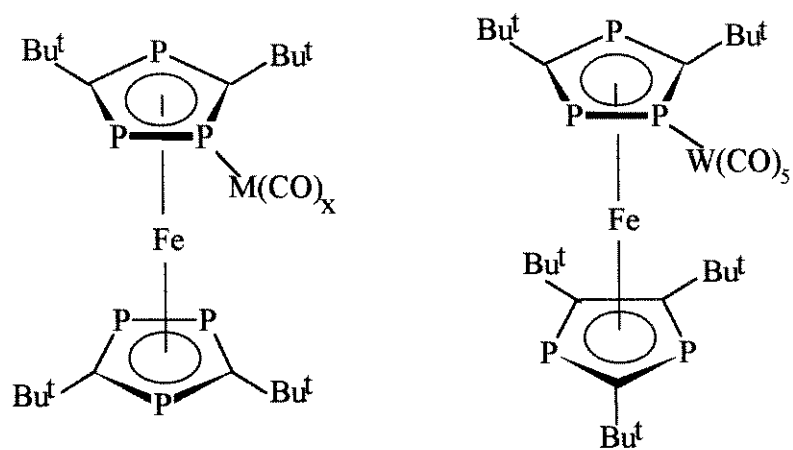
com o $[\text{NiBr}_2(\text{dme})_2]$ resultou na formação do composto $[\text{Ni}(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)(\eta^3\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)]$, obtido anteriormente por uma rota de síntese convencional (**Esquema 5.10**).²⁹



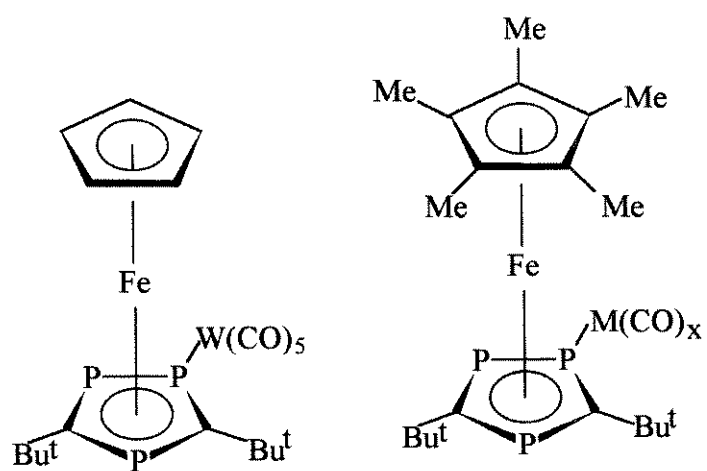
Esquema 5.15

5.1.4. Química de Coordenação dos Metallocenos Organofosforados

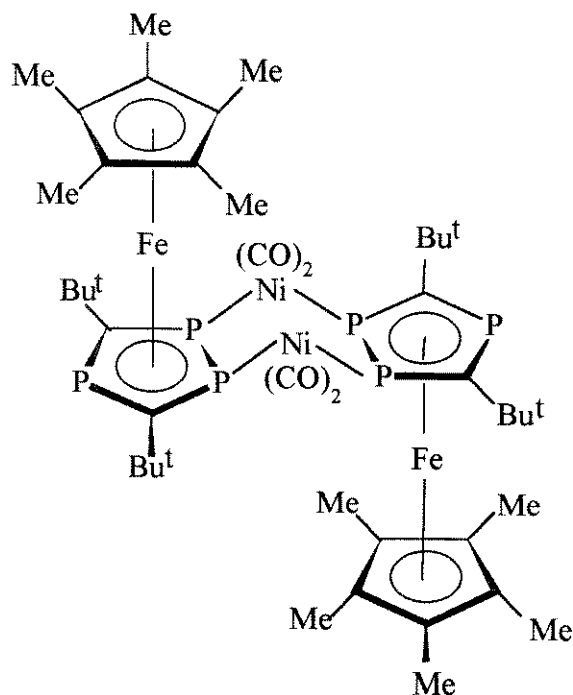
Os metallocenos fosforados podem coordenar-se a fragmentos metálicos através dos pares de elétrons livres dos átomos de fósforos que não são utilizados nas ligações $\eta^3\text{-}$ ou $\eta^5\text{-}$ com o átomo metálico do metalloceno.^{30,41 a-d} Por exemplo, os compostos $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)_2\text{M}(\text{CO})_n]$ ($\text{M} = \text{W}$, $n = 5$ e $\text{M} = \text{Fe}$, $n = 4$) e $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\text{W}(\text{CO})_5]$ (**Esquema 5.16**) podem ser obtidos através das reações de $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)_2]$ ou $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)]$ com $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ ou $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$. Da mesma forma, os metallocenos mistos $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\text{W}(\text{CO})_5]$ e $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\text{M}(\text{CO})_n]$ ($\text{M} = \text{W}$, $n = 5$; $\text{M} = \text{Fe}$, $n = 4$ e $\text{M} = \text{Cr}$, $n = 5$) (**Esquema 5.17**) são formados através das reações dos compostos $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)]$ e $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)]$, respectivamente, com $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$, $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ ou $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$. Reagindo-se $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)]$ com $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (dme , $0 - 25\text{ }^\circ\text{C}$, 16 h) obtêve-se o composto $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\text{Ni}(\text{CO})_2]_2$, que é o primeiro exemplo envolvendo a ligação de dois fosfa-ferrocenos através de dois centros metálicos^{41c} (**Esquema 5.18**).



Esquema 5.16



Esquema 5.17



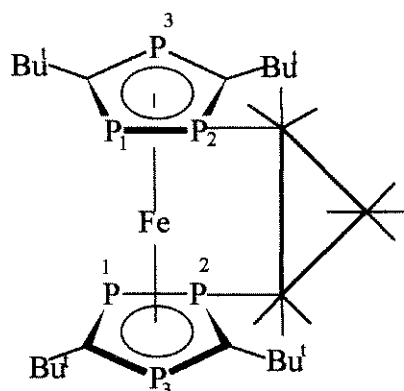
Esquema 5.18

Na literatura existem somente três trabalhos acerca da reatividade dos metallocenos organofosforados com clusters metálicos carbonilados. O composto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)_2\}]$ (**Esquema 5.19**),^{41b} obtido em 18 % de rendimento através da reação de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ com $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)_2]$, em dme sob refluxo por 5 h, apresenta um espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muito simples com dois duplos dubletes em δ 74,7 (P_1) e 54,1 (P_2) e um triplete em δ 14,1 (P_3) ($^1J_{\text{P}_1\text{-P}_2} = 443$ Hz e $^2J_{\text{P}_1\text{-P}_3} = 58$ Hz) indicando que ambos os anéis estão coordenados ao cluster carbonílico através de um dos átomos de fósforo adjacentes no anel. Isto foi posteriormente confirmado por uma análise de difração de raios-X, na qual se observa que o triângulo de átomos de rutênio está disposto em um plano que é perpendicular ao plano dos anéis $\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2$.

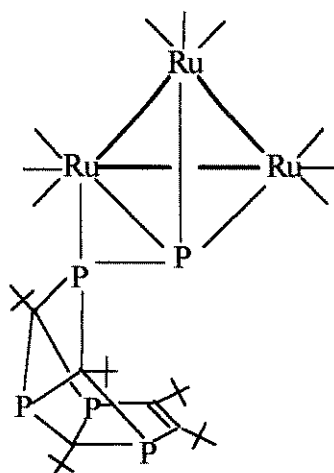
A reação do metalloceno $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)]$ com o cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, em tolueno sob refluxo, levou à formação do composto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-P}_5\text{C}_5\text{Bu}^t_5)]$ (**Esquema 5.20**),^{41d} em baixíssimo rendimento, o qual possui, inesperadamente, o ligante fosfino-fosfinidina coordenado, sendo que este ligante

resulta de uma reação de acoplamento entre os dois anéis $\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2$ e $\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3$ e extrusão do átomo de ferro do metaloceno $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)]$ (**Esquema 5.20**).

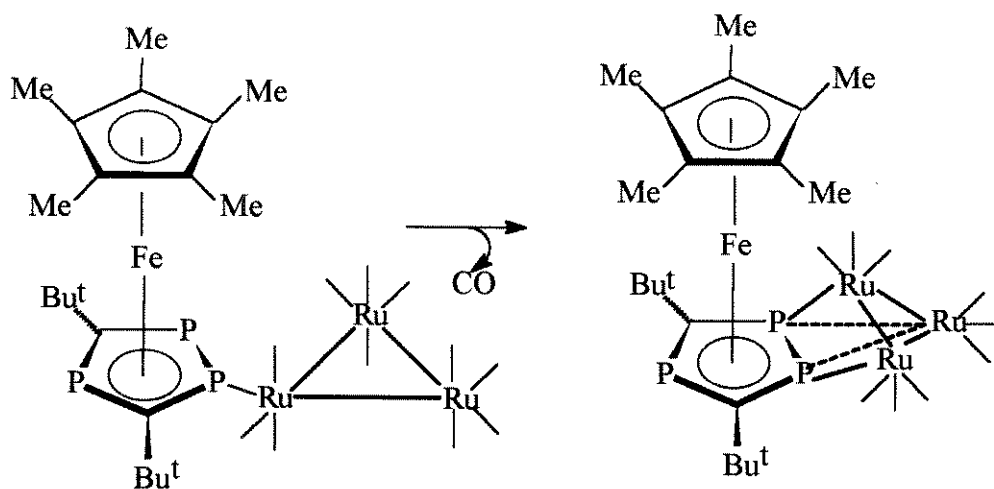
Reagindo-se o metaloceno organofosforado misto $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)]$ com $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, em condições brandas, (dme, 45 °C, 2h),^{41c} obtêve-se $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}\{\eta^1\text{-Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}]$, no qual o anel $\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2$ interage com o cluster de rutênio de modo η^1 - através de um dos átomos de fósforo adjacentes no anel. Este composto transforma-se no cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{-Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}]$, através da perda de CO e coordenação das ligações múltiplas PP e PC aos três átomos de rutênio (**Esquema 5.21**).



Esquema 5.19



Esquema 5.20



Esquema 5.21

5.2. OBJETIVOS

Investigar a reatividade dos metallocenos organofosforados $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)]$, **[FeP₅]**, e $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)]$, **[FeP₃]**, frente ao cluster tetranucleado de irídio $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$ (**5-1**), em condições brandas, os seus modos de coordenação e suas possíveis transformações na esfera de coordenação do cluster.

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1. Síntese dos Compostos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}]$ (5-2), $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}_2]$ (5-3), $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}]$ (5-4), $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}]$ (5-5) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}_2]$ (5-6)

As reações do cluster $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$ (5-1) com os metallocenos $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)]$, $[\text{FeP}_5]$, ou $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)]$, $[\text{FeP}_3]$, em thf, a -78°C na presença de AgSbF_6 , levaram à formação de compostos monossustituídos em bons rendimentos e, como subprodutos, de compostos bissustituídos. Os produtos das duas reações, convenientemente separados por cromatografia, são:

- i) reação com $[\text{FeP}_5]$: $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}]$ (5-2) (70 %), $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}_2]$ (5-3) (5 %) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}]$ (5-4) (15 %);
- ii) reação com $[\text{FeP}_3]$: $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}]$ (5-5) (85 %) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}_2]$ (5-6) (10 %).

Os compostos (5-5) (60 %) e (5-6) (4 %) foram também sintetizados através da reação entre os compostos (5-1) e $[\text{FeP}_3]$, à temperatura ambiente, em CH_2Cl_2 , durante 24 h.

Apesar das condições brandas empregadas nestas reações, obtiveram-se, nos dois casos, as espécies bissustituídas como subprodutos. Este comportamento deve-se à facilidade com que as espécies monossustituídas $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}]$ sofrem dissociação de CO, em comparação com o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$.⁴² Melhores rendimentos dos compostos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\text{L}_2]$ ($\text{L} = [\text{FeP}_5]$ ou $[\text{FeP}_3]$) foram obtidos aumentando-se o número de equivalentes de L.

Todas estas espécies são solúveis em solventes polares e pouco solúveis em hidrocarbonetos. Os compostos **(5-2)**, **(5-3)** e **(5-4)**, contendo o ligante $[\text{FeP}_5]$, todos de cor marrom, são razoavelmente estáveis no estado sólido, porém instáveis em solução, mesmo sob atmosfera inerte, enquanto que os compostos **(5-5)** e **(5-6)**, contendo o ligante $[\text{FeP}_3]$, de cor laranja, são estáveis em solução e no estado sólido, sob atmosfera inerte.

5.3.2. Caracterização dos Compostos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}]$ **(5-2)**, $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}_2]$ **(5-3)**, $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}]$ **(5-4)**, $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}]$ **(5-5)** e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}_2]$ **(5-6)**

Os compostos **(5-2)** - **(5-6)** foram caracterizados através de dados espectroscópicos e, no caso do composto **(5-5)**, por uma análise de difração de raios-X. Os dados obtidos através da espectrometria de massas listados na **Tabela 5.2** indicaram que:

- i) os compostos **(5-2)** e **(5-5)** são espécies monossubstituídas $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}]$ $\text{L} = [\text{FeP}_5]$ e $[\text{FeP}_3]$, respectivamente;
- ii) no composto **(5-4)** o ligante $[\text{FeP}_5]$ coordena-se de modo bidentado e foi formulado como sendo $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{FeP}_5)]$;
- iii) o composto **(5-6)** é uma espécie bissubstituída $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\text{L}_2]$ $\text{L} = [\text{FeP}_3]$.

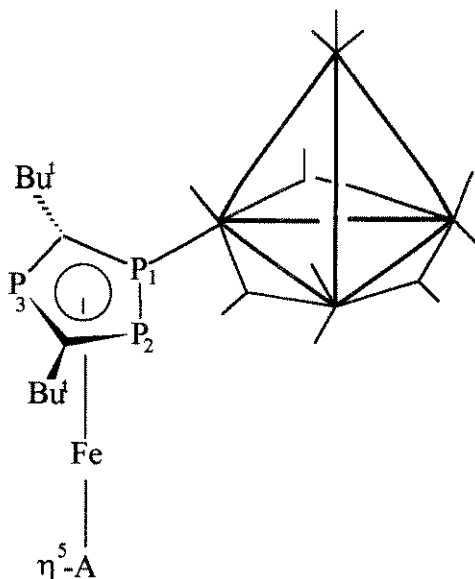
Os espectros de massas (e.m. IS) de todas estas espécies foram obtidos com a matriz álcool *p*-nitrobenzílico saturada com argônio. No caso do composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}]$ **(5-2)** não foi possível identificar o pico molecular em $m/z = 1636$, sendo o primeiro pico observado, em 1608, atribuído a $(\text{M} - \text{CO})$. O pico molecular somente foi observado quando a matriz foi saturada com CO, o que indica que este cluster sofre fácil dissociação de CO para dar $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}]$ **(5-4)**. Este procedimento permitiu, anteriormente, a obtenção de picos moleculares de vários clusters que sofrem fácil dissociação de CO.⁴³

Tabela 5.2: Dados obtidos dos espectros de massas dos compostos **(5-2)**, **(5-4)**, **(5-5)** e **(5-6)** (e.m. IS), usando álcool *p*-nitrobenzílico como matriz e $m/z = ^{193}\text{Ir}$.

COMPOSTOS	e.m. IS
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\text{P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\text{P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}]$ (5-2)	$m/z = 1636$ (18, M^+) 1608 (10, M - CO), 1552 (26, M - 3CO), 1524 (21, M - 4CO), 1496 (36, M - 5CO), 1468 (39, M - 6CO), 1440 (26, M - 7CO) 1412 (26, M - 8CO), 1384 (31, M - 9CO) 1356 (28, M - 10CO), 1328 (34, M - 11CO) $m/z = 556$ (100) $[\text{FeP}_5]$.
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\text{P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\text{P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}]$ (5-4)	$m/z = 1608$ (10, M^+) 1580 (14, M - CO), 1524 (7, M - 3CO), 1496 (19, M - 4CO), 1468 (22, M - 5CO), 1440 (30, M - 6CO), 1412 (24, M - 7CO), 1384 (17, M - 8CO), 1356 (29, M - 9CO), 1328 (39, M - 10CO), 1298 (79, M - 7CO - 2CMe ₃) e 1269 (100, M - 6CO - 3CMe ₃). $m/z = 556$ (100) (FeP_5) .
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}]$ (5-5)	$m/z = 1432$ (34, M^+) 1404 (30, M - CO), 1376 (13, M - 2CO), 1348 (17, M - 3CO), 1320 (31, M - 4CO), 1292 (23, M - 5CO), 1264 (18, M - 6CO), 1236 (100, M - 7CO), 1208 (34, M - 8CO), 1180 (9, M - 9CO), 1152 (12, M - 10CO) e 1124 (8, M - 11CO).
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}_2]$ (5-6)	$m/z = 1672$ (11, M - 3CO), 1644 (41, M - 4CO), 1616 (14, M - 5CO), 1588 (96, M - 6CO), 1560 (100, M - 7CO), 1532 (70, M - 8CO), 1504 (26, M - 9CO) e 1476 (16, M - 10CO).

Os espectros infravermelho, na região de ν_{CO} , dos derivados mono- e bissubstituídos, contendo os ligantes **[FeP₅]** e **[FeP₃]**, apresentam perfis semelhantes aos dos espectros dos derivados $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}]$ e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\text{L}_2]$ (L = fosfinas, fosfitos, arsinas e isocianetos) discutidos anteriormente no **Capítulo 1**. Isto é, foi observado um deslocamento das ν_{CO} para valores mais baixos nos espectros das espécies bissubstituídas em relação às monossubstituídas. As ν_{CO} dos clusters **(5-2)** - **(5-6)**, e de alguns derivados de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$, mono- e bissubstituídos, estão compilados na **Tabela 5.3** para comparação. O composto **(5-6)** foi formulado como sendo a espécie bissubstituída **$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t)_2\}_2]$** somente baseado nos seus espectros no infravermelho e de massas, por comparação com os espectros de outros $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\text{L}_2]$, pois, devido ao seu baixo rendimento, foi impossível obter análise elementar, espectros de massas e de RMN.

Os espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ dos compostos **(5-2)** e **(5-5)** (**Tabela 5.4**) obtidos a -60 e a 25 °C em CD_2Cl_2 , respectivamente, apresentam dois duplos dubletes e um triplete, indicando que a coordenação do anel $\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2$ dos ligantes **[FeP₅]** ou **[FeP₃]** a um dos átomos de irídio ocorreu através de um dos átomos de fósforo adjacentes no anel (**Esquema 5.22**), como observado para o cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}\{\eta^1\text{-Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}]$ (**Esquema 5.21**)^{41b} e para outros sistemas mononucleados.^{30,41a,41c}



$\eta^5\text{-A} = \text{P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3$ ou C_5H_5

Esquema 5.22

Tabela 5.3: Dados de infravermelho de alguns derivados de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ na região de ν_{CO} (cm^{-1}).

COMPOSTOS	Solvente	ν_{CO} em cm^{-1}
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\text{P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\text{P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}]$ (5-2)	hexano	2088 (s), 2070 (w), 2055 (s), 2032 (vs), 2012 (w), 2003 (w), 1991 (m), 1978 (m), 1854 (w) e 1830 (w)
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}]$ (5-5)	hexano KBr	Solução: 2091 (s), 2058 (vs), 2035 (s), 2024 (s), 1970 (w), 1888 (w), 1854 (m) e 1830 (m). Sólido: 2091 (s), 2053 (s,br), 2028 (s,br), 2016 (s,br), 1996 (s,br), 1991 (s,br), 1958 (m), 1889 (w), 1845 (m,br) e 1823 (m,br).
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)]^{44}$	ciclohexano	2087 (s), 2069 (w), 2052 (vs), 2034 (s), 2023 (s), 2015 (s), 2001 (m), 1888 (w), 1854 (s) e 1829 (s)
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPhMe}_2)]^{44}$	ciclohexano	2088 (s), 2070 (w), 2055 (vs), 2030 (m), 2023 (s), 2014 (m), 1887 (w), 1851 (s) e 1827 (s)
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPhH}_2)]^{45}$	hexano	2096 (m), 2058 (vs), 2040 (s), 2017 (m), 2007 (m), 2000 (m), 1980 (w), 1965 (vw), 1953 (vw), 1857 (vw) e 1826 (vw).
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\text{P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\text{P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}_2]$ (5-3)	hexano	2089 (s), 2056 (vs), 2027 (vs), 2019 (s,sh), 1887 (w), 1854 (s) e 1830 (s)
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}_2]$ (5-6)	hexano	2074 (vs), 2049 (vs), 2015 (vs), 2005 (s), 1990 (m), 1850 (w), 1831 (s) e 1809 (s)
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2]^{44}$	ciclohexano	2065 (s), 2040 (vs), 2011 (vs), 1995 (vs), 1981 (sh), 1860 (w), 1820 (m) e 1791 (s)
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPhMe}_2)_2]^{44}$	ciclohexano	2064 (s), 2037 (vs), 2013 (sh), 2000 (vs), 1979 (sh), 1864 (w), 1829 (s) e 1793 (s)
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\text{P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\text{P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}]$ (5-4)	hexano	2086 (s), 2054 (vs), 2028 (vs), 1971 (w,br), 1843 (w,br) e 1824 (w,br)
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]^{44}$	thf	2072 (s), 2041 (s), 2013 (vs), 1982 (s), 1868 (w), 1828 (s) e 1791 (s)
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{cis-Ph}_2\text{PCH=CHPPh}_2)]^{44}$	thf	2067 (s), 2036 (vs), 2000 (vs), 1993 (s), 1840 (m) e 1801 (m).

Tabela 5.4: Dados de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}^c$ e de ^1H dos compostos **(5-2)**, **(5-4)** e **(5-5)**.

COMPOSTOS	^{31}P $\{^1\text{H}\}^c$	^1H
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}]$ (5-2) ^a	-13,5 (d, d - P_1) 12,2 (d, d - P_2) 11,4 (t - P_3) 41,0 (d - P_4) 42,2 (d - P_5) $^1\text{J}_{\text{P}_1\text{-P}_2} = 444$ $^2\text{J}_{\text{P}_1\text{-P}_3} = 47$ $^2\text{J}_{\text{P}_2\text{-P}_3} = 36$ $^2\text{J}_{\text{P}_4\text{-P}_5} = 34$	1,8 (s, 9H, CBu^t) 1,6 (s, 9H, CBu^t) 1,5 (s, 9H, CBu^t) 1,2 (s, 9H, CBu^t) 1,1 (s, 9H, CBu^t)
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}]$ (5-4) ^a	-136,4 (d - P_1) 38,7 (t - P_2) 42,8 (s - P_3) $^2\text{J}_{\text{P}_1\text{-P}_2} = 41$	1,6 (s, 18 H, 2CBu^t) 1,5 (s, 18 H, 2CBu^t) 1,3 (s, 18 H, 2CBu^t)
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}]$ (5-5) ^b	-24,5 (d, d - P_1) 15,2 (d, d - P_2) 18,1 (t - P_3) $^1\text{J}_{\text{P}_1\text{-P}_2} = 449$ $^2\text{J}_{\text{P}_1\text{-P}_3} = 54$ $^2\text{J}_{\text{P}_2\text{-P}_3} = 35$	5,3 (s, 5 H C_5H_5) 1,6 (s, 9 H, CBu^t) 1,3 (s, 9 H, CBu^t)

^a- 60 °C em CD_2Cl_2 , ^b25 °C em CDCl_3 , ^c referência externa em relação ao H_3PO_4 85 %, δ em ppm e J em Hz.

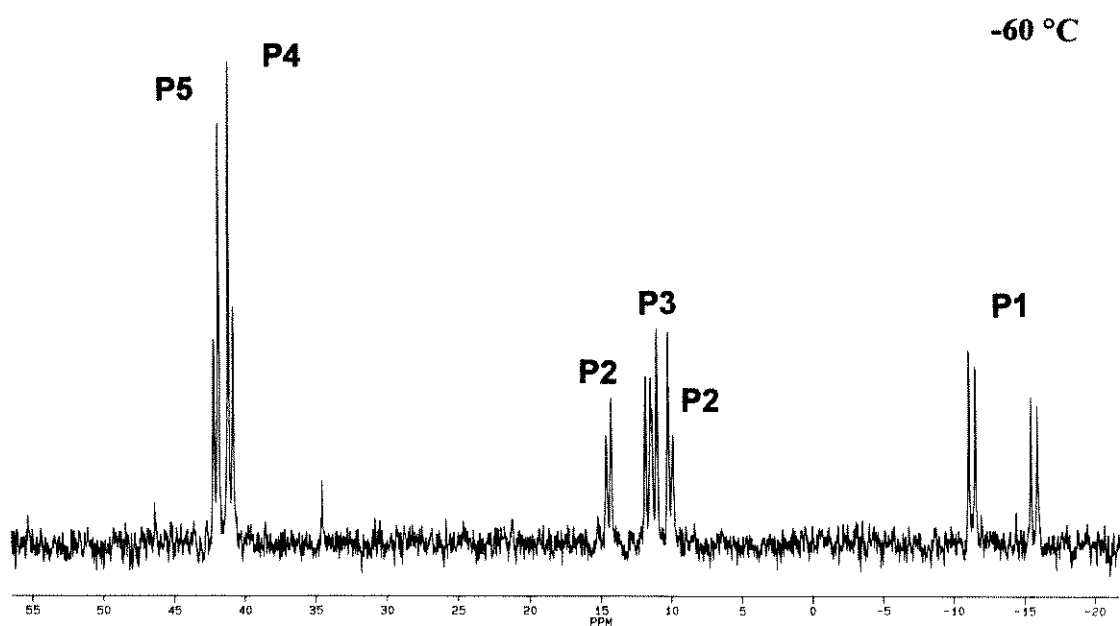
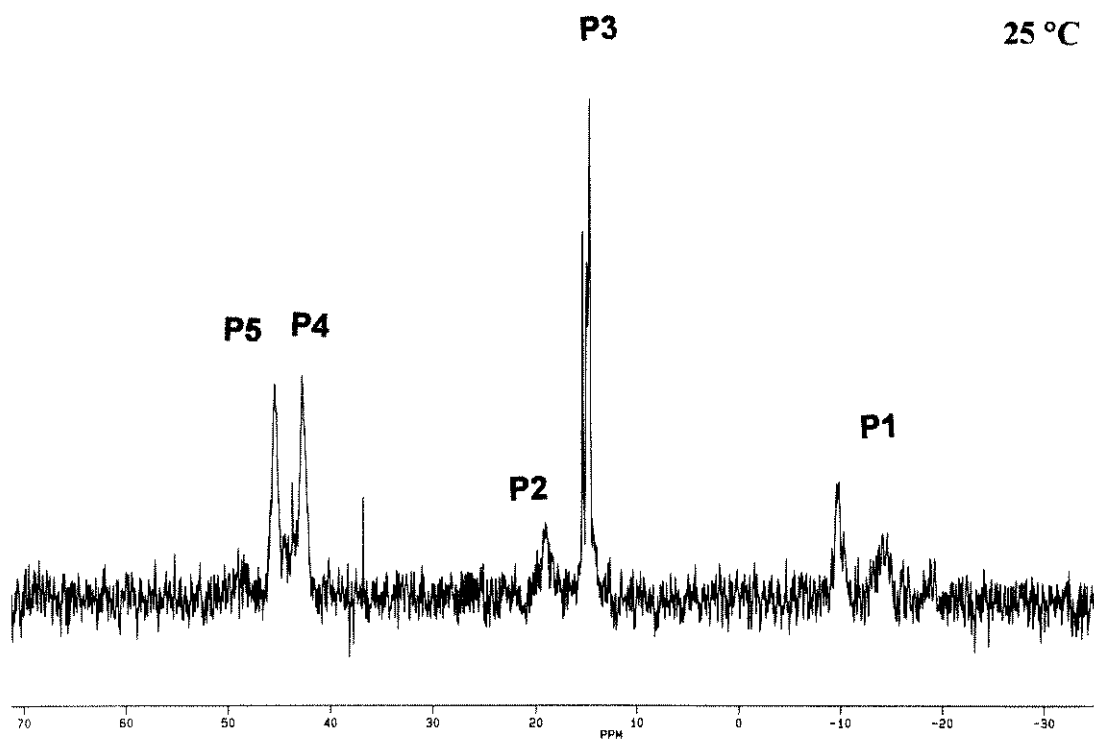
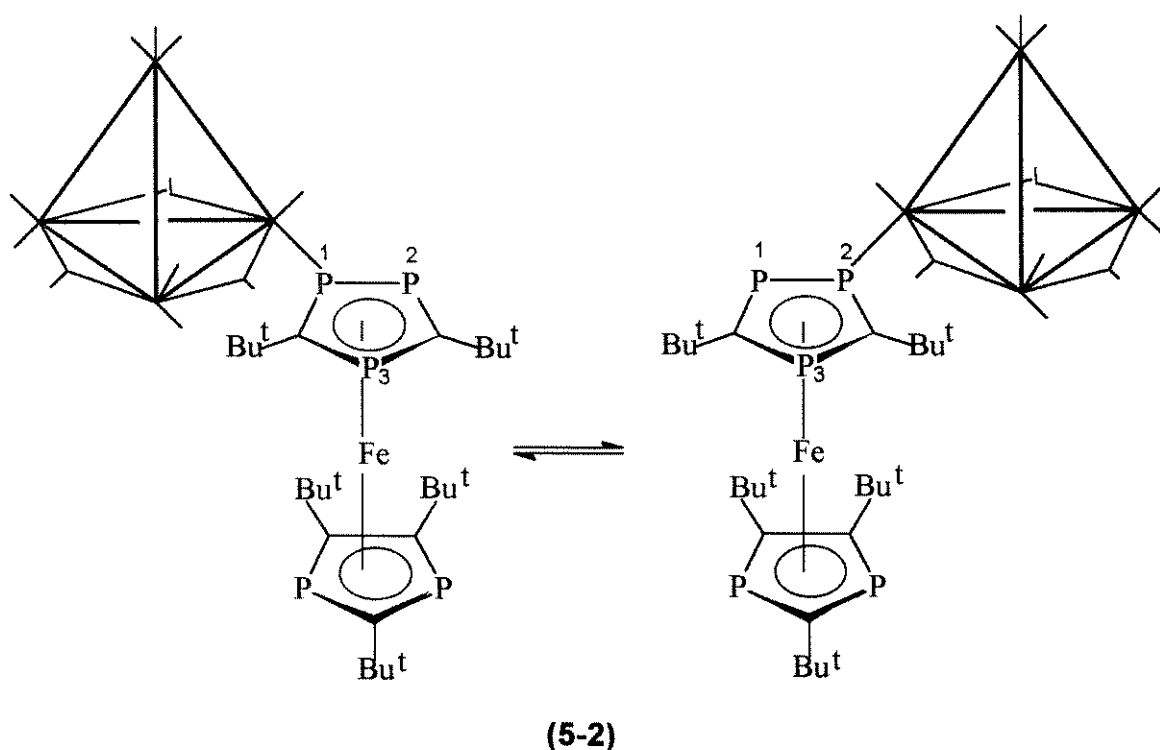


Figura 5.1.: Espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}]$ (**5-2**) a - 60 e 25 °C e em CD_2Cl_2 (101,20 MHz)

Os outros dois singletes observados no espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do composto **(5-2)**, bem como a presença de cinco singletes de igual intensidade para os grupos Bu^t , observados no espectro de RMN de ^1H ($-60\text{ }^\circ\text{C}$ em CD_2Cl_2) (**Tabela 5.4**), indicam a rigidez do anel $\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3$.

Aumentando-se a temperatura, observam-se uma mudança significativa no espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do composto **(5-2)**. A $25\text{ }^\circ\text{C}$ observam-se dois singletes largos [em δ 42,7 (P_4) e 45,1 (P_5)], referentes aos átomos de fósforo do anel $\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3$, um triplete [em δ 15,1 (P_3)] e dois multipletes [em δ entre 15 e 22 (P_1) e entre -8 e -22 (P_2)], referentes aos átomos de fósforo do anel $\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2$ (**Figura 5.1**).

Estes resultados indicaram que este composto é fluxional em solução, no entanto, a temperatura de coalescência não pode ser atingida, devido à facilidade com que ocorre a dissociação de CO em **(5-2)**, levando à formação do composto **(5-4)**. O comportamento fluxional do composto **(5-2)**, indicado pelo espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ à temperatura ambiente, pode ser explicado em termos de um deslocamento 1,2 do cluster de irídio entre os dois átomos de fósforo adjacentes P1 e P2 do anel $\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2$. **(Esquema 5.23)**. O comportamento fluxional do anel $\text{P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2$ foi notado nos compostos *trans*- $[\text{MCl}(\text{P}_3\text{C}_2\text{R}_2)(\text{PEt}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}$ ou Pt , $\text{R} = \text{Bu}^t$ ou 1-adamantil),⁴⁶ cujas estruturas congeladas mostraram os átomos metálicos coordenados de modo η^1 - ao anel $\text{P}_3\text{C}_2\text{R}_2$, e nos compostos $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\text{Cr}(\text{CO})_5]$, $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\text{W}(\text{CO})_5]$ e $[\text{Ru}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\text{W}(\text{CO})_5]$ em que o anel $\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2$ encontra-se coordenado de modo η^1 - aos átomos de W ou Cr e de modo η^5 - M ($\text{M} = \text{Fe}$ ou Ru) nas estruturas a baixa temperatura e no estado sólido.⁴⁷



Esquema 5.23

Monocristais do composto **(5-5)** foram obtidos a partir de uma solução de CH_2Cl_2 :hexano (1:4), à temperatura de 0 °C e, desta forma, foi possível determinar a estrutura molecular deste composto através de uma análise de difração de raios-X.⁴⁸ A estrutura molecular do composto **(5-5)** está mostrada na **Figura 5.2**. Os dados relativos à determinação da estrutura e os parâmetros de refinamento encontram-se na **Tabela A 3.1 (Anexo 3)**, enquanto que as coordenadas atômicas e as distâncias e ângulos de ligação encontram-se nas **Tabela A 3.2 (Anexo 3)** e **Tabela 5.5**, respectivamente.

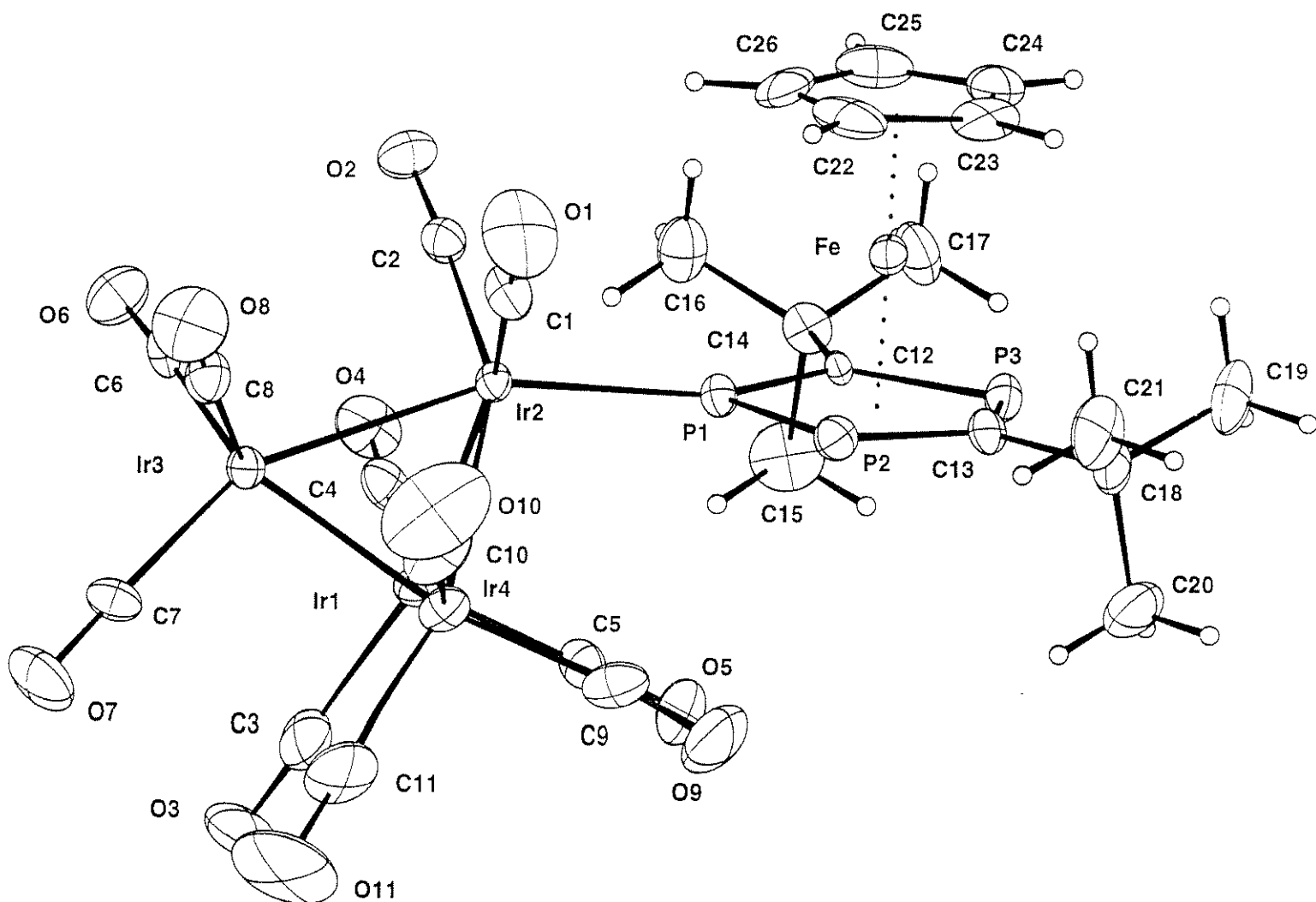


Figura 5.2.: Estrutura molecular do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P})\}]$ (**5-5**).⁴⁸

Tabela 5.5.: Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados determinados para o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}]$ (**5-5**). Os desvios padrão encontram-se entre parêntesis.

Ir(1)-Ir(2)	2,6970(9)	Ir(1)-Ir(3)	2,6861(12)
Ir(1)-Ir(4)	2,6852(12)	Ir(2)-Ir(3)	2,6761(9)
Ir(2)-Ir(4)	2,7012(12)	Ir(3)-Ir(4)	2,6840(10)
Ir(1)-C(3)	1,92(2)	Ir(1)-C(4)	1,89(2)
Ir(1)-C(5)	1,91(2)	Ir(2)-C(1)	1,88(2)
Ir(2)-C(2)	1,90(2)	Ir(3)-C(6)	1,95(2)
Ir(3)-C(7)	1,92(2)	Ir(3)-C(8)	1,89(2)
Ir(4)-C(9)	1,91(2)	Ir(4)-C(10)	1,90(2)
Ir(4)-C(11)	1,93(2)	Ir(2)-P(1)	2,345(4)
O(1)-C(1)	1,13(2)	O(2)-C(2)	1,12(2)
O(3)-C(3)	1,13(2)	O(4)-C(4)	1,13(2)
O(5)-C(5)	1,12(2)	O(6)-C(6)	1,11(2)
O(7)-C(7)	1,10(2)	O(8)-C(8)	1,15(2)
O(9)-C(9)	1,13(2)	O(10)-C(10)	1,13(2)
O(11)-C(11)	1,12(3)	P(1)-P(2)	2,104(5)
P(1)-C(12)	1,774(14)	P(2)-C(13)	1,75(2)
P(3)-C(12)	1,754(13)	P(3)-C(13)	1,77(2)
Fe-P(1)	2,313(4)	Fe-P(2)	2,329(5)
Fe-P(3)	2,304(4)	Fe-C(12)	2,133(13)
Fe-C(13)	2,14(2)	Fe-C(22)	2,07(2)
Fe-C(23)	2,05(2)	Fe-C(24)	2,07(2)
Fe-C(25)	2,09(2)	Fe-C(26)	2,06(2)
C(12)-C(14)	1,57(2)	C(13)-C(18)	1,54(2)
C(14)-C(17)	1,51(2)	C(14)-C(16)	1,51(2)
C(14)-C(15)	1,56(2)	C(18)-C(19)	1,52(3)
C(18)-C(20)	1,52(3)	C(18)-C(21)	1,55(3)

C(22)-C(26)	1,37(3)	C(22)-C(23)	1,43(3)
C(23)-C(24)	1,38(3)	C(24)-C(25)	1,36(3)
C(25)-C(26)	1,38(3)		
C(4)-Ir(1)-C(5)	102,3(7)	C(4)-Ir(1)-C(3)	102,3(8)
C(5)-Ir(1)-C(3)	98,4(7)	C(4)-Ir(1)-Ir(3)	98,2(6)
C(5)-Ir(1)-Ir(3)	152,0(5)	C(3)-Ir(1)-Ir(3)	95,6(5)
C(4)-Ir(1)-Ir(4)	150,7(5)	C(5)-Ir(1)-Ir(4)	93,8(5)
C(3)-Ir(1)-Ir(4)	99,3(6)	Ir(3)-Ir(1)-Ir(4)	59,96(3)
C(4)-Ir(1)-Ir(2)	92,5(5)	C(5)-Ir(1)-Ir(2)	100,3(5)
C(3)-Ir(1)-Ir(2)	153,0(6)	Ir(3)-Ir(1)-Ir(2)	59,62(3)
Ir(4)-Ir(1)-Ir(2)	60,25(3)	C(2)-Ir(2)-C(1)	98,1(7)
C(2)-Ir(2)-P(1)	102,5(5)	C(1)-Ir(2)-P(1)	94,9(5)
C(2)-Ir(2)-Ir(3)	93,1(4)	C(1)-Ir(2)-Ir(3)	100,2(5)
P(1)-Ir(2)-Ir(3)	156,53(9)	C(2)-Ir(2)-Ir(1)	102,8(5)
C(1)-Ir(2)-Ir(1)	151,6(5)	P(1)-Ir(2)-Ir(1)	99,04(9)
Ir(3)-Ir(2)-Ir(1)	59,99(3)	C(2)-Ir(2)-Ir(4)	152,2(4)
C(1)-Ir(2)-Ir(4)	93,4(5)	P(1)-Ir(2)-Ir(4)	101,59(9)
Ir(3)-Ir(2)-Ir(4)	59,88(2)	Ir(1)-Ir(2)-Ir(4)	59,66(3)
C(8)-Ir(3)-C(6)	99,5(7)	C(8)-Ir(3)-C(7)	101,0(8)
C(6)-Ir(3)-C(7)	98,9(7)	C(8)-Ir(3)-Ir(2)	95,1(5)
C(6)-Ir(3)-Ir(2)	98,4(4)	C(7)-Ir(3)-Ir(2)	154,0(6)
C(8)-Ir(3)-Ir(4)	96,4(5)	C(6)-Ir(3)-Ir(4)	154,7(5)
C(7)-Ir(3)-Ir(4)	97,2(6)	Ir(2)-Ir(3)-Ir(4)	60,52(3)
C(8)-Ir(3)-Ir(1)	151,5(5)	C(6)-Ir(3)-Ir(1)	98,4(5)
C(7)-Ir(3)-Ir(1)	97,9(7)	Ir(2)-Ir(3)-Ir(1)	60,39(2)
Ir(4)-Ir(3)-Ir(1)	60,00(3)	C(10)-Ir(4)-C(9)	99,4(9)
C(10)-Ir(4)-C(11)	100,2(11)	C(9)-Ir(4)-C(11)	98,8(9)
C(10)-Ir(4)-Ir(3)	98,5(7)	C(9)-Ir(4)-Ir(3)	155,4(5)
C(11)-Ir(4)-Ir(3)	94,6(7)	C(10)-Ir(4)-Ir(1)	154,5(7)
C(9)-Ir(4)-Ir(1)	97,9(5)	C(11)-Ir(4)-Ir(1)	95,5(7)

Ir(3)-Ir(4)-Ir(1)	60,04(3)	C(10)-Ir(4)-Ir(2)	98,1(7)
C(9)-Ir(4)-Ir(2)	101,1(5)	C(11)-Ir(4)-Ir(2)	150,3(7)
Ir(3)-Ir(4)-Ir(2)	59,59(2)	Ir(1)-Ir(4)-Ir(2)	60,09(3)
C(12)-P(1)-P(2)	101,9(5)	C(12)-P(1)-Ir(2)	141,4(5)
P(2)-P(1)-Ir(2)	116,4(2)	Fe-P(1)-Ir(2)	132,2(2)
C(13)-P(2)-P(1)	97,4(5)	C(12)-P(3)-C(13)	99,6(7)
O(1)-C(1)-Ir(2)	177(2)	O(2)-C(2)-Ir(2)	175(2)
O(3)-C(3)-Ir(1)	178(2)	O(4)-C(4)-Ir(1)	179(2)
O(5)-C(5)-Ir(1)	177(2)	O(6)-C(6)-Ir(3)	174(2)
O(7)-C(7)-Ir(3)	177(2)	O(8)-C(8)-Ir(3)	176(2)
O(9)-C(9)-Ir(4)	177(2)	O(10)-C(10)-Ir(4)	179(3)
O(11)-C(11)-Ir(4)	178(2)	C(14)-C(12)-P(3)	117,1(10)
C(14)-C(12)-P(1)	124,5(9)	P(3)-C(12)-P(1)	118,2(8)
C(18)-C(13)-P(2)	119,9(11)	C(18)-C(13)-P(3)	117,4(11)
P(2)-C(13)-P(3)	122,5(8)	C(17)-C(14)-C(16)	108,9(14)
C(17)-C(14)-C(12)	111,7(12)	C(16)-C(14)-C(12)	113,2(12)
C(17)-C(14)-C(15)	110(2)	C(16)-C(14)-C(15)	107,8(14)
C(12)-C(14)-C(15)	105,6(12)	C(19)-C(18)-C(20)	108(2)
C(19)-C(18)-C(13)	113(2)	C(20)-C(18)-C(13)	106,8(14)
C(19)-C(18)-C(21)	108(2)	C(20)-C(18)-C(21)	111(2)
C(13)-C(18)-C(21)	110,7(13)	C(26)-C(22)-C(23)	106(2)
C(24)-C(23)-C(22)	107(2)	C(25)-C(24)-C(23)	109(2)
C(24)-C(25)-C(26)	108(2)	C(22)-C(26)-C(25)	109(2)

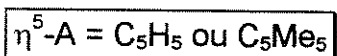
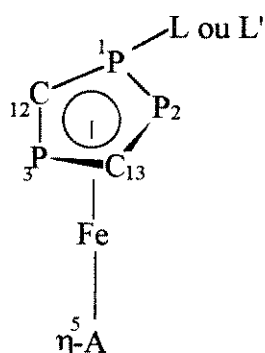
Esta análise de difração de raios-X confirmou a estrutura proposta através dos dados espectroscópicos, ou seja, que o anel $\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2$ está coordenado a um dos átomos de irídio através de um dos átomos de fósforo adjacentes no anel. Os quatro átomos de irídio definem um tetraedro quase perfeito. Os ligantes estão todos coordenados de modo terminal, sendo que os átomos de Ir(1), Ir(3) e Ir(4) possuem três ligantes carbonilas e o átomo de Ir(2) possui dois ligantes carbonilas e um ligante $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)]$, que ocupa a posição axial em relação ao plano Ir(1)-Ir(2)-Ir(4). Os comprimentos das ligações Ir-C e C-O estão dentro dos valores observados para os grupos carbonilas ligados de modo terminal.

Derivados monossustituídos de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ contendo apenas ligantes CO coordenados de modo terminal são raros.

O comprimento médio das ligações Ir-Ir é de 2,688 Å. Este valor pode ser comparado com o valor médio das ligações Ir-Ir de outros clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}]$ contendo apenas ligantes coordenados de modo terminal: L = CO, 2,693 Å,⁴⁹ CNBu^t, 2,685 Å,⁵⁰ SCN, 2,684 Å,⁵¹ e P(OCH₂)₃CEt, 2,691(1) Å.⁵² O ligante $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)]$, está coordenado de modo η^1 - ao átomo de Ir(2) e o comprimento de ligação Ir(2)-P(1), de 2,345 (4) Å, está de acordo com os valores observados para o comprimento das ligações Ir-P em outros clusters tetranucleados de irídio, como por exemplo $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_3)]$,⁵³ de 2,36 Å, $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(2,3\text{-}\eta^5,6\text{-}\eta^1\text{-norbonadieno})]$,⁵⁴ de 2,344(7) Å, e $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PPh}_3)]$,⁵⁵ de 2,342(10) Å (Ir-PPh₃) e 2,317 Å (Ir-PPh₂, valor médio). Os anéis $\text{P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2$ e C_5H_5 apresentam configuração eclipsada e os comprimentos das ligações P-P e P-C no anel $\text{P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2$ estão de acordo com os valores observados para os compostos semelhantes, como por exemplo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}]$ ^{41b} e $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2) \text{W}(\text{CO})_5]$ ³⁰ (**Tabela 5.6**). A cela unitária da estrutura cristalina de **(5-5)** não apresenta interações inter-moleculares fora do comum como pode ser observado na **Figura 5.3**.

Tabela 5.6.: Comprimentos das ligações (Å) P-P e P-C no anel $P_3C_2Bu^t_2$ nos compostos $[Ir_4(CO)_{11}L]$ (**5-5**), $[Ru_3(CO)_{11}L']$ e $[W(CO)_5L]$ ($L = [Fe(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-P_3C_2Bu^t_2)]$ e $L' = [Fe(\eta^5-C_5Me_5)(\eta^5-P_3C_2Bu^t_2)]$), para comparação.

Ligações (Å)	$[Ir_4(CO)_{11}L]$	$[Ru_3(CO)_{11}L']$	$[W(CO)_5L]$
P(1)-P(2)	2,104 (5)	2,107 (2)	2,098 (2)
P(1)-C(12)	1,774 (14)	1,763 (4)	1,753 (7)
P(2)-C(13)	1,75 (2)	1,761 (4)	1,764 (8)
P(3)-C(12)	1,754 (13)	1,756 (4)	1,777 (7)
P(3)-C(13)	1,77 (2)	1,764 (4)	1,763 (6)



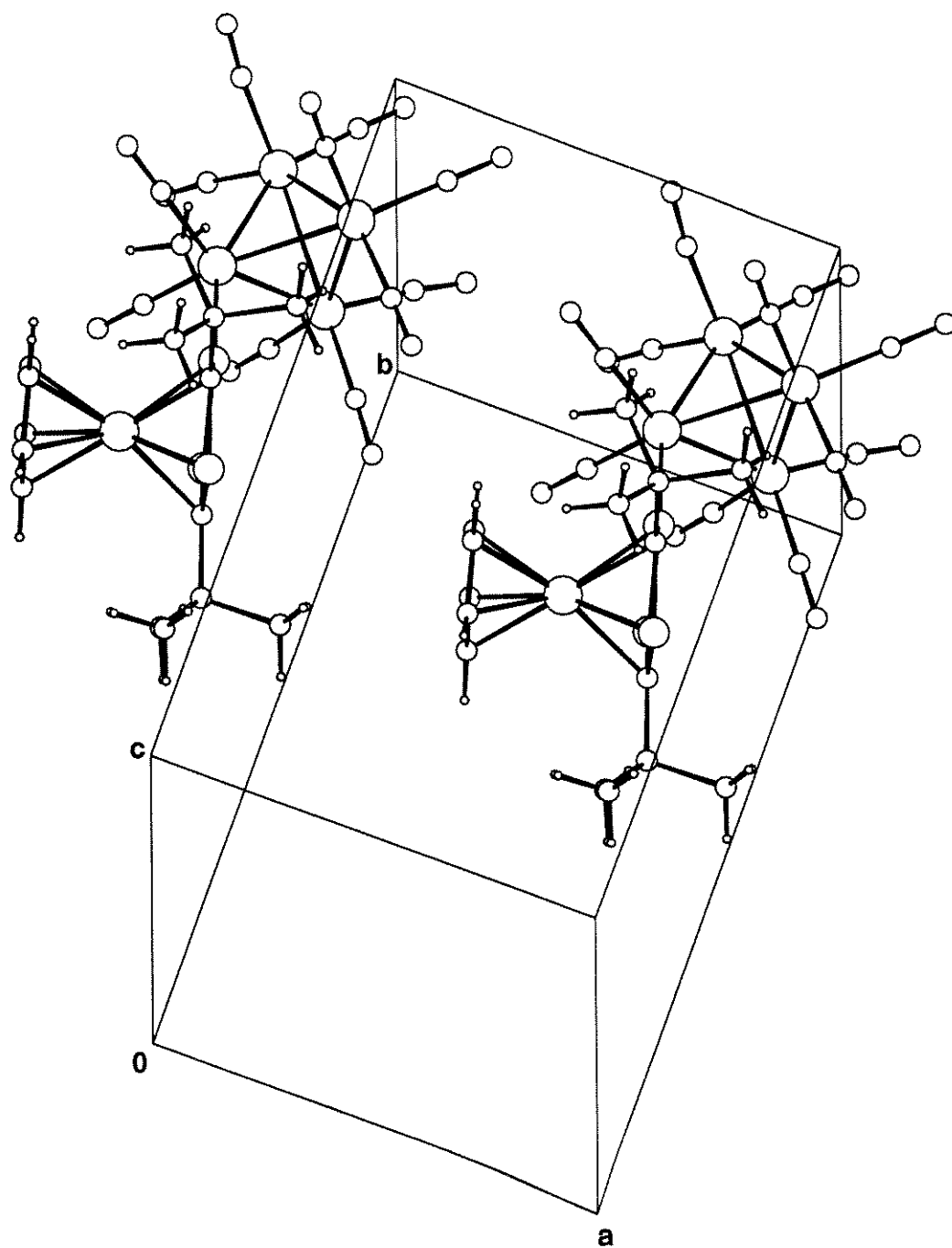
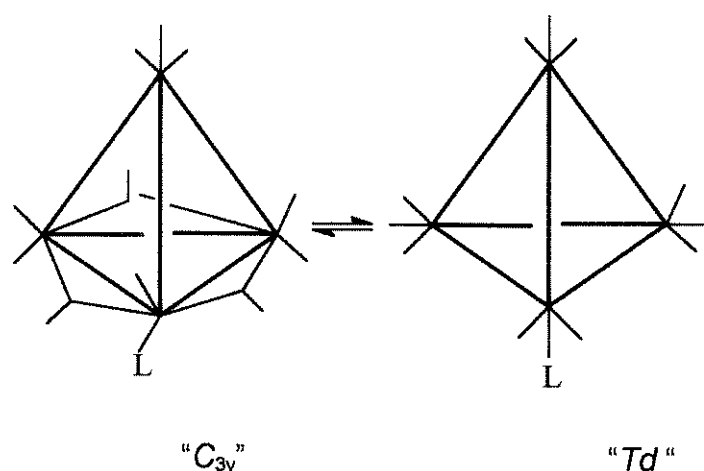


Figura 5.3.: Cella unitária mostrando a estrutura cristalina do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2^t)\}]$ (**5-5**).

Os compostos **(5-5)** e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CEt}\}]^{53}$ são os únicos derivados monossubstituídos de Ir_4 com ligantes fosforados, cuja estrutura no estado sólido apresenta apenas ligantes carbonilas coordenados de modo terminal.

É interessante notar que a estrutura estabelecida no estado sólido para o composto **(5-5)** não está de acordo com os dados de IV, tanto no estado sólido (amostra cristalina em KBr) quanto em solução (hexano), que mostram a presença de carbonilas em ponte além de carbonilas terminais. Estes dados indicam que o composto **(5-5)** existe, em solução e no estado sólido, sob a forma de isômeros do tipo Td e C_{3v} (**Esquema 5.24**), sendo que o cristal escolhido para a análise de difração de raios-X foi, por acaso, o do isômero que possui apenas carbonilas ligadas de modo terminal aos átomos de irídio.



Esquema 5.24

Os espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ a várias temperaturas (25 a - 101 °C, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFCl}_3$) do composto **(5-5)** estão mostrados na **Figura 5.4**. Observam-se, no espectro a - 101 °C, duas séries de três ressonâncias: em δ -17,6 (d,d P_1), 17,7 (d,d P_2), 16,7 (t, P_3) ($^1J_{P_1-P_2} = 449$ Hz, $^2J_{P_1-P_3} = 54$ Hz e $^2J_{P_2-P_3} = 36$ Hz) e -47,1 (d,d P_1), 20,7 (d,d P_2), 14,8 (t, P_3) ($^1J_{P_1-P_2} = 425$ Hz, $^2J_{P_1-P_3} = 50$ Hz e $^2J_{P_2-P_3} = 37$ Hz) com intensidades relativas de ca 1:0,15, respectivamente. Os valores de $\Delta\delta$'s ($\delta_{L \text{ coord}} - \delta_{L \text{ livre}}$) de -55,5 e -85,5 podem ser atribuídos a átomos de fósforos coordenados em posição axial no isômero do tipo C_{3v} e no isômero do tipo Td , respectivamente.^{44,45} Os dados

de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ ($-101\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFCl}_3$) indicam que, em solução, o isômero em maior concentração é o que possui carbonilas em ponte. Apenas as carbonilas em δ 200,8 (s, 1), 200,4 (s 1) e 191,4 (s, 1), correspondentes às carbonilas em ponte, foram atribuídas (*parte experimental 6.5.7*).

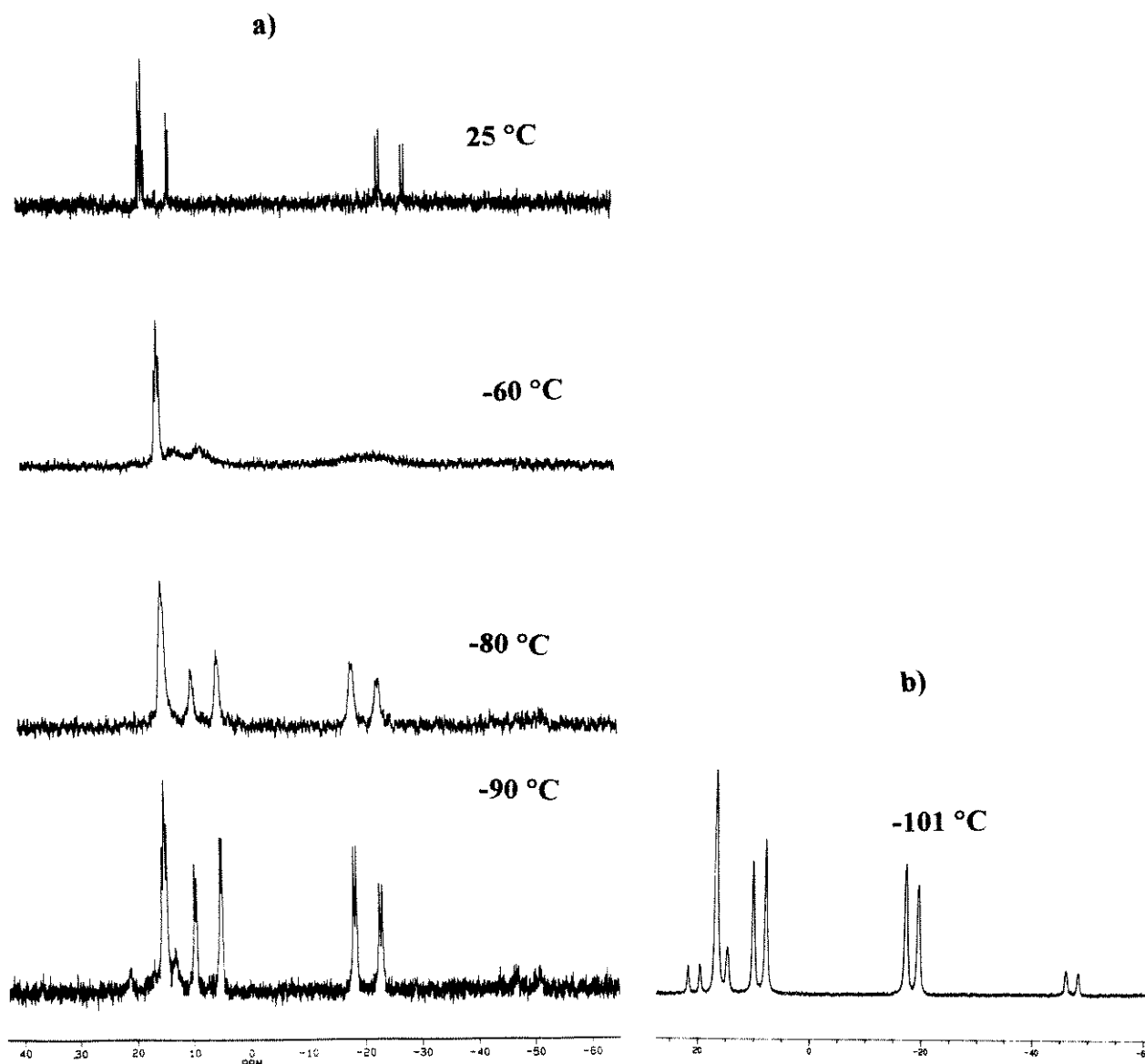


Figura 5.4.: Espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2^t)\}]$ (5-5): **a)** a várias temperaturas (121,2 MHz) e **b)** a $-101\text{ }^\circ\text{C}$ em $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFCl}_3$ (202,4 MHz).

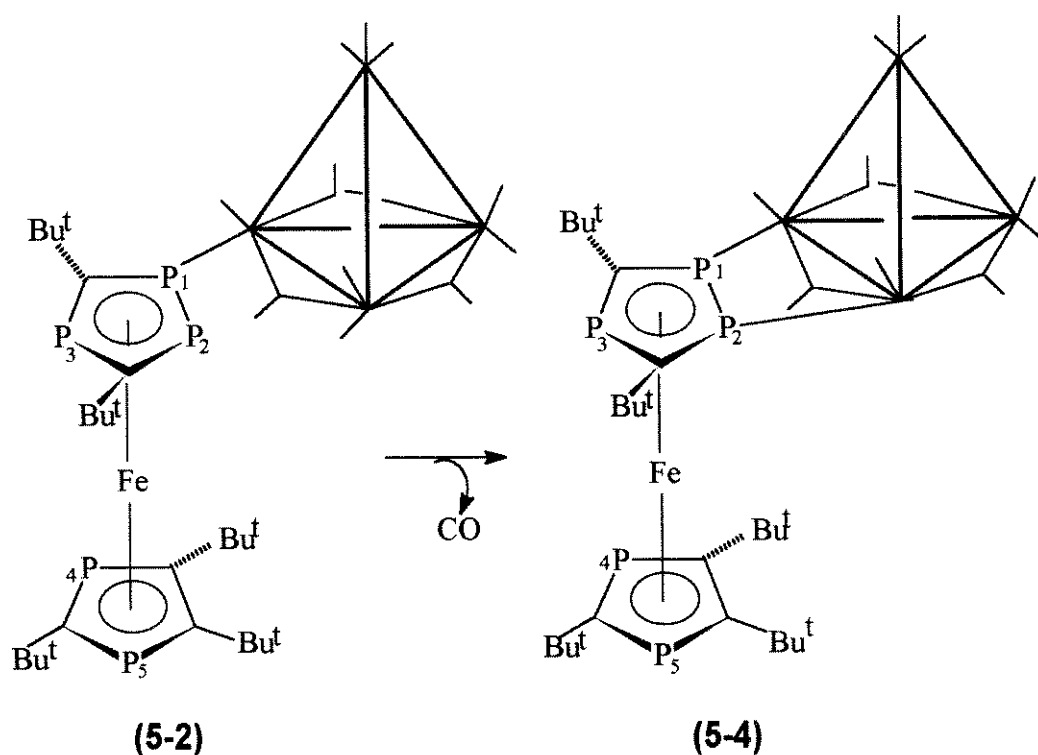
Comparando-se os deslocamentos químicos obtidos para os compostos **(5-5)** e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPhH}_2)]$,⁴⁵ para o qual a razão entre os isômeros de 1:0,012:0,016 ($Td:C_{3v,axial}:C_{3v,radial}$) foi estabelecida através de estudos de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ e de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ a várias temperaturas, pode-se propor que, no caso do composto **(5-5)**, o isômero em maior concentração em solução é o do tipo $C_{3v,axial}$.

No espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do composto **(5-2)**, obtido a -90°C (em CD_2Cl_2), somente foram observadas cinco ressonâncias, indicando que apenas um dos isômeros está presente em solução em concentração suficiente para ser detectado ou diferenciado do ruído da linha de base (**Figura 5.1**). No entanto, o espectro no IV deste composto sugere que, neste caso, o isômero do tipo Td está presente em maior concentração, levando-se em consideração as intensidades fracas das $\nu_{\mu-\text{CO}}$, como previamente observado para o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPhH}_2)]$,⁴⁵ em comparação com as intensidades das $\nu_{\mu-\text{CO}}$ observadas no espectro do composto **(5-5)**, que por sua vez podem ser relacionadas com intensidades das $\nu_{\mu-\text{CO}}$ observadas para o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPhMe}_2)]$,⁴⁴ que possui apenas isômeros contendo carbonilas em ponte (do tipo $C_{3v,axial}$ e $C_{3v,radial}$) (**Tabela 5.3**).

A diferença no tipo de isômero, presente em maior concentração em solução, para os compostos **(5-2)** e **(5-5)**, pode ser relacionada com as propriedades eletrônicas dos ligantes $[\text{FeP}_5]$ e $[\text{FeP}_3]$, pois, como discutido no **Capítulo 1** item 1.2.3, o isômero presente em maior concentração em solução para os clusters que possuem ligantes bons doadores- σ é do tipo C_{3v} , enquanto que para os clusters que possuem ligantes piores doadores- σ é do tipo Td . No caso dos ligantes $[\text{FeP}_5]$ e $[\text{FeP}_3]$, os anéis $\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}_3^+$ e $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ devem ter capacidade doadora- π semelhantes, mas o anel $\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}_3^+$ deve ser melhor receptor- π e, como resultado, o átomo de ferro do ligante $[\text{FeP}_5]$ deve ter uma carga δ^+ maior do que a do ligante $[\text{FeP}_3]$. Este raciocínio explicaria porque, aparentemente, o ligante $[\text{FeP}_5]$ é um pior doador- σ / melhor receptor- π do que o ligante $[\text{FeP}_3]$. Esta proposta foi confirmada pelos resultados obtidos para os fosfabenzenos através das técnicas de absorção UV e dicroísmo circular magnético, que estabeleceram que o átomo de fósforo é mais eletronegativo que o átomo de carbono, em termos de elétrons- π .⁵⁶ Além disto, estudos de

espectroscopia fotoeletrônica em complexos de metais de transição contendo o ligante $\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3$ forneceram resultados semelhantes.⁵⁷

A labilidade do composto **(5-2)** foi evidenciada de duas formas: i) primeiramente, devido à dificuldade de se obter seu espectro de massas, sem que a matriz fosse degasada com CO, ii) em segundo lugar, este composto nunca foi obtido puro em solução, pois toda vez que é retirado da placa de cromatografia e colocado em solução (para ser extraído da sílica gel) obtém-se também o composto **(5-4)**. Foi então investigada a termólise do composto **(5-2)**, em CH_2Cl_2 sob refluxo por 48 h. Observou-se a transformação do composto **(5-2)** no composto **(5-4)**, através da perda de um ligante CO (**Esquema 5.25**).



Esquema 5.25

Esta transformação, no entanto, não é quantitativa, pois o composto **(5-2)** também sofre decomposição através da perda do ligante $[\text{FeP}_5]$ e da formação de produtos de decomposição que permanecem na linha de base nas placas de cromatografia. Vale a pena ressaltar que o composto **(5-5)** é estável em solução, não

sofrendo dissociação de CO sob condições brandas, como observado para o composto **(5-2)**.

Os deslocamentos químicos obtidos dos espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ e ^1H , em CD_2Cl_2 a -60°C , para o composto **(5-4)**, encontram-se na **Tabela 5.4**. Estes dados confirmam que, neste composto, o anel $\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2$ encontra-se coordenado ao cluster de irídio através dos dois átomos de fósforo adjacentes no anel, P1 e P2, o que os torna equivalentes. Se a coordenação tivesse ocorrido no átomo de fósforo isolado no anel, P3, também seriam observados apenas dois sinais no espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ para os três átomos de fósforo do anel $\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2$; porém, como o espectro de massas (com a matriz degasada com CO) indica que o composto **(5-4)** possui apenas dez carbonilas, dois dos três átomos de fósforo do anel $\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2$ devem estar interagindo com o poliedro metálico. A presença de somente um sinal para os dois átomos de fósforo do anel $\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3$ caracteriza a equivalência destes dois núcleos que, desta forma, não devem estar envolvidos na coordenação com o poliedro metálico e nem impedidos de sofrerem rotação (**Figura 5.5**).

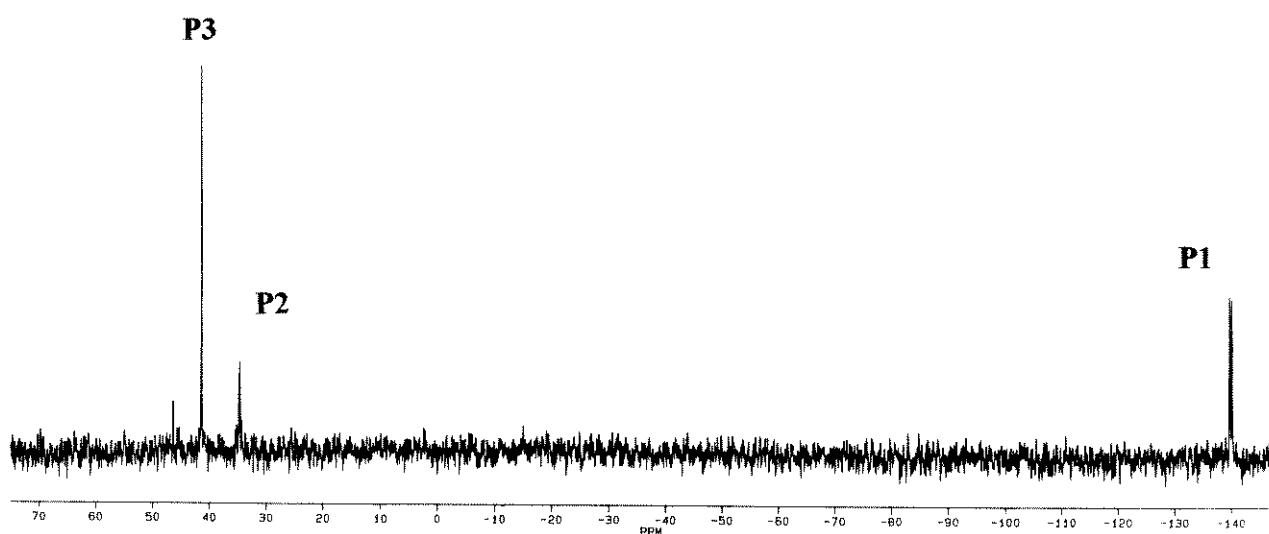
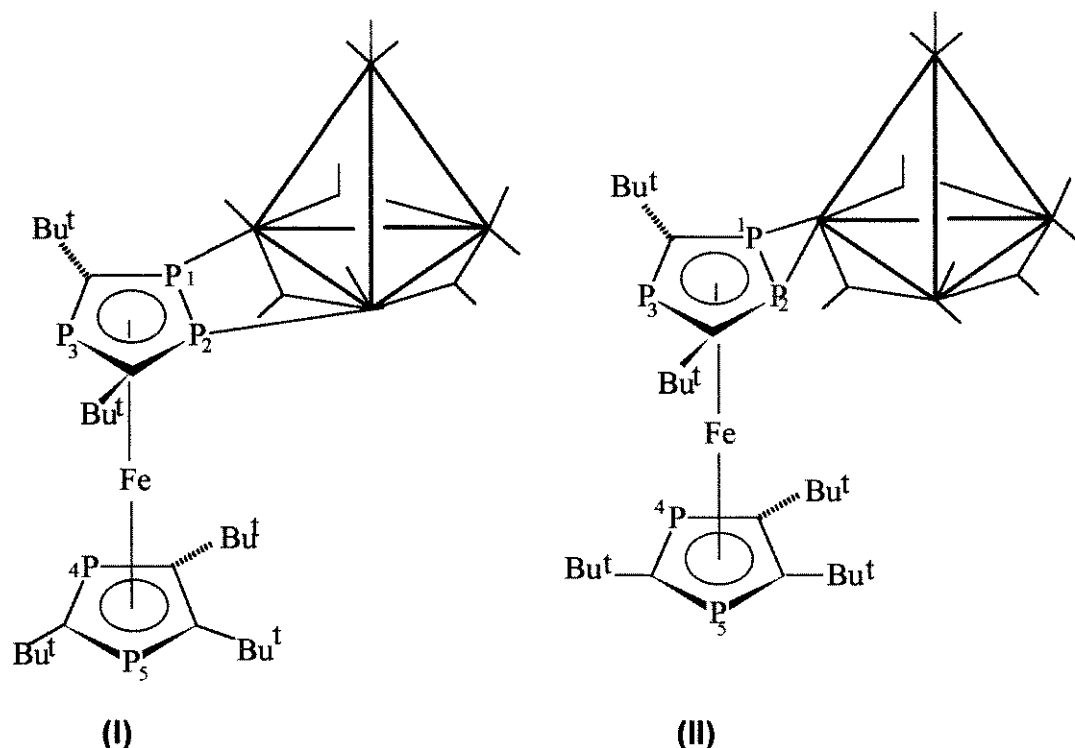


Figura 5.5.: Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}]$ **(5-4)** a -60°C em CD_2Cl_2 (101,2 MHz).

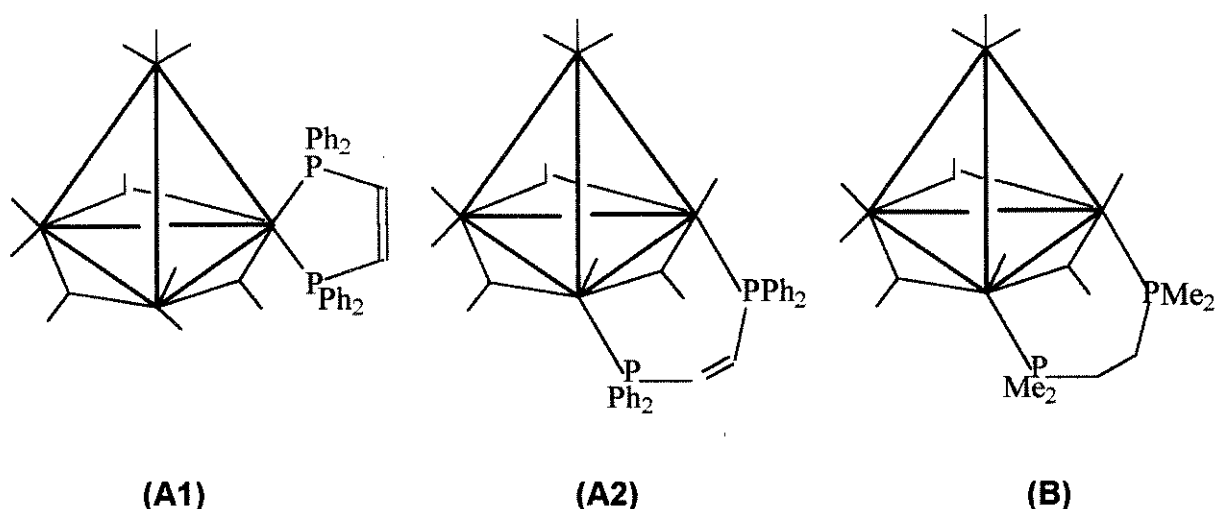
Com base nestes dados, duas estruturas alternativas, (I) e (II), podem ser propostas para o composto (5-4) (Esquema 5.26).



Esquema 5.26

A estrutura (I) é de longe a mais provável, pois os átomos P1 e P2 do anel têm hibridização sp^2 , e os pares de elétrons não ligantes apontam em direções diferentes, desfavorecendo a coordenação a um único átomo metálico. Além disto, o anel de quatro membros formado no caso da estrutura (I) é menos tensionado do que o de três membros na estrutura (II). Na estrutura (I), o ligante $[FeP_5]$ atua de forma bidentada, como observado para os clusters análogos $[Ir_4(CO)_{10}(L-L)]$, com as difosfinas L-L (L-L = $Ph_2PC=CPPh_2$ (dpp) (A)⁵⁸ e $Me_2P(CH_2)_2PMe_2$ (B)⁴⁴ (Esquema 5.27). É interessante notar que o derivado com dpp apresenta-se em solução na forma de dois isômeros (A1) e (A2), que diferem entre si pelo modo de coordenação do ligante: i) em (A1), coordenado apenas a um dos átomos de irídio do poliedro, ii) em (A2), coordenado a dois átomos de irídio do poliedro. Este comportamento é diferente do que foi observado

no caso do composto **(5-4)**, e se deve à relativa flexibilidade do ligante dpp, que contém os átomos de fósforo hibridizados sp^3 .



Esquema 5.27

Os dois únicos compostos descritos na literatura em que a coordenação $\mu_2-\eta^2$ do anel $\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2$ é observada, foram obtidos através das reações do composto $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)]$ com $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]^{41b}$ e $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^{41c}$, que levaram à formação de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}]$ e $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\text{Ni}(\text{CO})_2]_2$, respectivamente. Os espectros de RMN de $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ (à temperatura ambiente em CDCl_3) destes compostos também exibem apenas dois sinais para os três átomos de fósforo do anel $\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2$. No caso do composto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}]$ (**Esquema 5.21**) os sinais aparecem em δ 14,7 (P_1) e 9,7 (P_2) ($^2J_{\text{P}_1\text{-P}_2} = 43$ Hz) e do composto $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\text{Ni}(\text{CO})_2]_2$ (**Esquema 5.18**) em δ 36,1 (P_1) e 35,0 (P_2) ($^2J_{\text{P}_1\text{-P}_2} = 47$ Hz), indicando uma coordenação através dos átomos de fósforo adjacentes no anel, P_1 e P_2 , confirmada através de análises de difração de raios-X.

Estes dados dão credibilidade à estrutura **(I)**, proposta para o composto **(5-4)** que, desta forma, constitui-se no primeiro exemplo de coordenação de um cluster carbonílico de metal de transição a dois átomos de fósforo adjacentes do anel $\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2$ do ligante **[FeP₅]**.

5.3.3.- Síntese do Composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}]$ (5-7) e sua transformação em $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}\{\eta^1\text{-}\eta^1\text{-Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{CBu}^t)\}\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}]$ (5-8)

Investigou-se a capacidade de ligação do anel $\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2$ do ligante **[FeP₃]**, após a coordenação através de P1 no composto **(5-5)**, pois ambos os átomos de fósforo restantes P2, e P3, possuem pares de elétrons livres disponíveis para coordenação. Foi escolhido o composto **(5-5)**, ao invés do composto **(5-2)**, porque, como discutido anteriormente, este composto é estável em solução. Apesar de compostos contendo os átomos de fósforo P1 e P2 coordenados serem conhecidos, a coordenação através do átomo de fósforo P3 nunca foi observada, e foi proposto que tal comportamento deve-se a um impedimento estérico causado pela presença dos dois grupos t-butila.

A reação entre os clusters $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$ **(5-1)** e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}]$ **(5-5)** em thf, a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ na presença de AgSbF_6 , levou à formação do composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}]$ **(5-7)**, de cor laranja escuro, em 60 % de rendimento, que foi analisado por dados espectroscópicos. O espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, do composto **(5-7)**, obtido à temperatura ambiente e em CDCl_3 apresenta três duplos dubletes em δ - 63,0 (P_1), - 8,0 (P_2) e 95,0 (P_3) ($^1\text{J}_{\text{P}_1\text{-P}_2} = 463\text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{P}_1\text{-P}_3} = 43\text{ Hz}$ e $^2\text{J}_{\text{P}_2\text{-P}_3} = 5\text{ Hz}$) **Figura 5.6**.

Estes dados indicam que os três átomos de fósforo do ligante $\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2$ não são equivalentes e que, portanto, a coordenação do segundo Ir_4 ocorreu, inesperadamente, no átomo de fósforo P3. No espectro de RMN de ^1H (à temperatura ambiente e em CDCl_3) observam-se dois singletes atribuídos aos grupos t-butila em δ 1,3 e 1,6, e um singlete atribuído ao grupo C_5H_5 em δ 5,3.

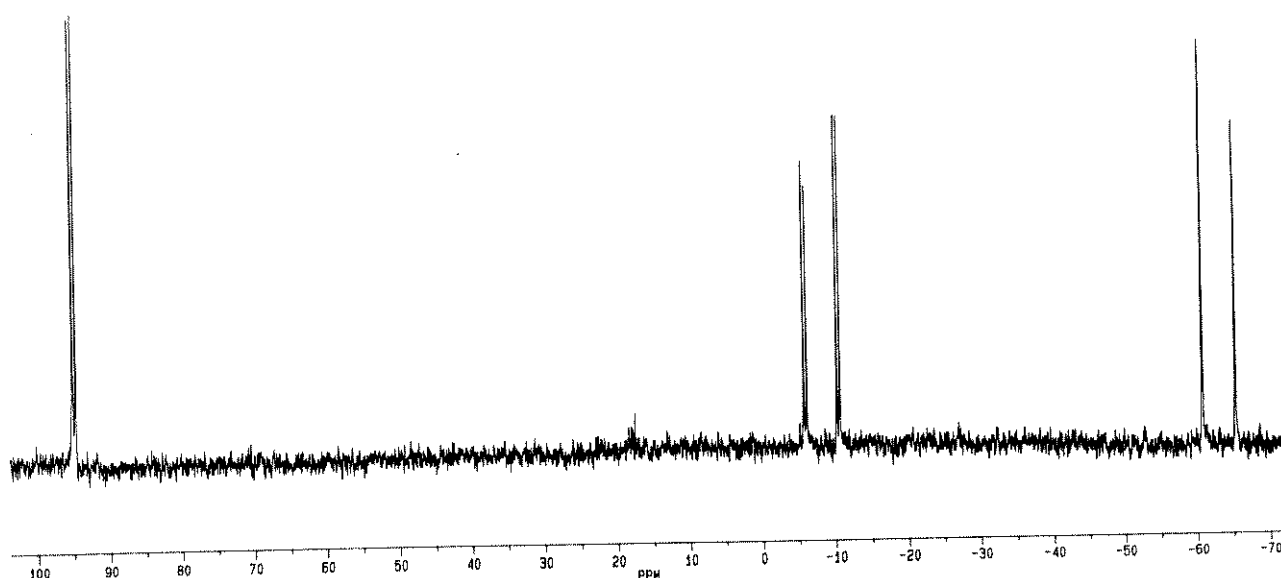
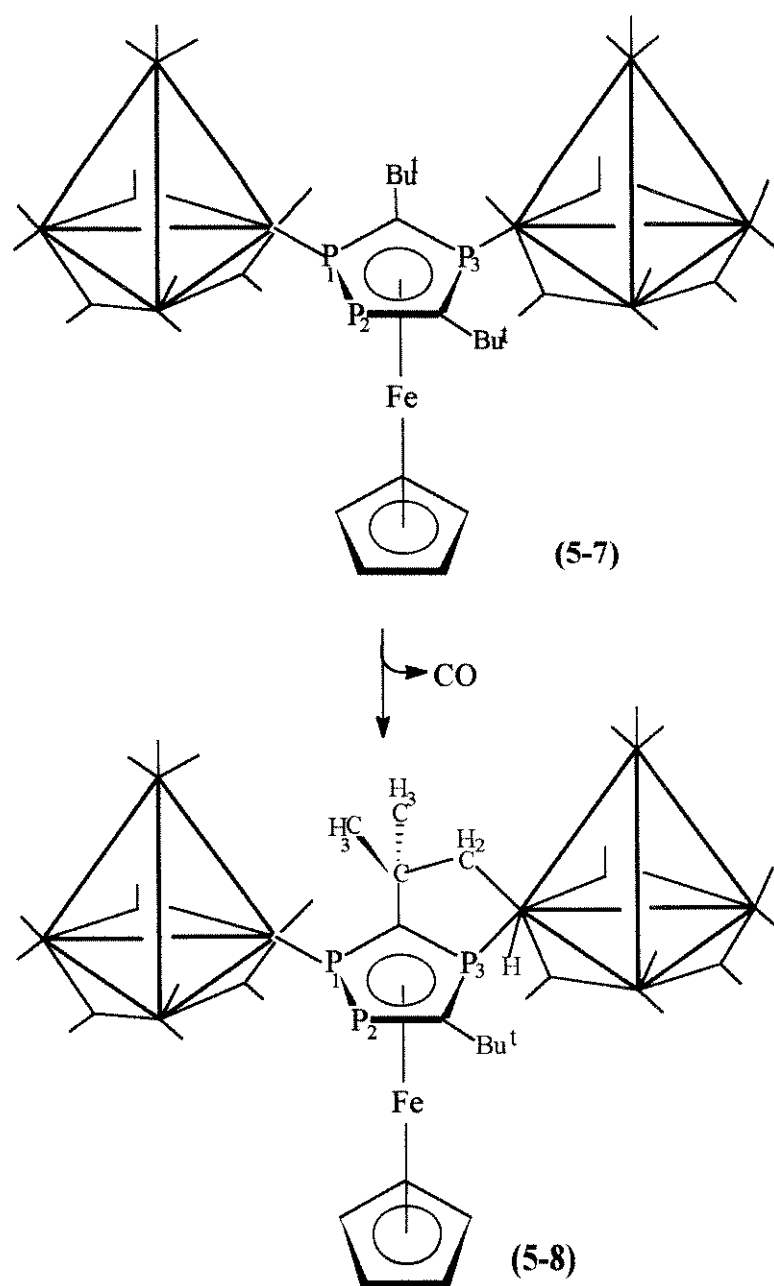


Figura 5.6.: Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2^t)\}\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}]$ (**5-7**) à temperatura ambiente e em CDCl_3 .

Não foi possível obter monocristais do composto (**5-7**), pois este sofre um rearranjo sem precedentes, em solução, que envolve a perda de um CO e a adição oxidativa de uma ligação C-H de um dos grupos t-butila do anel $\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2^t$, resultando na formação do composto $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{CBu}^t)\}\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}]$ (**5-8**), de cor marrom, como único produto (**Esquema 5.28**).



Esquema 5.28

O espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do composto **(5-8)** (à temperatura ambiente e em C_6D_6) apresenta apenas pequenas alterações nos valores dos deslocamentos químicos em comparação com os valores observados para o composto **(5-7)**. Porém, observou-

se uma mudança significativa no espectro de RMN de ^1H , que indicou que havia ocorrido uma adição oxidativa de uma das ligação C-H, pois observaram-se uma ressonância devida a um grupo CH_2 , em δ 1,6 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz) e uma ressonância devida a um hidreto metálico, em δ -22,1 (d, $^2J_{\text{P-H}} = 7$ Hz), além dos três singletes de intensidade 1:1:3 em δ 1,6 (3H, CH_3), 1,3 (3H, CH_3) e 1,4 (9H, CMe_3) e do singlete em δ 5,3 (5H, C_5H_5).

A estrutura molecular do composto **(5-8)** foi estabelecida através de uma análise de difração de raios-X.⁴⁸ Monocristais do composto **(5-8)** foram obtidos à temperatura ambiente em C_6D_6 . A estrutura molecular do composto **(5-8)** está mostrada na **Figura 5.7**. Os dados relativos à determinação da estrutura e os parâmetros de refinamento encontram-se na **Tabela A 3.3 (Anexo 3)**, enquanto que as coordenadas atômicas e as distâncias e ângulos de ligação encontram-se nas **Tabela A 3.4 (Anexo 3)** e **Tabela 5.7**, respectivamente. Esta análise de difração de raios-X confirmou que dois clusters de Ir_4 encontram-se coordenados ao anel $\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2$, e que a sua formação envolveu a dissociação de um CO em um dos clusters de Ir_4 e a adição oxidativa de uma ligação C-H.

A estrutura consiste de dois tetraedros de Ir_4 , ligados através de $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{CBu}^t)]$ via os átomos de fósforo P1 e P3, que não são adjacentes no anel e do grupo CH_2 . É interessante notar que a unidade “[$\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}$]” ligada ao átomo de fósforo P1 exibe estrutura do tipo $C_{3v}\text{axial}$ com três carbonilas em ponte definindo o plano basal do poliedro metálico, visto que o cluster de partida **(5-5)** exibe estrutura do tipo Td no estado sólido. Porém, este resultado está de acordo com o comportamento em solução de **(5-5)**, no qual o isômero com carbonilas em ponte está presente em maior concentração. O átomo de fósforo P1 está em posição axial em relação ao plano $\text{Ir}(1)\text{-Ir}(3)\text{-Ir}(4)$. Os comprimentos das ligações Ir-Ir variam de 2,698(2) até 2,7486(14) Å, com o comprimento médio das ligações de 2,719 Å, maior do que o valor médio observado para o cluster **(5-5)**, porém de acordo com os valores médios observados para outros clusters de Ir_4 contendo carbonilas ligadas em ponte.⁵⁹ Os comprimentos das ligações Ir-C e C-O estão dentro dos valores observados para grupos CO's ligados de modo terminal e em ponte.

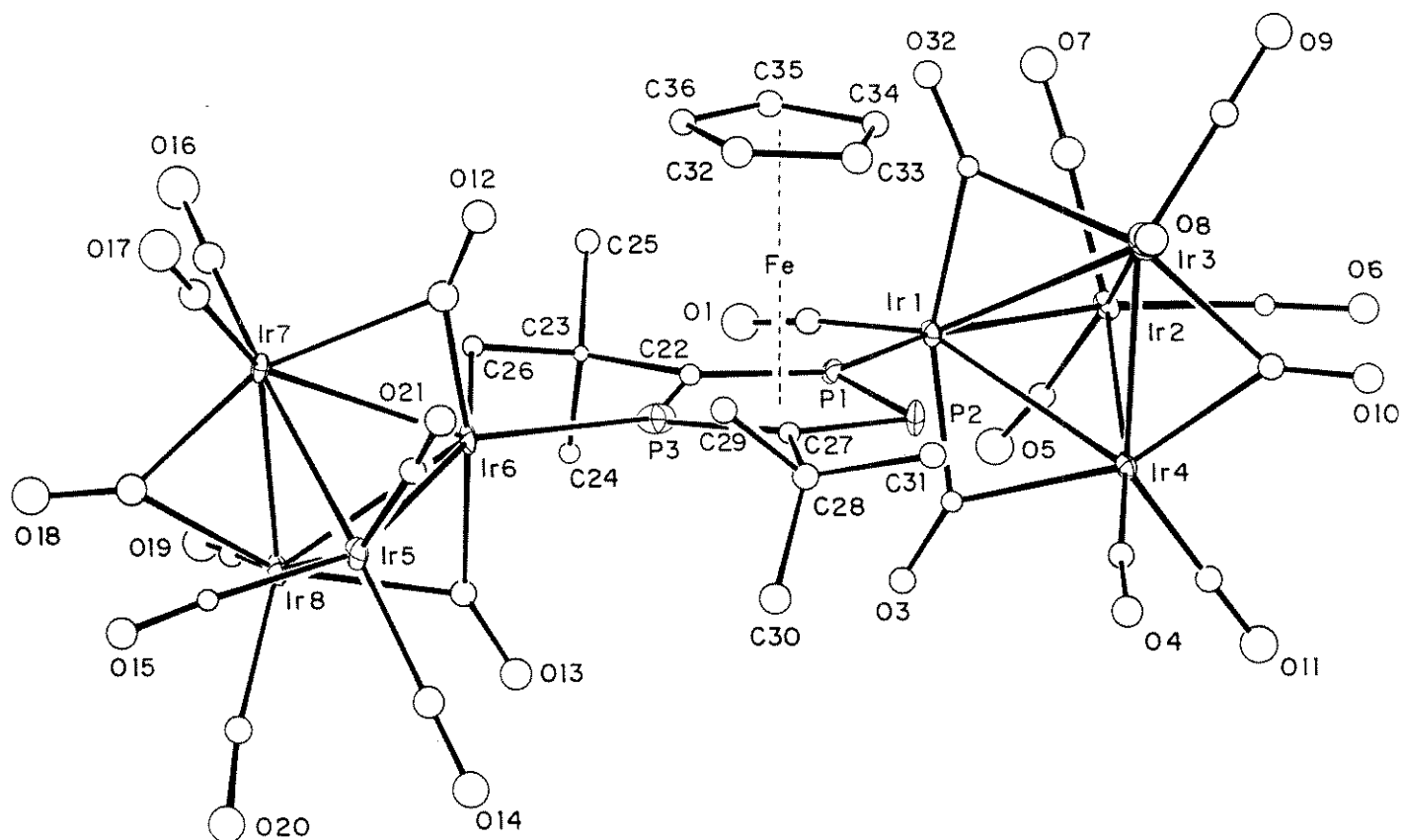


Figura 5.7.: Estrutura molecular do cluster $\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{CBu}^\dagger)]\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}]$ (**5-8**).⁴⁸

Tabela 5.7.: Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados no cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{CBu}^t)\}\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}]$ (**5-8**). Os desvios padrão encontram-se entre parêntesis.

Ir(1)-Ir(2)	2,708(2)	Ir(5)-Ir(6)	2,890(2)
Ir(1)-Ir(3)	2,737(2)	Ir(5)-Ir(7)	2,736(2)
Ir(1)-Ir(4)	2,7486(14)	Ir(5)-Ir(8)	2,721(2)
Ir(2)-Ir(3)	2,698(2)	Ir(6)-Ir(7)	2,721(2)
Ir(2)-Ir(4)	2,7034(14)	Ir(7)-Ir(8)	2,709(2)
Ir(3)-Ir(4)	2,7203(14)	Ir(6)-Ir(8)	2,716(2)
Ir(1)-C(1)	1,87(3)	Ir(1)-C(2)	2,04(2)
Ir(1)-C(3)	2,06(2)	Ir(2)-C(5)	1,90(3)
Ir(2)-C(6)	1,90(3)	Ir(2)-C(7)	1,93(3)
Ir(3)-C(2)	2,21(3)	Ir(3)-C(8)	1,92(3)
Ir(3)-C(9)	1,85(3)	Ir(3)-C(10)	2,11(3)
Ir(4)-C(3)	2,13(3)	Ir(4)-C(4)	1,89(3)
Ir(4)-C(10)	2,14(3)	Ir(4)-C(11)	1,90(3)
Ir(5)-C(14)	1,93(3)	Ir(5)-C(15)	1,88(3)
Ir(5)-C(21)	1,97(3)	Ir(6)-C(12)	2,00(3)
Ir(6)-C(13)	2,02(3)	Ir(6)-C(26)	2,13(3)
Ir(7)-C(12)	2,28(3)	Ir(7)-C(16)	1,88(3)
Ir(7)-C(17)	1,90(3)	Ir(7)-C(18)	2,15(4)
Ir(8)-C(13)	2,24(3)	Ir(8)-C(18)	2,10(4)
Ir(8)-C(19)	1,90(3)	Ir(8)-C(20)	1,92(3)
Ir(1)-P(1)	2,318(7)	Ir(6)-P(3)	2,230(7)
O(1)-C(1)	1,19(3)	O(2)-C(2)	1,15(3)
O(3)-C(3)	1,16(3)	O(4)-C(4)	1,16(3)
O(5)-C(5)	1,15(3)	O(6)-C(6)	1,16(3)

O(7)-C(7)	1,13(4)	O(8)-C(8)	1,09(3)
O(9)-C(9)	1,15(4)	O(10)-C(10)	1,15(3)
O(11)-C(11)	1,09(4)	O(12)-C(12)	1,16(3)
O(13)-C(13)	1,16(3)	O(14)-C(14)	1,13(4)
O(15)-C(15)	1,16(3)	O(16)-C(16)	1,12(4)
O(17)-C(17)	1,13(4)	O(18)-C(18)	1,14(4)
O(19)-C(19)	1,16(3)	O(20)-C(20)	1,11(3)
O(21)-C(21)	1,08(3)	Fe-C(22)	2,14(3)
Fe-C(27)	2,12(3)	Fe-C(32)	2,12(3)
Fe-C(33)	2,05(3)	Fe-C(34)	2,04(3)
Fe-C(35)	2,07(3)	Fe-C(36)	2,09(3)
Fe-P(1)	2,304(7)	Fe-P(3)	2,269(8)
Fe-P(2)	2,329(8)	P(1)-C(22)	1,72(3)
P(3)-C(22)	1,74(3)	P(3)-C(27)	1,71(3)
P(2)-C(27)	1,78(3)	P(2)-P(1)	2,115(9)
C(22)-C(23)	1,53(3)	C(23)-C(25)	1,55(3)
C(23)-C(24)	1,56(3)	C(23)-C(26)	1,57(4)
C(27)-C(28)	1,57(4)	C(28)-C(30)	1,47(4)
C(28)-C(29)	1,54(4)	C(28)-C(31)	1,56(4)
C(32)-C(33)	1,40(5)	C(32)-C(36)	1,43(4)
C(33)-C(34)	1,41(4)	C(34)-C(35)	1,39(4)
C(35)-C(36)	1,43(4)	C(37)-C(38)	1,25(5)
C(37)-C(42)	1,40(5)	C(38)-C(39)	1,39(5)
C(42)-C(41)	1,39(6)	C(40)-C(41)	1,37(6)
C(40)-C(39)	1,44(5)		

C(1)-Ir(1)-C(2)	102,3(11)	C(1)-Ir(1)-C(3)	90,8(11)
C(2)-Ir(1)-C(3)	161,5(11)	C(1)-Ir(1)-P(1)	101,4(10)
C(2)-Ir(1)-P(1)	96,8(8)	C(3)-Ir(1)-P(1)	93,2(8)
C(1)-Ir(1)-Ir(2)	97,1(10)	C(2)-Ir(1)-Ir(2)	82,0(8)
C(3)-Ir(1)-Ir(2)	83,4(8)	P(1)-Ir(1)-Ir(2)	161,2(2)

C(1)-Ir(1)-Ir(3)	145,3(9)	C(2)-Ir(1)-Ir(3)	52,8(7)
C(3)-Ir(1)-Ir(3)	109,5(7)	P(1)-Ir(1)-Ir(3)	105,0(2)
Ir(2)-Ir(1)-Ir(3)	59,41(4)	C(1)-Ir(1)-Ir(4)	133,3(9)
C(2)-Ir(1)-Ir(4)	112,1(7)	C(3)-Ir(1)-Ir(4)	50,1(7)
P(1)-Ir(1)-Ir(4)	104,6(2)	Ir(2)-Ir(1)-Ir(4)	59,39(4)
Ir(3)-Ir(1)-Ir(4)	59,46(4)	C(6)-Ir(2)-C(5)	102,2(11)
C(6)-Ir(2)-C(7)	98,0(14)	C(5)-Ir(2)-C(7)	101,1(13)
C(6)-Ir(2)-Ir(3)	95,2(7)	C(5)-Ir(2)-Ir(3)	154,1(9)
C(7)-Ir(2)-Ir(3)	95,3(10)	C(6)-Ir(2)-Ir(4)	95,5(7)
C(5)-Ir(2)-Ir(4)	98,5(8)	C(7)-Ir(2)-Ir(4)	153,3(11)
Ir(3)-Ir(2)-Ir(4)	60,48(4)	C(6)-Ir(2)-Ir(1)	152,0(7)
C(5)-Ir(2)-Ir(1)	96,7(9)	C(7)-Ir(2)-Ir(1)	98,5(11)
Ir(3)-Ir(2)-Ir(1)	60,82(4)	Ir(4)-Ir(2)-Ir(1)	61,05(4)
C(9)-Ir(3)-C(8)	96,0(12)	C(9)-Ir(3)-C(10)	99,1(13)
C(8)-Ir(3)-C(10)	95,7(11)	C(9)-Ir(3)-C(2)	96,6(11)
C(8)-Ir(3)-C(2)	99,6(11)	C(10)-Ir(3)-C(2)	156,8(10)
C(9)-Ir(3)-Ir(2)	97,9(9)	C(8)-Ir(3)-Ir(2)	166,1(9)
C(10)-Ir(3)-Ir(2)	81,7(8)	C(2)-Ir(3)-Ir(2)	79,3(6)
C(9)-Ir(3)-Ir(4)	142,1(9)	C(8)-Ir(3)-Ir(4)	108,0(8)
C(10)-Ir(3)-Ir(4)	50,7(8)	C(2)-Ir(3)-Ir(4)	107,5(6)
Ir(2)-Ir(3)-Ir(4)	59,85(4)	C(9)-Ir(3)-Ir(1)	137,7(8)
C(8)-Ir(3)-Ir(1)	109,3(9)	C(10)-Ir(3)-Ir(1)	111,0(8)
C(2)-Ir(3)-Ir(1)	47,2(6)	Ir(2)-Ir(3)-Ir(1)	59,77(4)
Ir(4)-Ir(3)-Ir(1)	60,49(4)	C(11)-Ir(4)-C(4)	94,3(12)
C(11)-Ir(4)-C(3)	101,6(11)	C(4)-Ir(4)-C(3)	95,2(11)
C(11)-Ir(4)-C(10)	96,6(12)	C(4)-Ir(4)-C(10)	97,1(11)
C(3)-Ir(4)-C(10)	157,1(10)	C(11)-Ir(4)-Ir(2)	99,9(9)
C(4)-Ir(4)-Ir(2)	165,8(8)	C(3)-Ir(4)-Ir(2)	82,4(7)
C(10)-Ir(4)-Ir(2)	81,0(8)	C(11)-Ir(4)-Ir(3)	140,3(10)
C(4)-Ir(4)-Ir(3)	108,5(8)	C(3)-Ir(4)-Ir(3)	108,0(6)
C(10)-Ir(4)-Ir(3)	49,6(8)	Ir(2)-Ir(4)-Ir(3)	59,67(4)

C(11)-Ir(4)-Ir(1)	142,1(9)	C(4)-Ir(4)-Ir(1)	109,5(8)
Ir(2)-Ir(4)-Ir(1)	59,56(4)	Ir(3)-Ir(4)-Ir(1)	60,05(4)
C(15)-Ir(5)-C(14)	97,1(13)	C(15)-Ir(5)-C(21)	101,6(12)
C(14)-Ir(5)-C(21)	105,8(12)	C(15)-Ir(5)-Ir(8)	87,4(7)
C(14)-Ir(5)-Ir(8)	96,2(9)	C(21)-Ir(5)-Ir(8)	154,7(8)
C(15)-Ir(5)-Ir(7)	89,9(7)	C(14)-Ir(5)-Ir(7)	154,5(9)
C(21)-Ir(5)-Ir(7)	96,6(8)	Ir(8)-Ir(5)-Ir(7)	59,52(4)
C(15)-Ir(5)-Ir(6)	140,5(7)	C(14)-Ir(5)-Ir(6)	104,2(10)
C(21)-Ir(5)-Ir(6)	103,9(9)	Ir(8)-Ir(5)-Ir(6)	57,81(4)
Ir(7)-Ir(5)-Ir(6)	57,77(4)	C(12)-Ir(6)-C(13)	168,3(14)
C(12)-Ir(6)-C(26)	90,7(11)	C(13)-Ir(6)-C(26)	95,3(11)
C(12)-Ir(6)-P(3)	97,6(10)	C(13)-Ir(6)-P(3)	93,5(9)
C(26)-Ir(6)-P(3)	77,9(7)	C(12)-Ir(6)-Ir(8)	115,0(10)
C(13)-Ir(6)-Ir(8)	53,9(9)	C(26)-Ir(6)-Ir(8)	101,5(7)
P(3)-Ir(6)-Ir(8)	147,4(2)	C(12)-Ir(6)-Ir(7)	55,3(10)
C(13)-Ir(6)-Ir(7)	113,7(9)	C(26)-Ir(6)-Ir(7)	99,4(7)
P(3)-Ir(6)-Ir(7)	152,9(2)	Ir(8)-Ir(6)-Ir(7)	59,76(4)
C(12)-Ir(6)-Ir(5)	85,9(10)	C(13)-Ir(6)-Ir(5)	84,4(9)
C(26)-Ir(6)-Ir(5)	154,5(7)	P(3)-Ir(6)-Ir(5)	127,7(2)
Ir(8)-Ir(6)-Ir(5)	57,98(4)	Ir(7)-Ir(6)-Ir(5)	58,27(4)
C(16)-Ir(7)-C(17)	93,9(13)	C(16)-Ir(7)-C(18)	94,7(12)
C(17)-Ir(7)-C(18)	102,2(14)	C(16)-Ir(7)-C(12)	93,3(12)
C(17)-Ir(7)-C(12)	99,9(12)	C(18)-Ir(7)-C(12)	155,9(12)
C(16)-Ir(7)-Ir(8)	108,3(9)	C(17)-Ir(7)-Ir(8)	144,2(9)
C(18)-Ir(7)-Ir(8)	49,7(10)	C(12)-Ir(7)-Ir(8)	106,2(7)
C(16)-Ir(7)-Ir(6)	105,4(10)	C(17)-Ir(7)-Ir(6)	140,7(9)
C(18)-Ir(7)-Ir(6)	109,7(10)	C(12)-Ir(7)-Ir(6)	46,2(7)
Ir(8)-Ir(7)-Ir(6)	60,03(4)	C(16)-Ir(7)-Ir(5)	166,7(10)
C(17)-Ir(7)-Ir(5)	99,4(9)	C(18)-Ir(7)-Ir(5)	82,3(8)
C(12)-Ir(7)-Ir(5)	84,7(7)	Ir(8)-Ir(7)-Ir(5)	59,98(4)
Ir(6)-Ir(7)-Ir(5)	63,96(4)	C(19)-Ir(8)-C(20)	95,9(12)

C(19)-Ir(8)-C(18)	95,1(12)	C(20)-Ir(8)-C(18)	101,9(13)
C(19)-Ir(8)-C(13)	93,3(12)	C(20)-Ir(8)-C(13)	97,2(12)
C(18)-Ir(8)-C(13)	158,2(12)	C(19)-Ir(8)-Ir(7)	110,6(8)
C(20)-Ir(8)-Ir(7)	142,3(9)	C(18)-Ir(8)-Ir(7)	51,1(9)
C(13)-Ir(8)-Ir(7)	107,1(7)	C(19)-Ir(8)-Ir(6)	107,1(9)
C(20)-Ir(8)-Ir(6)	137,0(9)	C(18)-Ir(8)-Ir(6)	111,3(9)
C(13)-Ir(8)-Ir(6)	46,9(7)	Ir(7)-Ir(8)-Ir(6)	60,20(4)
C(19)-Ir(8)-Ir(5)	169,5(8)	C(20)-Ir(8)-Ir(5)	94,5(8)
C(18)-Ir(8)-Ir(5)	83,4(9)	C(13)-Ir(8)-Ir(5)	84,7(7)
Ir(7)-Ir(8)-Ir(5)	60,51(4)	Ir(6)-Ir(8)-Ir(5)	64,21(4)
C(27)-P(3)-C(22)	102,7(14)	C(27)-P(3)-Ir(6)	144,1(10)
C(22)-P(3)-Ir(6)	113,2(10)	C(22)-P(1)-P(3)	101,2(9)
C(22)-P(1)-Ir(1)	135,5(9)	P(2)-P(1)-Ir(1)	123,3(4)
O(1)-C(1)-Ir(1)	171(3)	O(2)-C(2)-Ir(1)	143(2)
O(2)-C(2)-Ir(3)	137(2)	Ir(1)-C(2)-Ir(3)	80,0(8)
O(3)-C(3)-Ir(1)	142(2)	O(3)-C(3)-Ir(4)	136(2)
Ir(1)-C(3)-Ir(4)	82,0(9)	O(4)-C(4)-Ir(4)	174(3)
O(5)-C(5)-Ir(2)	175(3)	O(6)-C(6)-Ir(2)	175(2)
O(7)-C(7)-Ir(2)	176(4)	O(8)-C(8)-Ir(3)	173(3)
O(9)-C(9)-Ir(3)	176(3)	O(10)-C(10)-Ir(3)	141(2)
O(10)-C(10)-Ir(4)	139(2)	Ir(3)-C(10)-Ir(4)	79,7(11)
O(11)-C(11)-Ir(4)	178(3)	O(12)-C(12)-Ir(6)	151(3)
O(12)-C(12)-Ir(7)	130(3)	Ir(6)-C(12)-Ir(7)	78,6(10)
O(13)-C(13)-Ir(6)	147(3)	O(13)-C(13)-Ir(8)	132(2)
Ir(6)-C(13)-Ir(8)	79,2(10)	O(14)-C(14)-Ir(5)	179(3)
O(15)-C(15)-Ir(5)	176(2)	O(16)-C(16)-Ir(7)	176(3)
O(17)-C(17)-Ir(7)	177(3)	O(18)-C(18)-Ir(8)	141(3)
O(18)-C(18)-Ir(7)	139(3)	Ir(8)-C(18)-Ir(7)	79,2(13)
O(19)-C(19)-Ir(8)	179(3)	O(20)-C(20)-Ir(8)	171(3)
O(21)-C(21)-Ir(5)	176(3)	C(23)-C(22)-P(1)	31(2)
C(23)-C(22)-P(3)	111(2)	P(1)-C(22)-P(3)	119(2)

C(22)-C(23)-C(25)	112(2)	C(22)-C(23)-C(24)	107(2)
C(25)-C(23)-C(24)	109(2)	C(22)-C(23)-C(26)	111(2)
C(25)-C(23)-C(26)	108(2)	C(24)-C(23)-C(26)	111(2)
C(23)-C(26)-Ir(6)	120(2)	C(28)-C(27)-P(3)	123(2)
C(28)-C(27)-P(2)	118(2)	P(2)-C(27)-P(2)	119(2)
C(30)-C(28)-C(29)	110(3)	C(30)-C(28)-C(31)	113(2)
C(29)-C(28)-C(31)	109(2)	C(30)-C(28)-C(27)	107(2)
C(29)-C(28)-C(27)	109(2)	C(31)-C(28)-C(27)	110(3)
C(33)-C(32)-C(36)	108(3)	C(32)-C(33)-C(34)	108(3)
C(35)-C(34)-C(33)	110(3)	C(34)-C(35)-C(36)	107(3)
C(35)-C(36)-C(32)	108(3)	C(38)-C(37)-C(42)	125(4)
C(37)-C(38)-C(39)	121(4)	C(37)-C(42)-C(41)	116(4)
C(41)-C(40)-C(39)	118(4)	C(38)-C(39)-C(40)	118(4)

O átomo de Ir(5) apical possui três carbonilas terminais, os átomos de Ir(7) e Ir(8) estão cada um ligados a duas carbonilas terminais e a duas carbonilas em ponte. O átomo de Ir(6), além de estar coordenado a duas carbonilas em ponte, está também coordenado ao P(3) e a um grupo alquila *via* o átomo de C(26). Os átomos de Ir(6)-Ir(7) e Ir(6)-Ir(8) possuem duas carbonilas assimétricas ligadas em ponte [Ir(6)-C(12) 2,00(3), C(12)-Ir(7) 2,28(3) Å e Ir(6)-C(13) 2,03(3), C(13)-Ir(8) 2,24(3) Å], ambas mais próximas do átomo de Ir(6), que possui os ligantes mais retiradores de elétrons. O comprimento da ligação Ir(6)-P(3), de 2,230(7) Å, é mais curto do que o da ligação Ir(1)-P(1) de 2,318(7) Å, possivelmente devido à coordenação extra no átomo de Ir(6) do anel $\eta^5\text{-P}_3\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{CBu}^t$ *via* o átomo de C(26). O comprimento da ligação Ir(6)-C(26) de 2,13(3) Å está muito próximo do valor encontrado para a ligação Ir-C_(CH₃) no outro único cluster neutro de Ir₄ que contém um grupo alquila coordenado, [(CH₃)Ir₄(CO)₈(μ₄-η³-Ph₂PCCPh)(μ-PPh₂)], de 2,14(1) Å,⁶⁰ e semelhante ao valor observado para outros dois clusters de Ir₄ com ligantes alquilas [Ir₄(CO)₁₁(CH₂COOMe)] [duas moléculas independentes, 2,15(5) e 2,22(3) Å] e [Ir₄(CO)₁₀(CH₂COOMe)₂]²⁻ [2,19(8) e 2,181(10) Å].⁶¹

O ligante hidreto não foi localizado. Ele poderia estar coordenado em ponte entre os átomos de Ir(5)-Ir(6), pois esta ligação metal-metal é mais longa [2,890(2) Å] do que as demais [média de 2,720(2) Å]. O alongamento de ligações Ir-Ir suportadas por hidretos em ponte foi observado no cluster [HIr₄(CO)₁₁]⁻, no qual o comprimento da ligação Ir-Ir contendo o hidreto em ponte é de 2,795(2) Å e os das demais tem um valor médio de 2,714(2) Å.⁶² No entanto, não foi observado qualquer desvio da linearidade nas carbonilas coordenadas ao átomo de Ir(5), como foi observado na estrutura do cluster [HIr₄(CO)₁₁]⁻, no qual a posição do hidreto em ponte foi estabelecida por um estudo de difração de nêutrons. Além disso, o ângulo entre Ir(5)-Ir(6)-P(3), de 127,7 °, indica que existe espaço suficiente para o hidreto estar coordenado de modo terminal ao átomo de Ir(6). De fato, um sítio livre para coordenação foi observado no átomo de Ir(6) através do diagrama de preenchimento de espaços do composto **(5-8)** **Figura 5.8**.

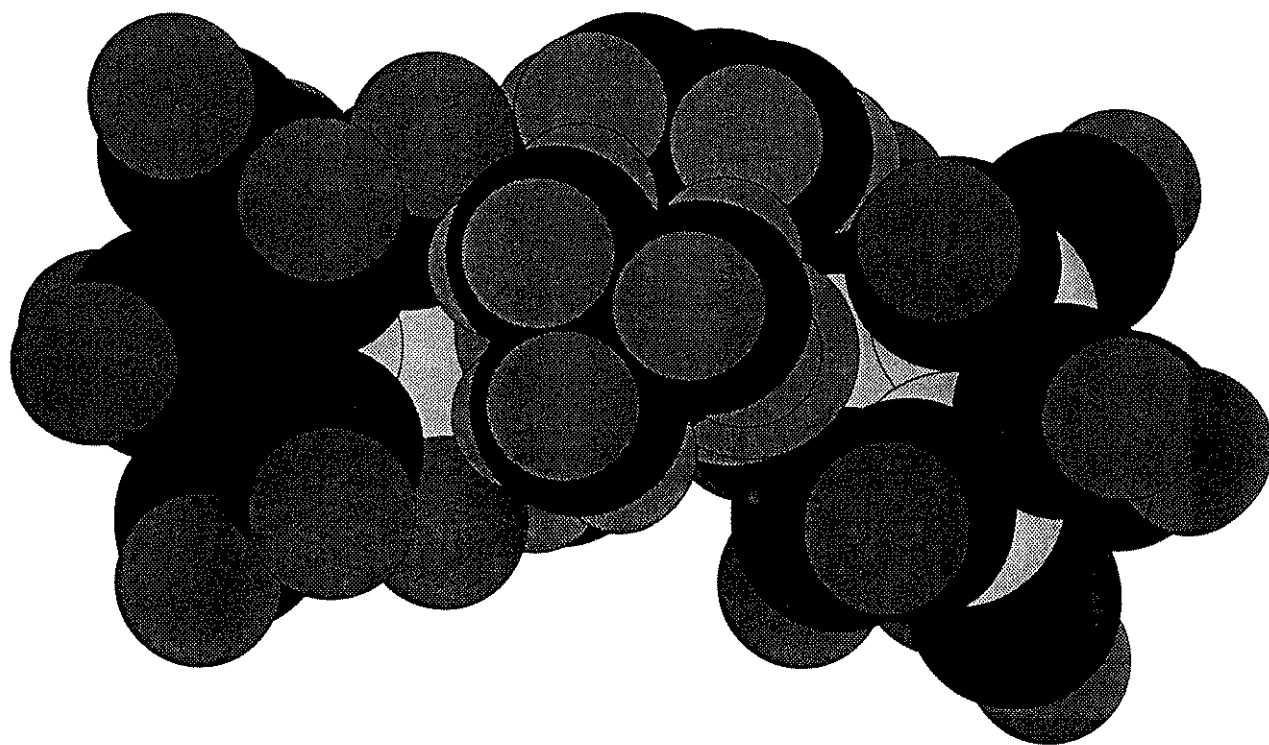
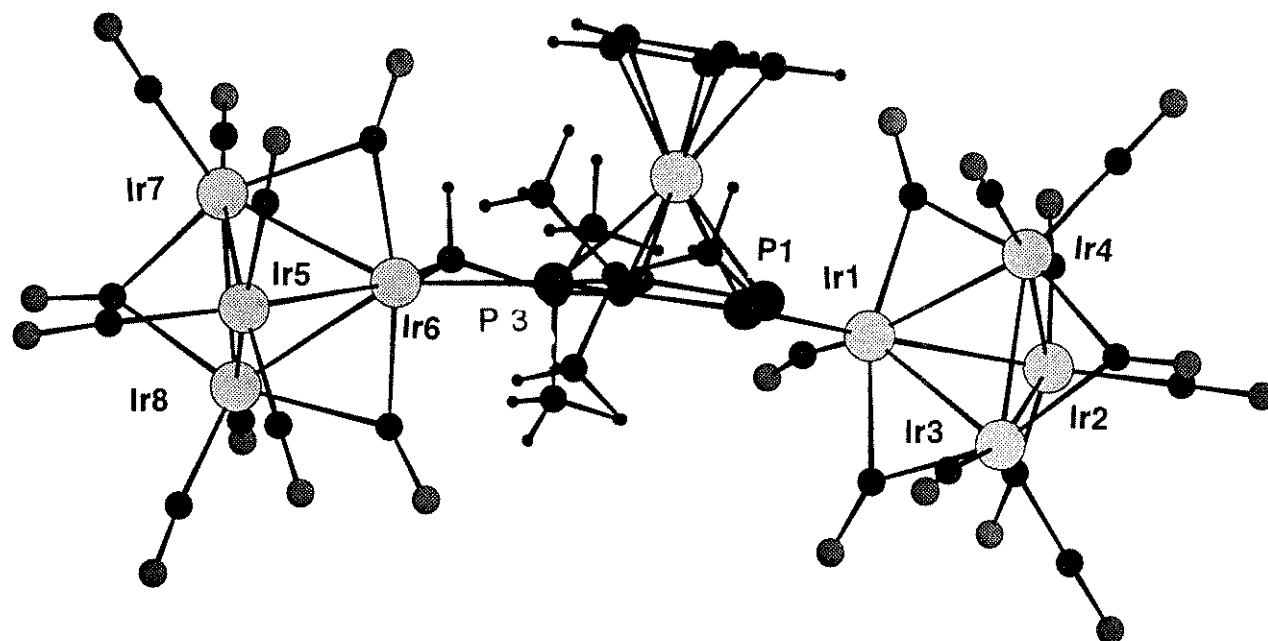


Figura 5.8.: Diagrama de preenchimento de espaço usando os raios de van der Waals do cluster $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{CBu}^1)\}\text{lr}_4(\text{CO})_{11}]$ (5-8).⁴⁸

5.4. CONCLUSÕES

As reações do cluster $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$ (**5-1**) com os metallocenos organofosforados $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)]$, **[FeP₅]**, e $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)]$, **[FeP₃]**, em condições brandas, tornou possível investigar pela primeira vez, de modo sistemático, os modos de coordenação destes ligantes a poliedros metálicos e suas transformações na esfera de coordenação de clusters.

Os produtos obtidos nas reações com os ligantes **[FeP₅]** e **[FeP₃]** comportam-se de maneira diferente. Foi proposto que esta diferença está relacionada com as diferentes capacidades doadora- σ e receptora- π destes ligantes, fazendo com que estabilizem diferentes tipos de estruturas dos derivados $\text{Ir}_4\text{CO}_{11}\text{L}$ no estado fundamental.

5.5.- Referências

- ¹. (a) Nixon, J.F. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1327.
 (b) Regitz, M.; Binger, P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1484.
 (c) Nixon, J.F. *Coord. Chem. Rev.* submetido para publicação.
- ². Mathey, F. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 1.
- ³. Becker, G.; Becker, W.; Knebl, R.; Schmidt, H.; Weeber, U.; Westerhausen, M. *Nova Acta Leopold.* **1985**, 59, 55.
- ⁴. Bartsch, R.; Hitchcock, P.B.; Nixon, J.F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1146.
- ⁵. Cowley, A.H.; Hall, S.W. *Polyhedron* **1989**, 8, 849.
- ⁶. Bartsch, R.; Nixon, J.F. *Polyhedron* **1989**, 8, 2407.
- ⁷. Nixon, J.F. University of Sussex.
- ⁸. Becker, G.; Schmidt, H.; Uhl, G.; Uhl, W. *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 243.
- ⁹. Caliman, V.; Nixon, J.F. Manuscrito em preparação.
- ¹⁰. (a) Hopkinson, M.J.; Kroto, H.W.; Nixon, J.F.; Simmons, N.P.C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 512.
 (b) Kroto, H.W.; Nixon, J.F.; Ohno, K. *J. Mol. Spectrosc.* **1981**, 90, 367.
 (c) Appel, R.; Knoll, F.; Ruppert, I. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 731.
 (d) Karsch, H.H.; Reisacher, H.U.; Huber, B.; Müller, G.; Malisch, W.; Jörg, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 455.
- ¹¹. Cotton, F.A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, Fifth Ed., **1988**, p. 411.
- ¹². (a) Fluck, E. *Top. Phosphorus Chemistry* **1980**, 10, 193.
 (b) van der Knaap, A.; Klebach, Th.C.; Visser, F.; Bickelhaupt, F.; Ros, P.; Baerends, E.J.; Stam, C.H.; Konijn, M. *Tetrahedron* **1984**, 40, 765.
- ¹³. Shriver, D.F.; Atkins, P.W.; Langford, C.H. *Inorganic Chemistry*, 2 ed., **1994**, p. 508, Oxford University Press.
- ¹⁴. Maigrot, N.; Ricard, L.; Charrier, C.; Mathey, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 534.
- ¹⁵. Sierra, M.L.; Maigrot, N.; Ricard, L.; Charrier, C.; Mathey, F. *Organometallics* **1992**, 11, 459.
- ¹⁶. Sierra, M.L.; Maigrot, N.; Ricard, L.; Charrier, C.; Mathey, F. *Polyhedron* **1992**, 11, 601.
- ¹⁷. Maigrot, N.; Ricard, L.; Charrier, C.; Mathey, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1031.
- ¹⁸. Malar, E.J.P. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3694.
- ¹⁹. Quin, L.D.; Orton, W.L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 401.
- ²⁰. Charrier, C.; Bonnard, H.; de Lauzon, G.; Mathey, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6871.

-
- ²¹. Charrier, C.; Mathey, F. *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 5025.
- ²². Baudler, M.; Hahn, J. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1990**, 45, 1139.
- ²³. Baudler, M.; Etzbach, T. *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1159.
- ²⁴. Binger, P.; Glaser, G. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, C28.
- ²⁵. Bartsch, R.; Hitchcock, P.B.; Nixon, J.F. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 356, C1.
- ²⁶. Bartsch, R.; Hitchcock, P.B.; Nixon, J.F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 819.
- ²⁷. (a) Khand, I.U.; Pauson, P.L.; Watts, W.E. *J. Chem. Soc., C*, **1969**, 2024.
(b) Pauson, P.L. *J. Organomet. Chem.* **1980**, 200, 207.
(c) Davies, S.G.; Green, M.L.H. Mingos, D.M.P. *Tetrahedron* **1978**, 24, 3047.
- ²⁸. Bartsch, R.; Hitchcock, P.B.; Nixon, J.F. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 373, C17.
- ²⁹. Cloke, F.G.N.; Flower, K.R.; Jones, C.; Matos, R.M.; Nixon, J.F. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 487, C21.
- ³⁰. Bartsch, R.; Hitchcock, P.B.; Nixon, J.F. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 340, C37.
- ³¹. Nixon, J.F. resultados não publicados.
- ³². Maigrot, N.; Sierra, M.L.; Charrier, C.; Ricard, L.; Mathey, F. *Polyhedron* **1992**, 11, 601.
- ³³. Bartsch, R.; Hitchcock, P.B.; Nixon, J.F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 472.
- ³⁴. Clocke, F.G.N.; Nixon, J.F. e colaboradores, University of Sussex.
- ³⁵. Clocke, F.G.N.; Flower, K.R.; Nixon, J.F. resultados não publicados.
- ³⁶. Clocke, F.G.N.; Flower, K.R.; Hitchcock, P.B.; Nixon, J.F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1659.
- ³⁷. Clocke, F.G.N.; Flower, K.R.; Hitchcock, P.B.; Nixon, J.F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 489.
- ³⁸. Wettling, T.; Wolmershäuser, G.; Binger, P.; Regitz, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1541.
- ³⁹. Avent, A.G.; Cloke, F.G.N.; Flower, K.R.; Hitchcock, P.B.; Nixon, J.F.; Vickers, D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2330.
- ⁴⁰. Avent, A.G.; Cloke, F.G.N.; Flower, K.R.; Nixon, J.F. resultados não publicados.
- ⁴¹. (a) Bartsch, R.; Gelessus, A.; Hitchcock, P.B.; Nixon, J.F. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 430, C10.
(b) Müller, C.; Bartsch, R.; Fischer, A.; Jones, P.G. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 453, C16.
(c) Müller, C.; Bartsch, R.; Fischer, A.; Jones, P.G. *Polyhedron* **1993**, 12, 1383.
(d) Bartsch, R.; Hitchcock, P.B.; Nixon, J.F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 311.
- ⁴². Darensbourg, D.J.; Baldwin-Zuschke, B.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3906.
- ⁴³. Naylor, S.; Vargas, M.D. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 386, 275.
- ⁴⁴. Ros, R.; Scrivanti, A.; Albano, V.G.; Braga, D.; Garlaschelli, L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2411.
- ⁴⁵. Mann, B.E.; Vargas, M.D.; Katthar, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1725.
- ⁴⁶. Bartsch, R.; Carmichael, D.; Hitchcock, P.B.; Meidine, M.F.; Nixon, J.F. Sillett, G.J.D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1615.
- ⁴⁷. Ajulu, F. A.; Bartsch, R.; Carmichael, D.; Johnson, J. A.; Jones, C.; Matos, R. M.; Nixon, J.F.

Phosphorus-31 NMR Spectral Properties in Compound Characterization and Structural

Analysis, Editado por Louis D. Quin, L.D.; Verkade, J.G. **1995**, CAP 18, p 229-242.

- ⁴⁸. Hitchcock, P.B. University of Sussex, Brighton, BN1 9QJ. UK.
- ⁴⁹. Churchill, M.R.; Hutchinson, J.P. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3528.
- ⁵⁰. Shapley, J.R.; Stuntz, G.F.; Churchill, M.R.; Hutchinson, J.P. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2451.
- ⁵¹. Della Pergola, R.; Garlaschelli, S.M.; Martinengo, S.; Demartin, F.; Manassero, M.; Sansoni, M. *Gazz. Chim. Ital.* **1987**, 117, 245.
- ⁵². Besançon, K.; Laurenczy, G.; Lumini, T.; Roulet, R.; Gervasio, G. *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 2926.
e referências citadas.
- ⁵³. Livotto, F.S.; Vargas, M.D.; Braga, D.; Grepioni, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 577.
- ⁵⁴. Braga, D.; Grepioni, F.; Guadalupi, G.; Scrivanti, A.; Rosand, R.; Ros, R. *Organometallics* **1987**, 6, 56.
- ⁵⁵. Livotto, F.S.; Raithby, P.; Vargas, M.D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1797.
- ⁵⁶. (a) Waluk, J.; Klein, H.P.; Ashe III, A.J.; Michi, J. *Organometallics* **1989**, 8, 2804.
(b) Burrow, P.D.; Ashe III, A.J.; Bellville, D.J.; Jordan, K.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 425.
- ⁵⁷. Bartsch, R.; Bottomley, F.; Green, J.C.; Nixon, J.F. manuscrito em preparação.
- ⁵⁸. Albano, V.G.; Braga, D.; Ros, R.; Scrivanti, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 866.
- ⁵⁹. Braga, D.; Grepioni, F. *J Organomet. Chem.* **1987**, 336, C9.
- ⁶⁰. Vargas, M.D.; Pereira, R.M.S.; Braga, D.; Grepioni, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1008.
- ⁶¹. Ragaini, F.; Porta, F.; Demartin, F. *Organometallics* **1991**, 10, 185.
- ⁶². Bau, R.; Chiang, M.Y.; Wei, C-Y.; Garlaschelli, L.; Martinengo, S.; Koetzle, T.F. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4758.

Perspectivas de Trabalhos Futuros

No decorrer deste trabalho foram obtidos vários resultados interessantes que valeriam a pena serem investigados com mais detalhes. Evidentemente, não nos foi possível abordar todas as possibilidades de estudos. Assim, visando um conhecimento mais detalhado de alguns sistemas investigados, colocamos algumas propostas para trabalhos futuros. Dentre elas:

- Investigar as transformações que ocorreram na superfície da sílica gel, sob atmosfera inerte e na ausência de água, e a generalidade com que essas transformações ocorrem nos clusters contendo PPh_2Cl ou PPhCl_2 coordenado.

- Conhecendo-se o comportamento térmico do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$, seria interessante investigar a termólise na presença de $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$, o que poderia levar à formação de clusters de alta nuclearidade contendo o fosfa-alquino coordenado.

- Investigar se a formação de ligação P-C, através das reações de acoplamento entre os alquinos e os fosfa-alquinos na esfera de coordenação dos clusters, é um fato isolado dos compostos contendo o ligante $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ coordenado de modo terminal, ou se este comportamento pode ser observado, por exemplo, nos compostos $[(\text{CH}_3)\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ e $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ que possuem o ligante Ph_2PCCPh interagindo com os quatros átomos metálicos. Pode-se, também, indagar se é necessária a presença de hidretos metálicos para estabilizar os produtos formados.

- Investigar as reações de clusters tetranucleados de irídio com metallocenos organofosforados em condições mais drásticas, para tentar, desta forma, determinar se ocorre o rearranjo destes ligantes, como foi observado para o cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$;

- Realizar estudos eletroquímicos com uma série de clusters tetranucleados de irídio contendo metallocenos coordenados, por exemplo, os clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)]$ e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)]$. Outro estudo eletroquímico interessante seria com o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}]$, para verificar se existe transferência de carga entre os dois sistemas.

CAPÍTULO 6

Parte Experimental

6.1. Materiais e Métodos

As reações foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio ou argônio secos, exceto quando especificado, usando-se linha de vácuo/gás e vidraria Schlenk.¹ Utilizou-se um banho de gelo seco e acetona, sempre que foram necessárias temperaturas inferiores a - 10 °C.

Os solventes utilizados foram purificados e secos de acordo com métodos padrão² e foram estocados com agentes secantes apropriados:

(a) tetraidrofurano (thf - Merck) e éter etílico (Nuclear) com sódio metálico (Aldrich) e benzofenona (Vetec), tolueno (Merck) e hexano (Merck) com sódio metálico (Aldrich), diclorometano (Merck) e clorofórmio (Merck) com hidreto de lítio e alumínio (Carlo Erba), acetonitrila (Riedel de Haën) com pentóxido de fósforo (Fluka).³

(b) tetraidrofurano (thf - Fisons), éter etílico (Fisons), éter de petróleo (60 - 80 °C) (Fisons), tolueno (Fisons), benzeno (Fisons) e 1,2-dimetoxietano (dme-Aldrich) com liga de sódio e potássio (Aldrich), pentano (Aldrich), hexano (Aldrich) e ciclohexano (Aldrich) com sódio metálico, diclorometano (Aldrich), clorofórmio (Fisons) e acetonitrila (Aldrich) com hidreto de cálcio (Aldrich), metanol (Fisons) e etanol (Fisons) com iodo/magnésio (Aldrich).⁴

Todos estes solventes foram destilados sob atmosfera inerte, secos e degasados imediatamente antes de serem utilizados.

Os seguintes reagentes foram adquiridos comercialmente e utilizados sem tratamento prévio: ácido acético glacial (Merck), ácido fórmico (Nuclear), ácido sulfúrico

(Merck), ácido trifluoracético (Strem), alumínio em pó (Aldrich), alumina ácida para coluna (Carlo Erba), boroidreto de sódio (Riedel de Haën), boroidreto de trietil lítio (solução 1,0 M de $\text{LiB}(\text{Et})_3\text{H}$ em thf - Aldrich), brometo de tetrabutilamônio (Aldrich), n-butil-lítio (solução 1,6 M em hexano - Aldrich), cloreto de bis(trifenilfosfina)imínio (PPNCl - Aldrich), cloreto de lítio (Aldrich), cloreto de amônio (Vetec), cloreto de potássio (Vetec), cloreto de cálcio (Merck), 1,5-ciclooctadieno (Aldrich), 1,3,5,7-ciclooctatetraeno (Aldrich), clorotrimetilsilano (Aldrich), etileno (White Martins), difenilclorofosfina (Strem), 1,2-bis-difenilfosfino-etano (Aldrich), fósforo amarelo (Strem), hexafluorborato de prata (Aldrich), hexafluorofosfato de amônio (Fluka), hidróxido de potássio (Vetec), hidróxido de sódio (Vetec), naftaleno (Aldrich), oxigênio (White Martins), p-toluidina (Aldrich), trietilalumínio (Aldrich), tricloreto de alumínio (Aldrich), trifenilfosfina (Strem), $[\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ (Johnson Matthey), $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (Strem), $[\text{K}_2\text{PtCl}_4]$ (Johnson Matthey), $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (Aldrich), $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]$ (Aldrich), $[\text{Fe}\{\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O})(\text{CH}_3)\}_3]$ (Aldrich), $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (Strem), CD_2Cl_2 (Aldrich), CDCl_3 (Aldrich). O óxido de trimetilamina (Me_3NO , pf 220 - 222 °C - Aldrich) foi sublimado a vácuo. Os compostos 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undec-7-eno (DBU, pe 80 - 83 °C/0,6 mm de Hg - Aldrich), ciclopentadieno (obtido a partir do diciclopentadieno - Aldrich) e fenilacetileno ($\text{HC}\equiv\text{CPh}$, pe 142 - 144 °C - Aldrich) foram destilados a vácuo.

O progresso das reações foi monitorado por cromatografia em camada delgada (c.c.d., placa analítica, sílica gel sobre poliéster com indicador fluorescente, 254 nm, 250 mm, 60 Å - Aldrich) ou sílica gel sobre placa de vidro, grau padrão 60 Å, com 13 % de CaSO_4 - Fluka) e por espectroscopia na região do infravermelho em solução (celas de Ca_2F para líquidos). A separação dos produtos foi realizada por cromatografia em camada delgada (c.c.d., placa preparativa 20 x 20 cm com espessura de 1,0 mm, sílica gel, grau padrão 60 Å, com 13 % de CaSO_4 - Fluka) ou cromatografia em coluna (sílica gel para c.c.d., grau de alta pureza 60 Å, sem CaSO_4 - Merck).

As análises elementares foram realizadas em um aparelho Perkin Elmer CHN-2400.³

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em espectrofotômetros IR 700 JASCO,³ FT-IR 1720³ ou 1600 Perkin Elmer⁴ no intervalo de 2200 e 1600 cm⁻¹, usando-se celas de CaF₂ para líquidos ou pastilha de KBr no estado sólido.

Neste trabalho, foi utilizado além da *e.m. FAB*, uma variação da técnica de *e.m. IS*, em que se manteve a fonte de íons de cézio, pois estes podem ser mais facilmente focalizados, conduzindo a uma maior eficiência da ionização e permitindo assim atingir limites de detecção mais baixos em relação à fonte de átomos rápidos (Xe). Entretanto, utilizou-se uma matriz líquida, que era até então a principal vantagem da *e.m. FAB*, em relação à *e.m. IS*. Os espectros de massas, com fonte FAB (bombardeamento por átomos rápidos - *e.m. FAB*) foram obtidos em um espectrômetro Kratos MS 50, com um feixe de xenônio operando a 8 keV e uma corrente de 40 µA.⁵ Os espectros de massa por ionização secundária (*e.m. IS*) foram obtidos em um espectrômetro VG AutoSpec - Fisons (SIMS) operando entre 25 - 30 kV e uma corrente de 40 µA.⁴ Em ambos os casos, a matriz usada foi álcool p-nitrobenzílico, degasada com argônio quando não especificado, e os valores *m/z* referem-se ao ¹⁹³Ir.

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos nos espectrômetros Bruker AMX 500,⁴ AC 300³ ou 250,⁴ usando-se solventes deuterados e, como referências, o tetrametilsilano no caso da RMN de ¹H e ¹³C, H₃PO₄ 85 %, referência externa, no caso da RMN de ³¹P e K₂PtCl₄ (δ = - 1624), como referência externa, no caso da RMN de ¹⁹⁵Pt.

As análises de difração de raios-X em monocristais foram realizadas nos difratômetros Enraf-Nonius CAD 4, equipados com um monocromador de grafite [radiação Mo Kα, λ = 0,71069 Å].^{6,7}

6.2. CAPÍTULO 2

Nova Rota de Síntese para o Composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2-4) e o Estudo de sua Estabilidade Térmica

Os compostos CO ,⁸ $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$ ⁹ e $\text{PPN}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Cl}]$,⁹ foram sintetizados de acordo com procedimentos publicados na literatura.

6.2.1. Tentativas de síntese de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ (2-3)

(a) Uma suspensão de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (2-1) (100 mg, 0,09 mmol) e Bu_4NBr (32 mg, 0,1 mmol) em thf (20 ml) foi aquecida sob refluxo por 1,5 h. Obtêve-se o composto $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$ (2-2a). Após a solução atingir a temperatura ambiente, foi esfriada a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ e a ela adicionada PPh_2Cl (16 μl , 0,09 mmol) e AgSbF_6 (34 mg, 0,1 mmol). Deixou-se a solução aquecer lentamente até $-30\text{ }^\circ\text{C}$ e permanecer nesta temperatura por 0,5 h. O solvente foi então evaporado a vácuo, entre $-30\text{ }^\circ\text{C}$ e $-15\text{ }^\circ\text{C}$. A mistura foi dissolvida em CH_2Cl_2 (2 ml). Observaram-se, através de c.c.d. analítica, usando CH_2Cl_2 :hexano (3:7) como eluente, apenas produtos de decomposição.

(b) Uma suspensão de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (2-1) (50 mg, 0,045 mmol) e PPh_2Cl (8 μl , 0,045 mmol) em thf (30 ml) foi aquecida sob refluxo por 24 h. O espectro IV mostrou a presença apenas do composto (2-1). Iniciou-se a adição de uma solução de Me_3NO (15 mg, 0,2 mmol em 10 ml de CH_2Cl_2). Adicionou-se 0,2 ml desta solução de 15 em 15 min, em um total de 2,2 ml (0,045 mmol). Após a primeira adição de Me_3NO observou-se uma mudança na cor da solução de amarelo para laranja. A reação permaneceu em thf sob refluxo até o final da adição da solução de Me_3NO . O solvente foi evaporado a vácuo e a mistura dissolvida em CH_2Cl_2 (2 ml). Observou-se, através de c.c.d. analítica, usando CH_2Cl_2 :hexano (3:7) como eluente, a presença de pelo menos oito compostos em baixo rendimento, além de muita decomposição na linha de base.

6.2.2. Síntese de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ (**2-3**)

Uma suspensão de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (**2-1**) (30 mg, 0,027 mmol) e PPNCl (15,5 mg, 0,027 mmol) em thf (15 ml) foi aquecida sob refluxo por 1,5 h. O solvente foi evaporado sob pressão reduzida e $\text{PPN}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Cl}]$ (**2-2b**) dissolvido em CH_2Cl_2 (5 ml). A solução foi esfriada a $-15\text{ }^\circ\text{C}$ e PPh_2Cl (5 μl , 0,027 mmol) adicionada. Observou-se uma mudança na cor da solução de laranja para amarelo canário. Quando a solução atingiu a temperatura ambiente, observou-se um pouco de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (**2-1**) precipitado. A mistura foi purificada por c.c.d. usando-se CH_2Cl_2 :hexano (3:7) como eluente. O composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ (**2-3**), de cor amarela, foi retirado da placa após a fase móvel ter eluído 2 cm (20 mg, 60 %). IV (hexano) ν_{CO} : 2084 (s), 2052 (vs), 2030 (vs), 1955 (m), 1885 (w), 1845 (m) e 1824 (m) cm^{-1} .

6.2.3. Investigações sobre a estabilidade de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ (**2-3**)

Todas as vezes em que o composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ (**2-3**) foi sintetizado, usando-se PPNCl ou Bu_4NBr na primeira etapa e CH_2Cl_2 ou acetona como solventes na etapa da substituição do haleto por PPh_2Cl , observou-se a precipitação de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (**2-1**). Imediatamente após a segunda etapa da síntese do composto (**2-3**), quando ocorre a substituição do haleto por PPh_2Cl e liberação de PPNCl ou Bu_4NBr novamente em solução, foram realizados os seguintes testes:

(a) Uma solução de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ (**2-3**) (10 mg, 0,008 mmol) em CH_2Cl_2 : CDCl_3 (4 ml:1 ml) foi mantida sob agitação constante e atmosfera de argônio por 5 h. Observou-se a precipitação de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (**2-1**) (1,6 mg, 18 %). A reação foi monitorada por RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ em intervalos de uma hora.

(b) Uma solução de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ (**2-3**) (10 mg, 0,008 mmol) em CH_2Cl_2 : CDCl_3 (4 ml:1 ml) foi mantida sob agitação constante e atmosfera de CO por 5 h. Observou-se a precipitação de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (**2-1**) (3 mg, 34 %).

Para investigar se a presença de PPNCl ou Bu_4NBr em solução tem influência na formação de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (**2-1**), o composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ (**2-3**) foi purificado por

c.c.d., assim que a solução de **(2-3)** atingiu a temperatura ambiente, como descrito no item 6.2.2. Têve-se o cuidado de colocar somente 3 mg de composto por placa preparativa e elui-las apenas 2 cm. Os compostos PPNCI e Bu₄NBr permaneceram na linha de base (este resultado foi comparado com a cromatografia realizada das soluções de PPNCI (0,5 M) e Bu₄NBr (0,5 M) em CH₂Cl₂, nas mesmas condições). Foram realizados os seguintes testes;

(a) uma solução de [Ir₄(CO)₁₁(PPh₂Cl)] **(2-3)** (10 mg, 0,008 mmol) em CH₂Cl₂ (5 ml) foi mantida sob agitação constante e atmosfera de argônio ou de CO, por 4 h. Não se observou a precipitação de [Ir₄(CO)₁₂] **(2-1)** em nenhum dos casos.

Além da precipitação de [Ir₄(CO)₁₂] **(2-1)**, quando [Ir₄(CO)₁₁(PPh₂Cl)] **(2-3)** foi mantido em solução na presença de PPNCI ou Bu₄NBr, observou-se que, durante a purificação desta mistura por c.c.d. ou em coluna de sílica gel ou alumina, o composto [Ir₄(CO)₁₁(PPh₂Cl)] **(2-3)** transformava-se em outros três produtos. Este comportamento foi observado quando se deixou a fase móvel eluir em toda a superfície do adsorvente (3 mg de **(2-3)** por placa) ou quando se aumentou a quantidade do composto **(2-3)** colocado na superfície do adsorvente, como descrito a seguir. Os compostos obtidos foram extraídos com CH₂Cl₂, secos, cristalizados, analisados através de métodos espectroscópicos e identificados como sendo:

(a) [HIr₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)]¹⁰ **(2-4)** (R_f = 0,87), cujo rendimento pode variar de 30 a 75 %, dependendo das condições cromatográficas. O composto **(2-4)** foi obtido em 75 % de rendimento quando a aplicação da mistura a ser cromatografada (10 mg por placa) foi realizada rapidamente, o eluente utilizado foi a mistura CH₂Cl₂:hexano (1,5:8,5) e o Schlenk com a solução a ser cromatografada foi mantido sob atmosfera de argônio.

(b) [Ir₄(CO)₁₁(PPh₂OH)] **(2-5)** (10 %, R_f = 0,79), de cor amarela, cujo rendimento independe das condições cromatográficas. Este composto é estável nas condições da purificação, ou seja, não se transforma em outras espécies quando eluído novamente nas placas de cromatografia. IV (hexano) ν_{CO}: 2084 (s), 2052 (vs), 2014 (vs), 1974 (vs), 1880 (w), 1845 (m) e 1823 (m) cm⁻¹.

(c) [Ir₆(CO)₁₃(PPh₂)₂] **(2-6)** (R_f = 0,64), de cor marrom, obtido em até 40 % de rendimento, quando se adicionou a mistura contendo 40 mg do composto **(2-3)**, por

placa de cromatografia, e se utilizou o eluente CH_2Cl_2 :hexano (3:7). IV (hexano) ν_{CO} : 2078 (s), 2050 (vs), 2040 (vs), 2020 (w,sh), 2010 (s), 1993 (s), 1957 (w) e 1842 (s) cm^{-1} .

Os mesmos produtos foram observados através dos espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, quando se adicionou sílica gel ou alumina às seguintes soluções:

(a) $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ **(2-3)** (10 mg, 0,008 mmol) e PPNCl ou Bu_4NBr em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ (2 ml : 0,5 ml),

(b) $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ **(2-3)** (10 mg, 0,008 mmol) em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ (2 ml : 0,5 ml).

A adição de H_2O (50 μl , 2,85 mmol) a uma solução de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ **(2-3)** (10 mg, 0,008 mmol) em $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CDCl}_3$ (4 ml:1 ml), levou à formação quantitativa de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{OH})]$ **(2-5)**, que foi confirmada por RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, à temperatura ambiente.

6.2.4. Termólise de $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(2-4)**

A termólise do composto $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(2-4)** foi investigada em thf sob refluxo (12 h e 24 h) e em tolueno sob refluxo (12 h);

(a) Uma solução de $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(2-4)** (50 mg, 0,04 mmol) em thf (15 ml) foi aquecida sob refluxo por um período de 12h. Observou-se um escurecimento da cor laranja da solução e uma mudança no espectro IV da solução. O solvente foi evaporado a vácuo. A mistura foi redissolvida em CH_2Cl_2 (1 ml) e separada por c.c.d. usando-se CH_2Cl_2 :hexano (3:7) como eluente. Foram obtidos os seguintes compostos:

- $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(2-4)**, de cor laranja, 7 mg, 15 %, $R_f = 0,7$;

- um composto de cor marrom $R_f = 0,62$ em baixíssimo rendimento, não sendo possível obter seu espectro no IV;

- $[\text{Ir}_7(\text{CO})_{14}(\text{PPh}_2)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)]$ **(2-7)**, de cor marrom, 8 mg, 10 %, $R_f = 0,58$; IV (hexano) ν_{CO} : 2074 (m), 2046 (s), 2040 (s), 2022 (m), 2006 (w), 1993 (w) e 1850 (w) cm^{-1} ;

- $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{13}(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (**2-6**), de cor marrom, 30 mg, 40 %, $R_f = 0,51$; IV (hexano) ν_{CO} : 2078 (s), 2050 (vs), 2040 (vs), 2020 (w,sh), 2010 (s), 1993 (s), 1957 (w) e 1842 (s) cm^{-1} ;

- $[\text{Ir}_8(\text{CO})_{16}(\text{Ph})(\text{PPh})(\text{PPh}_2)]$ (**2-8**), de cor marrom, 17 mg, 18 %, $R_f = 0,40$; IV (hexano) ν_{CO} : 2076 (s), 2048 (vs), 2038 (vs), 2008 (m), 1991 (m), 1955 (m) e 1840 (s) cm^{-1} ;

- outros dois compostos de cor marrom $R_f = 0,29$ e $R_f = 0,24$ em rendimentos tão baixos que seus espectros no IV não puderam ser obtidos;

- produtos de decomposição na linha de base.

(b) Uma solução de $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2-4**) (50 mg, 0,04 mmol) em thf (15 ml) foi aquecida sob refluxo por um período de 24 h. O solvente foi evaporado a vácuo e o sólido dissolvido em CH_2Cl_2 (1 ml). A mistura foi separada por c.c.d. usando-se CH_2Cl_2 :hexano (1,5:8,5) como eluente. Obtiveram-se os seguintes compostos:

- $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2-4**), 4 mg, 10 %, $R_f = 0,48$;

- $[\text{Ir}_7(\text{CO})_{14}(\text{PPh}_2)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)]$ (**2-7**), 8 mg, 10 %, $R_f = 0,28$;

- $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{13}(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (**2-6**), 10 mg, 14 %, $R_f = 0,20$;

- $[\text{Ir}_8(\text{CO})_{16}(\text{Ph})(\text{PPh})(\text{PPh}_2)]$ (**2-8**), 37 mg, 40 %, $R_f = 0,17$;

- produtos de decomposição na linha de base

(c) Uma solução de $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2-4**) (20 mg, 0,016 mmol) em tolueno (10 ml) foi aquecida sob refluxo por um período de 12 h. O solvente foi evaporado a vácuo e o sólido redissolvido em CH_2Cl_2 (1 ml). A mistura foi separada por c.c.d. usando-se CH_2Cl_2 :hexano (1,5:8,5) como eluente. Obtiveram-se os seguintes compostos:

- $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2-4**), 1,7 mg, 8 %, $R_f = 0,48$;

- $[\text{Ir}_7(\text{CO})_{14}(\text{PPh}_2)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)]$ (**2-7**), 2 mg, 6 %, $R_f = 0,28$;

- $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{13}(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (**2-6**), 9 mg, 29 %, $R_f = 0,20$;

- $[\text{Ir}_8(\text{CO})_{16}(\text{Ph})(\text{PPh})(\text{PPh}_2)]$ (**2-8**), 12 mg, 32 %, $R_f = 0,17$;

- produtos de decomposição na linha de base

6.2.5. Termólise de $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{13}(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (**2-6**)

Uma solução de $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{13}(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (**2-6**), (10 mg, 0,005 mmol) em thf (5 ml) foi aquecida sob refluxo por 12 h. Não se observou mudança no espectro no IV. O solvente foi evaporado a vácuo. O composto (**2-6**) foi redissolvido em CH_2Cl_2 (1 ml) e purificado por c.c.d. usando-se CH_2Cl_2 :hexano (1,5:8,5) como eluente. Obtiveram-se apenas produtos de decomposição na linha de base, além do composto de partida (8 mg, 84 %).

6.2.6. Reação entre $[\text{Ir}_8(\text{CO})_{16}(\text{Ph})(\text{PPh})(\text{PPh}_2)]$ (**2-8**) e PPh_3

Uma solução de $[\text{Ir}_8(\text{CO})_{16}(\text{Ph})(\text{PPh})(\text{PPh}_2)]$ (**2-8**) (30 mg, 0,013 mmol) e PPh_3 (3,3 mg, 0,013 mmol) em CH_2Cl_2 (15 ml) permaneceu sob agitação constante, à temperatura ambiente, por 24 h. O solvente foi concentrado a vácuo e a mistura separada por c.c.d. usando-se CH_2Cl_2 :hexano (3:7) como eluente. Foram obtidos os seguintes compostos:

- $[\text{Ir}_8(\text{CO})_{16}(\text{Ph})(\text{PPh})(\text{PPh}_2)]$ (**2-8**) 12 mg, 39 %, $R_f = 0,58$;
- $[\text{Ir}_8(\text{CO})_{15}(\text{Ph})(\text{PPh})(\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**2-9**) 19 mg, 57 %, $R_f = 0,28$;

IV (hexano) ν_{CO} : 2064 (s), 2034 (vs), 1988 (s), 1961 (w), 1835 (m) e 1804 (m) cm^{-1} ;

6.3. CAPÍTULO 3

Tentativas de Coordenar o Ligante $P\equiv C\text{Bu}^t$ a uma Série de Clusters Tetranucleados de Irídio e Mistos

Os seguintes reagentes foram sintetizados de acordo com procedimentos publicados: CO ,⁸ $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$,⁹ $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$,¹⁰ $\text{HDBU}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2)]$,¹⁰ $\text{X}[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{11}]$ ($\text{X} = \text{K}$ ou PPN),¹¹ $\text{X}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)]$ ($\text{X} = \text{Na}$ ou PPN),¹¹ $P\equiv C\text{Bu}^t$,¹² $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{PPh}_2\text{H}]$,¹³ $\text{Na}(\text{dme})\text{C}_5\text{H}_5$,¹⁴ NaC_5H_5 ,¹⁵ $\text{Na}(\text{dme})_2$ $[\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$,¹⁴ $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$,¹⁵ $[\text{Ir}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{CO})_2]$,¹⁶ $[\text{Cp}_2\text{W}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}]$,¹⁷ $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$,¹⁸ $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4]$,¹⁹ $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{PCBu}^t)]$,²⁰ $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$,²¹ e $[\text{Pt}(\text{dppe})(\text{PCBu}^t)]$.²²

6.3.1. Reação de $\text{K}[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{11}]$ (3-1a) com $P\equiv C\text{Bu}^t$

A uma solução do composto $\text{K}[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{11}]$ (**3-1a**) (70 mg, 0,06 mmol) em metanol (10 ml), sob atmosfera de CO a 30 °C, foi adicionado $P\equiv C\text{Bu}^t$ (14 μl , 0,065 mmol). A reação permaneceu sob agitação constante por 2 h, quando se observou, através do espectro no IV, apenas o reagente de partida. A mistura foi aquecida por 2 h a 50 °C, ocorrendo uma mudança na cor da solução de amarelo para laranja claro, porém observaram-se apenas bandas referentes ao reagente de partida no espectro IV. A mistura reacional permaneceu sob agitação constante, à temperatura ambiente, por 12 h, e em seguida foi novamente aquecida a 50 °C por 4 h. Como não se observou mudança no espectro no IV, substituiu-se o CO por argônio. Após 3 h de reação, obtiveram-se apenas produtos de decomposição.

6.3.2. Reação de $\text{PPN}[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{11}]$ (**3-1b**) com $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$

A uma solução de $\text{PPN}[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{11}]$ (**3-1b**) (30 mg, 0,02 mmol) em thf (15 ml), sob atmosfera de CO e à temperatura ambiente, foi adicionada uma solução de $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$ (4 μl , 0,02 mmol) em thf (2 ml). A reação foi acompanhada por espectro no IV. Após 8 h observou-se apenas o reagente de partida. O solvente foi evaporado a vácuo, o que levou à decomposição de $\text{PPN}[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{11}]$ (**3-1b**).

6.3.3. Reação de $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$ (**3-2**) com $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$

A uma solução de $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$ (**3-2**) (63 mg, 0,045 mmol) em thf (10 ml) foi adicionado $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$ (13 μl , 0,067 mmol). A reação foi monitorada por espectroscopia no IV. Apenas as bandas referentes ao reagente de partida foram observadas após 1 h de reação. A mistura reacional permaneceu por 12 h, a 30 °C, sob agitação constante e, como não se obteve mudança no espectro IV, a solução foi esfriada a -78 °C e a ela adicionada AgSbF_6 (17 mg, 0,054 mmol). Deixou-se a reação aquecer lentamente até -30 °C, permanecendo nesta temperatura por 0,5 h. Observou-se um escurecimento na cor laranja da solução. Não se observaram bandas referentes a carbonilas no espectro IV. O solvente foi evaporado a vácuo, a -15 °C, a mistura foi dissolvida em CH_2Cl_2 (1 ml) e através de cromatografia analítica observaram-se apenas produtos de decomposição na linha de base.

6.3.4. Reação de $\text{X}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{COOC}_2\text{H}_5)]$ ($\text{X} = \text{Na}$ (**3-3a**) ou PPN (**3-3b**)) com $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$

A uma solução de $\text{X}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{COOC}_2\text{H}_5)]$, ($\text{X} = \text{Na}$, 23 mg (**3-3a**) ou PPN 35 mg (**3-3b**), 0,02 mmol) em tolueno (10 ml), sob atmosfera de CO a 30 °C, foi adicionado $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$ (6 μl , 0,03 mmol). A reação permaneceu sob atmosfera de CO e agitação constante por 8 h. Através dos espectros no IV observaram-se apenas bandas

referentes aos reagentes de partida **(3-3a)** ou **(3-3b)**, que foram recuperados do meio reacional por precipitação com hexano.

6.3.5. Reações de $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(3-4)** com $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$

(a) A uma solução de $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(3-4)** (50 mg, 0,04 mmol) em CH_2Cl_2 (10 ml) foi adicionado $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$ (12 μl , 0,06 mmol). A reação foi monitorada por espectroscopia no IV. Após 8 h de reação, à temperatura ambiente e agitação constante, observou-se apenas o reagente de partida.

(b) A uma solução de $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(3-4)** (60 mg, 0,05 mmol) em CH_2Cl_2 (15 ml) foi adicionado $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$ (15 μl , 0,075 mmol), a reação foi esfriada a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. A seguir, adicionou-se uma solução de Me_3NO (7,2 mg, 0,1 mmol) em CH_2Cl_2 (4 ml). A mistura permaneceu sob agitação até atingir a temperatura ambiente. Obtiveram-se produtos de decomposição além do reagente de partida **(3-4)**.

6.3.6. Reação de $\text{HDBU}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2)]$ **(3-4a)** com $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$

A uma solução de $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(3-4)** (15 mg, 0,012 mmol) em CH_2Cl_2 (10 ml), foram adicionados DBU (2 μl , 0,012 mmol) e $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$ (3,6 μl , 0,015 mmol), a $30\text{ }^\circ\text{C}$, sob agitação constante. Após 2 h de reação, adicionou-se CF_3COOH (1 μl , 0,013 mmol), o que provocou imediata mudança na cor da solução de vermelho para laranja. O único composto obtido foi identificado através de espectro no IV como sendo $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **(3-4)**, como resultado da protonação de $\text{HDBU}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2)]$ **(3-4a)**. O volume do solvente foi concentrado a vácuo e o composto **(3-4)** purificado por c.c.d., usando-se CH_2Cl_2 :hexano (3:7) como eluente.

6.3.7. Reações de $[\text{Cp}_2\text{W}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}]$ **(3-5)** com $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$

(a) A uma solução de $[\text{Cp}_2\text{W}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}]$ **(3-5)** (40 mg, 0,03 mmol) em CH_2Cl_2 (10 ml) adicionou-se $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$ (8,2 μl , 0,036 mmol) a $30\text{ }^\circ\text{C}$. A reação permaneceu 5 h sob

agitação constante. Como não se observou alteração no espectro IV, a mistura foi aquecida sob refluxo por 5 h. Não ocorreu reação e o composto de partida foi purificado por c.c.d. usando-se CH_2Cl_2 :hexano (1:4) como eluente.

(b) A uma solução de $[\text{Cp}_2\text{W}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}]$ (**3-5**) (40 mg, 0,03 mmol) em CH_2Cl_2 (15 ml) adicionou-se $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$ (10 μl , 0,045 mmol). A reação foi esfriada a -78°C e adicionou-se uma solução de Me_3NO (5 mg, 0,06 mmol) em CH_2Cl_2 (2,7 ml). Deixou-se a solução aquecer lentamente até atingir a temperatura ambiente; observou-se, então, um escurecimento da cor vermelha da solução. Observaram-se, no espectro no IV apenas bandas referentes ao reagente de partida, que foi purificado por c.c.d. usando-se CH_2Cl_2 :hexano (1:4) como eluente.

6.3.8. Reação de $\text{Na}[\text{CpW}(\text{CO})_3]$ (**3-6**) com $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$

A uma solução de $\text{Na}[\text{CpW}(\text{CO})_3]$ (**3-6**) (17 mg, 0,05 mmol) em thf (10 ml), foi adicionado $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$ (14 μl , 0,075 mmol), à temperatura ambiente e agitação constante. Após 2 h de reação observou-se um precipitado de cor creme que foi lavado com hexano e seco a vácuo. Obtêve-se $\text{Na}[\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{PCBu}^t)]$ (**3-7**); IV (CH_2Cl_2) ν_{CO} : 2074 (vs) e 1976 (s) cm^{-1} .

6.3.9. Reação de $\text{Na}[\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{PCBu}^t)]$ (**3-7**) com $[\text{IrCl}(\text{CO})_2\text{-}\{\text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_3\}]$ (**3-8**)

Uma solução de $\text{Na}[\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{PCBu}^t)]$ (**3-7**) (15 mg, 0,035 mmol) e $[\text{IrCl}(\text{CO})_2\{\text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_3\}]$ (**3-8**) (12 mg, 0,03 mmol) em CH_2Cl_2 (10 ml) foi mantida sob agitação constante a 30°C por 4 h. Não se observaram qualquer alteração no espectro no IV, comparado com o obtido antes do início da reação. O solvente foi evaporado a vácuo, a mistura redissolvida em thf (10 ml) e aquecida sob refluxo por 16h. Não se observou qualquer alteração nos espectros de IV. O solvente foi evaporado a vácuo, a mistura redissolvida em tolueno (10 ml) e aquecida sob refluxo por 8h. Observou-se

então um escurecimento da cor vermelha da solução. Não se observou bandas de carbonilas no espectro no IV, indicando que havia apenas produtos de decomposição.

6.3.10. Síntese de $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{PCBu}^t)]$ (3-10)

Procedimento modificado; originalmente descrito por J.F.Nixon e colaboradores²⁰

A uma solução de $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (3-9) (167 mg, 0,22 mmol) em tolueno (10 ml), foi adicionado $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$ (0,13 ml, 1,12 mmol) à temperatura ambiente. A reação permaneceu sob agitação constante por 2 h. O solvente foi evaporado a vácuo, a mistura redissolvida em tolueno (1 ml) e o produto precipitado com hexano (6 ml). Obtêve-se um precipitado de cor creme que foi lavado com hexano (3 x 5 ml) e seco a vácuo (180 mg, 100 %). O composto $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{PCBu}^t)]$ (3-10) foi obtido puro de acordo com o seu espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, em CDCl_3 , à temperatura ambiente.

6.3.11. Reação entre $[\text{Hf}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-4) e $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{PCBu}^t)]$ (3-10)

A uma solução de $[\text{Hf}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-4) (30 mg, 0,024 mmol) em CH_2Cl_2 (10 ml) foi adicionado $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{PCBu}^t)]$ (3-10), como sólido, (21 mg, 0,026 mmol), à temperatura ambiente. A reação permaneceu sob agitação constante por 5 h. Observou-se mudança na cor da solução de laranja para marrom. A reação foi monitorada por espectroscopia no IV. O solvente foi evaporado a vácuo e a mistura separada por c.c.d. usando-se CH_2Cl_2 :hexano (1:4) como eluente. Obtiveram-se os seguintes compostos:

- $[\text{Hf}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3-4) (10 mg, 32 %);

- $[\text{Hf}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]^{10}$ (3-11), de cor laranja, 12 mg, 35 %;

IV (hexano) ν_{CO} : 2066 (s), 2034 (s, sh), 2030 (vs), 2002 (s), 1990 (m), 1978 (m) e 1815 (w) cm^{-1} ;

- produtos de decomposição na linha de base

6.3.12. Reação entre $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**3-4**) e $[\text{Pt}(\text{dppe})(\text{PCBu}^t)]$ (**3-12**)

A uma solução de $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**3-4**) (30 mg, 0,024 mmol) em CH_2Cl_2 (10 ml) foi adicionado $[\text{Pt}(\text{dppe})(\text{PCBu}^t)]$ (**3-12**) (18 mg, 0,026 mmol), à temperatura ambiente. Observou-se um escurecimento da solução laranja após 10 min de reação. A reação permaneceu sob agitação constante por cinco dias e foi monitorada por cromatografia analítica e espectroscopia no IV. O solvente foi concentrado a vácuo (1 ml) e a mistura purificada por c.c.d. usando-se CH_2Cl_2 :hexano (4:6) com eluente. Obtiveram-se os seguintes compostos:

- $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**3-4**) (4 mg, 14 %);
- $[\text{Ir}_4(\text{CO})_x(\mu\text{-PPh}_2)\{\text{Pt}(\text{dppe})\text{PC}(\text{H})\text{Bu}^t\}]]$ (**3-13**) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_x(\text{PCBu}^t)\text{-}\{\text{Pt}(\text{dppe})\text{PPh}\}]]$ (**3-14**), dois compostos de cor laranja, 40 mg, $R_f = 0,26$, IV (hexano) ν_{CO} : 2086 (m), 2058 (s), 2036 (m), 2018 (vs), 2004 (vs), 1960 (m) cm^{-1} .
- $[\text{Ir}_4(\text{CO})_x(\mu\text{-PPh}_2)\{\text{Pt}(\text{dppe})\text{PC}(\text{H})\text{Bu}^t\}]]$ (**3-15**), composto de cor marrom, 20 mg, $R_f =$ IV (hexano) ν_{CO} : 2082 (m), 2040 (vs), 2038 (s), 2020 (m), 1999 (m), 1845 (w) cm^{-1} .
- vários produtos em rendimento < 2 %
- produtos de decomposição na linha de base.

6.4. CAPÍTULO 4

Reações de Acoplamento entre o Fosfa-alquino $P\equiv C\text{Bu}^t$ e o Alquino $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$

Os seguintes reagentes foram sintetizados de acordo com procedimentos publicados: $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$,⁹ $P\equiv\text{CBu}^t$,¹² $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{PPh}_2\text{H}]$,¹³ $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$,¹⁰ $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$,²³ $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$,²⁴ $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2\text{H})(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})]$,²⁴ $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2]$,²⁴ $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PC(H)CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$.²⁵

6.4.1. Síntese de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PC(H)C(Ph)PCBu}^t)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**4-4**)

(a) A uma solução de $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**4-1**) (100 mg, 0,08 mmol) em CH_2Cl_2 (10 ml), foi adicionado $P\equiv\text{CBu}^t$ (8 ml, 0,08 mmol). A mistura reacional foi aquecida a 35 °C por 4 h. Observou-se uma mudança na cor da solução de laranja para marrom. A solução foi concentrada a vácuo até ca 1 ml e a mistura separada por c.c.d. usando-se CH_2Cl_2 :hexano (3:7) como eluente. Obtiveram-se os seguintes compostos:

- $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (**4-3**), de cor laranja, $R_f = 0,67$, 6 mg, 5 %;
- $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**4-1**), de cor laranja, $R_f = 0,58$, 12 mg, 10 %;
- $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{PC(H)C(Ph)PCBu}^t)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**4-4**), de cor marrom,

$R_f = 0,67$, 50 mg, 40 %. IV (hexano) ν_{CO} : 2062 (s), 2034 (vs), 2011 (m), 1990 (w), 1962 (s) e 1840 (w) cm^{-1} . Análise elementar calculada para $\text{C}_{45}\text{H}_{35}\text{P}_3\text{O}_8\text{Ir}_4$: C: 34,5 e H: 2,2 %; obtido; C: 34,7; e H: 1,9 %;

- produtos de decomposição na linha de base.

(b) Uma solução de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_2\text{H})]$ (**4-2**) (53 mg, 0,035 mmol) e $P\equiv\text{CBu}^t$ (7 μl , 0,07 mmol) em thf (10 ml) foi aquecida a 40 °C, sob agitação constante, por

5 dias. Observou-se uma lenta mudança na cor da solução de amarelo para marrom no decorrer da reação. A reação foi monitorada por espectroscopia de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$. A solução foi concentrada a vácuo até ca 1m e a mistura separada por c.c.d. usando-se CH_2Cl_2 :hexano (1:3) como eluente. Obtiveram-se os seguintes compostos:

- $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (**4-3**), $R_f = 0,67$, 2 mg, 4 %;
- $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_2\text{H})]$ (**4-2**), $R_f = 0,62$, 27 mg, 50 %;
- $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{PC(H)C(Ph)PCBu}^t)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**4-4**), $R_f = 0,58$, 5 mg, 10 %;
- produtos de decomposição na linha de base.

6.4.2. Reações de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (**4-3**) com $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$

(a) A uma solução de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (**4-3**) (27 mg, 0,018 mmol) em CH_2Cl_2 (15 ml) foi adicionado $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$ (5,2 μl , 0,046 mmol). A reação foi aquecida a 35 °C por 5 h. Após 10 min de reação observou-se que, lentamente, a cor da solução foi mudando de laranja para marrom. Observaram-se através de espectros no IV, apenas bandas referentes ao reagente de partida. A solução foi concentrada a vácuo até ca 1 ml e a mistura separada por c.c.d. usando-se CH_2Cl_2 :hexano (1:4) como eluente. Obtiveram-se apenas o reagente de partida e produtos de decomposição na linha de base.

(b) Uma solução de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (**4-3**) (70 mg, 0,047 mmol) e $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$ (10 μl , 0,095 mmol) em benzeno (20 ml) foi aquecida sob refluxo em um Schlenk fechado com torneira de teflon (Young). Após 10 min de reação observou-se que, lentamente, a cor da solução foi mudando de laranja para marrom. Observaram-se, no espectro no IV, apenas bandas referentes ao reagente de partida. Após 4 h de reação o solvente foi evaporado a vácuo e a mistura dissolvida em CH_2Cl_2 (1 ml). Observou-se, através de c.c.d. analítica, a presença apenas do reagente de partida e de produtos de decomposição na linha de base.

6.4.3. Síntese de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})]$ (4-5)

Uma suspensão de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (100 mg, 0,09 mmol) e Bu_4NBr (35 mg, 0,10 mmol) em thf (20 ml) foi aquecida sob refluxo por 1,5 h. A solução resultante, contendo o composto $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$, foi esfriada a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, e a ela foram adicionados $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ (26 mg, 0,09 mmol) e AgSbF_6 (34 mg, 0,1 mmol). Deixou-se a temperatura subir lentamente até $-30\text{ }^\circ\text{C}$ e a mistura permanecer nesta temperatura por 0,5 h. O solvente foi evaporado a vácuo no intervalo de temperatura entre $-30\text{ }^\circ\text{C}$ e $-15\text{ }^\circ\text{C}$. O produto foi purificado por c.c.d. usando-se CH_2Cl_2 :hexano (1:4) como eluente. Obtêve-se $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})]$ (4-5), de cor amarela, 110 mg, 90 %, como único produto. IV (hexano) $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$: 2170 (w), cm^{-1} , ν_{CO} : 2084 (m), 2054 (vs), 2018 (s) 1851 (m) e 1827 (m) cm^{-1} . RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, à temperatura ambiente e em CDCl_3 , δ -47,5 (s).

6.4.4 Reação entre $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})]$ (4-5) e $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$

Uma solução de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})]$ (4-5) (50 mg, 0,036 mmol) e $\text{P}\equiv\text{CBu}^t$ (4,5 μl , 0,045 mmol) em CH_2Cl_2 (15 ml) foi aquecida a $30\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 h. O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da solução apresentou apenas bandas referentes aos reagentes de partida. O volume do solvente foi reduzido a vácuo (1 ml) e a mistura separada por c.c.d. usando-se CH_2Cl_2 :hexano (1:4) como eluente. Obtiveram-se o reagente de partida e produtos de decomposição na linha de base.

6.5. CAPÍTULO 5

Reações com Metalocenos Organofosforados

Os seguintes reagentes foram sintetizados de acordo com procedimentos publicados: $P\equiv C Bu^t$,¹² $Me_3SiP=C(OSiMe_3)(CMe_3)$,¹² $Bu_4N[Ir_4(CO)_{11}Br]$,⁹ $[Fe(COT)_2]$ ²⁶ e $[Fe(C_5H_5)(tolueno)]PF_6$.²⁷

6.5.1. Síntese de $[Fe(\eta^5-P_3C_2Bu^t_2)(\eta^5-P_2C_3Bu^t_3)]$, $[FeP_5]$

*Procedimento modificado; originalmente descrito por P. Binger e G. Glaser.*²⁸

Uma solução de $[Fe(COT)_2]$ (200 mg, 0,075 mmol) e $P\equiv C Bu^t$ (0,4 ml, 4 mmol) em tolueno (30 ml) foi aquecida a 100 °C, em um Schlenk fechado com torneira de teflon (young), por cinco dias. A reação foi monitorada por espectroscopia de RMN de ^{31}P $\{^1H\}$. O solvente foi evaporado a vácuo, a mistura foi então dissolvida em CH_2Cl_2 (5 ml) e o produto $[Fe(\eta^5-P_3C_2Bu^t_2)(\eta^5-P_2C_3Bu^t_3)]$, **$[FeP_5]$** , de cor verde, purificado por cromatografia em coluna, usando-se hexano como eluente (21 mg, 50 %). RMN ^{31}P $\{^1H\}$ à temperatura ambiente, ($CDCl_3$): δ 50,4 (s) e 37,4 (s)

6.5.2. Reação entre $Bu_4N[Ir_4(CO)_{11}Br]$ (5-1) e $[FeP_5]$

A uma solução de $Bu_4N[Ir_4(CO)_{11}Br]$ (5-1) (180 mg, 0,13 mmol) e **$[FeP_5]$** (73 mg, 0,13 mmol) em thf (20 ml), a -78 °C, foi adicionado $AgSbF_6$ (54 mg, 0,156 mmol). Deixou-se a temperatura subir lentamente até -30 ° e a mistura reacional permanecer nesta temperatura por 0,5 h. O solvente foi evaporado a vácuo no intervalo de temperatura entre -30 °C e -15 °C. A mistura foi, então, dissolvida em CH_2Cl_2 (2 ml) e

separada por c.c.d. usando-se CH_2Cl_2 :ciclohexano (1:9) como eluente. Obtiveram-se os seguintes compostos:

- **[FeP₅]** $R_f = 0,93$, 2 mg, 3 %;
- $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}]$ **(5-2)**, de cor marrom, $R_f = 0,46$, 148 mg, 70 %. IV (hexano) ν_{CO} : 2088 (s), 2070 (w), 2055 (s), 2032 (vs), 2012 (w), 2003 (w), 1991 (m), 1978 (m), 1854 (w) e 1830 (w) cm^{-1} ;
- $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}_2]$ **(5-3)**, de cor marrom, $R_f = 0,35$, 14 mg, 5 %, IV (hexano) ν_{CO} : 2089 (s), 2056 (vs), 2027 (vs), 2019 (s), 1887 (w), 1854 (s) e 1830 (s) cm^{-1} ;
- $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}]$ **(5-4)**, de cor marrom, $R_f = 0,65$, 20 mg, 15 %, IV (hexano) ν_{CO} : 2086 (s), 2054 (vs), 2028 (vs), 1971 (w,br), 1843 (w,br) e 1824 (w,br) cm^{-1} .

6.5.3. Síntese de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}]$ **(5-4)**

Uma solução de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}]$ **(5-2)** (45 mg, 0,027 mmol) em CH_2Cl_2 (10 ml) foi aquecida sob refluxo por 48 h. O solvente foi concentrado a vácuo (1 ml) e a mistura purificada por c.c.d. usando-se CH_2Cl_2 :hexano (1:9) como eluente. Foram obtidos os seguintes compostos:

- **[FeP₅]** (75 mg, 5 %)
- $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}^t_3)\}]$ **(5-4)**, de cor marrom, 30 mg, 75 %.
- produtos de decomposição na linha de base.

6.5.4. Síntese de $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$

Procedimento modificado, originalmente descrito por Becker e colaboradores.¹²

1ª) Parte: Adicionaram-se 62 g de fósforo amarelo (2,0 mol) a um balão de 3 l (três bocas), sob atmosfera de nitrogênio. O fósforo foi lavado com dme (2 x 50 ml), sendo

que o solvente utilizado foi removido com o auxílio de uma seringa. O fósforo foi seco a vácuo por 15 min. Adicionou-se 1,5 l de dme.

2ª) Parte: Adicionaram-se 7 g de naftaleno. A mistura foi aquecida sob refluxo até fundir todo o fósforo. 140 g de Na foram lentamente adicionados (ca. 2 h) à mistura. Observou-se mudança na cor de amarelo para cinza e em seguida para preto. A mistura reacional permaneceu sob refluxo durante 12 h.

3ª) Parte: Desligou-se o aquecimento e deixou-se a mistura esfriar até 30 °C. Adicionaram-se 765 ml de SiMe_3Cl (reação exotérmica). Observou-se mudança na cor de preto para cinza e em seguida para creme. Obtêve-se uma mistura bem viscosa que permaneceu sob refluxo durante a noite. Desligou-se o aquecimento e deixou-se a mistura esfriar até a temperatura ambiente. Substituiu-se o funil de adição, o condensador e o agitador mecânico (retirados o mais rápido possível) por tampas.

4ª) Parte: A vidraria para filtração foi conectada. A mistura reacional foi cuidadosamente transferida para o filtro. Após a filtração, o balão utilizado na reação foi lavado com dme (200 ml) e a mistura transferida para o filtro com auxílio de uma cânula. O resíduo sólido, no filtro, foi lavado com dme (400 ml).

5ª) Parte: O solvente foi destilado sob nitrogênio. A trimetilsililfosfina restante foi destilada a vácuo. Rendimento de 400 g, 80 %. RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ à temperatura ambiente, (CDCl_3) : δ -250,0 (s).

6.5.5. Síntese de $\text{Li}(\text{dme})_3(\text{P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)$

Procedimento modificado; originalmente descrito por Becker e colaboradores.²⁹

A uma solução de $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ (5 ml, 0,017 mol) em dme (50 ml) a -40 °C foi adicionado lentamente n-BuLi (11,5 ml de uma solução 1,6 M em hexano). Deixou-se a

mistura sob agitação constante, à temperatura ambiente por 24 h. Adicionou-se $\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(\text{CMe}_3)$ (10 ml 0,04 mol) e observou-se mudança na cor da solução de amarelo claro para vermelho. A mistura permaneceu sob agitação por 5 dias e foi monitorada por RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$. O solvente foi evaporado a vácuo. O produto (óleo vermelho) foi lavado com hexano (3 X 50 ml), seco a vácuo e, então, dissolvido em dme (10 ml) para posterior utilização. RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, à temperatura ambiente, (CDCl_3): δ 245,9 (t) e 237,8 (d).

6.5.6. Síntese de $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)]$, $[\text{FeP}_3]$

Procedimento modificado; originalmente descrito por J.F.Nixon e colaboradores.³⁰

A uma solução de $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-tolueno})]\text{PF}_6$ (170 mg, 0,48 mmol) em dme (10 ml) foi adicionada lentamente, à temperatura ambiente, uma solução de $\text{Li(dme)}_3(\text{P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)$ (1,2 ml, 0,4 M em dme). Observou-se mudança na cor da solução de verde para vermelho escuro. A reação foi monitorada por espectroscopia de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$. Após 48 h de reação, o solvente foi evaporado a vácuo e a mistura dissolvida em éter de petróleo (60-80 °C) e, então, purificada por cromatografia em coluna (éter de petróleo 60-80 °C, como eluente). Obtêve-se o composto $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)]$, $[\text{FeP}_3]$, de cor vermelha em bom rendimento (70 %, 118 mg). RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, à temperatura ambiente, (CDCl_3): δ 39,0 (m).

6.5.7. Reação entre $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$ (5-1) e $[\text{FeP}_3]$

(a) Uma solução de $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$ (5-1) (50 mg, 0,045 mmol) e $[\text{FeP}_3]$ (16 mg, 0,045 mmol) em CH_2Cl_2 (10 ml) permaneceu sob agitação constante, à temperatura ambiente por 24 h. O solvente foi concentrado a vácuo (1 ml) e a mistura separada por c.c.d. usando-se CH_2Cl_2 :hexano (3 : 7) como eluente. Obtiveram-se os seguintes compostos:

- $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}]$ (**5-5**), de cor laranja, $R_f = 0,67$, 38 mg, 60 %; IV (hexano) ν_{CO} : 2091 (s), 2058 (vs), 2035 (s), 2024 (s) 1970 (w), 1888 (w), 1854 (m) e 1830 (m) cm^{-1} ; IV (KBr) ν_{CO} : 2091 (s), 2053 (s,br), 2028 (s,br), 2016 (s,br), 1996 (s,br), 1991 (s,br), 1958 (m), 1889 (w), 1845 (m,br) e 1823 (m,br) cm^{-1} ;

- RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ a -101°C em $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFC}_l_3$: 200,8 (1), 200,4 (1), 191,4, 169,3 (1), 166,7 (1), 165,4 (1), 162,9 (2), 152,4 (1), 151,8 (1) e 151,3 (1).

- $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}_2]$ (**5-6**), de cor laranja, $R_f = 0,41$, 4 mg, 4 %; IV (hexano) ν_{CO} : 2074 (vs), 2049 (vs), 2015 (vs), 2005 (s), 1990 (m), 1850 (w), 1831 (s) e 1809 (s) cm^{-1} ;

- produtos de decomposição na linha de base.

(b) A uma solução de $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$ (**5-1**) (50 mg, 0,045 mmol) e $[\text{FeP}_3]$ (16 mg, 0,045 mmol) em thf (15 ml) a -78°C adicionou-se AgSbF_6 (15 mg, 0,045 mmol). Deixou-se a temperatura subir lentamente até -30°C e a mistura permanecer nesta temperatura por 0,5 h. O solvente foi evaporado a vácuo no intervalo de temperatura entre -15°C e -30°C . A mistura foi separada por c.c.d. como descrito no item **(a)**. Obtiveram-se os seguintes compostos:

- $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}]$ (**5-5**), 55 mg, 85 %;
- $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}_2]$ (**5-6**), 8mg, 10 %;
- produtos de decomposição na linha de base.

6.5.8. Reação entre $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$ (**5-1**) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}]$ (**5-5**)

A uma solução de $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$ (**5-1**) (126 mg, 0,09 mmol) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}]$ (**5-5**) (128 mg, 0,09 mmol) em thf (30 ml), a -78°C , foi adicionado AgSbF_6 (37 mg, 0,108 mmol). Deixou-se a temperatura subir lentamente até -30°C , e a mistura reacional permanecer nesta temperatura por 0,5 h.

Observou-se, então, um escurecimento da cor laranja da solução. O solvente foi evaporado a vácuo no intervalo de temperatura entre - 30 °C e - 15 °C. A mistura foi dissolvida em CH₂Cl₂ (1 ml) e separada por c.c.d. usando-se CH₂Cl₂:hexano (1:4) como eluente. Obtiveram-se os seguintes compostos:

- [Ir₄(CO)₁₁{Fe(η⁵-C₅H₅)(η⁵-P₃C₂Bu^t₂)}] **(5-5)**, 32 mg, 25 %.
- [Ir₄(CO)₁₁{Fe(η⁵-C₅H₅)(η⁵-P₃C₂Bu^t₂)}Ir₄(CO)₁₁] **(5-7)**, 135 mg, 60 %, de cor laranja escuro, R_f = 0,77; IV (hexano) ν_{CO}: 2103 (m), 2095 (s), 2070 (vs), 2059 (vs), 2038 (vs), 2019 (vs), 1986 (w,sh), 1970 (w), 1866 (m) e 1830 (m) cm⁻¹
- produtos de decomposição na linha de base.

6.5.9. Síntese de [Hlr₄(CO)₁₀{Fe(η⁵-C₅H₅)(η⁵-P₃(C(CH₂)(CH₃)₂CBu^t)} Ir₄(CO)₁₁] **(5-8)**

Uma solução de [Ir₄(CO)₁₁{Fe(η⁵-C₅H₅)(η⁵-P₃C₂Bu^t₂)}Ir₄(CO)₁₁] **(5-7)**, (50 mg, 0,02 mmol) em benzeno (10 ml) permaneceu sob agitação constante, à temperatura ambiente, por 12 h. O solvente foi concentrado a vácuo (2 ml), a solução permaneceu sob atmosfera inerte, sem agitação e à temperatura ambiente, para cristalizar. O composto [Hlr₄(CO)₁₀{Fe(η⁵-C₅H₅)(η⁵-P₃(C(CH₂)(CH₃)₂CBu^t)}Ir₄(CO)₁₁] **(5-8)**, de cor marrom, foi obtido como único produto (32 mg, 62 %). IV (hexano) ν_{CO}: 2092 (m), 2068 (vs), 2030 (s), 1901 (m), 1848 (m) e 1824 (m) cm⁻¹.

6.6. Referências

- ¹. Shriver, D.F. *The Manipulation of Air Sensitive Compounds* **1969**, Ed. McGraw-Hill.
- ². Morita, T. *Manual de Soluções e Reagentes* **1968**, Ed. Edgar Blucher Ltda.
- ³. Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Química- Laboratório de Organometálicos.
- ⁴. University of Sussex -MOLS- Lab 9 - Brighton - BN1 9QJ - UK.
- ⁵. Department of Chemistry, University of Cambridge, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, UK
- ⁶. Dr. Dario Braga, Dr. Fabrizia Grepioni - Dipartimento di Chimica 'G. Ciamician' - Università degli Studi di Bologna, Itália.
- ⁷. Dr. Peter B. Hitchcock - School of Chemistry and Molecular Sciences, University of Sussex, Brighton BN1 9QJ, UK.
- ⁸. Brauer, G. *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* **1965**, 1, 645.
- ⁹. (a) Garlaschelli, L.; Chini, P.; Martinengo, S. *Gazz. Chim. Ital.* **1982**, 112, 285.
(b) Chini, P.; Garlaschelli, L.; Manassero, M.; Martinengo, S.; Sironi, A.; Canziani, F. *J. Organomet. Chem.* **1978**, 152, C35.
(c) Ciani, G.; Manassero, M.; Sironi, A. *J. Organomet. Chem.* **1980**, 199, 271.
- ¹⁰. (a) Nicholls, J.N.; Raithby, P.R.; Vargas, M.D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1617.
(b) Livotto, F.S.; Raithby, P.R.; Vargas, M.D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1797.
- ¹¹. (a) Malatesta, L.; Caglio, G. *Chem. Commun.* **1967**, 420.
(b) Angoletta, M.; Malatesta, L.; Caglio, G. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 94, 99.
(c) Garlaschelli, L.; Martinengo, S.; Chini, P.; Canziani, F.; Bau, R. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 213, 379.
- ¹². Becker, G.; Schmidt, H.; Uhl, G.; Uhl, W. *Inorg. Synth.* 27, 243.
- ¹³. Khattar, R.; Mann, B.E.; Vargas, M.D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1725.
- ¹⁴. Braunstein, P.; Bender, J. *Inorg. Synth.* 26, 341.
- ¹⁵. (a) Piper, T.S.; Wilkinson, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, 3, 104.
(b) Hillis, J.; Ishaq, M.; Gorewit, B.; Tsutsui, M. *J. Organomet. Chem.* **1976**, 116, 91.
- ¹⁶. Klabunde, U. *Inorg. Synth.* **1974**, 15, 82.
- ¹⁷. Shapley, J.R.; Hardwick, S.J.; Foose, D.S.; Stucky, G.D.; Churchill, M.R.; Bueno, C.; Hutchinson, J.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7383.
- ¹⁸. Ugo, R.; Cariati, F.; La Monica, G. *Inorg. Synth.* **1968**, 11, 105.
- ¹⁹. (a) Blake, D.M.; Roundhill, D.M. *Inorg. Synth.* 18, 120.
(b) Pellizer, G.; Graziani, M.; Leonarda, M.; Heaton, B.T. *Polyhedron* **1983**, 2, 657.
- ²⁰. Burckett-St-Laurent, J.C.T.R.; Hitchcock, P.B.; Kroto, H.W.; Nixon, J.F. *J. Chem. Soc., Chem*

Commun. **1981**, 1141.

- ²¹. McDermott, White, J.F.; Whitesites, G.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6521.
- ²². Al-Resayes, S.I.; Hitchcock, P.B.; Meidine, M.F.; Nixon, J.F. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 341, 457.
- ²³. Hengefeld, A.; Nast, R. *Chem. Ber.* **1983**, 116, 2035.
- ²⁴. Benvenutti, M.H.A.; Braga, D.; Grepioni, F.; Mann, B.E.; Naylor, S.; Vargas, M.D.
Organometallics **1993**, 12, 2947.
- ²⁵. Benvenutti, M.H.A.; Braga, D.; Grepioni, F.; Mann, B.E.; Parisini, E.; Vargas, M.D.
Organometallics **1993**, 12, 2955.
- ²⁶. Gerlach, D.H.; Schunn, R.A. *Inorg. Synth.* **1974**, 15, 2.
- ²⁷. Khand, I.U.; Pauson, P.L.; Watts, W.E. *J. Chem. Soc. C* **1968**, 2.
- ²⁸. Binger, P.; Glaser, G. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, C28.
- ²⁹. Becker, G.; Becker, W.; Knebl, R.; Schmidt, H.; Weeber, U.; Westerhausen, M. *Nova Acta Leopold.* **1985**, 59, 55.
- ³⁰. Bartsch, R.; Hitchcock, P.; Nixon, J.F. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 340, C37.

ANEXO 1

Tabela A 1.1.: Informações técnicas e dados selecionados obtidos na solução da estrutura cristalina/molecular do cluster $[\text{Ir}_6(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (**2-6**). Os desvios padrão encontram-se entre parêntesis.

Fórmula	$\text{C}_{37}\text{H}_{20}\text{Ir}_6\text{O}_{13}\text{P}_2$
M_r	1875,67
Temperatura	293 (2) K
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P1 bar
Dimensões da cela unitária	
a (Å)	13,090 (2)
b (Å)	15,707 (3)
c (Å)	10,665 (3)
α (°)	103,52 (2)
β (°)	92,19 (2)
γ (°)	77,420 (10)
Volume (Å ³)	2080,6 (8)
Z	2
Densidade calculada (mg/m ³)	2,994
F(000)	1676
Comprimento de onda (MoK α) (Å)	0,71069
Coeficiente de Absorção	18,588
Variação de θ para a coleta de dados (°)	3,10 - 24,96
Reflexões medidas	6922
Índices R final ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0459$ $wR_2 = 0,1265$
Índices R (todos os dados)	$R_1 = 0,0736$ $wR_2 = 0,1474$

Tabela A 1.2.: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e os parâmetros vibracionais isotrópicos equivalentes $U(\text{eq})$ para o cluster $[\text{Ir}_6(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (**2-6**). Os desvios padrão encontram-se entre parêntesis.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ir(1)	6415(1)	6551(1)	813(1)	46(1)
Ir(2)	6568(1)	7560(1)	-916(1)	44(1)
Ir(3)	7255(1)	7688(1)	2742(1)	43(1)
Ir(4)	5544(1)	8388(1)	1398(1)	46(1)
Ir(5)	7483(1)	8724(1)	1028(1)	41(1)
Ir(6)	8341(1)	6930(1)	417(1)	43(1)
P(1)	6590(3)	6486(3)	2937(4)	48(2)
P(2)	9221(3)	8065(3)	801(4)	45(2)
C(11)	7163(15)	5435(15)	-184(19)	68(12)
O(11)	7562(12)	4751(10)	-788(15)	94(11)
C(12)	5040(14)	6326(14)	472(19)	69(10)
O(12)	4290(11)	6130(13)	230(17)	108(9)
C(21)	6911(13)	8002(12)	-2307(19)	58(9)
O(21)	7152(10)	8190(10)	-3208(12)	73(8)
C(22)	6189(15)	6559(14)	-2056(16)	66(13)
O(22)	5960(15)	5998(11)	-2744(16)	107(16)
C(23)	5072(14)	8301(12)	-474(17)	58(10)
O(23)	4307(9)	8482(11)	-988(12)	86(6)
C(31)	8487(13)	7451(13)	3699(17)	59(9)
O(31)	9169(10)	7307(12)	4341(14)	94(8)
C(32)	6559(15)	8668(13)	3988(21)	68(11)
O(32)	6185(12)	9279(10)	4802(13)	84(11)
C(41)	5138(12)	9639(12)	1984(18)	60(9)
O(41)	4871(12)	10370(10)	2429(17)	96(10)
C(42)	4326(14)	8175(16)	2029(25)	87(9)
O(42)	3583(13)	8101(15)	2427(22)	140(11)

C(51)	7401(14)	9685(14)	2492(21)	68(10)
O(51)	7389(12)	10283(10)	3345(14)	83(11)
C(52)	7367(11)	9437(11)	-134(16)	50(8)
O(52)	7271(11)	9913(9)	-850(13)	75(10)
C(61)	8731(13)	6430(13)	-1321(19)	60(8)
O(61)	9034(12)	6142(10)	-2329(14)	86(10)
C(62)	9192(12)	6004(12)	1125(19)	60(8)
O(62)	9717(11)	5475(9)	1492(14)	82(9)
C(70)	5457(7)	6645(8)	3957(10)	52(4)
C(71)	4927(9)	5951(7)	3787(11)	73(5)
C(72)	4080(9)	6027(8)	4583(13)	86(6)
C(73)	3762(8)	6799(9)	5549(11)	76(5)
C(74)	4292(9)	7494(7)	5719(10)	70(5)
C(75)	5139(8)	7417(7)	4922(11)	63(5)
C(76)	7446(8)	5514(7)	3372(11)	49(4)
C(77)	7910(10)	5611(7)	4577(10)	75(5)
C(78)	8580(10)	4881(9)	4905(10)	92(7)
C(79)	8786(9)	4054(7)	4028(12)	70(5)
C(80)	8322(10)	3957(6)	2824(11)	72(5)
C(81)	7652(9)	4687(8)	2495(9)	72(5)
C(82)	10001(7)	8240(8)	-477(9)	43(3)
C(83)	11011(8)	8382(9)	-258(9)	69(5)
C(84)	11575(7)	8519(9)	-1245(12)	74(5)
C(85)	11129(9)	8512(9)	-2450(10)	83(6)
C(86)	10120(9)	8370(9)	-2669(8)	67(5)
C(87)	9556(7)	8234(8)	-1682(10)	64(5)
C(88)	10105(8)	8159(8)	2159(10)	48(4)
C(89)	10834(10)	7398(7)	2290(12)	82(6)
C(90)	11588(9)	7462(8)	3242(14)	85(6)
C(91)	11611(10)	8287(10)	4063(12)	79(6)
C(92)	10882(11)	9048(8)	3932(12)	105(8)
C(93)	10129(9)	8984(7)	2980(13)	73(5)

Tabela A 1.3.: Informações técnicas e dados selecionados obtidos na solução da estrutura cristalina/molecular do cluster $[\text{Ir}_7(\text{CO})_{14}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)]$ (**2-7**). Os desvios padrão encontram-se entre parêntesis.

Fórmula	$\text{C}_{38}\text{H}_{19}\text{Ir}_7\text{O}_{14}\text{P}_2$
M_r	2092,87
Temperatura	293(2)K
Tamanho do cristal	0,4x0,2x0,1mm
Sistema cristalino	triclínico
Dimensões da cela unitária	
a (Å)	9,874 (8)
b (Å)	11,347 (4)
c (Å)	19,332 (6)
α (°)	93,88 (3)
β (°)	92,66 (4)
γ (°)	90,10 (4)
Volume (Å ³)	2159 (2)
Z	2
Densidade calculada (mg/m ³)	3,220
F(000)	1856
Comprimento de onda (MoK α) (Å)	0,71069
Coeficiente de Absorção	20,880
Variação de θ para a coleta de dados (°)	3,02-24,98
Reflexões medidas	7767
Índices R final ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,1195$ $wR_2 = 0,2228$
Índices R (todos os dados)	$R_1 = 0,2783$ $wR_2 = 0,3704$

Tabela A 1.4.: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e os parâmetros vibracionais isotrópicos equivalentes $U(\text{eq})$ para o cluster $[\text{Ir}_7(\text{CO})_{14}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)]$ (**2-7**). Os desvios padrão encontram-se entre parêntesis.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ir(1)	1230(3)	7733(2)	8216(2)	43(1)
Ir(2)	1211(3)	7910(2)	6758(1)	41(1)
Ir(3)	3009(3)	6373(3)	7420(2)	48(1)
Ir(4)	2191(3)	9746(2)	7713(2)	42(1)
Ir(5)	3954(3)	8335(3)	6862(2)	43(1)
Ir(6)	4030(3)	8207(3)	8274(2)	45(1)
Ir(7)	404(4)	5870(3)	7272(2)	54(1)
P(1)	2482(18)	8714(15)	5959(10)	44(5)
P(2)	2588(19)	8578(15)	9137(8)	42(4)
C(11)	-296(61)	8607(70)	8319(49)	84(28)
O(11)	-1471(44)	8830(60)	8362(24)	91(21)
C(12)	657(111)	6469(71)	8655(52)	112(38)
O(12)	630(57)	5680(43)	9033(30)	88(20)
C(21)	-594(84)	8452(71)	6476(41)	62(22)
O(21)	-1602(57)	8892(43)	6366(32)	84(19)
C(22)	493(100)	6657(88)	6269(52)	86(29)
O(22)	230(52)	5972(42)	5778(29)	65(15)
C(31)	3517(60)	5315(53)	6707(31)	34(14)
O(31)	3871(74)	4534(44)	6338(39)	118(27)
C(32)	3156(59)	5373(51)	8116(30)	31(14)
O(32)	3337(97)	4512(52)	8467(41)	154(34)
C(41)	3306(65)	10936(53)	7527(38)	61(21)
O(41)	3672(61)	11780(42)	7254(37)	116(25)
C(42)	468(52)	10217(63)	7513(50)	87(30)
O(42)	-384(40)	10910(41)	7369(33)	96(22)
C(51)	5351(56)	9515(48)	6889(28)	25(13)
O(51)	6118(79)	10222(62)	6979(53)	167(42)
C(52)	5061(78)	7239(64)	6451(38)	55(20)

O(52)	5942(48)	6729(68)	6131(41)	128(29)
C(61)	5274(62)	7065(53)	8578(31)	32(14)
O(61)	6037(65)	6386(54)	8729(30)	92(20)
C(62)	5173(67)	9454(60)	8479(34)	41(16)
O(62)	5906(82)	10373(56)	8601(36)	118(26)
C(71)	-1433(45)	5919(76)	7172(36)	73(24)
O(71)	-2549(36)	5892(55)	7363(33)	97(21)
C(72)	143(78)	4280(40)	7171(58)	105(36)
O(72)	539(70)	3286(32)	7108(38)	123(28)
C(100)	2359(46)	10203(30)	5700(24)	40(16)
C(101)	1095(37)	10734(40)	5642(25)	68(23)
C(102)	990(40)	11883(41)	5438(26)	62(21)
C(103)	2148(53)	12501(32)	5293(27)	82(27)
C(104)	3412(42)	11969(39)	5351(26)	62(21)
C(105)	3517(36)	10820(39)	5555(24)	53(19)
C(106)	2675(50)	7881(41)	5145(21)	51(19)
C(107)	2945(53)	6679(42)	5146(23)	62(22)
C(108)	3074(56)	6013(33)	4522(29)	93(31)
C(109)	2933(57)	6550(47)	3898(23)	68(23)
C(110)	2663(57)	7752(48)	3897(21)	105(34)
C(111)	2534(52)	8417(34)	4521(27)	56(20)
C(112)	2269(60)	10086(27)	9322(28)	112(37)
C(113)	2197(48)	10692(32)	9969(22)	52(19)
C(114)	2068(39)	11914(32)	10017(16)	22(12)
C(115)	2011(41)	12530(27)	9419(20)	37(15)
C(116)	2083(48)	11924(41)	8772(17)	53(19)
C(117)	2212(58)	10702(42)	8724(21)	80(27)
C(118)	2721(54)	7892(41)	9942(22)	38(16)
C(119)	3958(44)	7476(53)	10194(30)	105(35)
C(120)	4040(53)	6934(54)	10818(32)	128(42)
C(121)	2883(72)	6809(50)	11190(24)	77(25)
C(122)	1645(56)	7225(56)	10938(29)	140(46)
C(123)	1564(43)	7766(49)	10314(29)	76(25)

Tabela A 1.5.: Informações técnicas e dados selecionados obtidos na solução da estrutura cristalina/molecular do cluster $[\text{Ir}_8(\text{CO})_{16}(\eta\text{-Ph})(\mu_4\text{-PPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2-8**). Os desvios padrão encontram-se entre parêntesis.

Fórmula	$\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{Ir}_8\text{O}_{16}\text{P}_2$
M_r	2340,10
Temperatura	293(2) K
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P21/c
Dimensões da cela unitária	
a (Å)	19,394 (7)
b (Å)	13,427 (5)
c (Å)	20,681 (9)
α (°)	90
β (°)	117,06(3)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	4796 (3)
Z	4
Densidade calculada (mg/m ³)	3,241
$F(000)$	4136
Comprimento de onda (MoK α) (Å)	0,71069
Coeficiente de Absorção (mm ⁻¹)	21,469
Variação de θ para a coleta de dados (°)	3,03 - 24,99
Reflexões medidas	7935
Índices R final ($ I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0703$ $wR_2 = 0,1833$
Índices R (todos os dados)	$R_1 = 0,1379$ $wR_2 = 0,2264$

Tabela A 1.6.: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e os parâmetros vibracionais isotrópicos equivalentes $U(\text{eq})$ para o cluster $[\text{Ir}_8(\text{CO})_{16}(\eta\text{-Ph})(\mu_4\text{-PPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2-8**). Os desvios padrão encontram-se entre parêntesis

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ir(1)	7964(1)	-126(1)	6114(1)	31(1)
Ir(2)	6624(1)	-965(1)	5068(1)	36(1)
Ir(3)	7958(1)	-2146(1)	5696(1)	34(1)
Ir(4)	8071(1)	-1683(1)	7054(1)	31(1)
Ir(5)	6744(1)	-480(1)	6405(1)	30(1)
Ir(6)	7704(1)	-425(1)	7876(1)	33(1)
Ir(7)	8958(1)	4(1)	7586(1)	36(1)
Ir(8)	7640(1)	1170(1)	7015(1)	33(1)
P(1)	6952(5)	-2080(6)	6072(5)	39(5)
P(2)	7562(5)	1213(7)	8075(5)	40(5)
C(11)	8668(25)	-230(31)	5750(23)	61(11)
O(11)	9246(18)	-277(22)	5688(19)	79(20)
C(12)	7692(20)	1136(26)	5667(19)	41(8)
O(12)	7526(23)	1787(26)	5310(17)	103(34)
C(21)	6773(22)	-293(28)	4380(21)	51(9)
O(21)	6838(15)	145(23)	3910(17)	72(17)
C(22)	6152(18)	162(23)	5414(17)	33(7)
O(22)	5734(12)	776(17)	5143(13)	50(12)
C(23)	5714(24)	-1639(30)	4370(22)	58(10)
O(23)	5240(16)	-2036(27)	3991(16)	96(17)
C(31)	7925(20)	-2068(26)	4765(21)	44(9)
O(31)	7900(20)	-1997(24)	4198(17)	84(27)
C(32)	9008(24)	-2469(29)	6239(21)	55(10)
O(32)	9655(14)	-2587(24)	6521(16)	78(14)
C(41)	8089(23)	-2826(30)	7622(21)	56(10)
O(41)	8185(23)	-3487(21)	7970(18)	96(34)
C(42)	9216(22)	-1474(29)	7658(20)	53(10)

O(42)	9806(13)	-1947(19)	8000(14)	62(12)
C(51)	5822(19)	-550(24)	6473(18)	39(8)
O(51)	5260(16)	-588(20)	6508(14)	60(20)
C(61)	8412(20)	-836(26)	8760(19)	44(8)
O(61)	8906(16)	-1107(23)	9326(15)	71(18)
C(62)	6938(30)	-1109(40)	7979(27)	84(14)
O(62)	6522(19)	-1656(27)	8051(17)	94(24)
C(71)	9612(21)	350(26)	8561(21)	46(9)
O(71)	9980(17)	579(25)	9145(16)	77(18)
C(72)	9741(23)	412(29)	7334(21)	53(10)
O(72)	10128(17)	737(24)	7141(18)	81(19)
C(81)	6797(21)	1996(28)	6464(20)	48(9)
O(81)	6333(14)	2541(19)	6147(18)	76(14)
C(82)	8425(22)	2111(29)	7193(20)	50(9)
O(82)	8783(17)	2761(20)	7211(17)	75(19)
C(90)	7709(22)	-3631(28)	5465(20)	51(9)
C(91)	7042(24)	-3993(31)	4831(22)	62(11)
C(92)	6857(28)	-4912(35)	4677(26)	75(13)
C(93)	7346(30)	-5634(39)	5257(28)	86(15)
C(94)	7959(30)	-5384(39)	5854(28)	83(14)
C(95)	8112(22)	-4384(30)	5976(21)	57(10)
C(96)	6311(13)	-3086(16)	6009(14)	44(8)
C(97)	6599(12)	-3995(19)	6346(13)	52(9)
C(98)	6092(18)	-4757(15)	6296(16)	81(14)
C(99)	5297(16)	-4610(20)	5909(18)	102(18)
C(100)	5010(11)	-3701(23)	5572(16)	84(14)
C(101)	5517(14)	-2939(17)	5622(14)	57(10)
C(102)	6678(14)	1613(22)	8078(16)	39(8)
C(103)	6681(17)	2463(23)	8463(18)	143(26)
C(104)	6001(23)	2788(23)	8463(20)	174(33)
C(105)	5316(17)	2263(27)	8077(20)	76(13)
C(106)	5312(14)	1413(26)	7691(18)	96(17)
C(107)	5993(18)	1089(20)	7692(17)	112(20)

C(108)	8302(14)	1852(19)	8858(12)	47(9)
C(109)	8617(18)	2753(20)	8791(13)	71(12)
C(110)	9164(19)	3233(19)	9406(18)	123(22)
C(111)	9397(17)	2813(23)	10087(15)	86(15)
C(112)	9082(17)	1912(23)	10154(11)	74(13)
C(113)	8534(16)	1432(18)	9539(15)	70(12)

ANEXO 2

Tabela A 2.1.: Informações técnicas e dados selecionados obtidos na solução da estrutura cristalina/molecular do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PC(H)C(Ph)PCBu}^\dagger)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**4-4**). Os desvios padrão encontram-se entre parêntesis.

Fórmula	$\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{Cl}_3\text{Ir}_4\text{O}_8\text{P}_3$
M_r	1684,9
Temperatura	293 K
Tamanho do cristal	0,4 x 0,2 x 0,1 mm
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Dimensões da cela unitária	
a (Å)	41,913 (8)
b (Å)	12,747 (4)
c (Å)	18,522 (5)
α (°)	90
β (°)	95,17 (2)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	9855
z	8
Densidade calculada (mg/m ³)	2,27
F(000)	6240
(Mo K α) (Å)	0,71069
μ (Mo K α) (cm ⁻¹)	110,4
Reflexões medidas	9198
Reflexões com $I > 2 \sigma(I)$	5465

Tabela A 2.2.: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e os parâmetros vibracionais isotrópicos equivalentes $U(\text{eq})$ para o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_4-\eta^3\text{-Ph}_2\text{PC}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})(\text{PCBu}^t)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**4-4**). Os desvios padrão encontram-se entre parêntesis.

	x	y	z	U_{eq}
Ir1	0.66399 (2)	0.61364 (7)	0.44596 (5)	0.029 (1)
Ir2	0.64218 (2)	0.65816 (8)	0.30202 (5)	0.033 (1)
Ir3	0.64243 (2)	0.45194 (7)	0.35218 (5)	0.033 (1)
Ir4	0.62226 (2)	0.78377 (7)	0.40672 (5)	0.031 (1)
Cl1	0.0057 (2)	0.4842 (9)	0.1120 (5)	0.123 (7)
Cl2	0.0737 (2)	0.4625 (9)	0.1249 (4)	0.102 (6)
Cl3	0.0343 (3)	0.3160 (9)	0.0429 (6)	0.157 (9)
P1	0.6231 (1)	0.3297 (5)	0.4280 (3)	0.037 (3)
P2	0.6110 (1)	0.5659 (5)	0.4087 (3)	0.026 (3)
P3	0.6704 (1)	0.7961 (5)	0.4723 (3)	0.036 (3)
O1	0.6640 (4)	0.5464 (17)	0.6036 (8)	0.080 (12)
O2	0.7312 (3)	0.5359 (15)	0.4272 (11)	0.078 (12)
O3	0.6141 (5)	0.6382 (19)	0.1485 (9)	0.098 (15)
O4	0.7096 (3)	0.6465 (17)	0.2581 (9)	0.075 (11)
O5	0.6043 (5)	0.3793 (16)	0.2158 (10)	0.087 (13)
O6	0.7069 (4)	0.3643 (19)	0.3151 (12)	0.116 (15)
O7	0.6470 (4)	0.9009 (14)	0.2823 (8)	0.066 (10)
O8	0.5785 (4)	0.9510 (14)	0.4550 (10)	0.077 (11)
C1	0.6644 (5)	0.5656 (22)	0.5450 (12)	0.051 (14)
C2	0.7056 (4)	0.5650 (19)	0.4342 (12)	0.042 (12)
C3	0.6238 (5)	0.6496 (24)	0.2075 (12)	0.060 (16)
C4	0.6859 (6)	0.6559 (28)	0.2783 (15)	0.094 (19)
C5	0.6184 (6)	0.4109 (16)	0.2684 (14)	0.056 (8) *
C6	0.6843 (5)	0.3967 (21)	0.3307 (14)	0.061 (15)
C7	0.6411 (4)	0.8270 (19)	0.3181 (10)	0.035 (11)
C8	0.5947 (6)	0.8844 (18)	0.4352 (13)	0.048 (13)
C9	0.5963 (4)	0.3967 (18)	0.4837 (10)	0.031 (10)
C10	0.5891 (4)	0.4979 (16)	0.4773 (10)	0.026 (5) *
C11	0.5962 (5)	0.6638 (18)	0.3562 (12)	0.042 (11)
C12	0.5609 (5)	0.6801 (19)	0.3113 (12)	0.043 (13)
C13	0.5587 (6)	0.7644 (24)	0.2590 (13)	0.068 (16)
C14	0.5364 (5)	0.6911 (23)	0.3696 (11)	0.054 (15)
C15	0.5519 (6)	0.5764 (24)	0.2736 (14)	0.070 (17)

C16	0.6490 (5)	0.2575 (18)	0.4912 (13)	0.048 (13)
C17	0.6805 (6)	0.2865 (22)	0.5109 (16)	0.070 (17)
C18	0.7000 (8)	0.2384 (29)	0.5672 (19)	0.114 (24)
C19	0.6883 (7)	0.1619 (23)	0.6067 (14)	0.080 (18)
C20	0.6577 (7)	0.1265 (21)	0.5885 (14)	0.069 (17)
C21	0.6377 (6)	0.1728 (20)	0.5335 (13)	0.056 (15)
C22	0.5971 (5)	0.2349 (20)	0.3816 (11)	0.045 (12)
C23	0.6096 (5)	0.1481 (23)	0.3524 (13)	0.058 (15)
C24	0.5909 (6)	0.0771 (19)	0.3139 (15)	0.062 (15)
C25	0.5599 (6)	0.0997 (21)	0.2929 (14)	0.064 (16)
C26	0.5459 (5)	0.1898 (22)	0.3207 (15)	0.068 (17)
C27	0.5647 (5)	0.2550 (17)	0.3606 (14)	0.047 (13)
C28	0.5683 (4)	0.5517 (17)	0.5238 (11)	0.030 (11)
C29	0.5414 (5)	0.5027 (20)	0.5481 (15)	0.063 (15)
C30	0.5223 (5)	0.5564 (28)	0.5925 (14)	0.083 (19)
C31	0.5286 (6)	0.6553 (25)	0.6163 (13)	0.073 (17)
C32	0.5540 (6)	0.7051 (21)	0.5900 (14)	0.068 (15)
C33	0.5733 (4)	0.6556 (17)	0.5452 (11)	0.033 (11)
C34	0.7032 (4)	0.8679 (17)	0.4379 (11)	0.033 (11)
C35	0.7281 (5)	0.8266 (21)	0.4085 (16)	0.069 (16)
C36	0.7502 (5)	0.8974 (25)	0.3757 (14)	0.075 (17)
C37	0.7476 (6)	1.0001 (22)	0.3733 (14)	0.065 (17)
C38	0.7223 (6)	1.0391 (22)	0.4067 (15)	0.069 (17)
C39	0.6999 (5)	0.9778 (15)	0.4388 (14)	0.052 (7)
C40	0.6737 (5)	0.8306 (19)	0.5657 (12)	0.043 (13)
C41	0.6464 (5)	0.8259 (24)	0.6074 (14)	0.067 (17)
C42	0.6479 (6)	0.8517 (24)	0.6774 (12)	0.065 (16)
C43	0.6760 (6)	0.8729 (23)	0.7161 (13)	0.066 (16)
C44	0.7029 (6)	0.8815 (25)	0.6791 (12)	0.067 (17)
C45	0.7020 (5)	0.8603 (20)	0.6063 (14)	0.052 (14)
C46	0.0395 (6)	0.4443 (24)	0.0708 (14)	0.084 (17)

ANEXO 3

Tabela A 3.1.: Informações técnicas e dados selecionados obtidos na solução da estrutura cristalina/molecular do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)\}]$ (**5-5**). Os desvios padrão encontram-se entre parêntesis.

Fórmula	$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{FeIr}_4\text{O}_{11}\text{P}_3$	
M_r	1429,0	
Temperatura	293 (2) K	
Tamanho do cristal	0,35 x 0,35 x 0,30 mm	
Sistema cristalino	monoclínico	
Grupo espacial	$P2_1/c$	
Dimensões da cela unitária		
a (Å)	8,638 (2)	
b (Å)	13,319 (3)	
c (Å)	30,366 (12)	
α (°)	90	
β (°)	94,22 (3)	
γ (°)	90	
Volume (Å ³)	3484 (2)	
Z	4	
Densidade calculada (mg/m ³)	2,72	
$F(000)$	2584	
(Mo K α) (Å)	0,71069	
μ (Mo K α) (cm ⁻¹)	110,4	
Variação de θ (°) para a coleta de dados	2 - 30	
Reflexões medidas	8905	
Reflexões com $I > 2 \sigma(I)$	5794	
Número de parâmetros refinados	406	
Índices R final ($I > 2 \sigma(I)$)	$R_1 = 0,054$	$wR_2 = 0,121$
Índices R (todos os dados)	$R_1 = 0,093$	$wR_2 = 0,160$

Tabela A 3.2.: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e os parâmetros vibracionais isotrópicos equivalentes $U(\text{eq})$ para o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}^t_2)\}]$ (**5-5**). Os desvios padrão encontram-se entre parêntesis.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ir(1)	1122.4(6)	5350.3(4)	1235.4(2)	30(1)
Ir(2)	3596.8(6)	4174.9(4)	1461.2(2)	25(1)
Ir(3)	3161.5(7)	5872.8(4)	1906.9(2)	32(1)
Ir(4)	1240.4(7)	4313.9(5)	1995.6(2)	38(1)
Fe	4221(2)	1317(2)	871.0(7)	30(1)
P(1)	2876(4)	2751(3)	1041(1)	27(1)
P(2)	2392(5)	1444(3)	1395(1)	34(1)
P(3)	2066(5)	1078(3)	389(1)	34(1)
O(1)	5691(22)	3036(12)	2121(6)	99(6)
O(2)	6157(15)	5111(10)	979(5)	63(4)
O(3)	-1314(17)	6921(13)	1426(6)	89(5)
O(4)	2692(17)	6337(10)	490(5)	66(4)
O(5)	-977(15)	3813(11)	759(5)	70(4)
O(6)	5102(16)	7289(10)	1379(5)	67(4)
O(7)	1154(18)	7436(12)	2307(5)	77(4)
O(8)	5386(19)	5297(14)	2684(4)	88(5)
O(9)	-802(17)	2546(13)	1694(5)	81(5)
O(10)	2883(26)	3367(19)	2807(6)	135(9)
O(11)	-1260(28)	5528(18)	2411(8)	151(11)
C(1)	4880(20)	3470(13)	1881(5)	43(4)
C(2)	5175(18)	4748(11)	1139(5)	36(3)
C(3)	-416(21)	6332(15)	1361(7)	54(5)
C(4)	2123(21)	5966(11)	771(6)	44(4)
C(5)	-213(19)	4401(12)	926(5)	40(4)
C(6)	4474(20)	6755(12)	1583(6)	45(4)
C(7)	1916(22)	6873(16)	2168(7)	61(6)
C(8)	4573(20)	5543(13)	2389(6)	44(4)
C(9)	-21(20)	3203(16)	1794(5)	51(5)
C(10)	2257(27)	3728(19)	2508(7)	73(6)
C(11)	-321(27)	5097(20)	2260(8)	82(8)
C(12)	2724(14)	2309(9)	488(5)	26(3)
C(13)	1987(17)	658(9)	941(5)	31(3)
C(14)	3017(19)	2971(11)	73(5)	36(3)
C(15)	1425(24)	3472(17)	-69(6)	66(6)
C(16)	4190(24)	3801(14)	173(6)	54(5)
C(17)	3538(24)	2344(13)	-302(6)	57(5)
C(18)	1424(20)	-420(11)	1011(6)	45(4)
C(19)	1878(26)	-1134(13)	653(7)	66(6)
C(20)	-337(23)	-379(15)	996(9)	75(7)
C(21)	2098(27)	-835(13)	1460(7)	71(6)
C(22)	6148(20)	997(19)	1293(7)	66(6)
C(23)	5770(20)	169(14)	1006(10)	77(8)
C(24)	5915(20)	499(18)	581(8)	62(6)
C(25)	6341(21)	1481(18)	591(8)	65(6)
C(26)	6461(18)	1793(16)	1025(9)	65(6)

Tabela A 3.3.: Informações técnicas e dados selecionados obtidos na solução da estrutura cristalina/molecular do cluster $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_{10}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{CBu}^t)\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}]$ (**5-8**). Os desvios padrão encontram-se entre parêntesis.

Fórmula	$\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{FeIr}_8\text{O}_{21}\text{P}_3$	
M_r	2555,00	
Temperatura	173 (2) K	
Tamanho do cristal	0,40 x 0,35 x 0,10 mm	
Sistema cristalino	monoclínico	
Grupo espacial	Cc	
Dimensões da cela unitária		
a (Å)	16,060 (4)	
b (Å)	30,425 (6)	
c (Å)	11,247 (3)	
α (°)	90	
β (°)	97,36 (3)	
γ (°)	90	
Volume (Å ³)	5450 (2)	
Z	4	
Densidade calculada (mg/m ³)	3,11	
F(000)	4540	
(Mo K α) (Å)	0,71069	
μ (Mo K α) (cm ⁻¹)	110,4	
Variação de θ (°) para a coleta de dados	2 - 25	
Reflexões medidas	9460	
Reflexões com $I > 2 \sigma(I)$	4347	
Número de parâmetros refinados	361	
Índices R final ($I > 2 \sigma(I)$)	$R_1 = 0,042$	$wR_2 = 0,095$
Índices R (todos os dados)	$R_1 = 0,050$	$wR_2 = 0,099$

Tabela A 3.4.: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e os parâmetros vibracionais isotrópicos equivalentes $U(eq)$ para o cluster $[HIr_4(CO)_{10}\{Fe(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-P_3C(CH_2)(CH_3)_2CBu^t)\}Ir_4(CO)_{11}]$ (5-8). Os desvios padrão encontram-se entre parêntesis.

	x	y	z	$U(eq)$
Ir(1)	3754.1(7)	3721.3(3)	3504.1(9)	14(1)
Ir(2)	2269.6(7)	3698.1(3)	2060.1(9)	16(1)
Ir(3)	2272.0(7)	3683.4(3)	4459.4(9)	16(1)
Ir(4)	2689.8(7)	4432.2(3)	3353.7(9)	14(1)
Ir(5)	8996.8(7)	4308.3(3)	8632.2(9)	18(1)
Ir(6)	7720.5(6)	3878.8(3)	6989.5(9)	15(1)
Ir(7)	9144.6(7)	3453.8(3)	7930.7(9)	18(1)
Ir(8)	9228.6(7)	4114.3(3)	6335.4(9)	18(1)
Fe	5183(2)	3581(1)	6974(3)	15(1)
P(3)	6338(4)	3992(2)	6786(6)	13(1)
P(2)	4518(4)	4257(2)	6606(6)	17(2)
P(1)	4763(4)	3879(2)	5110(6)	13(1)
O(1)	4763(16)	3338(8)	1632(21)	47(6)
O(2)	3370(14)	2823(6)	4487(17)	29(5)
O(3)	4306(13)	4530(6)	2183(17)	25(4)
O(4)	3289(14)	5120(7)	5249(19)	34(5)
O(5)	3007(16)	3943(8)	-214(21)	45(6)
O(6)	417(15)	3951(7)	1554(19)	36(5)
O(7)	2162(18)	2700(8)	1772(22)	52(6)
O(8)	2573(16)	3871(7)	7107(20)	41(6)
O(9)	874(17)	3033(8)	4486(23)	50(6)
O(10)	942(14)	4422(6)	4243(18)	31(5)
O(11)	1907(16)	5122(8)	1670(21)	44(6)
O(12)	7449(16)	3186(7)	8886(20)	41(6)
O(13)	7667(14)	4692(7)	5391(18)	33(5)
O(14)	8646(16)	5285(7)	8192(21)	44(6)
O(15)	10888(15)	4396(7)	9217(19)	37(5)
O(16)	9121(18)	2586(8)	6665(24)	55(7)
O(17)	9941(18)	3073(9)	10299(23)	56(7)
O(18)	10887(17)	3627(8)	7117(22)	47(6)
O(19)	9316(16)	3743(7)	3827(21)	40(6)
O(20)	10082(15)	4985(7)	6034(20)	41(6)
O(21)	8491(15)	4083(7)	11083(19)	35(5)
C(1)	4404(20)	3463(9)	2430(25)	25(6)
C(2)	3252(17)	3188(8)	4248(22)	16(5)
C(3)	3867(17)	4327(8)	2721(22)	16(5)
C(4)	3104(19)	4845(9)	4545(24)	23(6)
C(5)	2698(18)	3863(8)	623(24)	20(6)
C(6)	1114(18)	3840(8)	1704(22)	16(5)
C(7)	2174(24)	3070(11)	1857(31)	39(8)
C(8)	2488(20)	3776(9)	6164(25)	24(6)
C(9)	1401(20)	3291(9)	4511(25)	25(6)
C(10)	1567(20)	4263(9)	4087(26)	26(6)
C(11)	2198(21)	4866(9)	2263(26)	28(7)
C(12)	7767(22)	3399(9)	8216(27)	30(7)
C(13)	7926(20)	4374(9)	5869(25)	24(6)
C(14)	8784(22)	4926(10)	8368(28)	34(7)
C(15)	10172(17)	4348(8)	8978(22)	14(5)

C(16)	9133(21)	2917(10)	7101(27)	32(7)
C(17)	9660(21)	3211(9)	9399(26)	29(7)
C(18)	10201(24)	3715(10)	7173(30)	36(8)
C(19)	9273(19)	3885(9)	4769(25)	23(6)
C(20)	9815(20)	4652(9)	6093(26)	26(6)
C(21)	8670(20)	4179(9)	10223(26)	27(7)
C(22)	5813(18)	3764(8)	5482(22)	17(6)
C(23)	6421(16)	3511(7)	4793(20)	11(5)
C(24)	6560(18)	3794(8)	3682(23)	17(6)
C(25)	6062(19)	3060(8)	4346(24)	21(6)
C(26)	7277(17)	3427(8)	5606(22)	17(5)
C(27)	5545(18)	4238(8)	7420(23)	18(6)
C(28)	5706(20)	4513(9)	8613(25)	25(6)
C(29)	6266(20)	4241(9)	9558(26)	26(6)
C(30)	6145(23)	4917(10)	8339(30)	38(8)
C(31)	4855(19)	4605(9)	9094(25)	26(6)
C(32)	5459(23)	3209(10)	8570(30)	38(8)
C(33)	4619(22)	3343(10)	8374(28)	35(7)
C(34)	4254(19)	3156(8)	7279(24)	23(6)
C(35)	4860(19)	2926(9)	6759(26)	25(6)
C(36)	5626(20)	2960(9)	7545(24)	23(6)
C(37)	12026(27)	2699(12)	7284(35)	52(10)
C(38)	12259(22)	2833(9)	8319(27)	29(7)
C(42)	12384(30)	2346(13)	6727(40)	63(11)
C(40)	13400(28)	2309(12)	8496(36)	54(10)
C(39)	12985(25)	2673(11)	8983(35)	45(8)
C(41)	13108(31)	2168(14)	7361(39)	63(11)
