



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA



USO DE LIGANTES FOSFORADOS NA SINTONIZAÇÃO DA
REATIVIDADE DE CLUSTERS TETRANUCLEARES DE
IRÍDIO DERIVADOS DE $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$

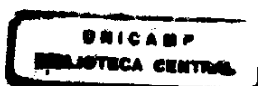
TESE DE DOUTORADO

CLÁUDIO MARCOS ZIGLIO

Orientador: Profa. Dra. MARIA DOMINGUES VARGAS

Campinas - SP

Agosto/2000



179101002

UNIDADE	I Q
N.º CHAMADA:	TI UNICAMP
	264u
V.	Ex.
TOMBO BC/	43723
PROC.	16-392/02
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	09/02/02
N.º CPD	

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

CM-00153659-1

Z64u

Ziglio, Cláudio Marcos

Uso de ligantes fosforados na
sintonização da reatividade de clusters
tetranucleares de irídio derivados de
[HIr₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)] / Cláudio Marcos Ziglio. --
Campinas, SP: [s.n], 2000.

Orientadora: Maria Domingues Vargas.

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

1. Cluster carbonílico. 2. Adição oxidativa.
3. Fosfireno. I. Vargas, Maria Domingues.
II. Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química. III. Título.

*Dedico aos meus pais,
Pedro e Ilda, que sempre
me incentivaram e*

*à Sandra,
é claro,*

com muito amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

À Maria Vargas, pela idealização e orientação deste trabalho, além da amizade, incentivo e dedicação em me proporcionar uma boa formação.

Ao Prof. John Nixon pela valiosa colaboração para a realização deste trabalho, assim como por sua amizade e hospitalidade durante o período que passei na Universidade de Sussex, Inglaterra. Aos colegas dos laboratórios 9 e 14 da Universidade de Sussex que, de alguma forma, contribuíram para a execução do presente trabalho. Um especial agradecimento aos Drs. Antony Avent e Peter Hitchcock.

À Mari, pela ajuda e apoio durante a minha estada em Brighton, além da amizade durante todos estes anos.

Ao Marco e à Regina pela ajuda durante os meus primeiros anos de laboratório, bem como pela amizade demonstrada.

Ao Renato e ao Marcelo, com os quais além da química pude compartilhar a amizade e o companheirismo durante estes anos.

Aos Profs. Edson Stein e Gilson Dias e aos colegas e amigos do laboratório de organometálicos, Cida, Holga, Kleber, Vicente, Graça, Paula e Fábio pela companhia e ajuda no dia-a-dia.

À Deuma pela amizade e apoio técnico.

Aos Profs. Drs. por aceitarem participar da banca examinadora.

A todos os professores, funcionários e colegas do Instituto de Química da UNICAMP que participaram direta ou indiretamente da execução deste trabalho.

RESUMO

Apesar da grande labilidade do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**1.2**) em reações de substituição de CO por fosfinas, este composto não reage com moléculas ou fragmentos que podem ser adicionados oxidativamente, tais como H_2 , I_2 , MeI, alquinos. Este trabalho visou sintonizar a reatividade deste cluster em reações de adição oxidativa, através da substituição de CO por fosfinas.

Os seguintes derivados do cluster **1.2** contendo fosfinas e difosfinas foram sintetizados e caracterizados: $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10-n}\text{L}_n(\mu\text{-PPh}_2)]$ ($n=1$, $\text{L}=\text{PPh}_3$, **1.3** e PMe_3 , **2.1**; $n=2$, $\text{L}=\text{PMe}_3$, **2.2** e PPh_3 , **2.3**), $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{L-L})(\mu\text{-PPh}_2)]$ ($\text{L-L}=\text{dppm}$, **2.4**; dppb , **2.7**; dppet , **2.8**) e $[\{\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-PPh}_2)\}_2(\text{L-L})]$ ($\text{L-L}=\text{dppe}$, **2.5**; dppb , **2.6**). Foram caracterizados processos de isomerização envolvendo a migração de fosfinas nos clusters **2.1** e **2.4**. As reações de alguns destes derivados com H_2 , I_2 e $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ ($\text{R}=\text{H}$ e $\text{R}'=\text{Ph}$; $\text{R}=\text{R}'=\text{CF}_3$) foram investigadas.

Os clusters **1.3**, **2.1**, **2.2**, **2.3** e **2.4** reagem com H_2 (1atm, 45°C , 4-6h) produzindo, em bons rendimentos, as espécies $[(\text{H})_3\text{Ir}_4(\text{CO})_{9-n}\text{L}_n(\mu\text{-PPh}_2)]$ ($n=1$, $\text{L}=\text{PMe}_3$, **3.1** e PPh_3 , **3.2**; $n=2$, $\text{L}=\text{PMe}_3$, **3.3** e PPh_3 , **3.4** e $\text{L}_2=\text{dppm}$, **3.5**), como resultado da adição oxidativa de H_2 e substituição de um CO. A reação do cluster **2.1** com $p\text{-H}_2$ foi monitorada por RMN. Este estudo revelou que apesar do cluster **3.1** ser o produto majoritário desta reação, dois outros isômeros são formados em pequenas quantidades. Os isômeros diferem com relação às posições dos ligantes hidreto e fosfina no poliedro metálico. A estabilidade dos produtos da adição oxidativa de H_2 depende do tipo e do número de fosfinas coordenadas aos derivados de **1.2** ($\text{PMe}_3 > \text{PPh}_3$; $n=2 > n=1$).

Os clusters **1.3** e **2.3** também reagem com I_2 (25°C , 3h) produzindo uma espécie contendo dois ligantes iodeto coordenados em ponte, $[\text{HIr}_4(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-I})_2]$ (**4.1**), o qual resultou da adição oxidativa de I_2 , quebra de uma ligação M-M e substituição de dois ligantes CO, no caso do precursor **1.3**, ou um CO e uma fosfina, no caso do precursor **2.3**.

As reações dos clusters **2.1** e **2.2** com PhCCH (excesso, 50°C, 18h) e do cluster **1.3** com CF₃CCCF₃ (excesso, T.A., 12h) levaram, respectivamente, à formação das espécies trinucleares [Ir₃(CO)₆(PMe₃)(μ₃-η²-RCCR')(μ-PPh₂)] (R=H e R'=Ph, **5.1** e R=R'=CF₃, **5.3**), as quais resultaram da fragmentação do poliedro metálico e da coordenação dos alquinos à face triangular.

Neste trabalho também foram estudadas e comparadas as reações dos clusters **1.2**, **1.3** e do ânion [Ir₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)]⁻ (**1.2A**) com o composto 1,2,3-trifenilfosfireno (PhPCPh=CPh). O cluster **1.2** reage com este composto (T.A., 3h) produzindo a espécie [Ir₄(CO)₈(μ₃-η²-PhPCPh=CPh)(μ-PhPCPh=CHPh)(μ-PPh₂)] (**6.3**) como resultado da substituição de dois ligantes CO por anéis fosfirenos, abertura dos dois anéis e migração do hidreto metálico para um carbono olefínico de um dos grupos PhPCPh=CPh. O cluster **1.3**, por outro lado, reage com o anel fosfireno (T.A., 3h) produzindo inicialmente as espécies [HIr₄(CO)_{9-n}(PPh₃)(η¹-PhPCPh=CPh)_n(μ-PPh₂)] (n = 1, **6.5** e n = 2, **6.6**), que resultam apenas da substituição de CO pelo ligante fosforado. O cluster **6.5** é convertido (50°C, 12h) em bom rendimento em um derivado resultante da adição oxidativa da ligação P-C do anel fosfireno e dissociação de um ligante CO, [HIr₄(CO)₇(PPh₃)(μ₃-η²-PhPCPh=CPh)(μ-PPh₂)] (**6.7**). A reação do ânion **1.2A** com o anel fosfireno (-30°C, 3h) produz, após a adição de CF₃COOH, um derivado de **1.2** análogo ao cluster **6.7**, [HIr₄(CO)₈(μ₃-η²-PhPCPh=CPh)(μ-PPh₂)] (**6.9**). Apesar dos dois compostos apresentarem ligações M-H e M-C(sp²), apenas **6.9** sofre eliminação redutiva de uma ligação C-H quando tratado com CO, produzindo os compostos [Ir₄(CO)₁₁(μ-PhPCPh=CHPh)(μ-PPh₂)] (**6.10**) e [Ir₄(CO)₉(μ-PhPCPh=CHPh)(μ-PPh₂)] (**6.11**). Este resultado mostra que a presença da PPh₃ no cluster **1.3** é capaz de estabilizar o produto da adição oxidativa da ligação P-C do anel fosfireno.

As estruturas moleculares dos compostos **2.3**, **2.4**, **2.6**, **3.1**, **3.3**, **4.1**, **5.1**, **6.3**, **6.5**, **6.7** e **6.11** foram determinadas por análises de difração de raios-X e as estruturas de todos os compostos em solução foram investigadas através de técnicas espectroscópicas.

ABSTRACT

Although $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**1.2**) undergoes facile CO substitution with phosphines to give mono and bis-substituted compounds, it does not react with molecules or fragments which may add oxidatively, such as H_2 , I_2 , MeI, alkynes. The aim of this work was to tune the reactivity of this cluster in oxidative addition reactions by substituting CO with phosphine ligands.

Compounds $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10-n}\text{L}_n(\mu\text{-PPh}_2)]$ ($n=1$, $\text{L}=\text{PPh}_3$, **1.3** and PMe_3 , **2.1**; $n=2$, $\text{L}=\text{PMe}_3$, **2.2** and PPh_3 , **2.3**), $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{L-L})(\mu\text{-PPh}_2)]$ ($\text{L-L}=\text{dppm}$, **2.4**; dppb , **2.7**; dppet , **2.8**) and $[\{\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-PPh}_2)\}_2(\text{L-L})]$ ($\text{L-L}=\text{dppe}$, **2.5**; dppb , **2.6**) were synthesised and fully characterised. Isomerisation processes involving phosphine migration were characterised for **2.1** and **2.4**. The reactions of some of these derivatives with H_2 , I_2 and $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ ($\text{R}=\text{H}$ and $\text{R}'=\text{Ph}$; $\text{R}=\text{R}'=\text{CF}_3$) were investigated.

Compounds **1.3**, **2.1**, **2.2**, **2.3** and **2.4** react with H_2 (1 atm, 45°C , 4-6 h) to give the tri-hydride species $[(\text{H})_3\text{Ir}_4(\text{CO})_{9-n}\text{L}_n(\mu\text{-PPh}_2)]$ ($n=1$, $\text{L}=\text{PMe}_3$, **3.1** and PPh_3 , **3.2**; $n=2$, $\text{L}=\text{PMe}_3$, **3.3** and PPh_3 , **3.4** and $\text{L}_2=\text{dppm}$, **3.5**) in good yields as the result of H_2 oxidative addition and CO replacement. Hydrogenation of cluster **2.1** was investigated by $p\text{-H}_2$ by NMR spectroscopy. This study revealed that although the major product of the reaction is **3.1**, two minor isomers are also produced. The isomers differ only with respect to the hydride and phosphine positions in the metal frame. The stability of the H_2 oxidative addition products depends on the nature and number of phosphines coordinated to **1.2** ($\text{PMe}_3 > \text{PPh}_3$; $n=2 > n=1$).

Compounds **1.3** and **2.3** also react with I_2 (25°C , 3 h) to yield a cluster containing two bridging iodide ligands, $[\text{HIr}_4(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-I})_2]$ (**4.1**), which results from I_2 oxidative addition, M-M bond cleavage and dissociation of two CO ligands, in the

case of the precursor **1.2**, or CO and phosphine substitution, in the case of the precursor **2.3**.

The reactions of **2.1** and **2.2** with PhCCH (excess, 50°C, 18h) and of **1.3** with CF₃CCCF₃ (excess, RT, 12h) afforded [Ir₃(CO)₆(PMe₃)(μ₃-η²-RCCR')(μ-PPh₂)] (R=H and R'=Ph, **5.1** and R=R'=CF₃, **5.3**, respectively) as the result of metal frame fragmentation processes and co-ordination of the alkyne in a triangular face.

We have also investigated the reactions of clusters **1.2**, **1.3** and of the anion [Ir₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)]⁻ with the compound 1,2,3-triphenylphosphirene (PhPCPh=CPh). Cluster **1.2** reacts with the phosphirene ring (RT, 3h) yielding [Ir₄(CO)₈(μ₃-η²-PhPCPh=CPh)(μ-PhPCPh=CHPh)(μ-PPh₂)] (**6.3**) as the result of substitution of two CO ligands for two phosphirene rings, opening of both rings and hydride migration to the olefin carbon of one of the PhPCPh=CPh chains. In contrast, cluster **1.3** reacts with the phosphirene ring (RT, 3h) to give only CO substitution products, [HIr₄(CO)₉·_n(PPh₃)(η¹-PhPCPh=CPh)_n(μ-PPh₂)] (n = 1, **6.5** and n = 2, **6.6**). However, under mild thermolytic condition (50°C, 12h), cluster **6.5** undergoes high yield conversion to the species [HIr₄(CO)₇(PPh₃)(μ₃-η²-PhPCPh=CPh)(μ-PPh₂)] (**6.7**), which results from P-C bond oxidative addition and CO ligand dissociation. The reaction of the phosphirene ring with the anion [Ir₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)]⁻ (**1.2A**) (-30°C, 3h) gives, after protonation with CF₃COOH, a phosphirene derivative of **1.2** which is analogous to **6.7** with a CO ligand in place of the PPh₃, [HIr₄(CO)₈(μ₃-η²-PhPCPh=CPh)(μ-PPh₂)] (**6.9**). Although both compounds possess M-H and M-C(sp²) bonds, only **6.9** undergoes reductive elimination of a C-H bond, under CO atmosphere, yielding the compounds [Ir₄(CO)₁₁(μ-PhPCPh=CHPh)(μ-PPh₂)] (**6.10**) and [Ir₄(CO)₁₀(μ-PhPCPh=CHPh)(μ-PPh₂)] (**6.11**). This result shows that the presence of a PPh₃ ligand in **1.3** is capable of stabilising the phosphirene derivative resulting from P-C bond oxidative addition.

The molecular structures of compounds **2.3**, **2.4**, **2.6**, **3.1**, **3.3**, **4.1**, **5.1**, **6.3**, **6.5**, **6.7** and **6.11** were established by X-ray diffraction studies and the solution structures of all compounds were investigated by spectroscopic methods.

CURRICULUM VITAE

1 DADOS PESSOAIS

Nome: Cláudio Marcos Ziglio

Filiação: Pedro José Ziglio e Ilda Papile Ziglio

Nascimento: 04/07/1973, Jaú/SP - Brasil

Carteira de identidade: 21169548 / ssp / SP / 17/06/1986

CPF: 14835923839

Endereço residencial: Rua Antonio Cesarino, 458, apto 1072

Bosque

13015290 Campinas, SP - Brasil

Telefone: (19) 2361879

E-mail: ziglio@iqm.unicamp.br / cziglio@ig.com.br

2 FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

1997 - 2000

Doutorado em Química (passagem direta do mestrado)

Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, São Paulo, Brasil.

Título: Uso de ligantes fosforados na sintonização da reatividade de clusters tetranucleares de irídio derivados de $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2)]$.

Orientador: Dra. Maria Domingues Vargas.

Bolsista do(a): 02/98 - 02/00 FAPESP

05/97 - 12/97 Comunidade Européia/CE

OBS: Durante o período de 05/97 a 12/97 realizei doutorado-sanduíche no laboratório do Dr. John Nixon na Universidade de Sussex, Brighton, Reino Unido.

1991 - 1995

Graduação em Química.

Universidade Estadual de Londrina, UEL, Paraná, Brasil.

3 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

3.1 Trabalhos resumidos em eventos

- 1 ZIGLIO, Cláudio Marcos, VARGAS, Maria Domingues, NIXON, John F., HITCHCOCK, Peter B. "Estudo das transformações do anel 1,2,3-trifenilfosfireno na esfera de coordenação do cluster hidreto $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ ", 23^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Poços de Caldas, MG, BRASIL (2000). Livro de Resumos: p.QI107.
- 2 ZIGLIO, Cláudio Marcos, VARGAS, Maria Domingues, NIXON, John F, BRAGA, Dario, GREPIONI, Fabrizia, DUCKETT, Simon. "Hydrogenation reactions of the PPh_3 , PMe_3 and dppm derivatives of $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$; study of the para- H_2 effect.", 5TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON INORGANIC CHEMISTRY, Brighton, REINO UNIDO, (1999).
- 3 ZIGLIO, Cláudio Marcos, VARGAS, Maria Domingues, NIXON, John F, HITCHCOCK, Peter B. "Phosphirene derivatives of tetrairidium carbonyl clusters.", 7TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE CHEMISTRY OF THE PLATINUM GROUP METALS, Nottingham, REINO UNIDO, (1999). Abstracts: p.P65.
- 4 ZIGLIO, Cláudio Marcos, VARGAS, Maria Domingues, NIXON, John F, BRAGA, Dario, GREPIONI, Fabrizia. "Síntese e caracterização de derivado do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ contendo ligantes fosfina e iodeto.", 22^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Poços de Caldas, MG, BRASIL (1999). Livro de Resumos: p.QI119.
- 5 ZIGLIO, Cláudio Marcos, VARGAS, Maria Domingues, ROSSETO, Renato, NIXON, John F, BRAGA, Dario, GREPIONI, Fabrizia. "Oxidative addition reaction of alkynes with $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10-n}(\text{PR}_3)_n(\mu\text{-PPh}_2)]$ ($n=1,2$ and $\text{R}=\text{Ph}, \text{Me}$): crystal and molecular structure of the novel trinuclear iridium cluster $[\text{Ir}_3(\text{CO})_6(\text{HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$." BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY, 1998, Angra dos Reis, BRASIL (1998). Abstracts: p.9-10.
- 6 ZIGLIO, Cláudio Marcos, VARGAS, Maria Domingues, ARAÚJO, Maria Helena de, NIXON, John F,

- BRAGA, Dario, GREPIONI, Fabrizia. "Hidrogenação de alguns derivados tetranucleares de irídio derivados de $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1)." 21ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Poços de Caldas, MG, BRASIL (1998). Livro de Resumos: p.QI062.
- 7 ZIGLIO, Cláudio Marcos, VARGAS, Maria Domingues, ARAÚJO, Maria Helena de, NIXON, John F, HITCHCOCK, Peter B, ALRESAYES, Saud. "Síntese, caracterização e estudo da fluxionalidade dos derivados mono e bissubstituídos de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ com os ligantes $[\text{Fe}(\text{P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ e $\{\text{P}(\text{Ph})\text{C}_2(\text{Ph})_2\}$." 21ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Poços de Caldas, MG, BRASIL (1998). Livro de Resumos: p.QI129.
- 8 ZIGLIO, Cláudio Marcos, VARGAS, Maria Domingues, BRAGA, Dario, GREPIONI, Fabrizia. "Síntese e caracterização de derivados de $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ com difosfinas." 20ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Poços de Caldas, MG, BRASIL (1997). Livro de Resumos: p.QI055.
- 9 ZIGLIO, Cláudio Marcos, VARGAS, Maria Domingues. "Estudos da fluxionalidade do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ e das suas reações com fosfinas." 19ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Poços de Caldas, MG, BRASIL (1996). Livro de Resumos: p.QI070.
- 10 ZIGLIO, Cláudio Marcos, MIYAZAWA, Mário, PAVAN, Marcos A. "Redução de Mg trocável do solo pela adição de CaCO_3 ." 18ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Caxambu, MG, BRASIL (1995). Livro de Resumos: p.AB017.
- 11 ZIGLIO, Cláudio Marcos, TAKASHIMA, Keiko. "Cinética e mecanismo da oxidação do ácido málico por vanádio V, V(V), em meio de ácido sulfúrico." 3ª ENCONTRO ESTADUAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA UEPG/UEL/UEM, Ponta Grossa, PR, BRASIL (1994).
- 12 ZIGLIO, Cláudio Marcos, TAKASHIMA, Keiko. "Cinética e mecanismo de oxidação de ácido tartárico por vanádio(V) em meio sulfúrico." II EVENTO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO DA UFPR, Curitiba, PR, BRASIL (1994).
- 13 ZIGLIO, Cláudio Marcos, TAKASHIMA, Keiko. "Oxidação de hidroxiácidos por vanádio(V) em meio de ácido sulfúrico: estudo cinético e mecanístico." 17ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Caxambu, MG, BRASIL (1994). Livro de Resumos: p.FQ060.

3.2 Apresentação oral em eventos

- 1 "Estudo das transformações do anel 1,2,3-trifenilfosfireno na esfera de coordenação do cluster hidreto $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ ", 23ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Poços de Caldas, MG, BRASIL, 26/05/2000.

3.3 Artigos completos publicados em periódicos

- 1 ZIGLIO, Cláudio Marcos, VARGAS, Maria Domingues, NIXON, John F., HITCHCOCK, Peter B. "1,2,3-triphenylphosphirene derivatives of the iridium carbonyl clusters $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9\text{L}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (L = CO, PPh_3) resulting from substitution, insertion and hydrometallation processes." *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, n.15, p.2527-2536; (2000).
- 2 ZIGLIO, Cláudio Marcos, MIYAZAWA, Mário, PAVAN, Marcos A. "Formas orgânicas e inorgânicas de mobilização do cálcio no solo." *Brazilian Archives of Biology And Technology*, v.42, n.2, p.257-262, (1999).
- 3 ZIGLIO, Cláudio Marcos, TAKASHIMA, Keiko, RONCONI, Célia Machado. "Kinetic and mechanistic aspects for the tartaric and oxidation by vanadium(V) in sulfuric acid medium." *International Journal of Chemical Kinetics*, v.30, n.1, p.55-61, (1998).
- 4 ZIGLIO, Cláudio Marcos, TAKASHIMA, Keiko. "Oxidation of malic acid by vanadium(v) in sulphuric acid medium: a kinetic and mechanistic investigation." *International Journal of Chemical Kinetics*, v.27, n.11, p.1055-1064, (1995).

ÍNDICE

RESUMO	v
ABSTRACT	vii
CURRICULUM VITAE	ix
LISTA DE ABREVIATURAS	xvi
LISTA DE COMPOSTOS	xviii
PREFÁCIO	xx
 CAPÍTULO 1 - Introdução Geral	 1
1.1 Estruturas de clusters carbonílicos	2
1.1.1 Modelos de ligação	4
1.2 Clusters carbonílicos tetranucleares	10
1.3 Química do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.2) e seus derivados	12
<i>Objetivos</i>	23
<i>Referências Bibliográficas</i>	24
 CAPÍTULO 2 - Síntese de derivados de $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.2) contendo fosfinas e difosfinas	 27
2.1 Introdução	27
2.1.1 Propriedades eletrônicas das fosfinas	29
2.1.2 Propriedades estéricas das fosfinas	33
2.1.3 Clusters Ir_4 contendo fosfinas	36
2.2 <i>Objetivos</i>	38
2.3 <i>Resultados e Discussão</i>	39
2.3.1 Reação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.2) com	

trimetilfosfina (PMe ₃)	39
2.3.2 Reação do cluster [HIr ₄ (CO) ₁₀ (μ-PPh ₂)] (1.2) com trifenilfosfina (PPh ₃)	49
2.3.3 Reação do cluster [HIr ₄ (CO) ₁₀ (μ-PPh ₂)] (1.2) com bis(difenilfosfina)metano (dppm)	53
2.3.4 Reação do cluster [HIr ₄ (CO) ₁₀ (μ-PPh ₂)] (1.2) com bis(difenilfosfina)etano (dppe)	61
2.3.5 Reação do cluster [HIr ₄ (CO) ₁₀ (μ-PPh ₂)] (1.2) com bis(difenilfosfina)butano (dppb)	63
2.3.6 Reação do cluster [HIr ₄ (CO) ₁₀ (μ-PPh ₂)] (1.2) com <i>cis</i> -bis(difenilfosfina)etileno (dppet)	66
2.3.7 Sobre as formas de coordenação das difosfinas nos derivados de [HIr ₄ (CO) ₁₀ (μ-PPh ₂)] (1.2)	67
2.4 Conclusões	70
2.5 Referências Bibliográficas	71
 CAPÍTULO 3 - Reações de derivados do cluster [HIr₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)] (1.2) com hidrogênio	 76
3.1 Introdução	76
3.1.1 Adição de H ₂ a clusters carbonílicos	82
3.1.2 Reações de complexos metálicos com <i>para</i> -hidrogênio: Uma técnica para detectar espécies em baixas concentrações por RMN	86
3.2 Objetivos	89
3.3 Resultados e Discussão	89
3.3.1 Reações dos clusters [HIr ₄ (CO) ₉ (PMe ₃)(μ-PPh ₂)] (2.1) e [HIr ₄ (CO) ₉ (PPh ₃)(μ-PPh ₂)] (1.3) com H ₂	90
3.3.2 Monitoramento por RMN da reação do cluster 2.1 com H ₂ através da técnica PHIP	97
3.3.3 Reações dos clusters [HIr ₄ (CO) ₈ (PMe ₃) ₂ (μ-PPh ₂)] (2.2) e [HIr ₄ (CO) ₈ (PPh ₃) ₂ (μ-PPh ₂)] (2.3) com H ₂	100
3.3.4 Reação do cluster [HIr ₄ (CO) ₈ (dppm)(μ-PPh ₂)] (2.4) com H ₂	104

3.4 Conclusões	106
3.5 Referências Bibliográficas	107
 CAPÍTULO 4 - Reações de derivados do cluster <i>[HIr₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)] (1.2) com iodo (I₂)</i>	 112
4.1 Introdução	112
4.2 Objetivos	116
4.3 Resultados e Discussão	117
4.4 Conclusões	121
4.5 Referências Bibliográficas	121
 CAPÍTULO 5 - Reações de derivados do cluster <i>[HIr₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)] (1.2) com alquinos</i>	 123
5.1 Introdução	123
5.1.1 Modos de coordenação de alquinos em clusters	125
5.2 Objetivos	131
5.3 Resultados e Discussão	132
5.3.1 Reações dos clusters [HIr ₄ (CO) ₉ (PMe ₃)(μ-PPh ₂)] (2.1) e [HIr ₄ (CO) ₈ (PMe ₃) ₂ (μ-PPh ₂)] (2.2) com HCCPh	132
5.3.2 Reações dos clusters [HIr ₄ (CO) ₁₀ (μ-PPh ₂)] (1.2) e [HIr ₄ (CO) ₉ (PPh ₃)(μ-PPh ₂)] (2.2) com CF ₃ CCCF ₃ (HBF)	138
5.4 Conclusões	141
5.5 Referências Bibliográficas	142
 CAPÍTULO 6 - Reações do cluster [HIr₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)] (1.2) <i>e alguns derivados com o anel 1,2,3-trifenilfosfireno</i>	 147
6.1 Introdução	147
6.1.1 Síntese de fosfirenos	149
6.1.2 Transformações de 1H-fosfirenos na esfera de coordenação de complexos metálicos	155
6.2 Objetivos	165

6.3 Resultados e Discussão	167
6.3.1 Reação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.2) com 1,2,3-trifenilfosfireno ($\text{PhPCPh}=\text{CPh}$)	167
6.3.2 Reação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.3) com 1,2,3-trifenilfosfireno ($\text{PhPCPh}=\text{CPh}$)	177
6.3.3 Termólise da mistura $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\eta^1\text{-PhPCPh}=\text{CPh})(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (6.5A-6.5D)	183
6.3.4 Termólise do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\eta^1\text{-PhPCPh}=\text{CPh})]$ (6.1)	187
6.3.5 Reação do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]^-$ com 1,2,3-trifenilfosfireno ($\text{PhPCPh}=\text{CPh}$)	190
6.3.6 Reações dos clusters $[\text{HIr}_4(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhPCPh}=\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (6.7) e $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhPCPh}=\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (6.9) com CO	191
6.4 Conclusões	196
6.5 Referências Bibliográficas	198
 CAPÍTULO 7 - Conclusões Gerais	 202
<i>Sugestões para trabalhos futuros</i>	204
<i>Referências Bibliográficas</i>	204
 CAPÍTULO 8 - Parte Experimental	 206
8.1 <i>Parte Experimental</i> Capítulo 2	208
8.2 <i>Parte Experimental</i> Capítulo 3	211
8.3 <i>Parte Experimental</i> Capítulo 4	214
8.4 <i>Parte Experimental</i> Capítulo 5	215
8.5 <i>Parte Experimental</i> Capítulo 6	217
8.6 <i>Referências Bibliográficas</i>	222
 Anexo I	 223
Anexo II	227
Anexo III	232

Anexo IV	237
Anexo V	241
Anexo VI	245
Anexo VII	249
Anexo VIII	252
Anexo IX	259
Anexo X	264
Anexo XI	268
Anexo XII	272

LISTA DE ABREVIATURAS

- DBU - 1,8-diazobicyclo[5,4,0]undec-7-eno
- dppm - bis(difenilfosfina)metano ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$)
- dppe - bis(difenilfosfina)etano ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$)
- dppp - bis(difenilfosfina)propano ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$)
- dppet - bis(difenilfosfina)etileno ($\text{Ph}_2\text{PCHCHPPh}_2$)
- dppb - bis(difenilfosfina)butano ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$)
- PAr_3 - triarilfosfina
- PPh_3 - trifenilfosfina
- PMe_3 - trimetilfosfina
- PCy_3 - tricicloexilfosfina
- P(OMe)_3 - trimetilfosfito
- P(OPh)_3 - trifenilfosfito
- PPh_2 - difenilfosfido
- PhPCPh=CPh - anel 1,2,3-trifenilfosfireno
- PhCCH - fenilacetileno
- HFB - hexafluor-2-butino ($\text{CF}_3\text{CCCCF}_3$)
- Me_3NO - óxido de trimetilamina
- THF - tetraidrofurano
- h - hora
- min - minuto
- T.A. - temperatura ambiente
- atm - atmosfera

p-H₂ - *para*-hidrogênio

IV - infravermelho

ν_{CO} - frequência de estiramento da ligação CO

vs - banda muito forte

s - banda forte

m - banda média

w - banda fraca

br - banda alargada

sh - ombro

RMN - ressonância magnética nuclear

RMN de ¹H - ressonância magnética nuclear de hidrogênio

RMN de ³¹P{¹H} - ressonância magnética nuclear de fósforo desacoplado de hidrogênio

RMN de ¹³C{¹H} - ressonância magnética nuclear de carbono desacoplado de hidrogênio

δ - deslocamento químico em ppm

J - constante de acoplamento

s - singleto

d - dubleto

dd - duplo dubleto

t - tripleto

m - multiplete

br - sinal alargado

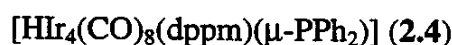
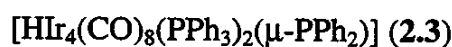
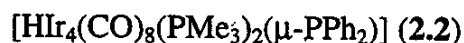
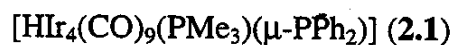
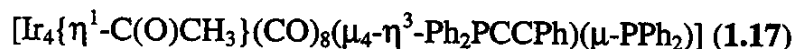
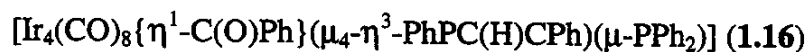
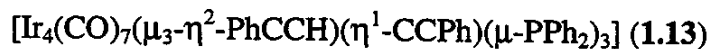
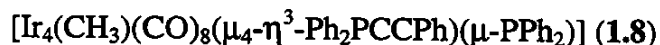
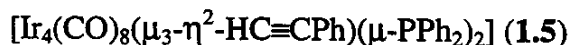
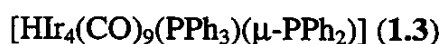
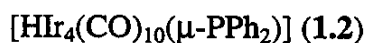
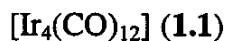
HMQC - heteronuclear multiple quantum coherence

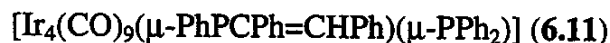
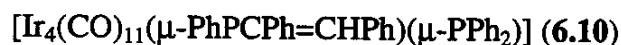
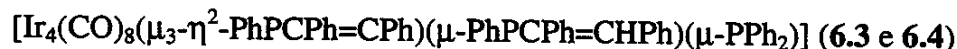
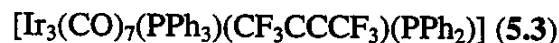
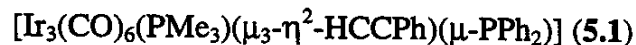
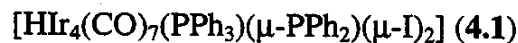
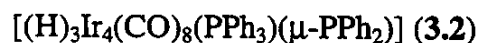
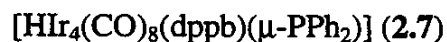
EXSY - exchange spectroscopy

PHIP - para-hydrogen-induced polarisation

CCD - cromatografia em camada delgada

LISTA DE COMPOSTOS





PREFÁCIO

O Capítulo 1 contém uma introdução geral que descreve alguns aspectos importantes sobre a química de clusters carbonílicos de metais de transição. Apresenta também uma revisão bibliográfica completa sobre o cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ e seus derivados. Neste Capítulo são apresentados os objetivos gerais desta tese.

Nos Capítulos 2 a 7 foram descritos e discutidos os estudos realizados neste trabalho de doutoramento. O Capítulo 2 trata da síntese de derivados do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ contendo fosfinas e difosfinas. Nos Capítulos 3, 4 e 5 são descritas as reações de alguns destes derivados com H_2 , I_2 e $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ ($\text{R}=\text{H}$ e $\text{R}'=\text{Ph}$ ou $\text{R}=\text{R}'=\text{CF}_3$), respectivamente. No Capítulo 6, por sua vez, são descritas as reações do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ e do seu derivado $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ com o composto 1,2,3-trifenilfosfireno.

O Capítulo 7 contém conclusões relativas ao trabalho realizado nesta tese, bem como algumas sugestões para trabalhos futuros.

Finalmente, no Capítulo 8 são apresentados todos os dados experimentais deste trabalho.

C.M.Z.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

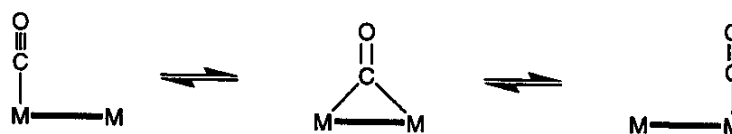
De acordo com a definição dada por Cotton,^{1,2} clusters metálicos são compostos que contêm um arranjo central de átomos metálicos unidos por ligações M-M e rodeados por uma camada externa de ligantes.^{3,4,5} Os clusters de metais de transição podem ser divididos em duas grandes classes que se diferenciam pelo tipo de ligante (doador ou receptor- π) que predomina na esfera de coordenação. Os clusters com ligantes doadores- π (ou π -básicos), tais como Cl^- , Br^- , I^- e OR^- , são formados, geralmente, por metais deficientes em elétrons do início da série de transição. Os clusters contendo metais do final da série de transição, por outro lado, estão geralmente associados a ligantes receptores- π (ou π -ácidos), tais como CO, NO e CNR, e são formados por metais em baixo estado de oxidação formal. A grande maioria dos compostos desta última classe, à qual esta tese se dedicará, apresenta ligantes carbonila e são freqüentemente chamados de *clusters carbonílicos*. O predomínio deste tipo de cluster deve-se ao fato de que a carbonila é um ligante bastante flexível que pode coordenar-se através dos modos terminal, em ponte (μ -CO) ou triplamente em ponte (μ_3 -CO), o que permite estabilizar diferentes arranjos metálicos.^{4,5}

Nos últimos 30 anos, observou-se um crescimento marcante da química de clusters metálicos, especialmente a dos clusters carbonílicos, com um grande número de novos compostos, tanto homo quanto heterometálicos, sendo preparados

e extensivamente estudados. Este interesse deve-se, sobretudo, ao fato de que os clusters metálicos possuem propriedades que não são observadas em complexos mononucleares e podem ser comparadas com as de superfícies metálicas. Por exemplo, os clusters metálicos podem interagir com substratos orgânicos e inorgânicos através de modos não convencionais envolvendo a cooperação de dois ou mais centros metálicos. Estes modos de coordenação podem alterar a reatividade destes substratos de maneira bastante particular, o que sugere um grande potencial no desenvolvimento de novas classes de catalisadores.⁶ Considerando a analogia entre clusters metálicos e superfície metálica, as transformações de fragmentos orgânicos e inorgânicos na esfera de coordenação de clusters podem auxiliar na compreensão de processos de quimissorção em superfícies metálicas.⁷

Outra característica importante dos clusters metálicos é a capacidade de sofrer rearranjos moleculares através da migração de ligantes de um sítio de coordenação para outro.^{7,8,9,10} Esta mobilidade de ligantes, que é comparada com a mobilidade térmica de substratos em superfícies metálicas, pode ser uma etapa importante em processos catalíticos, pois permite a aproximação entre moléculas dos reagentes. Muitos clusters carbonílicos sofrem rearranjos moleculares bastante estudados que envolvem a migração de ligantes carbonila através da mudança do modo de coordenação deste ligante de terminal para ponte,^{9,10} como ilustrado no esquema 1.1.

Esquema 1.1

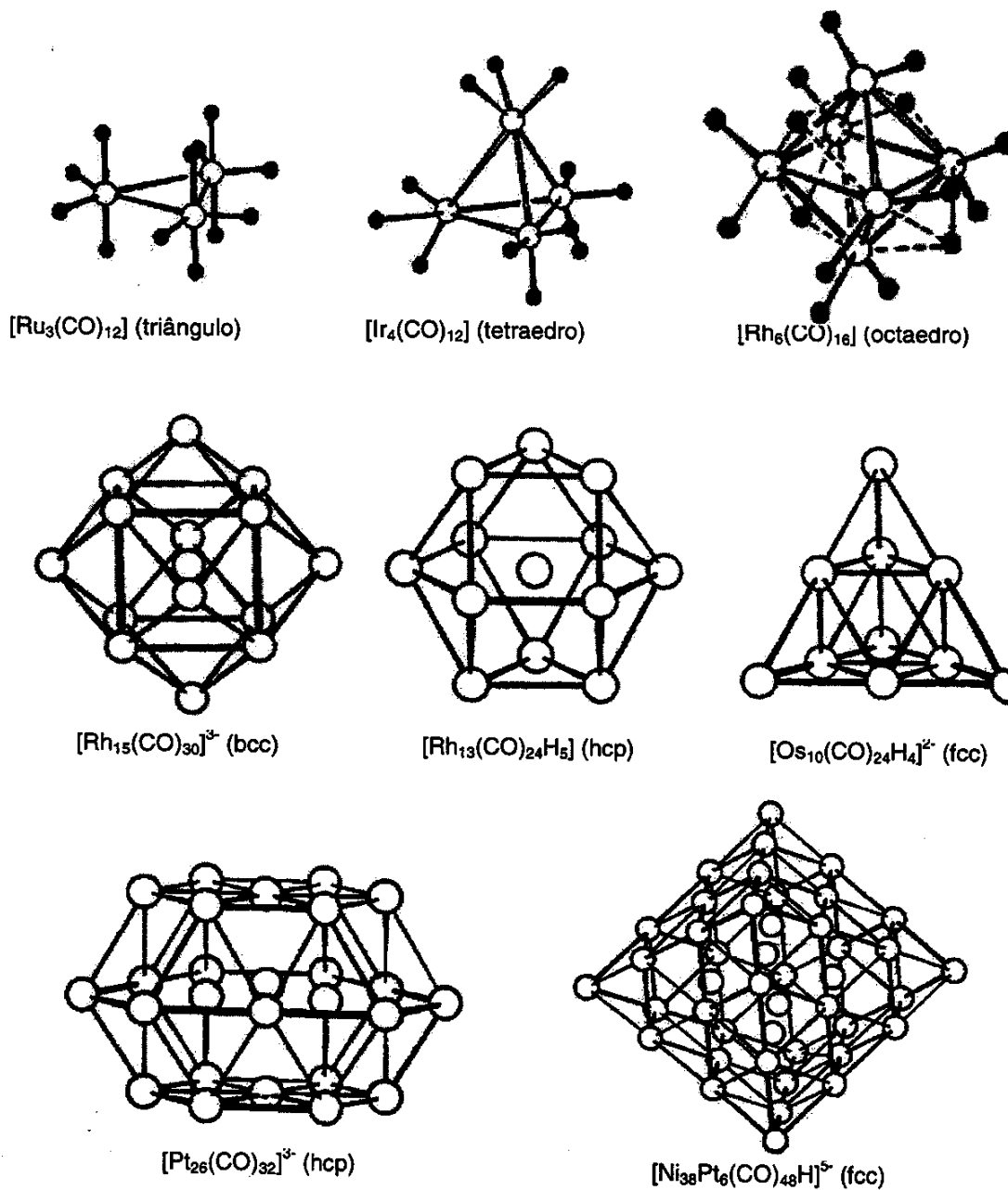


1.1 - Estruturas de clusters carbonílicos

Os arranjos dos átomos metálicos dos clusters carbonílicos formam figuras geométricas que variam de um simples triângulo, no caso de espécies trinucleares, a poliedros complexos, em clusters de alta nuclearidade, que são melhor descritos como fragmentos de estruturas metálicas de empacotamento compacto, tais como a

hexagonal (hcp), a cúbica de corpo centrada (bcc) e a cúbica de face centrada (fcc). O esquema 1.2 exibe alguns exemplos de clusters carbonílicos com diferentes arranjos metálicos.

Esquema 1.2



A ferramenta mais importante para se estudar a estrutura de clusters metálicos é certamente a análise de difração de raios-X de monocristal, pois além de estabelecer a geometria do cerne metálico, também possibilita determinar inequivocamente os modos de coordenação dos diferentes ligantes. A espectroscopia de absorção no IV, por sua vez, permite identificar carbonilas coordenadas de modo terminal [ν_{CO} 2150-1900 cm^{-1}], em ponte [ν_{CO} 1850-1750] e triplamente em ponte [ν_{CO} 1800-1600] em clusters carbonílicos.¹¹ Além disso, é possível estabelecer se ocorreu substituição de CO de clusters carbonílicos por ligantes melhores doadores- σ e piores receptores- π , tais como fosfina e arsina, através do deslocamento das bandas de ν_{CO} para frequências mais baixas.⁴

Estudos estruturais também podem ser realizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). A RMN de ^1H permite caracterizar clusters que contêm fragmentos orgânicos coordenados, tais como alquilas, arilas, alquinos, etc... Esta técnica também é particularmente importante para caracterizar a presença de ligantes hidreto, cujos sinais aparecem em $\delta < 0$. No caso da RMN de ^{13}C , além da caracterização de fragmentos orgânicos coordenados, informações importantes sobre as posições e os modos de coordenação das carbonilas também podem ser obtidas, desde que sejam utilizadas amostras enriquecidas com ^{13}CO .¹⁰ No caso de clusters contendo ligantes fosforados a técnica de RMN de ^{31}P é extremamente útil para se determinar a estereoquímica dos compostos.¹²

1.1.1 - Modelos de ligação

As estruturas dos clusters de metais de transição podem ser descritas com base nos modelos de ligação localizada ou deslocalizada. No primeiro caso, as ligações M-M são definidas como interações do tipo 2centros-2elétrons, as quais são localizadas exatamente nas arestas do arranjo metálico. A racionalização e a previsão das geometrias dos clusters, considerando este modelo de ligação, são possíveis através da regra do número atômico efetivo (veja abaixo). Este modelo falha nos casos de muitos clusters, especialmente nos de espécies de alta

nuclearidade (> 6), pois as arestas do poliedro não representam necessariamente ligações formais. Nestes casos, o modelo de ligação deslocalizada é mais adequado para explicar as ligações do poliedro, visto que não as considera como ligações clássicas de 2centros-2elétrons. Baseado neste modelo de ligação, foi formulada a teoria dos pares de elétrons do poliedro (conhecida como regras de Wade-Mingos),^{13,14} que também permite racionalizar e prever a geometria de clusters metálicos (veja abaixo).

Regra do número atômico efetivo (NAE) - Esta regra, que é baseada no modelo de ligação localizada nas arestas do poliedro, considera que os átomos metálicos utilizam nove orbitais de valência para acomodar, além dos próprios elétrons de valência, os elétrons doados pelos ligantes e os provenientes das ligações M-M (cada centro metálico contribui com 1 elétron para a ligação M-M). Desta forma, é possível estabelecer quantas ligações M-M cada centro metálico forma através da contagem dos elétrons de valência do metal e dos elétrons doados pelos ligantes, considerando que cada centro metálico tende em alcançar a configuração de um gás nobre (18 elétrons). O cluster $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, por exemplo, apresenta três centros metálicos contendo 16 elétrons cada (8 elétrons de valência do metal e 8 elétrons doados por 4 ligantes CO), indicando que cada centro metálico alcança a configuração de um gás nobre através da formação de duas ligações M-M, o que está de acordo com a estrutura deste composto. No entanto, é mais conveniente contar os elétrons do cluster como um todo, visto que, em muitos casos, apesar das arestas do esqueleto metálico representarem ligações de 2centros-2elétrons, cada centro metálico não satisfaz a configuração de um gás nobre isoladamente. Através do número total de elétrons de valência (nev) é possível prever quantas ligações M-M estão presentes na estrutura de clusters com nuclearidade n que obedecem a regra do NAE (equação 1.1). Por exemplo, o cluster tetranuclear $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ apresenta 60 elétrons de valência, logo são previstas 6 ligações M-M pela equação 1.1, o que está

de acordo, segundo o modelo de ligação localizada, com a estrutura desta espécie que apresenta um arranjo metálico com geometria tetraédrica.

$$n^{\circ}_{\text{M-M}} = \frac{1}{2} (18n - \text{nev}) \quad 1.1$$

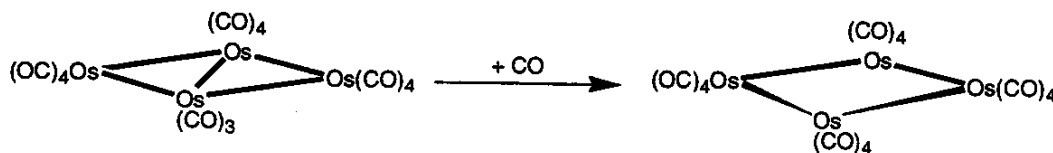
A regra do NAE permite, portanto, prever a estrutura de clusters através da correlação entre o número de elétrons de valência e a geometria do arranjo metálico, como mostrado na tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Relação entre o número de elétrons de valência (nev) e a geometria do arranjo metálico.

nev	n ^o ligações M-M	forma geométrica	exemplo
48	3	triângulo	[Os ₃ (CO) ₁₂]
60	6	tetraedro	[Ir ₄ (CO) ₁₂]
62	5	borboleta/balsa	[Re ₄ (CO) ₁₆] ²⁻
72	9	bipirâmide trigonal	[Os ₅ (CO) ₁₆]

De acordo com este modelo, a adição de um par de elétrons, seja eletroquimicamente ou pela adição de ligantes, resulta na ruptura de uma das ligações M-M localizadas do poliedro. Este processo é observado, por exemplo, na formação do cluster [Os₄(CO)₁₆] (64 elétrons de valência, geometria retangular) a partir da adição de um CO ao cluster [Os₄(CO)₁₅] (62 elétrons de valência, geometria *balsa*), esquema 1.3.¹⁵

Esquema 1.3



Como antecipado acima, a regra do NAE apresenta limitações nos casos de clusters de nuclearidade 6 ou maior. O composto [Os₆(CO)₁₈]²⁻, por exemplo, possui 86 elétrons e apresenta geometria octaédrica (figura 1.1),¹⁶ enquanto que pela regra do NAE, que considera 12 ligações M-M formais, o número de elétrons de valência

deveria ser 84. Esta geometria, entretanto, pode ser explicada pelas regras de Wade-Mingos.

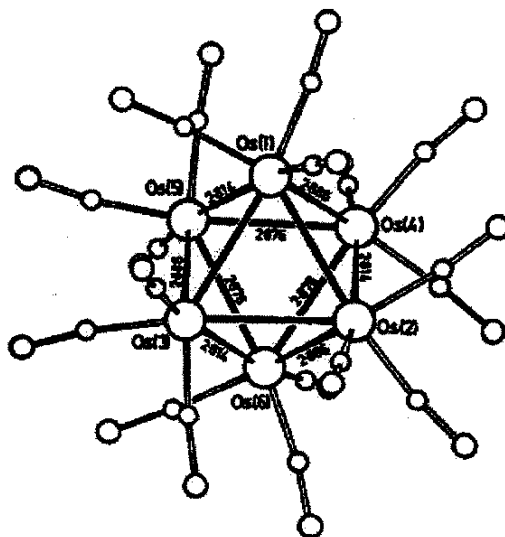


Figura 1.1 - Estrutura molecular do cluster $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$ (Ref. 16). Arranjo metálico com geometria octaédrica.

Teoria dos pares de elétrons do esqueleto (ou Regras de Wade-Mingos)^{13,14} - Estas regras são formuladas com base no conceito de ligações deslocalizadas, que estabelece que os elétrons de valência dos clusters carbonílicos ocupam orbitais moleculares deslocalizados sobre o esqueleto metálico. As regras de Wade-Mingos relacionam a geometria de um cluster carbonílico com o número de pares de elétrons envolvidos nas ligações do esqueleto estrutural desta espécie, porém, neste modelo, as arestas do poliedro metálico do cluster não mais correspondem a ligações clássicas M-M.

Inicialmente elaborada por Wade para racionalizar as estruturas de boranos,¹³ a teoria dos pares de elétrons do esqueleto foi estendida imediatamente para a química de clusters carbonílicos -com o auxílio da analogia isolobal.^{13,14} Os arranjos estruturais observados, tanto nos boranos, quanto em uma variedade de clusters carbonílicos, podem ser divididos em três classes: *closo*, *nido* e *aracno*. As estruturas *nido* e *aracno* são derivadas das estruturas correspondentes *closo* através da remoção de um ou dois vértices do poliedro, respectivamente, como mostrado na

figura 1.2. De acordo com as regras de Wade as estruturas *closo*, *nido* e *aracno* correspondentes apresentam o mesmo número de pares de elétrons do esqueleto (PEEs), que são relacionados da seguinte forma: *closo* ($\text{PEEs} = n+1$), *nido* ($\text{PEEs} = n+2$) e *aracno* ($\text{PEEs} = n+3$), onde n é o número de átomos do esqueleto (figura 1.2).

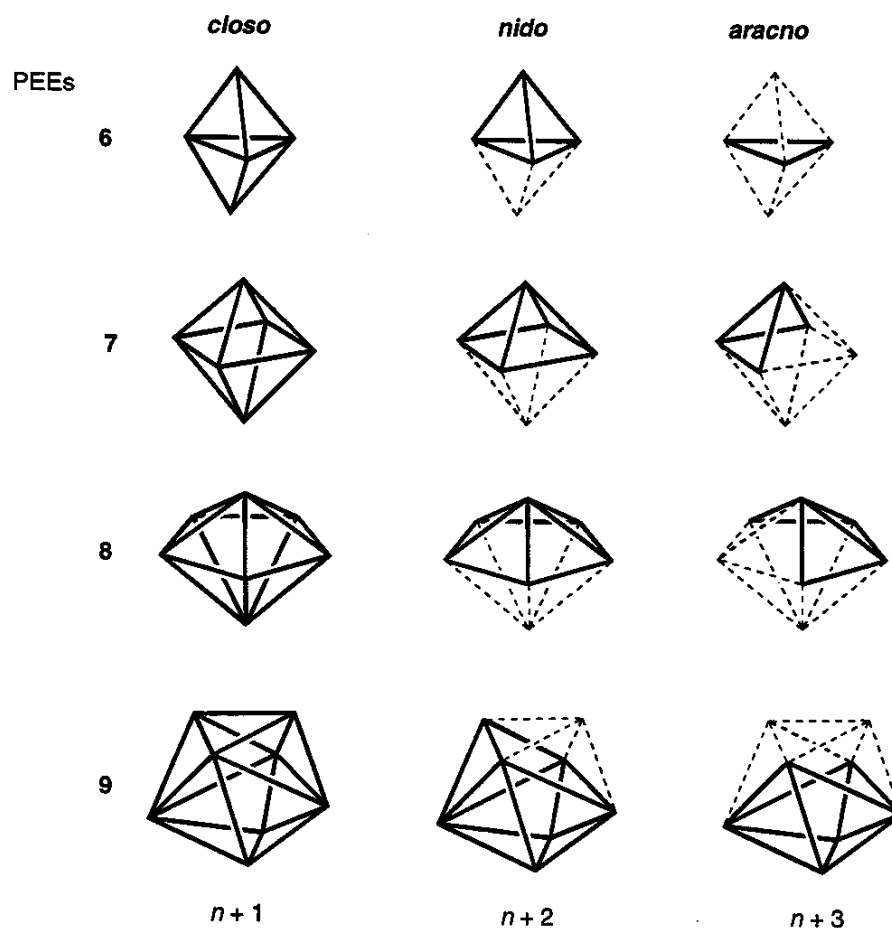


Figura 1.2 - Exemplos de estruturas *closo*, *nido* e *aracno*. Correlação entre as estruturas e o número de pares de elétrons do esqueleto (PEEs).

O número de PEEs dos boranos é calculado considerando que cada fragmento B-H do poliedro contribui com 2 elétrons, já que o terceiro elétron de valência do átomo de boro está envolvido na ligação B-H. O borano $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$, por exemplo, contém 7 PEEs provenientes dos 6 fragmentos B-H e da carga da molécula, o que está de acordo com a estrutura *closo*-octaédrica ($\text{PEEs} = n+1 = 7$). No caso dos clusters carbonílicos, as regras de Wade-Mingos estabelecem que apenas três dos nove orbitais de valência de cada fragmento metálico são utilizados para as ligações do

esqueleto estrutural, enquanto que os outros seis orbitais são utilizados em ligações M-ligante (σ e π). Desta forma, dos 43 pares de elétrons de valência do cluster $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$ (figura 1.1), por exemplo, 36 ($6n$) ocupam os orbitais envolvidos em ligações M-ligante, restando 7 pares para as ligações do esqueleto metálico, justamente o número esperado de PEEs para um cluster com geometria *closo*-octaédrica ($\text{PEEs} = n+1 = 7$). A equação 1.2 apresenta uma fórmula geral para o

$$\text{PEEs} = \frac{1}{2} [(\Sigma M + \Sigma L + z) - 12n_M] \quad 1.2$$

cálculo do número de PEEs em clusters carbonílicos, onde n_M é o número de átomos metálicos, M o número de elétrons de valência de cada centro metálico, L o número de elétrons doados pelos ligantes e z a carga total do cluster.

O princípio da analogia isolobal¹⁷ também permite que as regras de Wade-Mingos descritas acima sejam aplicadas para compostos em que esqueleto estrutural é formado pela combinação de metais de transição e elementos do grupo principal. A figura 1.3 mostra que o fragmento $[\text{Os}(\text{CO})_3]^-$ é isolobal a uma entidade C-H,

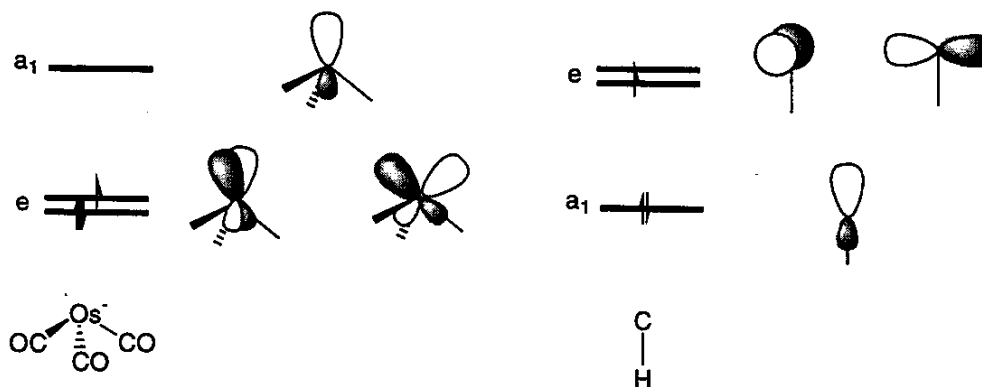


Figura 1.3 - Comparação entre os orbitais de fronteira dos fragmentos isolobais $[\text{Os}(\text{CO})_3]^-$ e CH.

visto que ambos possuem um conjunto de três orbitais de fronteira que podem participar das ligações do esqueleto. Desta forma, se dois fragmentos $[\text{Os}(\text{CO})_3]^-$ forem substituídos por dois grupos C-R no cluster carbonílico $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$, por exemplo, a geometria do esqueleto estrutural não deve ser alterada, já que o cluster formado, $[\text{Os}_4(\text{CO})_{12}(\text{RCCR})]$,¹⁸ apresentará o mesmo número de PEEs que o cluster

carbonílico binário. Esta previsão está de acordo com as estruturas moleculares determinadas para os dois compostos, figuras 1.1¹⁶ e 1.4¹⁸, apesar do esqueleto octaédrico do cluster $[\text{Os}_4(\text{CO})_{12}(\text{RCCR})]$ ser distorcido devido à diferença de tamanho dos átomos de ósmio e carbono (figura 1.4). A equação 1.2 pode, portanto, ser modificada para calcular o número de PEEs de clusters deste tipo:

$$\text{PEEs} = \frac{1}{2} \{[(\Sigma M + \Sigma L + z) - n_M 12]\} + \{[(\Sigma P + \Sigma R) - n_P 2]\} \quad 1.3$$

onde n_P é o número de átomos do grupo principal que forma o poliedro, P o número de elétrons de valência destes átomos e R o número de elétrons doados pelos respectivos substituintes. No caso do fragmento RCCR, cada átomo de carbono contribui com 4 elétrons de valência e cada grupo R com 1 elétron.

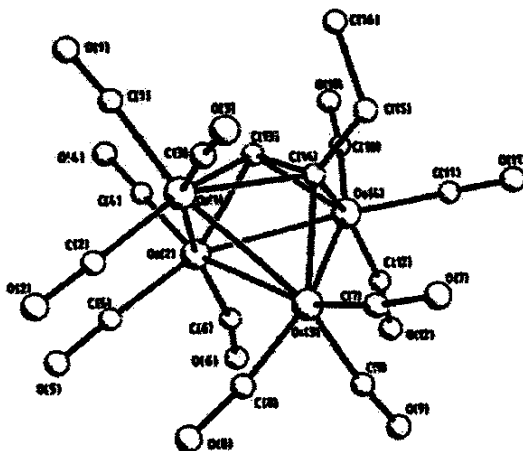


Figura 1.4 - Estrutura molecular do cluster $[\text{Os}_4(\text{CO})_{12}(\text{HCCEt})]$ (Ref. 18). Arranjo estrutural com geometria octaédrica.

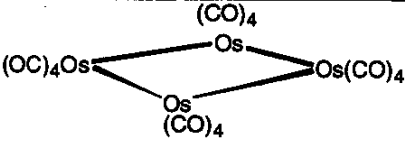
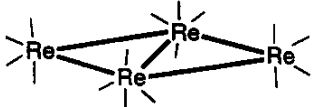
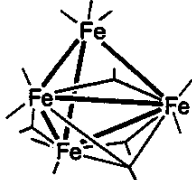
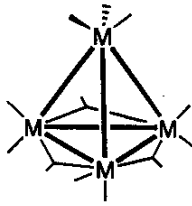
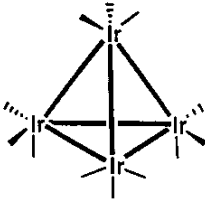
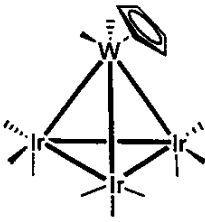
1.2 - Clusters carbonílicos tetranucleares

O primeiro exemplo deste tipo de cluster descrito na literatura, $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$, foi preparado em 1910 por Mond, Hirtz e Cowap através da termólise do dímero $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$.¹⁹ A estrutura deste cluster no estado sólido, porém, só foi esclarecida totalmente em 1966 por Wei e Dahl.²⁰ Em 1960, o primeiro exemplo de cluster carbonílico tetranuclear misto, $[\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}]$, foi descrito na literatura por Chini e colaboradores.²¹ Atualmente, uma grande variedade de clusters carbonílicos

tetranucleares são conhecidos, e alguns exemplos simples são relacionados na tabela 1.2.

Dentre todos os clusters com esta nuclearidade, o dodecacarboniltetrairídio, $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (**1.1**), tem sido um dos compostos mais estudados,^{22,23} devido, principalmente, à facilidade de obtenção deste cluster²⁴ e à inevitável analogia com a rica química dos complexos organometálicos mononucleares de irídio. O cluster **1.1**, entretanto, é pouco reativo, o que é característico de clusters de metais da terceira série de transição, e praticamente insolúvel nos solventes orgânicos ordinários. As reações de **1.1** com fosfinas, fosfitos, arsinas e alquenos, portanto, foram inicialmente investigadas a altas temperaturas, o que favorecia a formação de derivados polisubstituídos. Uma rota alternativa para a síntese de derivados de **1.1** contendo uma variedade de ligantes envolve a formação da espécie aniônica $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]^-$ através da reação de **1.1** com $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$, em THF sob refluxo.²⁵ A partir desta espécie são produzidos, seletivamente, derivados monosubstituído de **1.1** quando o ligante brometo é abstraído por um sal de prata (ex. AgSbF_6) na presença do nucleófilo desejado. A partir desta rota, portanto, muitos derivados de **1.1** foram preparados e extensivamente estudados.²² Dentre eles destaca-se o composto $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**1.2**),²⁶ cujos estudos desenvolvidos no grupo de M. D. Vargas revelaram uma química bastante rica, o que deve-se, provavelmente, à presença dos ligantes hidreto e fosfido que aumentam o estado de oxidação formal do poliedro metálico.

Tabela 1.2 - Exemplos selecionados de clusters carbonílicos tetranucleares.

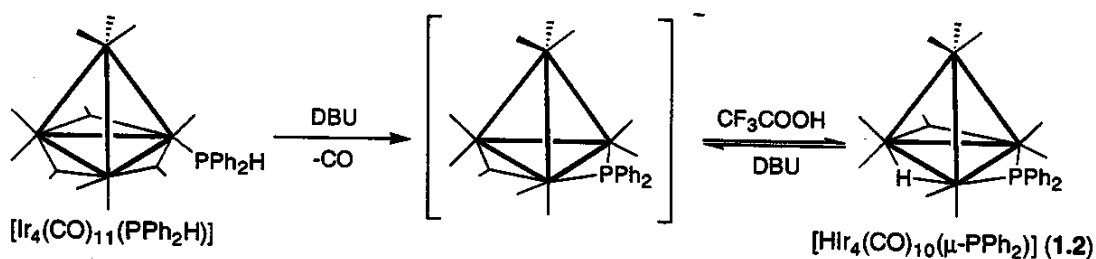
cluster	estrutura	Ref.
$[\text{Os}_4(\text{CO})_{16}]$		15
$[\text{Re}_4(\text{CO})_{16}]^{2-}$		27
$[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$		28
$[\text{M}_4(\text{CO})_{12}]$ (M = Co ou Rh)		29, 30
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$		31
$[\text{CpWIr}_3(\text{CO})_{11}]$		32

1.3 - Química do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.2) e seus derivados

O composto 1.2 é sintetizado em alto rendimento a partir de um derivado do cluster 1.1 contendo um ligante difenilfosfina, $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$.²⁶ Na presença de

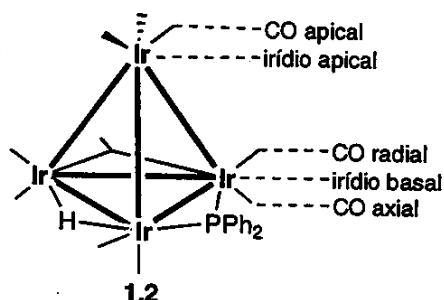
DBU, à temperatura ambiente, o hidrogênio deste ligante é abstraído na forma de H^+ e o grupo PPh_2^- formado coordena-se em ponte ao poliedro através da substituição de uma carbonila. A espécie aniônica produzida, $[Ir_4(CO)_{10}(\mu-PPh_2)]^-$, é protonada em seguida com CF_3COOH , o que resulta no cluster **1.2** com rendimento superior a 80%. O ligante hidreto do cluster **1.2** é facilmente removido com DBU, o que produz novamente a espécie aniônica, como ilustrado no esquema 1.4. O cluster **1.2** também pode ser obtido em bom rendimento (75%) através de um método alternativo que consiste na transformação do cluster $[Ir_4(CO)_{11}(PPh_2Cl)]$ na superfície de sílica gel.³³

Esquema 1.4



A estrutura do cluster **1.2** contém um arranjo metálico com geometria tetraédrica, no qual os três ligantes em ponte, fosfido, hidreto e carbonila, definem o plano basal da estrutura. Os átomos metálicos que compõem o plano basal são chamados de basais, enquanto que o átomo situado fora do plano basal é chamado de apical. Cada irídio basal do cluster **1.2** apresenta duas carbonilas terminais, uma radial (ou equatorial) e uma axial, enquanto que o irídio apical apresenta três carbonilas terminais, que também são denominadas carbonilas apicais (veja esquema 1.5).

Esquema 1.5



O três ligantes diferentes coordenados em modo ponte no plano basal da molécula tornam o cluster **1.2** assimétrico. Conseqüentemente, este cluster deve existir na forma de dois isômeros ópticos (enantiômeros), figura **1.5a**. No entanto, foi determinada a estrutura de apenas um dos isômeros ópticos por um estudo de difração de raios-X de monocristal, ilustrada na figura **1.5b**.²⁶

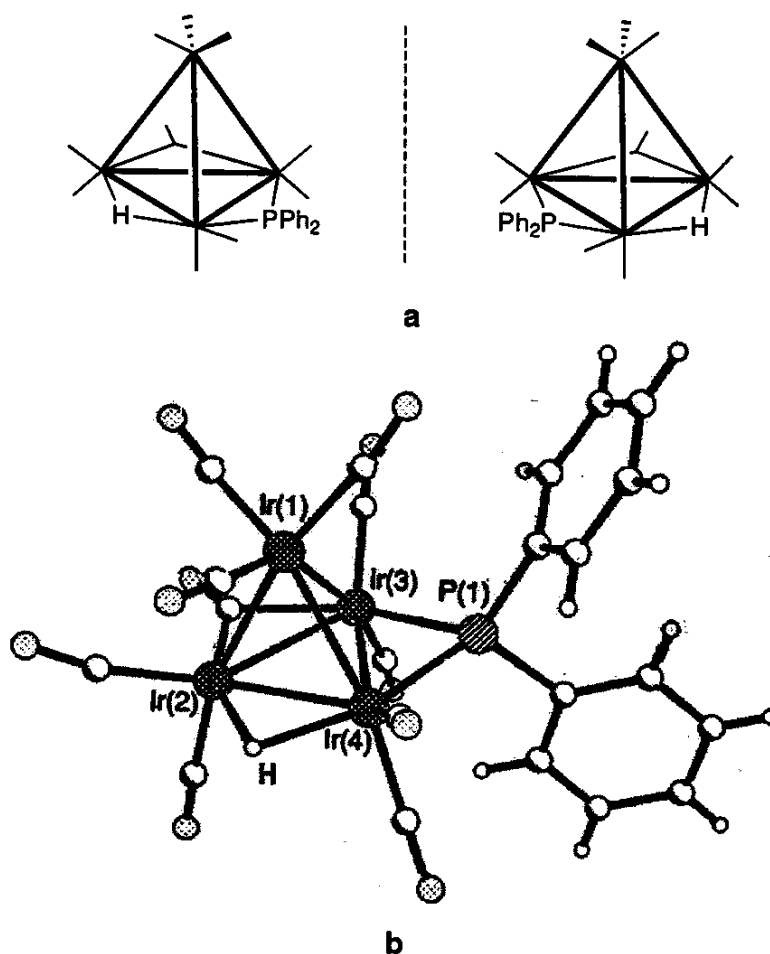
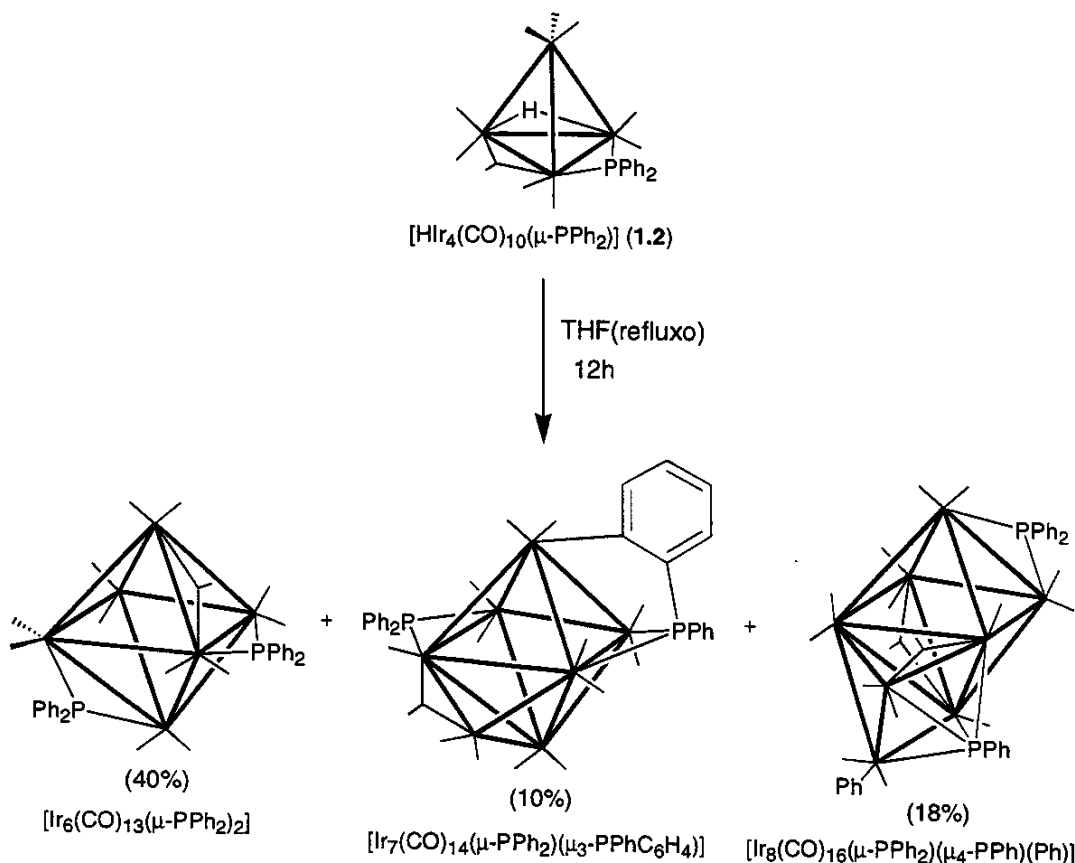


Figura 1.5 - Estruturas esquemáticas dos dois isômeros ópticos do cluster **1.2**, **a**. Estrutura molecular de um dos isômeros ópticos do cluster **1.2** determinada por ua análise de difração de raios-X, **b**.²⁶

O cluster **1.2** é estável em solventes não coordenantes (tolueno, CH_2Cl_2) por vários dias, porém sofre transformações sob condições termolíticas. Quando uma solução de **1.2** foi aquecida em THF sob refluxo, três novos compostos foram obtidos (esquema **1.6**): $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{13}(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (40%), $[\text{Ir}_7(\text{CO})_{14}(\mu\text{-PPh}_2)(\mu_3\text{-$

Esquema 1.6



PPhC_6H_4) (10%) e $[\text{Ir}_8(\text{CO})_{16}(\mu\text{-PPh}_2)(\mu_4\text{-PPh})(\text{Ph})]$ (18%).³³ A formação destes compostos de nuclearidade 6, 7 e 8, respectivamente, envolve a fragmentação do cluster **1.2** e a recombinação dos fragmentos.

A reação do cluster **1.2** com uma série de nucleófilos, PPh_3 , PPh_2Me , $\text{P}(\text{OPh})_3$ e $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-X})_3$ [$\text{X} = \text{OMe}$, Me , H , Cl e F], em condições brandas, resulta no produto da substituição de uma carbonila axial, $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9\text{L}(\mu\text{-PPh}_2)]$, em rendimentos altos (90-70%).²⁶ Estes derivados monosubstituídos apresentam estruturas semelhantes à do precursor **1.2**, o que foi confirmado pela análise de difração de raios-X do composto $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**1.3**). Na figura 1.6 encontram-se as estruturas moleculares dos clusters **1.2** e **1.3**, determinadas por estudos de difração de raios-X, para comparação.²⁶

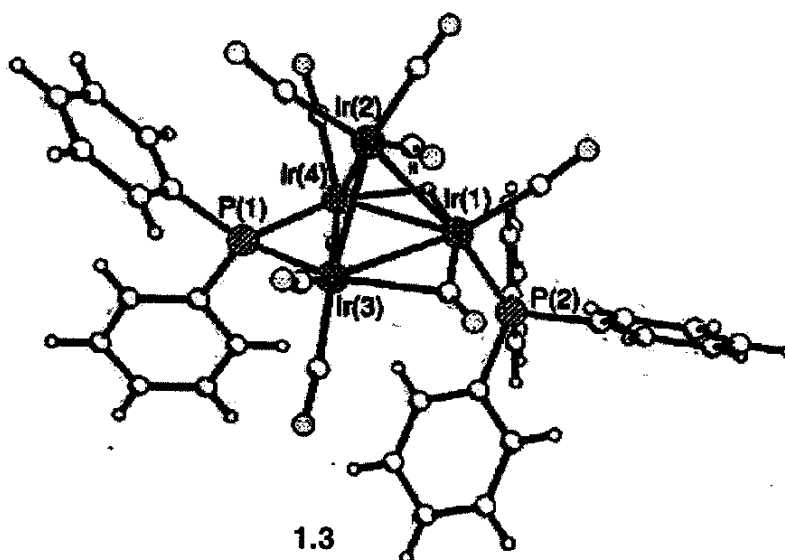
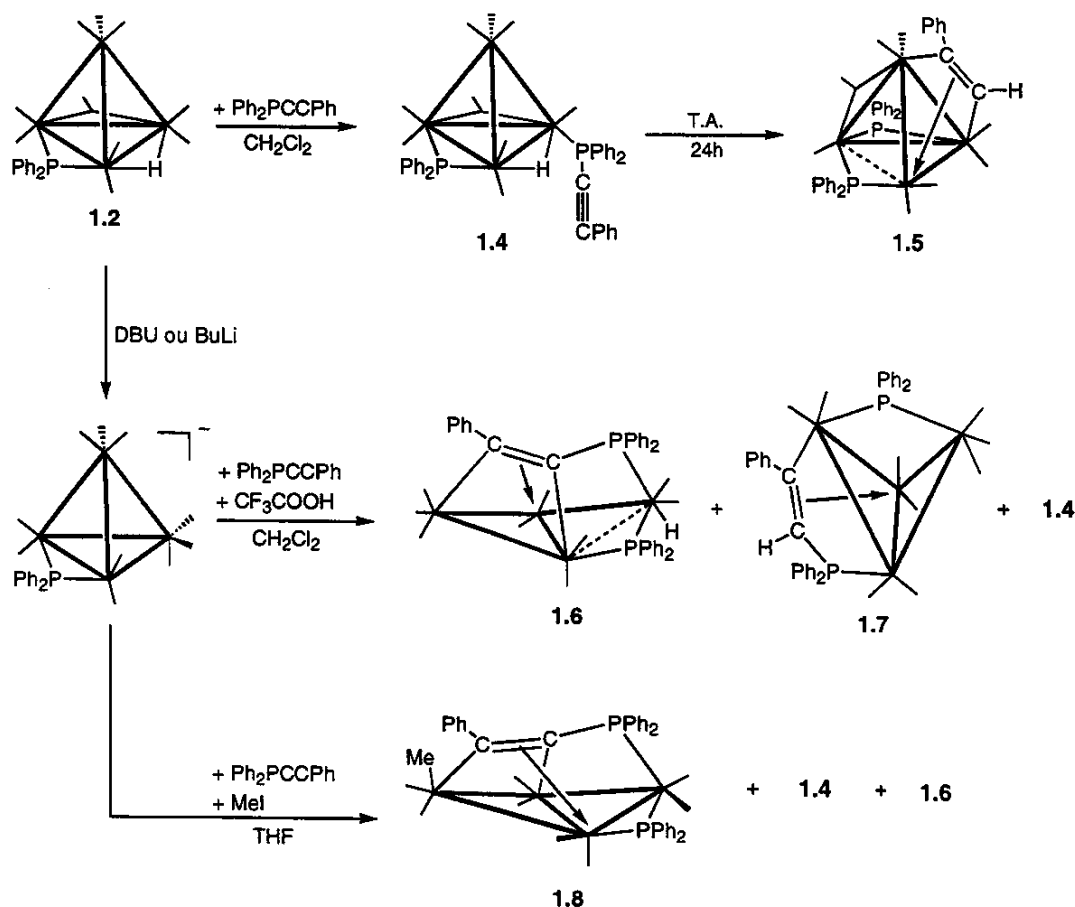


Figura 1.6 - Estrutura molecular do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.3).²⁶

Apesar da grande labilidade demonstrada pelo cluster 1.2 nas reações com fosfinas e fosfitos, ele se mostrou inerte frente a alquinos e alquenos em uma variedade de condições.³⁴ Um ligante alquino, entretanto, formou-se na esfera de coordenação do cluster 1.2 através da reação com fosfinoacetileno ($\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$).^{35,36} O produto monosubstituído formado inicialmente em 70% de rendimento, $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.4), sofre conversão quantitativa em $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (1.5), que contém um HCCPh coordenado a uma das faces triangulares do poliedro metálico, como ilustrado no esquema 1.7. Foi proposto que a formação do cluster 1.5 envolve inicialmente a adição oxidativa da ligação P-C_{sp} do ligante $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ ao poliedro metálico, a qual resulta em ligantes fosfido ($\mu\text{-PPh}_2$) e acetileto. Este último sofre, em seguida, inserção na ligação meta-hidreto para formar o produto 1.5. Dois produtos diferentes são obtidos quando o derivado aniônico de 1.2, $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]^-$, é gerado em solução (via desprotonação com DBU ou BuLi) na presença de $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ e, em seguida, a mistura é protonada com CF_3COOH (esquema 1.7): $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.6), 30%, e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PC(H)CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.7), 40%.^{35,37} O composto 1.6 apresenta o ligante fosfinoacetileno interagindo com os

Esquema 1.7



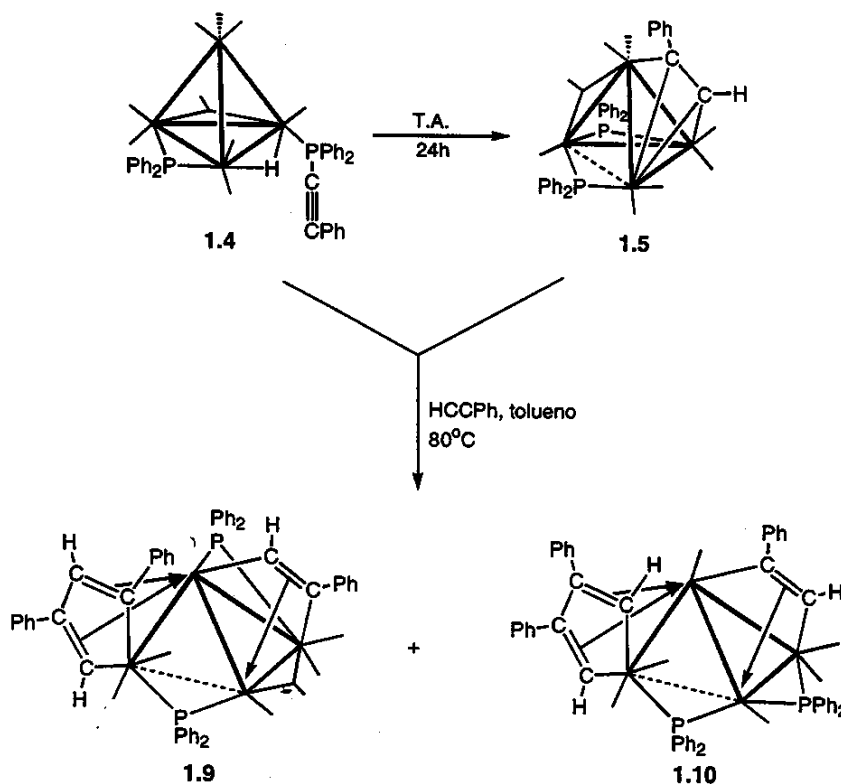
quatro átomos metálicos, os quais exibem um arranjo com geometria balsa com uma das arestas alongadas. O composto **1.7**, por outro lado, é resultado da protonação do ligante fosfinoacetileno, resultando no ligante $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{H})\text{CPh}$, que interage com uma das faces do poliedro metálico com geometria borboleta.^{35,37}

Quando a reação entre a espécie aniônica $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]^-$ e o fosfinoacetileno é realizada na presença de MeI, além de **1.4** e **1.6**, um novo produto contendo um ligante metila coordenado ao poliedro metálico também é formado em 40% de rendimento, $[\text{Ir}_4(\text{CH}_3)(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**1.8**), esquema **1.7**.³⁸ Assim como no cluster **1.6**, o ligante fosfinoacetileno em **1.8** coordena-se aos quatro átomos metálicos.

Reações envolvendo alguns destes derivados do cluster **1.2** descritos acima também foram investigadas pelo grupo de M. D. Vargas, as quais serão descritas brevemente a seguir.

Os clusters **1.4** e **1.5**, reagem com fenilacetileno (HCCPh) produzindo, nos dois casos, os compostos isoméricos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhCCH})(\mu\text{-}\eta^4\text{-PhCC(H)C(Ph)CH})(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (**1.9**) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhCCH})(\mu\text{-}\eta^4\text{-HCC(Ph)C(Ph)CH})(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (**1.10**), em 40 e 30% de rendimento, respectivamente, esquema **1.8**.³⁹ Os dois produtos apresentam um acetileno coordenado a uma face triangular e um grupo metalaciclo-pentadieno, formado pelo acoplamento cabeça-cauda, no composto **1.9**, e cauda-cauda, no composto **1.10**, de duas moléculas de HCCPh.

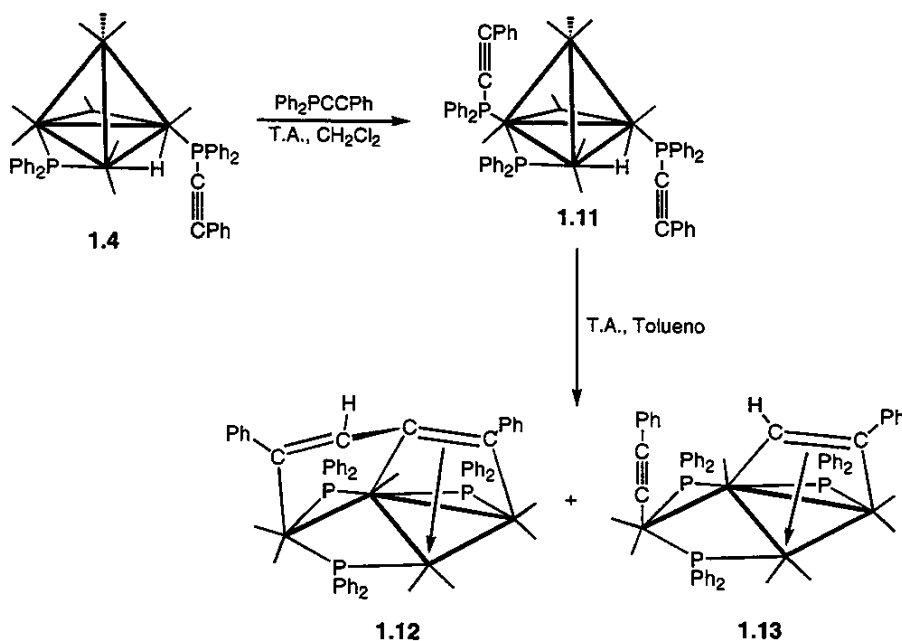
Esquema 1.8



O cluster **1.4** reage com um equivalente adicional de fosfinoacetileno, levando à formação do derivado contendo dois ligantes $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ terminais em 90% de

rendimento, $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**1.11**).³⁹ Esta espécie, entretanto, sofre fácil conversão para dois outros compostos resultantes da quebra da ligação P-C_{sp} dos dois ligantes fosfinoacetileno (esquema 1.9): $[\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-PhCCC(H)CPh})(\mu\text{-PPh}_2)_3]$ (**1.12**), 45%, e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhCCH})(\eta^1\text{-CCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_3]$ (**1.13**), 40%. No produto **1.12** a ativação dos ligantes fosfinoacetileno foi acompanhada pelo acoplamento entre os dois fragmentos acetileno e a migração do hidreto metálico para o novo ligante. A migração do hidreto também está envolvida na formação de **1.13**, porém, neste caso não ocorreu o acoplamento entre os fragmentos orgânicos insaturados. É interessante notar que o cluster **1.13** é um dos raros exemplos de cluster contendo acetileno coordenado de modo terminal.

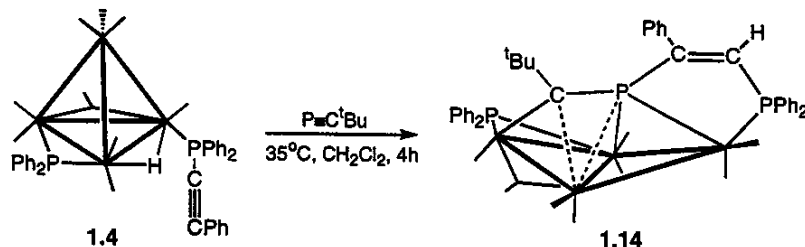
Esquema 1.9



O composto **1.4** constitui-se no primeiro exemplo de reação de acoplamento entre um grupo alquino e um fosfalquino na esfera de coordenação de um cluster. Em condições brandas, **1.4** reage com o fosfalquino $\text{Bu}^t\text{C}\equiv\text{P}$ produzindo o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PC(H)CPhPC}^t\text{Bu})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**1.14**) em aproximadamente 50% de rendimento, esquema 1.10.⁴⁰ Neste caso, o acoplamento entre os dois fragmentos insaturados não envolveu a ativação da ligação P-C_{sp} do fosfinoacetileno, como nos

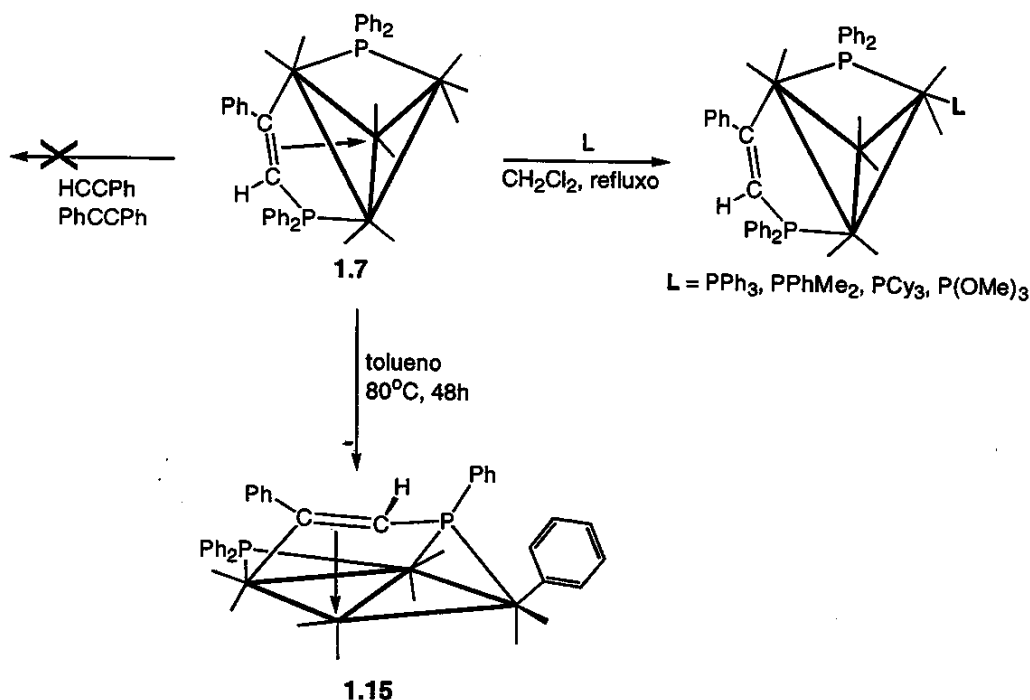
casos descritos acima. A formação da ligação P-C entre os dois fragmentos é acompanhada apenas pela migração do hidreto metálico para o carbono- α do ligante fosfinoacetileno.

Esquema 1.10



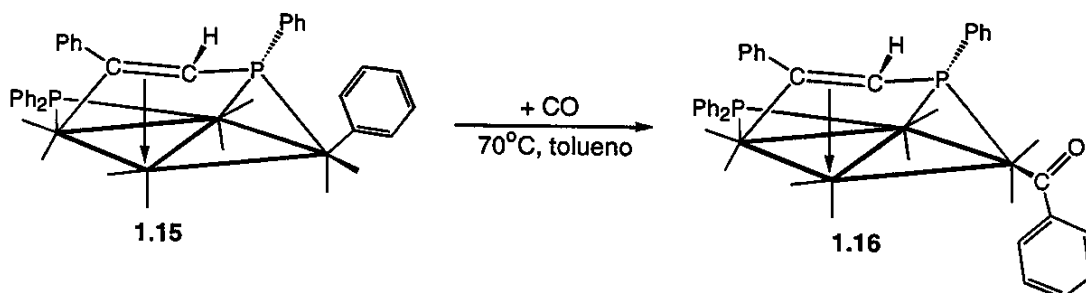
Estudos com o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-PPh}_2\text{PC(H)CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**1.7**) mostraram que este composto sofre fácil substituição de CO por fosfinas (PPh_3 e PCy_3) e fosfito (P(OMe)_3),³⁷ porém, não reage, sob condições brandas, com alquinos ($\text{HC}\equiv\text{CPh}$ e $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$), esquema 1.11.⁴¹ Em contraste com cluster **1.4**, que sofre quebra da ligação P-C_{sp} quando mantido em solução à temperatura ambiente, o cluster **1.7** é estável nestas condições mas sofre adição oxidativa de uma das ligações P-C_{Ph} do ligante fosfinoacetileno, sob condições termolíticas, resultando no composto

Esquema 1.11



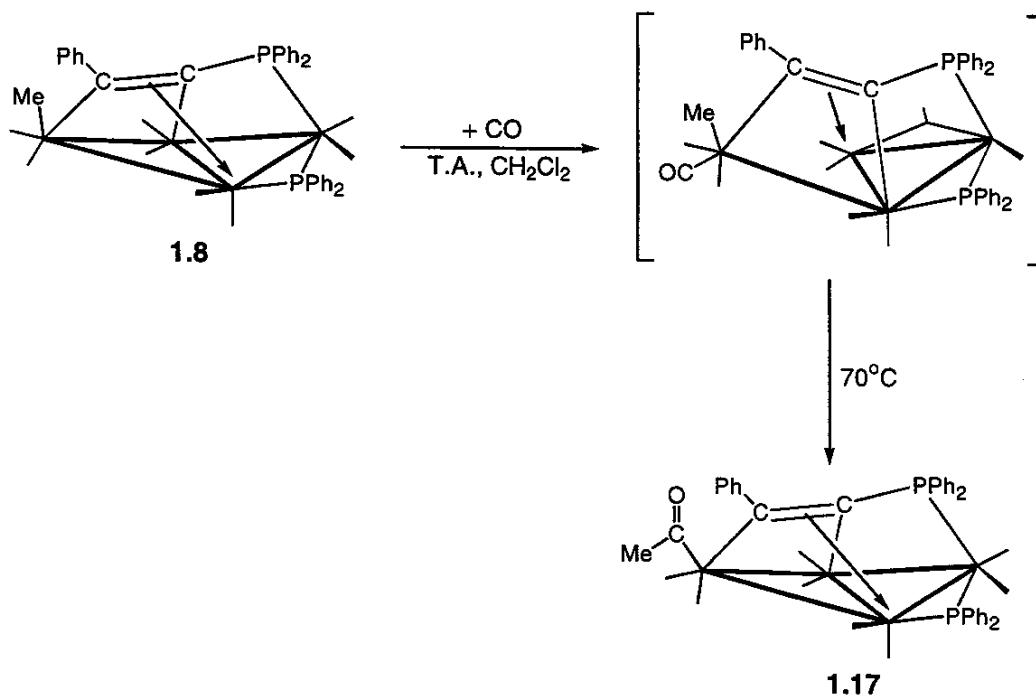
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\eta^1\text{-Ph})(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-PhPC(H)CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**1.15**) em 60% de rendimento (esquema 1.11).⁴² A estrutura deste composto apresenta um grupo fosfido ($\text{PhPCH}=\text{CPh}$) coordenado aos quatro átomos de um arranjo metálico com geometria balsa e um ligante $\eta^1\text{-Ph}$. O cluster **1.15** reage com CO (70°C, 72h) produzindo o composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8\{\eta^1\text{-C(O)Ph}\}(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-PhPC(H)CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**1.16**), em 70% de rendimento, que resulta da inserção de CO na ligação M-C_{Ph}, esquema 1.12.⁴²

Esquema 1.12



Um processo semelhante de inserção de CO foi observado com o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CH}_3)(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**1.8**), o qual reage com CO (1atm, 60°C, 7h), para dar o derivado contendo um ligante acila, $[\text{Ir}_4\{\eta^1\text{-C(O)CH}_3\}(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**1.17**), em 80% de rendimento. Neste caso também foi possível caracterizar *in situ* um intermediário na formação do cluster-acila, o qual, de acordo com estudos de RMN de ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, resulta da adição de um CO ao átomo metálico que contém o ligante metila que leva à quebra de uma ligação M-M e mudança no modo de interação do ligante fosfinoacetileno, como ilustrado no esquema 1.13.³⁸

Esquema 1.13



OBJETIVOS

A pesar do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**1.2**) ser extremamente lábil em reações de substituição de CO por ligantes fosforados, produzindo compostos estáveis em bons rendimentos, este composto não reage com moléculas que podem ser adicionadas oxidativamente. Este comportamento deve-se, provavelmente, à presença dos ligante hidreto e fosfido que retiram densidade eletrônica dos centros metálicos. Os estudos desenvolvidos em nosso grupo mostraram, no entanto, que a reação de **1.2** com fosfino-acetileno produz compostos resultantes da adição oxidativa da ligação P-C_{sp}. Acreditamos que esta ativação se deva ao aumento da densidade eletrônica no poliedro do cluster **1.2** causado pela coordenação do fosfino-acetileno através do átomo de fósforo, o que facilita o processo de adição oxidativa.

O presente trabalho visou sintetizar outros derivados do cluster **1.2** contendo ligantes fosforados e investigar a reação de alguns destes derivados frente a moléculas simples que podem ser adicionadas oxidativamente, tais como H₂, I₂, e alquinos. O objetivo principal deste estudo foi avaliar a influência do número e do tipo de ligantes fosforados na reatividade dos derivados do cluster **1.2** e na estabilidade dos produtos das reações estudadas.

Tendo-se em vista ainda as transformações sofridas pelo ligante fosfino-acetileno na esfera de coordenação do cluster **1.2**, que incluem processos de ativação da ligação P-C_{sp}, teve-se também como objetivo neste trabalho sintetizar derivados do cluster **1.2** com outra molécula organofosforada contendo um fragmento insaturado: PhPCPh=CPh (anel trifenilfosfireno). Procurou-se comparar o comportamento do anel trifenilfosfireno na esfera de coordenação do cluster **1.2** e na de um dos derivados deste cluster contendo PPh₃.

Referências Bibliográficas

- 1 F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.*, **1966**, 20, 389.
- 2 F. A. Cotton e R. A. Walton, em *Multiple Bonds between Metal Atoms*; Oxford, **1993**.
- 3 B. H. S. Thimmappa, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 143, 1.
- 4 (a) R. H. Crabtree, em *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; John Wiley & Sons, **1987**, 2ª Ed., cap. 13.
- 5 D. M. P. Mingos e A. S. May, em *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, D. F. Shriver, H. D. Kaesz e R. D. Adams, Eds., VCH, **1990**, cap. 2.
- 6 W. L. Gladfelter e K. J. Roessellet, em *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, D. F. Shriver, H. D. Kaesz e R. D. Adams, Eds., VCH, **1990**, cap. 7.
- 7 E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Bruker e W. R. Pretzer, *Chem. Rev.*, **1979**, 79, 91.
- 8 (a) P. J. Dyson, B. F. G. Johnson e D. Braga, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 222, 299; (b) A. J. Deeming e M. B. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 844; (c) G. J. Spivak, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 1. (d) R. Ramachandran, D-S. Yang, N. C. Payne, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 4236. (e) A. M. Bradford, G. Douglas, L. Manojilovic-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, *Organometallics*, **1990**, 9, 409.
- 9 (a) F. A. Cotton, L. Kruczynski, B. L. Shapiro e L. F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 6191; (b) F. Cotton, *Inorg. Chem.*, **1966**, 1083.
- 10 (a) A. Strawczynski, C. Hall, G. Bondietti, R. Ros, R. Roulet, *Helv. Chim. Acta*, **1994**, 77, 754; (b) G. Bondietti, G. Laurenczy, R. Ros e R. Roulet, *Helv. Chim. Acta*, **1994**, 77, 1869; (c) A. Strawczynski, R. Ros, R. Roulet, G. Suardi, *Helv. Chim. Acta*, **1993**, 76, 2210; (d) G. Laurenczy, A. E. Merbach, B. Moullet, R. Roulet, L. Hoferkamp e G. Süss-Fink, *Helv. Chim. Acta*, **1993**, 76, 2936.
- 11 C. P. Horwitz, D. F. Shriver, *Adv. Organomet. Chem.*, **1984**, 23, 219.

- 12 A. J. Carty, S. A. Mac Laughlin e D. Nucciaroni, em *Phosphorus 31-NMR Spectroscopy In Stereochemical Analysis of Organic Compounds and Metal Complexes*, ed. J. G. Verkade e L. D. Quin, VCH, **1987**, cap. 16.
- 13 (a) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, 18, 1; (b) K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1971**, 792.
- 14 (a) D. M. P. Mingos e R. L. Johnston, *Struc. Bond.*, **1987**, 68, 29; (b) D. M. P. Mingos, *Adv. Organomet. Chem.*, **1977**, 15, 1; (c) R. Mason, K. M. Thomas, D. M. P. Mingos, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 3802.
- 15 V. J. Johnston, F. W. B. Einstein e R. K. Pomeroy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 8111.
- 16 M. McPartlin, C. R. Eady, B. F. G. Johnson e J. Lewis, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1976**, 883.
- 17 R. Hoffman, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1982**, 21, 711.
- 18 R. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby e S. W. Sankey, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 193, C1.
- 19 L. Mond, H. Hirtz e M. D. Cowap, *J. Chem. Soc.*, **1910**, 97, 798.
- 20 C. H. Wei e L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 1821.
- 21 P. Chini, L. Colli e M. Paraldo, *Gazz. Chim. Ital.*, **1960**, 90, 1005.
- 22 M. H. A. Benvenuti, *Tese de doutoramento*, Inst. de Química, UNICAMP, **1996**, cap. 1.
- 23 P. Chini e B. T. Heaton, *Top. Curr. Chem.*, **1977**, 71, 1.
- 24 F. P. Pruchnik, K. Wajda-Hermanowicz e M. Koralevich, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 384, 381.
- 25 (a) P. Chini, G. Ciani, L. Garlaschelli, M. Manassero, S. Martinengo, A. Sironi e F. Canziani, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 152, C35; (b) G. Ciani, M. Manassero e A. Sironi, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 199, 271.
- 26 F. S. Livotto, P. R. Raithby e M. D. Vargas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 1797.
- 27 M. R. Churchill e R. Bau, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 2606.

- 28 R. D. Adams e S. Wang, *Organometallics*, **1985**, 4, 1902.
- 29 F. H. Carve, F. A. Cotton e B. A. Frenz, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 380.
- 30 C. H. Wei, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 2384.
- 31 M. Churchill e J. P. Hutchinson, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 3528.
- 32 J. R. Shapley, S. J. Hardwick, D. S. Foose, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 7383.
- 33 M. H. de Araujo, M. D. Vargas, D. Braga e F. Grepioni, *Polyhedron*, **1998**, 17, 17, 2865.
- 34 M. H. Araujo e M. D. Vargas, *resultados não publicados*.
- 35 D. Braga, M. H. A. Benvenutti, F. Grepioni e M. D. Vargas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1730.
- 36 M. H. A. Benvenutti, M. D. Vargas, D. Braga, F. Grepioni, B. E. Mann e S. Naylor, *Organometallics*, **1993**, 12, 2947.
- 37 M. H. A. Benvenutti, M. D. Vargas, D. Braga, F. Grepioni, E. Parisini e B. E. Mann, *Organometallics*, **1993**, 12, 2955.
- 38 (a) D. Braga, F. Y. Fujiwara, F. Grepioni, R. M. S. Pereira e M. D. Vargas, *J. Braz. Chem. Soc.*, **1999**, 10, 1, 35; (b) M. D. Vargas, R. M. S. Pereira, D. Braga e F. Grepioni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1008.
- 39 M. H. de Araujo, R. M. S. Pereira, M. D. Vargas, D. Braga e F. Grepioni, *manuscrito em preparação*.
- 40 (a) M. H. de Araujo, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon e M. D. Vargas, *J. Braz. Chem. Soc.*, **1998**, 9, 6, 563; (b) M. H. A. Benvenutti, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon e M. D. Vargas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1869.
- 41 M. H. de Araujo, R. M. S. Pereira e M. D. Vargas, *resultados não publicados*.
- 42 R. M. S. Pereira, F. Y. Fujiwara, M. D. Vargas, D. Braga e F. Grepioni, *Organometallics*, **1997**, 16, 4833.

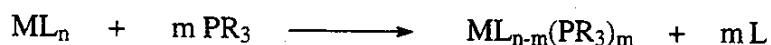
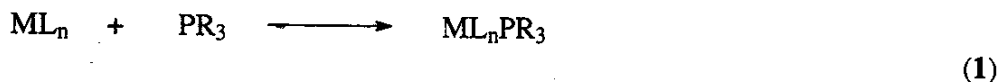
CAPÍTULO 2

SÍNTESE DE DERIVADOS DE [H₄Ir₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)] CONTENDO FOSFINAS E DIFOSFINAS

2.1 - Introdução

As fosfinas, PR₃, formam uma classe de ligantes extremamente importante para a química de organometálicos. Esta importância decorre da possibilidade de se alterar sistematicamente as propriedades eletrônicas e/ou estéricas de compostos organometálicos variando-se os substituintes **R**, o que se reflete, tanto na reatividade das fosfinas livres, quanto na de seus complexos metálicos.

Alterações nas características estereoeletrônicas das fosfinas podem afetar a cinética e a termodinâmica das reações de compostos organometálicos em três situações distintas: (a) em reações em que a fosfina atua como reagente nucleófilo, equação 1; (b) em reações em que o ligante fosfina dissocia-se do complexo para gerar um sítio vago para a coordenação de outro ligante, equação 2; (c) em reações em que a fosfina atua apenas como ligante espectador, equação 3. Neste último caso,



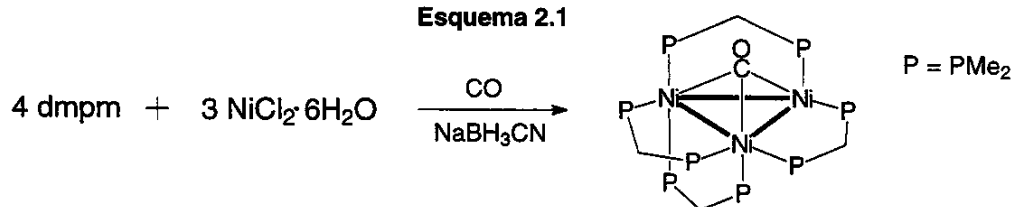
em particular, a variação do tipo e número de fosfinas permite alterar a reatividade do complexo metálico, bem como a estabilidade dos produtos formados na reação. As propriedades estereoeletrônicas dos ligantes fosfinas, portanto, podem ser sistematicamente alteradas visando sintonizar a reatividade dos complexos metálicos em reações de interesse.¹

O controle da cinética e termodinâmica de reações através da alteração das propriedades estereoeletrônicas dos ligantes fosfina é importante para a otimização de processos catalíticos, posto que pequenas mudanças podem provocar alterações significativas na atividade e seletividade dos catalisadores. Um exemplo clássico é o catalisador de Wilkinson empregado na hidrogenação de olefinas, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, cuja atividade catalítica diminui drasticamente quando ligantes alquil-fosfina substituem as aril-fosfinas do complexo.² A troca da fosfina de catalisadores pode também estabilizar substâncias análogas aos intermediários do ciclo catalítico, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo do processo. Intermediários que contenham, por exemplo, moléculas que oxidam os centros metálicos, podem ser isolados através da utilização de fosfinas que aumentem a densidade eletrônica nestes centros metálicos.³

As fosfinas bidentadas, difosfinas, são ligantes extremamente versáteis, pois, além das características estéricas e eletrônicas comuns às fosfinas, também permitem variar outra característica importante: a natureza da cadeia interna que une os dois átomos de fósforo. A cadeia interna estabelece a distância e a orientação dos átomos de fósforo na difosfina, cujos fatores refletem no modo de coordenação destes ligantes (quelato ou ponte). A reação de difosfinas $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ com $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\mu\text{-Cl})_2]_2$, por exemplo, produz espécies binucleares (ponte) quando $n = 1, 3, 4, 5$ e 6 , mas um monômero (quelato) é formado quando $n = 2$.^{3,4}

A capacidade das difosfinas (e de outras polifosfinas) de se ligar em ponte é explorada para sintetizar clusters metálicos a partir de fragmentos de menor nuclearidade.^{5,6} A difosfina bis(dimetilfosfina)metano (dmpm)⁶, por exemplo, forma um cluster trinuclear, esquema 2.1, na reação com o complexo mononuclear

Esquema 2.1



$[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ sob condições redutoras na presença de CO. Muitos ligantes difosfina coordenados em ponte permitem variações significativas nas distâncias metal-metal, o que, em alguns casos, impede a fragmentação de complexos polinucleares, devida à quebra de ligações metal-metal.³ Por exemplo, R. J. Puddephatt e colaboradores demonstraram que o cluster hexanuclear de platina $[\text{Pt}_6(\text{CO})_6(\mu\text{-dppm})_3]^{2+}$, cujo arranjo metálico possui geometria octaédrica, sofre redução formando um cluster, $[\text{Pt}_6(\mu\text{-CO})_6(\mu\text{-dppm})_3]$, em que os três grupos dppm estão ligados a metais que não estão envolvidos em ligação metal-metal, figura 2.1.⁷

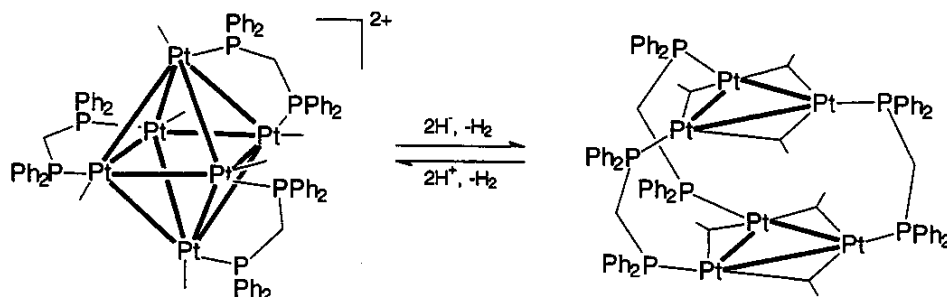


Figura 2.1 - Conversão entre os clusters $[\text{Pt}_6(\text{CO})_6(\text{dppm})_3]^{2+}$ e $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{dppm})_3]$ (Ref. 7).

Outro aspecto importante da química das fosfinas polidentadas é a possibilidade de se sintetizar moléculas quirais, que são utilizadas no preparo de catalisadores para reações enancio-seletivas.^{8,9}

2.1.1 - Propriedades eletrônicas das fosfinas

Assim como as aminas, NR_3 , as fosfinas apresentam um par de elétrons livre no átomo central que pode ser doado a um centro metálico, o que as classifica como ligantes doadores- σ . As fosfinas, contudo, também se comportam como receptores- π , ou seja, são capazes de acomodar densidade eletrônica retrodoada pelos centros

metálicos. A ligação metal-fosfina, portanto, comporta-se segundo o modelo de Dewar-Chatt-Duncanson que descreve dois componentes sinérgicos da ligação M-ligante: doação- σ e retrodoação- π .¹⁰ A função receptora- π era atribuída aos orbitais vazios $3d$ do fósforo, até que estudos teóricos revelaram a importância dos orbitais σ^* da ligação P-R neste processo. Segundo os cálculos *ab initio* para os ligantes livres PR_3 ($R = H, Me$ e F)¹¹ e os complexos metal- PR_3 ,¹² o orbital receptor (LUMO) das fosfinas contém substancial caráter $\sigma^*(P-R)$. A contribuição dos orbitais $3d(P)$ é, todavia, relevante, visto que a mistura com os orbitais $\sigma^*(P-R)$ resulta em orbitais híbridos mais adequados, tanto em energia quanto em simetria, para a sobreposição com os orbitais d dos metais, figura 2.2.¹³ A observação de que

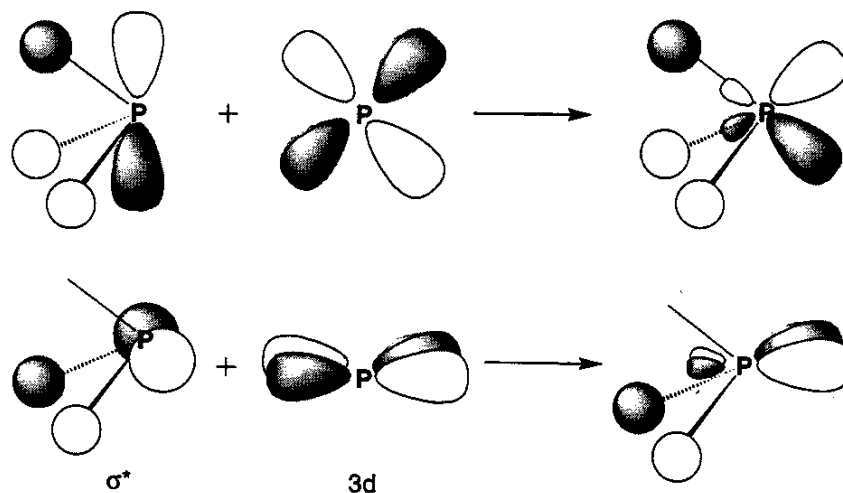


Figura 2.2 - Orbitais degenerados de moléculas PR_3 (LUMO).

a oxidação do centro metálico de uma série de complexos resulta na diminuição da distância da ligação P-R e num aumento da distância da ligação metal-P comprovou empiricamente as previsões teóricas sobre a natureza destes orbitais.¹³ A oxidação reduz a capacidade de retrodoação de elétrons do metal para a fosfina, o que resulta numa diminuição da densidade eletrônica no orbital com caráter antiligante em relação à ligação P-R e, conseqüentemente, na diminuição da distância desta ligação. O aumento da distância metal-P, por sua vez, reflete o enfraquecimento da ligação provocado pela diminuição da interação- π .

Apesar do envolvimento do orbital $\sigma^*(P-R)$ na ligação metal-fosfina ser amplamente aceito, alguns autores discordam a respeito da importância deste envolvimento,¹⁴ mostrando que a natureza da ligação metal-fosfina ainda é motivo de estudos. Existe também certa controvérsia sobre a contribuição efetiva dos processos de doação- σ e recepção- π de diferentes fosfinas na ligação M-P. Diversas técnicas, portanto, foram utilizadas para estudar as propriedades eletrônicas das fosfinas, tais como a espectroscopia no infravermelho,^{15,16} espectroscopia fotoeletrônica,¹⁷ RMN de ^{13}C ,¹⁸ difração de raios-X^{13,14} e eletroquímica,^{19,20} Alguns autores concluíram que as alquil e aril-fosfinas, por exemplo, são essencialmente doadoras- σ (e em alguns casos também doadoras- π),^{20,21} enquanto outros acreditam que estas fosfinas são boas receptoras- π .²² Pacchioni e Bagus demonstraram, com estudos teóricos, que os ligantes PMe_3 , PH_3 , $P(OMe)_3$ e PF_3 apresentam capacidades de doação- σ semelhantes (sendo a PMe_3 apenas moderadamente mais básica que a PF_3), e diferem apenas na capacidade de recepção- π ($PMe_3 < PH_3 < P(OCH_3)_3 < PF_3$).²²

Os valores de pK_a de fosfinas e fosfitos²³ são freqüentemente utilizados como uma medida da capacidade de doação de elétrons destes ligantes. A escala de basicidade elaborada através destas medidas (basicidade de Brønsted, i.e., tendência em aceitar prótons) é uma ferramenta bastante utilizada para prever e explicar o comportamento de fosfinas e fosfitos na química de complexos de metais de transição. Entretanto, visto que esta escala não releva a capacidade de recepção- π das fosfinas, o seu emprego deve ser restrito a conjuntos de fosfinas com grupos **R** semelhantes.²⁴

W. P. Giering e colaboradores correlacionaram os valores de E^0 de complexos do tipo $[Mn(Cp^*)(CO)_2(PR_3)]$, medidos por voltametria cíclica, com os valores de pK_a dos ligantes fosfinas ou fosfitos.^{20a} A maioria dos complexos contendo alquil e aril-fosfinas estudada apresentou uma correlação satisfatória, ilustrada na figura 2.3. Os complexos contendo fosfitos e algumas aril-fosfinas substituídas na posição *para*, por outro lado, apresentaram maior dificuldade em oxidação do que seria previsto pelo valor de pK_a , devido, provavelmente, à maior acidez- π destes ligantes.

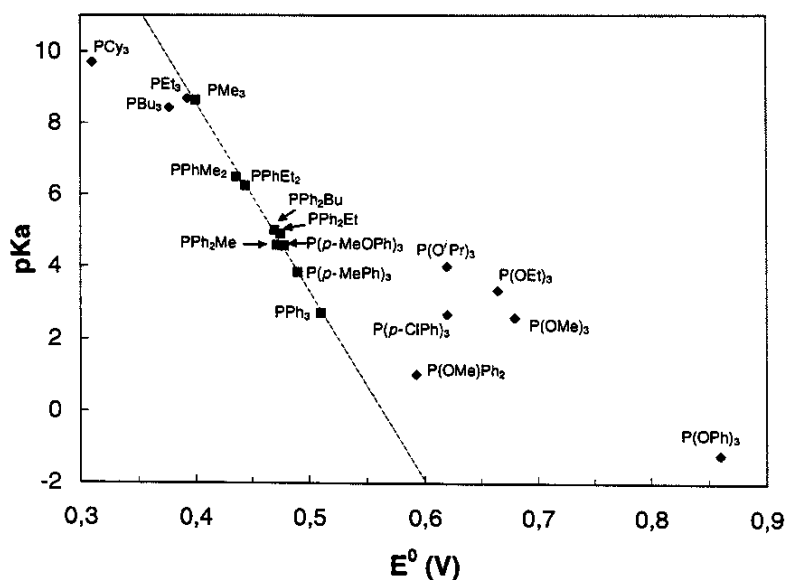


Figura 2.3 - Correlação entre os valores de pK_a das espécies R_3PH^+ e E° do complexo $[Mn(Cp^*)(CO)_2(PR_3)]$. A linha foi traçada sobre os nove ligantes que apresentaram boa correlação ($R^2 = 0,9924$).

Algumas alquil-fosfinas, por outro lado, formaram complexos que são mais facilmente oxidados do que o previsto pelo pK_a , o que foi atribuído a um certo caráter básico- π destas fosfinas.^{20a}

Tolman estabeleceu uma escala da capacidade doadora/receptora de uma série de ligantes $PR_1R_2R_3$ com base na frequência de estiramento de CO de uma família de complexos do tipo $[Ni(CO)_3(PR_1R_2R_3)]$. O valor de ν_{CO} é sensível às alterações na densidade eletrônica do átomo metálico, que, por sua vez, depende diretamente das propriedades eletrônicas dos demais ligantes. A escala de Tolman apresenta boa correlação linear com os valores de potencial de oxidação dos complexos estudados por Giering, figura 2.4, confirmando a sua consistência na interpretação de propriedades eletrônicas de complexos.

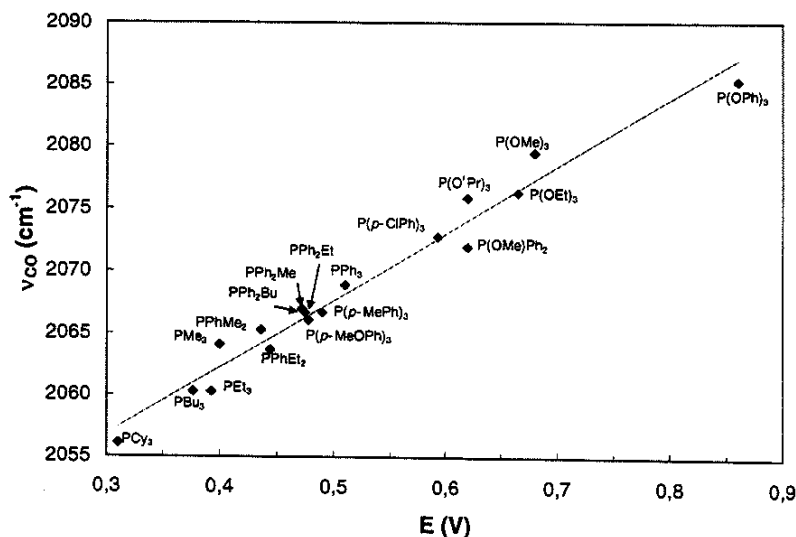


Figura 2.4 - Correlação entre os valores de ν_{CO} dos complexos $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PR}_3]$ e E^0 do complexo $[\text{Mn}(\text{Cp}^*)(\text{CO})_2(\text{PR}_3)]$ ($R^2 = 0,9698$).

2.1.2 - Propriedades estéricas das fosfinas

As propriedades estéricas das fosfinas, determinadas pela natureza dos grupos R, influenciam fortemente as propriedades estruturais e espectroscópicas, bem como o comportamento químico dos ligantes livres e dos seus complexos de metais de transição. O parâmetro mais empregado para se quantificar as propriedades estéricas de fosfinas é certamente o ângulo de cone, θ . Este parâmetro foi definido por Tolman para explicar o efeito estérico de diferentes fosfinas em complexos de Ni(0).²⁵ A grande virtude do ângulo de cone (também conhecido como ângulo de Tolman) é justamente a simplicidade de sua concepção (figura 2.5): o ângulo de um cone cilíndrico, centrado a uma distância de 2,28 Å do átomo de fósforo (valor do

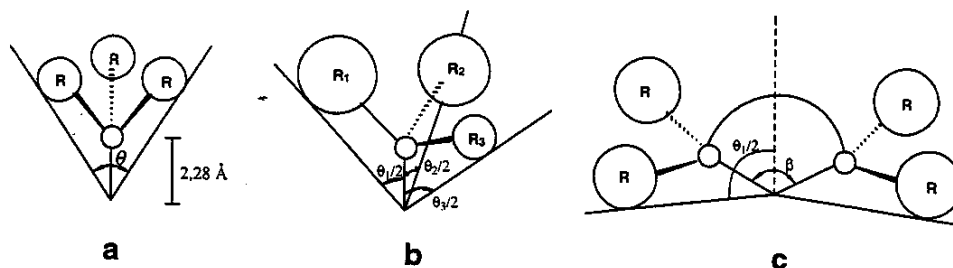


Figura 2.5 - Modelo para medida do ângulo de cone de fosfinas simétricas (a) e assimétricas (b) e difosfinas (c).

comprimento da ligação Ni-P), o qual toca os raios de van der Waals dos átomos externos dos substituintes R. Para um ligante assimétrico, $PR_1R_2R_3$, o ângulo de cone é calculado através da seguinte equação:

$$\theta = \frac{2}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{\theta_i}{2}$$

onde θ_i representa o ângulo da fosfina (ou fosfito) simétrica $P(R_i)_3$.

Apesar da grande popularidade dos ângulos de cone (ou de Tolman), o modelo empregado apresenta limitações para fosfinas mais complexas, nas quais os grupos R podem apresentar diferentes conformações.^{25,26} Outros métodos, portanto, foram elaborados para se medir o ângulo de cone, os quais utilizam, por exemplo, dados de cristalografia de raios-X²⁷ ou cálculos teóricos.²⁸

Brown e Lee propuseram um novo parâmetro para avaliar o efeito estérico de ligantes fosfinas: a energia de repulsão do ligante (E_R).^{26,29} Os valores de E_R foram obtidos através de cálculos de mecânica molecular para os complexos $[Cr(CO)_5(PR_3)]$, baseando-se na magnitude da interação repulsiva entre a superfície de van der Waals do ligante e o centro metálico. Os dados fornecidos por este método, no entanto, apresentam uma boa correlação linear com os valores de ângulo de cone, principalmente para alquil e aril-fosfinas.^{26,29}

No caso de difosfinas, o ângulo de cone é medido pela mesma equação de fosfinas assimétricas, onde $\theta_i/2$ é o ângulo entre uma das ligações metal-P e a bissetriz do ângulo P-M-P (figura 2.5). O ângulo de cone de difosfinas, portanto, depende do valor usado para o ângulo P-M-P, chamado de ângulo de quelação (β). O ângulo β depende, por sua vez, da natureza da cadeia interna que une os átomos de fósforo e pode ser empregado isoladamente para analisar e prever o comportamento de ligantes difosfinas.³⁰⁻³² Casey e Whiteker estabeleceram um método para estimar valores de ângulo de quelação de diversas difosfinas através de cálculos de mecânica molecular. Os cálculos baseiam-se em um complexo de ródio com distância Rh-P fixada em 2,315 Å, em que as forças de tensão causadas pelo centro metálico são desprezadas. Os ângulos P-M-P obtidos por este método,

portanto, dependem apenas da cadeia interna da difosfina, e por isso são chamados de ângulos de quelação naturais (β_n).^{31,32} Os valores de β_n calculados são semelhantes aos valores médios de ângulo de quelação encontrados em diferentes complexos.

Analisando-se o diagrama de energia potencial em função de diferentes valores de ângulo de quelação do complexo hipotético (P-P)Rh, obtém-se outra informação importante sobre a natureza da difosfina: a flexibilidade.³¹ As difosfinas mais flexíveis apresentam um aumento pequeno da energia potencial quando o ângulo de quelação se afasta do valor ideal, enquanto que as difosfinas mais rígidas apresentam um aumento de energia mais acentuado. A figura 2.6 mostra o diagrama de energia potencial de uma difosfina relativamente rígida, a bis(difenilfosfina)etano (dppe), e de outra extremamente flexível, a bis(difenilfosfinometileno)

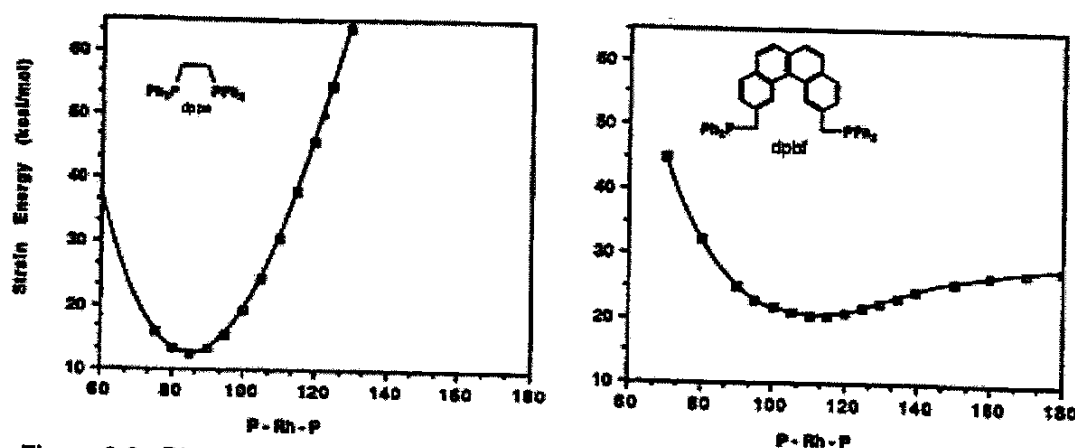


Figura 2.6 - Diagrama de energia potencial das difosfinas (a) dppe e (b) dpbf em função do ângulo de quelação (Ref. 31).

benzofenantreno (dpbf).³¹ Dierkes e van Leeuwen mostraram que a flexibilidade estimada por este método está de acordo com os dados cristalográficos encontrados na literatura, pois as fosfinas mais flexíveis exibem uma distribuição mais larga dos valores de ângulos de quelação dos diferentes complexos descritos na Base Cristalográfica de Cambridge.^{30,33}

A tabela 2.1 apresenta os parâmetros eletrônicos (pK_a e ν_{CO}) e estéricos (θ , E_R e β_n) de uma série de fosfinas e difosfinas.

Tabela 2.1 - Parâmetros eletrônicos e estéricos de algumas fosfinas e difosfinas.

Fosfina	pK_a^a	$\nu_{CO} (cm^{-1})^b$	$\theta (^\circ)^c$	$E_R (Kcal/mol)^d$	$\beta (^\circ)$
$P^t(Bu)_3$	11,40	2056,1	182	154	
PCy_3	9,70	2056,4	170	116	
PEt_3	8,69	2061,7	132	61	
PMe_3	8,65	2064,1	118	39	
$PPhMe_2$	6,50	2065,3	122	44	
PPh_2Me	4,57	2067,0	136	57	
PPh_3	2,73	2068,9	145	75	
PPh_2H	0,03	2073,3	128	38	
$P(OMe)_3$	2,60	2079,5	107	52	
$P(OPh)_3$	-2,00	2085,3	128	65	
dppm	3,81 ^e		121		
dppe	3,86 ^e		125		78,1 ^f , 84,5 ^g
dppp	4,50 ^e		127		86,2 ^f
dppb	4,72 ^e				98,6 ^f

^a Ref. 23; ^b Vibração A_1 em complexos $[Ni(CO)_3(PR_3)]$ (Ref. 15); ^c Ref. 25; ^d Ref. 29; ^e Citado na referência 34; ^f Citado na referência 30; ^g Ref. 32.

2.1.3 - Clusters Ir_4 contendo fosfinas

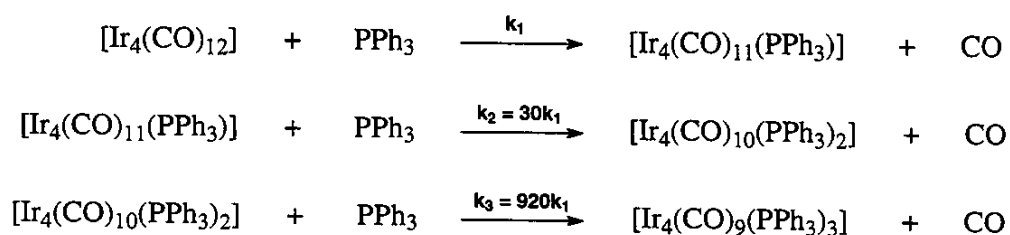
O cluster $[Ir_4(CO)_{12}]$ (1.1), que consiste no caminho de entrada para a química de clusters Ir_4 , sofre substituição de até quatro ligantes carbonila nas reações com fosfinas e difosfinas. Estudos cinéticos estabeleceram que as reações de substituição de CO por fosfinas ocorrem através de mecanismos dissociativo ($k_{obs} = k_1$) e associativo ($k_{obs} = k_2[L]$), concomitantemente.³⁵

$$vel = k_{obs}[Ir_4(CO)_{12-n}L_n] = (k_1 + k_2[L'])[Ir_4(CO)_{12-n}L_n]$$

O termo dependente do nucleófilo predomina na primeira substituição de CO, enquanto que nas demais observa-se um aumento progressivo do termo independente. A velocidade da reação de substituição também é fortemente influenciada pelo grau de substituição do cluster. Para as reações com $L = PPh_3$, por exemplo, as velocidades relativas encontradas para a 1ª, 2ª e 3ª substituições de ligante CO foram 1:30:920, esquema 2.2.^{35a} As fosfinas, por serem melhor doadoras

de elétrons e mais volumosas do que os ligantes CO (efeito eletrônico e estérico), são capazes de estabilizar intermediários formados pela perda de CO, o que leva ao predomínio do mecanismo dissociativo e ao aumento progressivo da velocidade de reação com o grau de substituição. A velocidade de substituição de CO no cluster trissubstituído $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9\text{L}_3]$, no entanto, diminui substancialmente, o que é atribuído à barreira estérica imposta pelos três ligantes.³⁶ Estes estudos evidenciam a importante influência do número e do tipo de ligantes (espectadores) fosfina na reatividade destes clusters de irídio.

Esquema 2.2



Vargas e colaboradores demonstraram que o cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**1.2**) sofre fácil substituição de um ligante CO por uma série de fosfinas e fosfitos L, para dar os produtos monossubstituídos $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9\text{L}(\mu\text{-PPh}_2)]$ em rendimentos quantitativos.³⁷ Estas reações são extremamente seletivas, o que não é usual em clusters tetraédricos.

Os estudos cinéticos das reações de substituição de CO do cluster **1.2** por diferentes fosfinas e fosfitos (PPh_3 , P(OPh)_3 e $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-X})_3$, $\text{X} = \text{OMe}$, Me , F e Cl), revelaram que, assim como no cluster **1.1**, o mecanismo predominante é associativo, ou seja, depende da concentração do nucleófilo.³⁸ Estes estudos também mostraram o efeito eletrônico e estérico das fosfinas e fosfitos (neste caso atuando como reagentes) na velocidade de reação de substituição de CO, figura 2.7. Na série de nucleófilos com propriedades estéricas semelhantes ($\theta = 145^\circ$), observou-se uma redução da velocidade de reação proporcional à diminuição da capacidade de doação de elétrons do nucleófilo (medida pelo pK_a). No caso do nucleófilo P(OPh)_3 , que possui um ângulo de cone menor que os demais ligantes ($\theta = 121^\circ$), a velocidade de

reação foi maior do que a prevista apenas pelo valor de seu pK_a , confirmando que o efeito estérico também é importante neste sistema.

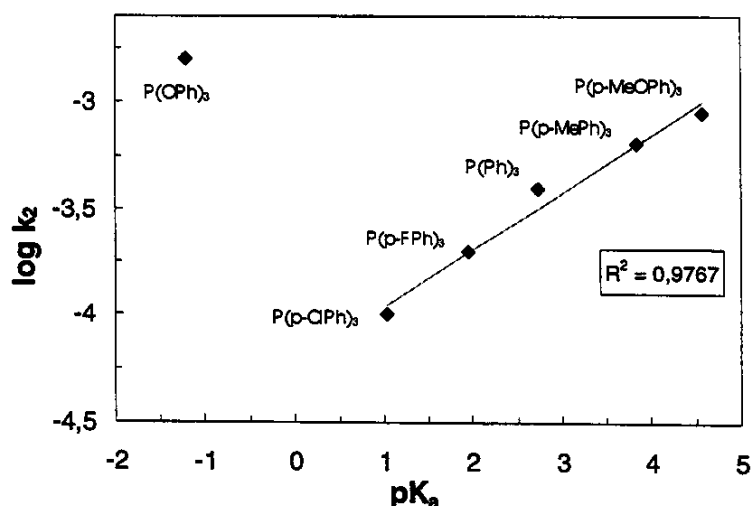


Figura 2.7 - Análise da velocidade de substituição de CO do cluster $[Hf_4(CO)_{10}(\mu-PPh_2)]$ (1-2) em função dos valores de pK_a dos diferentes nucleófilos (Ref. 38).

2.2 - Objetivos

Buscando-se sintonizar a reatividade dos derivados de **1.2** em reações de adição oxidativa, procurou-se sintetizar uma série de derivados de **1.2** contendo fosfinas no lugar de uma ou duas carbonilas. Utilizaram-se, neste trabalho, as fosfinas monodentadas trimetilfosfina (PMe_3) e trifenilfosfina (PPh_3), e as fosfinas bidentadas bis(difenilfosfina)metano (dppm), bis(difenilfosfina)etano (dppe), bis(difenilfosfina)butano (dppb), e bis(difenilfosfina)eteno (dppet).

Apesar das reações de **1.2** com estas fosfinas e difosfinas objetivarem principalmente a ativação deste cluster para as reações subsequentes, procurou-se também estudar as formas e os sítios preferenciais de coordenação destes ligantes, através do monitoramento das reações e da caracterização minuciosa dos produtos.

2.3 - Resultados e Discussão

2.3.1 - Reação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.2) com trimetilfosfina (PMe_3)

A reação do cluster 1.2 com um equivalente de PMe_3 , em tolueno à temperatura ambiente, produziu os derivados monosubstituído $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PMe}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.1) e bissubstituído $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.2), em 50% e 20% de rendimento, respectivamente. Tentou-se alterar as condições de reação para se obter o composto monosubstituído seletivamente, como observado nas reações com as fosfinas $\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{X})_3$ ($\text{X}=\text{F}$, Cl , H , Me e OMe), cujos rendimentos ficam acima de 80%;^{37,38} obteve-se, porém, a mistura 2.1/2.2 invariavelmente.

No caso das reações de 1.2 com aril-fosfinas, estudos cinéticos estabeleceram o predomínio do mecanismo associativo.³⁸ Considerando-se que a reação do cluster 1.2 com a PMe_3 também ocorra através de mecanismo predominantemente associativo, pode-se explicar a baixa seletividade desta reação baseando-se nas propriedades estereo-eletrônicas da fosfina.

No mecanismo associativo existe um limite estérico para a aproximação do nucleófilo e formação do estado de transição, o qual depende diretamente das características do centro metálico e dos ligantes espectadores presentes na esfera de coordenação do complexo. W. P. Giering e colaboradores relacionaram este limite estérico com um canal cônico imaginário, figura 2.8, sobre o núcleo metálico, o qual

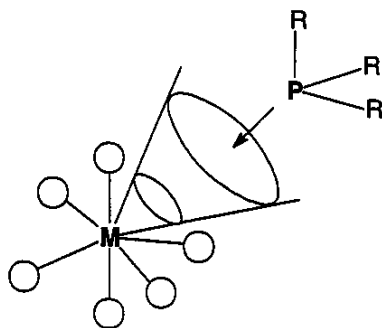


Figura 2.8 - Ilustração do canal cônico que simboliza o limite estérico para a aproximação e formação de ligação M-L em reações associativas de substituição de ligantes.

o nucleófilo deve passar, ou ocupar, para que se possa formar a ligação com o metal no estado de transição.^{20a} Na reação de 1.2 com aril-fosfinas, os estudos realizados em nosso laboratório demonstraram que apenas a primeira substituição de CO é rápida, provavelmente porque a barreira estérica para a incorporação da segunda fosfina ao políedro metálico é maior, o que dificulta a aproximação de outra fosfina relativamente grande. A PMe_3 , por outro lado, é substancialmente menor que as aril-fosfinas ($\theta_{\text{PMe}_3} = 118^\circ$ x $\theta_{\text{PPh}_3} = 145^\circ$), o que favorece a aproximação desta fosfina ao poliedro metálico e explica a facilidade com que a espécie bissubstituída, 2.2, é produzida. As propriedades eletrônicas da PMe_3 também justificam a baixa seletividade da reação estudada neste trabalho. A PMe_3 é melhor doadora- σ do que as aril-fosfinas ($\text{pK}_{\text{aPMe}_3} = 8,65$ x $\text{pK}_{\text{aPAr}_3} = 1,0-4,6$) e, portanto, é mais reativa em processos de substituição de CO por mecanismo associativo.

Tabela 2.2 - Dados de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e ^1H dos clusters $[\text{Hf}_4(\text{CO})_9(\text{PMe}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.1), $[\text{Hf}_4(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.2) e $[\text{Hf}_4(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.3).

cluster	$\delta ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm), J = Hz	$\delta ^1\text{H}$ (ppm), J = Hz
2.1A-C^a	A -48,1(d, $J_{\text{P-P}}$ 10, PMe_3), 279,5(br, PPh_2)	A -12,7 (d, $J_{\text{H-P}}$ 56, $\mu\text{-H}$)
	B -62,1(d, $J_{\text{P-P}}$ 11, PMe_3), 273,1 (d, PPh_2)	B -12,5 (d, $J_{\text{H-P}}$ 55, $\mu\text{-H}$)
	C -51,7 (br, PMe_3), 256,7 (br, PPh_2)	C -12,8 (d, $J_{\text{H-P}}$ 52, $\mu\text{-H}$); 1,0-1,5 (m, CH_3), 7,0-8,0 (m, Ph)
2.2A-C^a	A -71,3 (d, $J_{\text{P-P}}$ 11, PMe_3), -46,8 (s, PMe_3), 271,7 (br, PPh_2)	A -13,0 (d, $J_{\text{H-P}}$ 57, $\mu\text{-H}$)
	B -51,7 (d, $J_{\text{P-P}}$ 10, PMe_3), -42,5 (s, PMe_3), 250,1 (br, PPh_2)	B -12,5 (d, $J_{\text{H-P}}$ 56, $\mu\text{-H}$)
	C -78,9 (d, $J_{\text{P-P}}$ 11, PMe_3), -51,1 (d, $J_{\text{P-P}}$ 4, PMe_3), 266,9 (br, PPh_2)	C -12,2 (dd, $J_{\text{H-P}}$ 54 e 4, $\mu\text{-H}$) 1,6-1,8 (m, CH_3), 6,9-7,7 (m, Ph)
2.3A-C^b	A -26,2 (d, $J_{\text{P-P}}$ 4, PPh_3), -4,0 (s, PPh_3), 262,4 (br, PPh_2)	A -11,8 (d, br, $J_{\text{H-P}}$ 55, $\mu\text{-H}$)
	B -12,6 (s, PPh_3), -2,3(s, PPh_3), 272,6 (s, PPh_2)	B -10,7 (d, br, $J_{\text{H-P}}$ 51, $\mu\text{-H}$)
	C -0,9 (s, PPh_3), 14,4 (s, PPh_3), 259,4 (s, PPh_2)	C -10,9 (ddd, $J_{\text{H-P}}$ 75, 8, 4, $\mu\text{-H}$) 7,0-8,0 (m, Ph)

^a em CDCl_3 à temperatura ambiente; ^b em CD_2Cl_2 a -40°C .

Os produtos **2.1** e **2.2**, ambos de cor vermelha, foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho e RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H (tabela **2.2** e parte experimental) e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do produto monosubstituído **2.1**, obtido logo após a separação por CCD, revelou a presença de três isômeros em solução, **2.1A-2.1C**, que diferem basicamente no que diz respeito à posição da PMe_3 . Outro espectro, obtido após algumas horas, mostrou apenas os sinais referentes à espécie **2.1A** em solução, configurando um processo de conversão dos isômeros **2.1B** e **2.1C** para **2.1A**, figura **2.9**. Este processo não foi observado na síntese do derivado de **1.2** contendo ligantes aril-fosfina, $[\text{HfIr}_4(\text{CO})_9(\text{PAr}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$, que, aparentemente, produz apenas o composto com a fosfina na posição axial.³⁷ Esta baixa seletividade de sítio da fosfina PMe_3 também pode ser atribuída às suas características estereo-

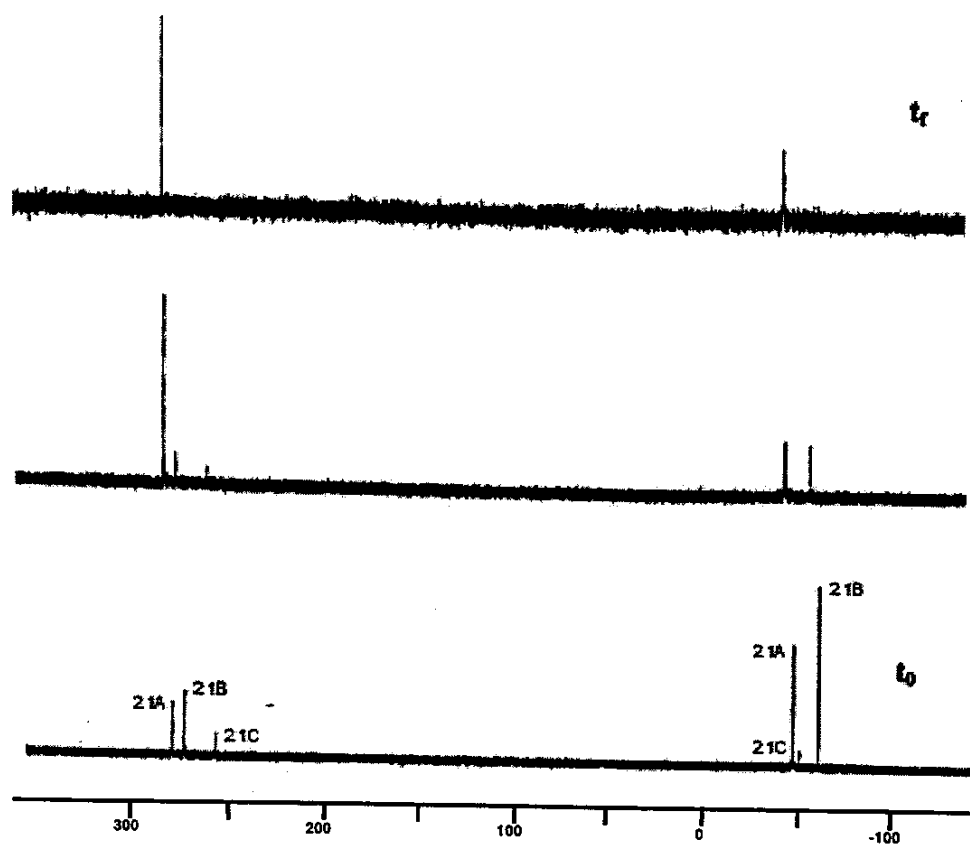


Figura 2.9 - Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da mistura **2.1A-2.1C**, obtidos logo após a separação por CCD, t_0 , e depois de algumas horas em solução, t_r .

eletrônicas. A mobilidade do ligante PPh_3 , no entanto, foi descrita na literatura nos complexos mistos de irídio e ródio $[\text{Ir}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{11}\text{PPh}_3]^{39}$ e $[\text{Ir}_3\text{Rh}(\text{CO})_{11}\text{PPh}_3]^{40}$.

Os espectros de RMN de ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da mistura **2.1A-C** indicam que os três produtos são similares, com a mesma estrutura básica do precursor **1.2**, diferindo apenas na posição da fosfina PMe_3 no poliedro metálico. O espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ exibe três conjuntos de sinais, referentes aos três produtos, em δ 279,5 (br) e -48,1 (d, $J_{\text{P-P}}$ 10 Hz), **2.1A**, δ 273,1 (d, $J_{\text{P-P}}$ 11 Hz) e -62,1 (d), **2.1B** e δ 256,7 (br) e -51,7 (br), **2.1C**. Os sinais em frequência alta foram atribuídos aos fosfidos em ponte, pois possuem deslocamentos químicos semelhantes ao do fosfido do composto **1.2** (δ 286,9), enquanto que os sinais em frequência baixa foram atribuídos às fosfinas PMe_3 . O espectro de RMN de ^1H mostra três sinais de hidreto em δ -12,7 (d, $J_{\text{H-P}}$ 56Hz), **2.1A**, δ -12,5 (d, $J_{\text{H-P}}$ 56Hz), **2.1B** e δ -12,8 (d, $J_{\text{H-P}}$ 52Hz), **2.1C**, cujos valores de deslocamento químico e constante de acoplamento também são semelhantes ao observado para o precursor **1.2** (δ -12,9 (d, $J_{\text{H-P}}$ 55Hz).

O sítio de coordenação da fosfina PMe_3 em **2.1A-2.1C**, foi proposto com base na comparação entre os dados espectroscópicos destes isômeros com os de compostos análogos descritos na literatura cujas estruturas foram determinadas.

A figura 2.10 exibe uma série de espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **2.1A** a várias temperaturas, obtidos de uma amostra enriquecida com ^{13}CO , que indicam que as carbonilas deste composto estão envolvidas em um processo fluxional. Este processo foi congelado a -60°C , o que possibilitou definir claramente os sinais referentes às nove carbonilas em δ 158,1(s), 158,9(d, $J_{\text{C-P}}$ 25,5 Hz), 159,5(s), 164,2 (s), 163,9(s), 165,2(s), 166,4(s), 183,6(dd, $J_{\text{C-P}}$ 12, 13 Hz) e 196,8(d, $J_{\text{C-P}}$ 35Hz).

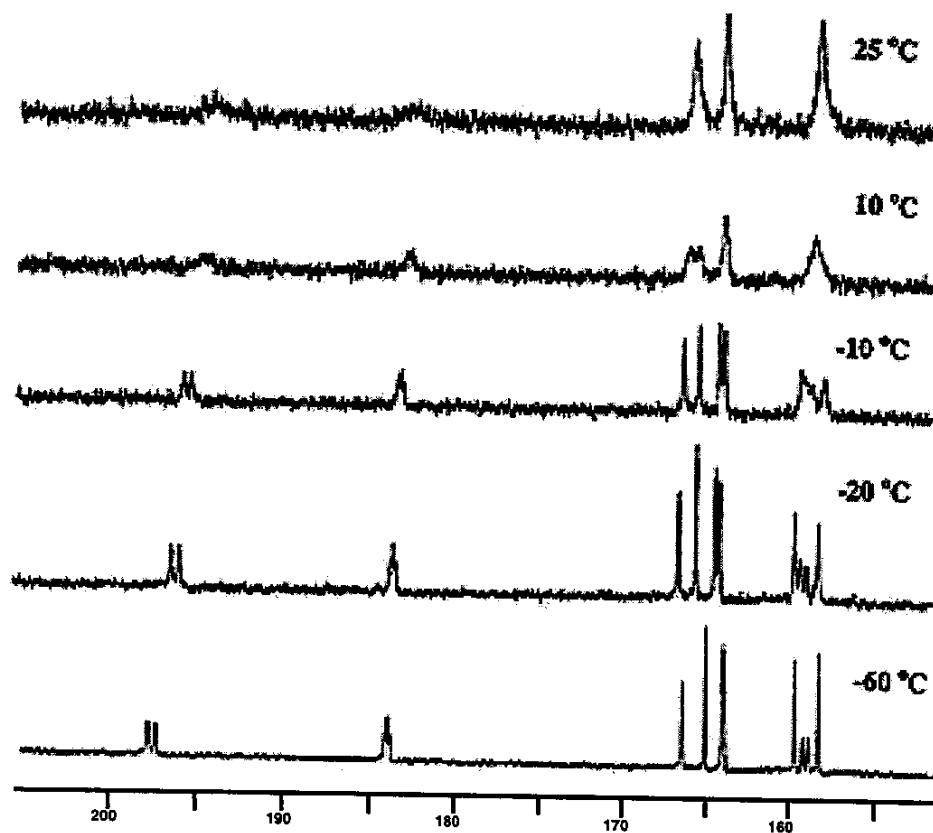


Figura 2.10 - Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a várias temperaturas do isômero 2.1A.

Os nove sinais de carbonilas do espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto 2.1A, a -60°C , apresentam um perfil muito semelhante àquele observado para o análogo contendo o ligante PPh_3 , $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.3), para o qual uma análise de difração de raios-x definiu que a fosfina ocupa uma das posições axiais do poliedro (figura 1.5).³⁷ A semelhança entre os dois espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ sugere, portanto, que o composto 2.1A também apresenta a PMe_3 na posição axial, como ilustrado na figura 2.11.

O estudo detalhado de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ dos compostos 2.1B e 2.1C não foi realizado devido à rápida isomerização para o composto 2.1A. Os possíveis sítios de coordenação do ligante PMe_3 nestes isômeros foram, portanto, propostos com base nos dados de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

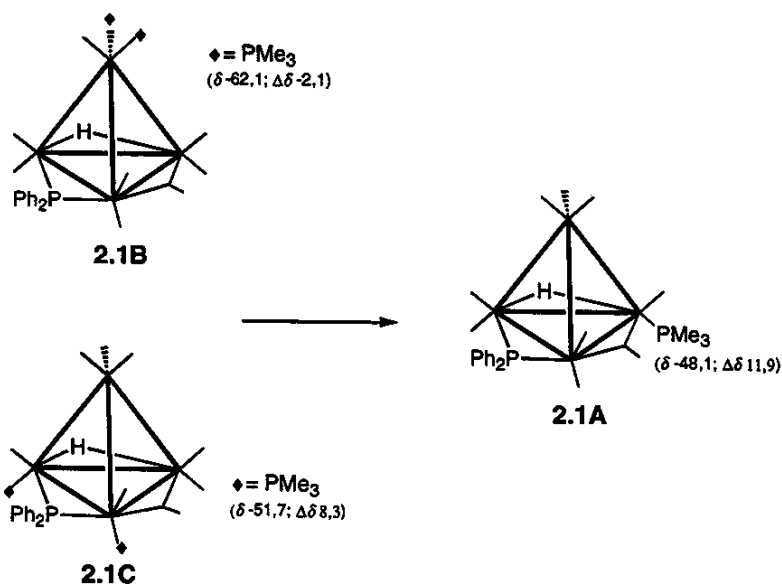


Figura 2.11 - Estruturas esquemáticas propostas para os isômeros 2.1A-2.1C. Conversão dos isômeros 2.1B e 2.1C no isômero 2.1A. (O símbolo ♦ indica uma possível posição da fosfina)

Considerando-se que os derivados de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ e $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ contendo fosfinas apresentam a mesma estrutura básica, figura 2.12, é possível

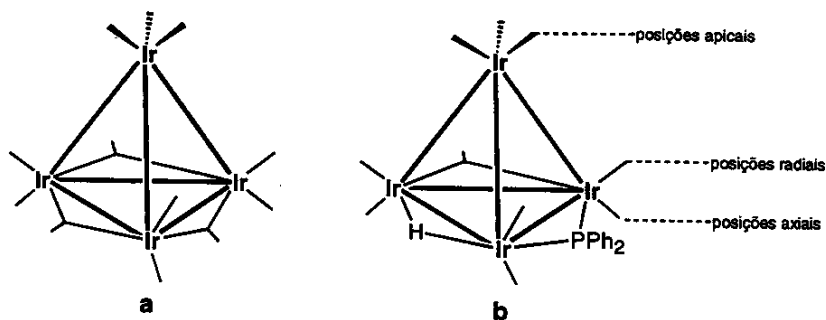


Figura 2.12 - Estruturas esquemáticas dos compostos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PR}_3)]$, a, e $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PR}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$, b. Os ligantes PR_3 não foram representados.

comparar os espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ destes compostos. No caso dos derivados de 1.1, foi observado nos espectros de RMN de ^{31}P que o deslocamento químico de coordenação de ligantes fosfina e fosfito, $\Delta\delta$ ($\delta_{\text{coordenado}} - \delta_{\text{ligante livre}}$), apresenta a seguinte ordem decrescente: radial > axial > apical (tabela 2.3).⁴¹ Os clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}]$ (L = fosfina ou fosfito), por exemplo, existem na forma de dois isômeros em solução, um contendo a fosfina na posição axial e outro na radial. Os valores de $\Delta\delta$ das fosfinas localizadas na posição axial destes derivados apresentam valores consideravelmente menores que os valores encontrados para as fosfinas na

posição radial, independentemente da fosfina. No cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{PPh}_2\text{Me})_4]^{42}$ as fosfinas ocupam as posições axial, radial e apical, o que permitiu constatar que o $\Delta\delta$ para a posição apical é menor que para as outras duas posições. Esta tendência está ilustrada na tabela 2.3, que apresenta os valores de deslocamento químico, δ , e deslocamento químico de coordenação, $\Delta\delta$, de ^{31}P de uma série de fosfinas coordenadas a derivados de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$.

Tabela 2.3 - Deslocamentos químicos, δ , e deslocamentos químicos de coordenação, $\Delta\delta$, de ^{31}P de alguns derivados de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$.

	δ_{livre}	δ			$\Delta\delta$		
		radial	axial	apical	radial	axial	apical
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}]$							
L= PEt_3 ⁴³	-19,1	28,7	6,0	—	47,8	25,1	—
PPhMe ₂ ⁴¹	-45,4	-24,2	-45,3	—	21,3	0,1	—
PPh ₂ Me ^{41,42}	-28,1	-10,7	-32,2	—	17,4	-4,1	—
P(OMe) ₃ ⁴⁴	137,7	101,5	65,9	—	-36,2	-71,8	—
P(OCH ₂) ₃ CEt ⁴⁴	94,0	86,3	50,1	—	-7,7	-43,9	—
PPhH ₂ ⁴⁵	-122,0	-81,0	-124,5	—	41	-2,5	—
PPh ₂ H ⁴⁵	-41,1	-16,5	-57,5	—	24,6	-16,4	—
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\text{L}_2]$							
L=PPhMe ₂ ⁴¹	-45,4	-26,2	-44,8	—	19,2	0,6	—
PPh ₂ Me ^{41,42, 46}	-28,1	-6,7	-28,8	—	21,4	-0,7	—
PPh ₃ ^{41,42}	-6,9	18,9	-14,0	—	25,8	-7,1	—
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_9\text{LL}']$							
L'=nbd, L=PPhMe ₂ ⁴⁷	-45,4	-27,2	-51,5	—	18,2	-6,1	—
PPh ₂ Me ^{47, 48}	-28,1	-8,9	-37,4	—	19,2	-9,3	—
L'=cod, L=PPh ₃ ⁴⁷	-6,9	21,0	-17,3	—	27,9	-10,4	—
L'=cot, L=PPh ₃ ⁴⁷	-6,9	19,5	-17,7	—	26,4	-10,8	—
L'=diars, L=PPh ₃ ⁴⁸	-6,9	25,6	-3,0	—	30,1	1,5	—
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_9\text{L}_3]$							
L=PPh ₂ Me ⁴²	-28,1	-5,2	-25,0	—	22,9	3,1	—
PPh ₃ ⁴²	-6,9	20,0	-17,4	—	26,9	-10,5	—
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_7\text{LL}_2']$							
L'=nbd L=PPh ₂ Me ⁴⁷	-28,1	-8,8	-38,9	—	19,3	-10,8	—
L'=cod L=PPh ₃ ⁴⁷	-6,9	25,5	-22,5	—	32,4	-15,6	—
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_8\text{L}_4]$							
L=PPh ₂ Me ⁴²	-28,1	-7,4	-39,8	-59,9	20,7	-11,7	-31,8

O deslocamento químico de coordenação da PMe_3 do isômero **2.1C**, observado em menor concentração, é semelhante ao do isômero **2.1A** ($\Delta\delta$ 8,3 e 11,9, respectivamente), o que sugere que, neste caso, a fosfina deve ocupar uma das posições axiais restantes do poliedro, figura 2.11. O valor de $\Delta\delta$ da fosfina do isômero **2.1B** ($\Delta\delta$ -2,1), por sua vez, é substancialmente menor que os observados para os demais isômeros, sugerindo que o ligante ocupa uma das posições apicais do poliedro. O acoplamento de 11Hz entre os fósforos dos ligantes PMe_3 e PPh_2 indica que estes dois núcleos estão orientados de forma *transóide* entre si, o que descarta a possibilidade da fosfina PMe_3 ocupar a posição apical projetada para a face que contém o fosfido PPh_2 (veja a figura 2.11).

De acordo com esta atribuição, a conversão de **2.1B** e **2.1C** em **2.1A** envolve uma troca no sítio de coordenação do ligante PMe_3 . Exemplos de migração de ligantes fosfinas e fosfitos entre sítios metálicos adjacentes já foram relatados na literatura, para os quais dois mecanismos distintos foram propostos: a) intermolecular, no qual ocorre primeiramente a dissociação do grupo fosforado, resultando em um complexo insaturado, que é rapidamente atacado pelo nucleófilo presente em solução;⁴⁹ b) intramolecular, no qual a migração não envolve a dissociação completa do ligante, ou seja, enquanto uma ligação M-P é quebrada outra é formada concomitantemente no sítio metálico adjacente.^{50,51} As figuras 2.13 e 2.14 ilustram os dois mecanismos possíveis para a conversão de **2.1B** em **2.1A**. No mecanismo intermolecular, figura 2.13, a dissociação da fosfina PMe_3 é acompanhada pela migração de uma das carbonilas do plano basal para ocupar o sítio vago deixado pela fosfina. O sítio vago gerado no plano basal é, posteriormente, atacado pela fosfina PMe_3 presente em solução, levando à formação do isômero **2.1A**. No mecanismo intramolecular, figura 2.14, por sua vez, a fosfina migra de uma posição apical para uma basal passando por um intermediário (ou estado de transição) em que se encontra coordenada em ponte sobre uma aresta do poliedro metálico. Um rearranjo de carbonilas também deve ocorrer durante a

migração da fosfina através do mecanismo intramolecular, como ilustrado na figura 2.14.

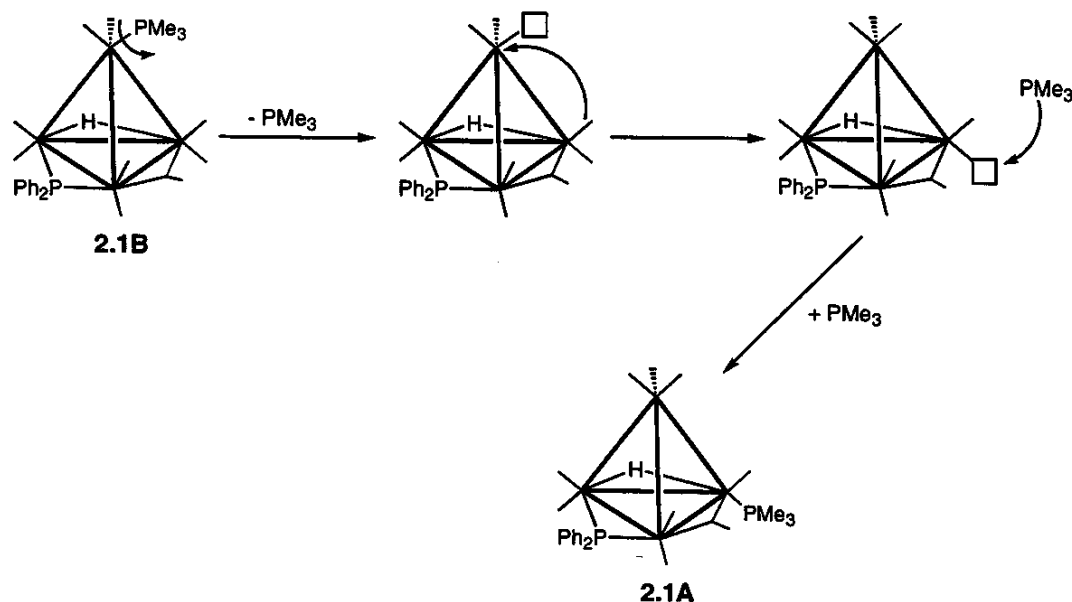


Figura 2.13 - Mecanismo intermolecular proposto para a conversão de 2.1B em 2.1A.

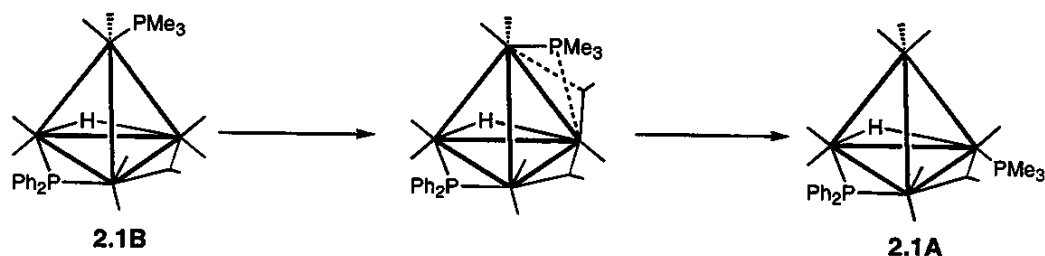


Figura 2.14 - Mecanismo intramolecular proposto para a conversão de 2.1B em 2.1A.

Em um estudo realizado em nosso laboratório foi observado que quando uma carbonila do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.3) é abstraída com Me_3NO na presença de fosfina, à temperatura ambiente, apenas produtos de decomposição são formados, mostrando que o intermediário insaturado é extremamente instável.⁵² Apesar de não existirem evidências que possam estabelecer inequivocamente qual é o mecanismo predominante na migração da fosfina do cluster 2.1, o processo intramolecular parece ser mais provável, já que o processo intermolecular envolve a formação de espécies insaturadas.

O composto bissubstituído **2.2** também apresenta três isômeros em solução, **2.2A-2.2C**, segundo os espectros de RMN de ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, tabela 2.2. Neste caso, porém, não se detectaram processos de conversão entre os isômeros. As concentrações relativas dos três isômeros (8:5:1 **2.2A:2.2B:2.2C**), à temperatura ambiente, não sofrem alterações quando a mistura é mantida em solução por vários dias. O espectro de RMN de ^1H da mistura de isômeros, em CD_2Cl_2 a -40°C , exibe três sinais de hidreto em δ -13,0 (d, $J_{\text{H-P}}$ 57Hz), -12,5 (d, $J_{\text{H-P}}$ 56Hz) e -12,2 (dd, $J_{\text{H-P}}$ 54 e 4Hz), atribuídos, respectivamente, aos isômeros **2.2A**, **2.2B** e **2.2C**, de acordo com suas intensidades relativas. O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ exibe, para cada isômero, um sinal em frequência alta, atribuído ao fósforo do grupo PPh_2 , e dois sinais em frequência baixa, atribuídos aos fósforos dos dois grupos PMe_3 : δ 271,7 (br), -46,8 (s), -71,3 (d, $J_{\text{P-P}}$ 11Hz), **2.2A**, δ 250,1 (br) e -42,5 (s), -51,7 (d, $J_{\text{P-P}}$ 10Hz), **2.2B** e δ 266,9 (br), -51,1 (d, $J_{\text{P-P}}$ 4Hz) e -78,9 (d, $J_{\text{P-P}}$ 11Hz), **2.2C**. Estes dados indicam que a estrutura básica dos três isômeros **2.2A-C** é semelhante às dos compostos **1.2** e **2.1A-C**.

Baseado nos deslocamentos químicos dos ligantes PMe_3 no espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da mistura de isômeros, as estruturas ilustradas na figura 2.15 foram

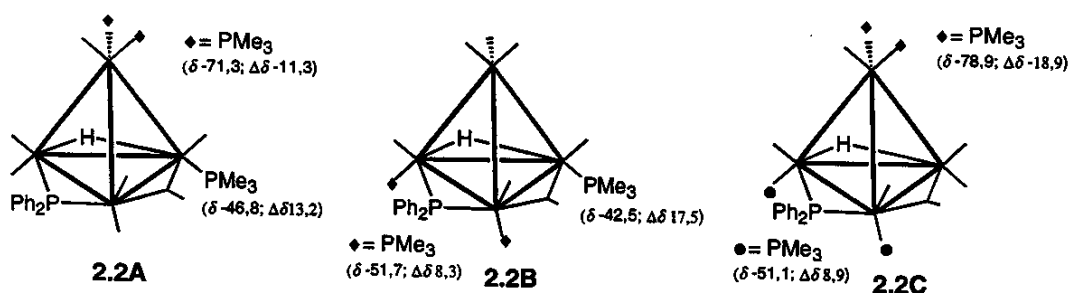


Figura 2.15 - Estruturas esquemáticas propostas para os isômeros **2.2A-2.2C**. (Os símbolos $\blacklozenge$ e $\bullet$ indicam posições possíveis das fosfinas)

propostas. Os isômeros **2.2A** e **2.2C** apresentam um sinal de fósforo referente à fosfina PMe_3 em frequência bastante baixa ($\Delta\delta$ -11,3 e -18,9, respectivamente), característico de coordenação em posições apicais. A segunda fosfina PMe_3 de **2.2A** e **2.2C** aparece em frequência ($\Delta\delta$ 13,2 e 8,9, respectivamente) bastante semelhante

às das fosfinas dos compostos **2.1A** ($\Delta\delta$ 11,9) e **2.1C** ($\Delta\delta$ 8,3), respectivamente. Estes dados sugerem, portanto, que os isômeros **2.2A** e **2.2C** diferem de **2.1A** e **2.1C** apenas na presença de um ligante PMe_3 no lugar de uma carbonila apical (veja figura **2.11** e **2.15**). O isômero **2.2B**, por sua vez, apresenta os sinais de fósforo das duas PMe_3 ($\Delta\delta$ 17,5 e 8,3) em frequências semelhantes às das fosfinas dos compostos **2.1A** e **2.1C**, o que sugere que este isômero apresenta as duas fosfinas coordenadas em posições axiais, como ilustrado na figura **2.15**.

2.3.2 - Reação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.2**) com trifenilfosfina (PPh_3)**

A reação do cluster **1.2** com a fosfina PPh_3 , descrita na literatura por Vargas e colaboradores,³⁷ levou à formação do produto monossustituído $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**1.3**) em rendimento alto, quando utilizaram-se quantidades equimolares dos reagentes. O produto bissustituído $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2.3**) foi obtido em 50% de rendimento quando utilizou-se excesso do nucleófilo e maior tempo de reação. O cluster **2.3** também foi obtido em alto rendimento (>85%) através da reação do cluster **1.3** com um equivalente de PPh_3 na presença de Me_3NO .³⁷ Apesar do composto **2.3**, de cor vermelha, ter sido formulado inequivocamente por Vargas e colaboradores com base na análise elementar e na espectroscopia no IV, estes dados não permitiram elucidar a sua estrutura, especialmente com respeito às posições dos ligantes PPh_3 . Para estabelecer a estrutura de **2.3** obtiveram-se, neste trabalho, os espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e ^1H , tabela **2.2**, e realizou-se uma análise de difração de raios-X de um mono-cristal deste composto.

O espectro de ^1H do composto **2.3**, em CD_2Cl_2 a -40°C , exibe três sinais de hidreto em δ -10,7 (d, br, $J_{\text{H-P}}$ 51Hz), -11,8 (d, br, $J_{\text{H-P}}$ 55Hz) e -10,9 (ddd, $J_{\text{H-P}}$ 75, 8 e 4Hz), na proporção 4:1:8, o que revela a presença de três isômeros em solução, **2.3A**, **2.3B** e **2.3C**, respectivamente. O espectro obtido à temperatura ambiente apresentou sinais alargados, o que se deve, provavelmente, à fluxionalidade das

carbonilas. Enquanto o processo fluxional do isômero **2.3C** foi congelado a -40°C , permitindo a observação de acoplamentos pequenos de 8 e 4 Hz, os processos nos isômeros **2.3A** e **2.3B** não foram congelados completamente, o que impediu a observação de acoplamentos de menor magnitude. Os três isômeros, entretanto, apresentam acoplamentos fortes entre o hidreto e o fósforo do fosfido, indicando que estes ligantes encontram-se no plano basal da molécula, como nos precursores **1.2** e **1.3**.

O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da mistura de isômeros **2.3A-C** apresenta três conjuntos de sinais em δ 262,4 (br), -4,0 (s), -26,2 (d, $J_{\text{P-P}}$ 4 Hz), **2.3A**, δ 272,6 (s) e -2,3 (s), -12,6 (s), **2.3B** e δ 259,4 (s), 14,4 (s) e -0,9 (s), **2.3C**, sendo que, em cada isômero, o sinal em frequência mais alta foi atribuído ao ligante PPh_2 e os outros dois aos ligantes PPh_3 . Os três isômeros apresentam um sinal de fosfina em frequência semelhante à observada para a fosfina do composto monosubstituído **1.3**, sugerindo que os três isômeros apresentam um ligante PPh_3 na mesma posição axial e, portanto, que a diferença entre as respectivas estruturas reside apenas na posição do segundo ligante PPh_3 .

O sinal de fósforo do segundo ligante PPh_3 do isômero **2.3A** aparece em frequência bem mais baixa do que o sinal da fosfina axial ($\Delta\delta$ -26,2 e -4,0, respectivamente), o que é característico de coordenação em posições apicais, como proposto na figura 2.16. O isômero **2.3B** também apresenta o sinal de fósforo do

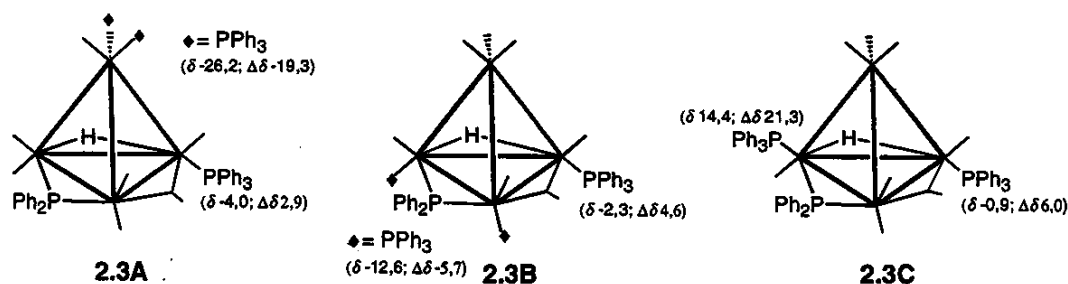


Figura 2.16 - Estruturas esquemáticas propostas para os isômeros **2.3A-2.3C**.
(O símbolo ♦ indica uma possível posição da fosfina)

segundo ligante PPh_3 em frequência mais baixa do que a fosfina axial ($\Delta\delta$ -5,7 e 4,6, respectivamente), porém, neste caso, a diferença entre as frequências das duas

fosfinas é menor, o que sugere que a segunda fosfina também é axial, figura 2.16. Estas atribuições indicam, portanto, que os isômeros 2.3A e 2.3B são semelhantes estruturalmente aos compostos análogos contendo a fosfina PMe_3 2.2A e 2.2B (figura 2.15). O isômero 2.3C, no entanto, não é semelhante ao análogo 2.2C, isto é, não apresenta os ligantes fosfina nas mesmas posições do poliedro. O sinal de fósforo do segundo ligante PPh_3 do isômero 2.3C ($\Delta\delta$ 21,3) sugere que esta fosfina coordena-se em uma das posições radiais do poliedro (figura 2.16), visto que aparece em frequência mais alta do que o sinal da fosfina axial. A confirmação da estrutura proposta para o isômero 2.3C foi obtida por uma análise de difração de raios-X (*vide infra*).

Estrutura cristalina e molecular do cluster 2.3C⁵³ - Monocristais adequados para a análise de difração de raios-X foram obtidos através da evaporação lenta de uma solução dos isômeros 2.3A-C em uma mistura de hexano e diclorometano (5:1). A figura 2.17 ilustra a estrutura molecular determinada na análise, assim como alguns valores de distâncias e ângulos de ligação relevantes. A lista completa dos valores de distâncias e ângulos de ligação, bem como as coordenadas atômicas e os dados obtidos da estrutura cristalina e molecular, encontram-se no anexo I.

A estrutura molecular determinada é coerente com a proposta apresentada na figura 2.16 para o isômero majoritário 2.3C, com as fosfinas PPh_3 nas posições radial e axial do tetraedro metálico [$\text{Ir}(1)\text{-P}(2)$ 2,310(3) e $\text{Ir}(2)\text{-P}(3)$ 2,305(3) Å]. A molécula possui uma carbonila em ponte [$\text{Ir}(1)\text{-C}(1)$ 1,954(13) e $\text{Ir}(3)\text{-C}(1)$ 2,187(13) Å], e sete carbonilas terminais, três no átomo de irídio apical, Ir(4), duas no Ir(1) e uma nas posições axial e radial dos átomos Ir(1) e Ir(2), respectivamente. O plano basal da molécula é composto pelo ligante CO, pelo grupo $\mu\text{-PPh}_2$ [$\text{Ir}(2)\text{-P}(1)$ 2,299(3) e $\text{Ir}(3)\text{-P}(1)$ 2,327(3) Å] e pelo hidreto em ponte entre os átomos Ir(1) e Ir(2). O ligante hidreto foi localizado através do diagrama de empacotamento espacial da molécula, construído usando os raios de van der Waals de cada átomo, e sua posição foi confirmada por cálculos de energia potencial.⁵⁴ As distâncias Ir-Ir da

base do poliedro, que contém os ligantes em ponte carbonila [Ir(1)-Ir(3) 2,7620(11) Å], fosfido [Ir(2)-Ir(3) 2,8151(12) Å] e hidreto [Ir(1)-Ir(2) 2,8201(9) Å], são maiores que as distâncias entre o átomo de irídio apical e os da base [média de 2,7251(12) Å], o que também é observado nos compostos 1.2 e 1.3 descritos na literatura.³⁷

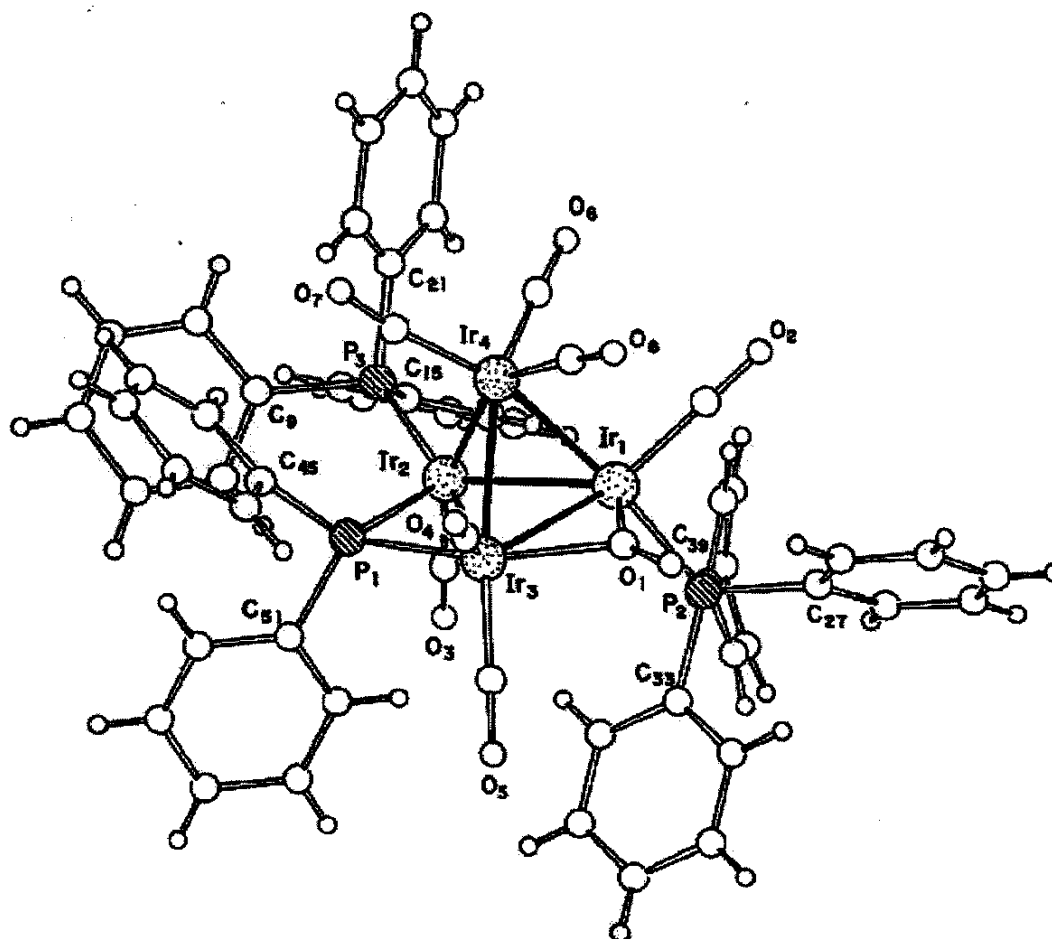


Figura 2.17 - Estrutura molecular do cluster $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2.3C**). Comprimentos de ligação (Å) e ângulos selecionados: Ir(1)-Ir(2) 2,8201(9), Ir(1)-Ir(3) 2,7620(11), Ir(1)-Ir(4) 2,6906(9), Ir(2)-Ir(3) 2,8151(12), Ir(2)-Ir(4) 2,7554(10), Ir(3)-Ir(4) 2,7295(10), Ir(2)-P(1) 2,299(3), Ir(3)-P(1) 2,327(3), Ir(1)-P(2) 2,310(3), Ir(2)-P(3) 2,305(3), Ir(1)-C(1) 1,954(13), Ir(3)-C(1) 2,187(13); Ir(2)-P(1)-Ir(3) 74,97(10), P(1)-Ir(3)-Ir(1) 112,49(8).

2.3.3 - Reação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.2) com bis(difenilfosfina)metano (dppm)

A reação do cluster 1.2 com um equivalente de dppm, em diclorometano à temperatura ambiente, levou à formação do cluster bissubstituído $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{dppm})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.4) em 50% de rendimento, além de outros produtos em menores concentrações que não foram isolados. O cluster 2.4 existe na forma de dois isômeros (2.4A, de cor vermelha, e 2.4B, de cor amarela), que, diferentemente dos isômeros dos compostos 2.1, 2.2 e 2.3, são separados facilmente por CCD.

Os isômeros 2.4A e 2.4B, entretanto, sofrem interconversão em solução, resultando sempre em uma mistura das duas espécies. O processo de interconversão foi acompanhado por espectroscopia no IV e voltametria cíclica.⁵⁵

Espectros no IV na região de ν_{CO} dos isômeros 2.4A e 2.4B, em diclorometano, obtidos logo após a separação por CCD, t_0 , e depois de 12 horas em solução, t_f , são exibidos na figura 2.18. Os espectros das duas soluções em t_f são idênticos e possuem bandas referentes aos dois isômeros, indicando a presença de uma mistura resultante de um processo $2.4A \rightleftharpoons 2.4B$. Este processo também foi observado nos voltamogramas obtidos de 2.4A logo após a separação cromatográfica, t_0 , e depois de 6 horas em solução, t_f , figura 2.19. O voltamograma em t_0 , obtido em

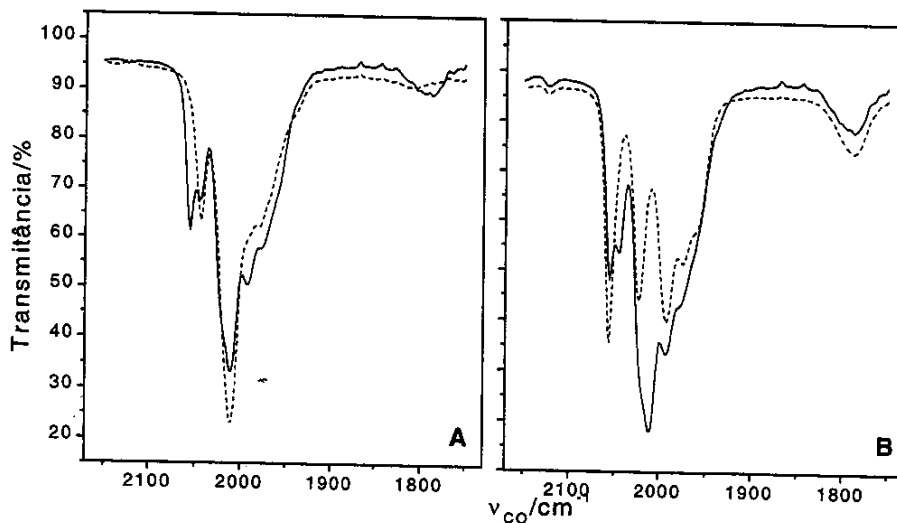


Figura 2.18 - Espectros no IV dos isômeros 2.4A (A) e 2.4B (B) obtidos logo após a separação por CCD (linha tracejada) e depois de 12 horas em solução (linha contínua)

diclorometano a 25°C, mostra o pico de oxidação do composto **2.4A**, em 0,6V vs EPC, e outros dois picos com intensidades bem menores, resultantes, provavelmente, da oxidação dos produtos de fragmentação. O voltamograma em t_f , por sua vez, exibe além do pico de oxidação de **2.4A**, um outro pico de mesma intensidade, em 0,5V vs EPC, atribuído ao isômero **2.4B** formado pela reação de interconversão.

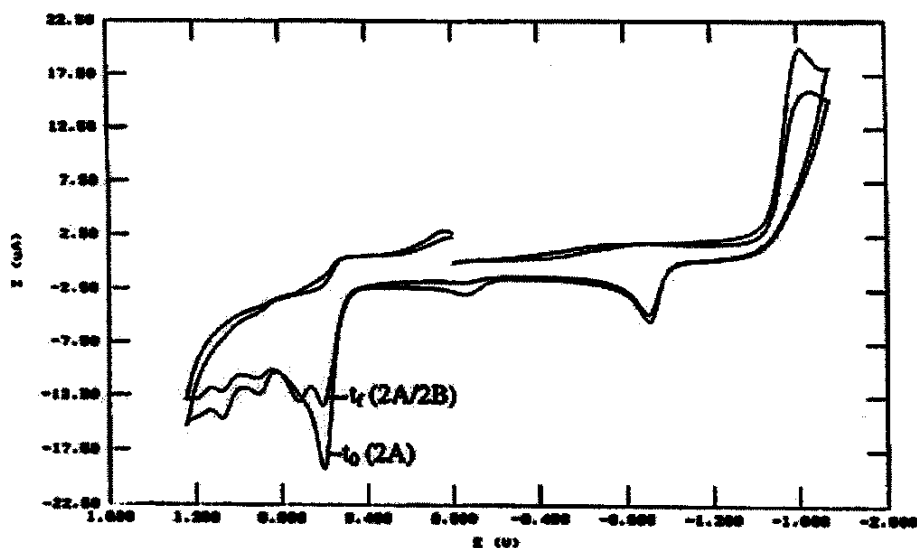


Figura 2.19 - Voltamogramas do cluster **2.4A**, t_0 , e da mistura **2.4A/2.4B**, t_f .

Os compostos **2.4A** e **2.4B** também foram caracterizados por espectroscopia de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e ^1H , tabela 2.4, porém não foi possível obter os espectros de cada isômero puro devido ao processo de interconversão. O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da mistura **2.4A/2.4B**, em CD_2Cl_2 a 20°C, exibe um conjunto de sinais em δ 280,2 (br), -31,5 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 37 e 3,6Hz) e -36,8 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 37, e 3,9Hz), referentes ao isômero **2.4B**, e outro conjunto bastante alargado em δ 271,1, -37,0 e -70,0, referentes ao isômero **2.4A**. O sinal em frequência mais alta, em cada isômero, é atribuído ao fósforo do grupo PPh_2 e os outros dois aos fósforos do ligante dppm. Através de uma série de espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, em CD_2Cl_2 a 23°C, de uma amostra contendo inicialmente maior proporção do isômero **2.4A**, obtidos em intervalos de 1h, foi possível observar a conversão de **2.4A** em **2.4B** pela mudança

Tabela 2.4 - Dados de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e ^1H dos clusters $[\text{HfIr}_4(\text{CO})_8(\text{dppm})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.4), $[(\text{HfIr}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{dppe}))]$ (2.5), $[(\text{HfIr}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{dppb}))]$ (2.6), $[\text{HfIr}_4(\text{CO})_8(\text{dppb})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.7) e $[\text{HfIr}_4(\text{CO})_8(\text{dppet})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.8).

cluster	$\delta ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm), J = Hz	$\delta ^1\text{H}$ (ppm), J = Hz
2.4^a	A -69,4 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 38 and 10, dppm), -35,5 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 74 and 38, dppm), 273,3 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 74 and 10, PPh ₂) B -36,8 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 37 and 3,9, dppm), -31,5 (dd, 37 and 3,6, dppm), 280,2 (br, PPh ₂)	A -14,3 (dd, $J_{\text{P-H}}$ 41 e 14 $\mu\text{-H}$), 7,0-8,0 (m, Ph) B -10,8(ddd, $J_{\text{P-H}}$ 53, 14, 7, $\mu\text{-H}$) 7,0-8,0 (m, Ph)
2.5^b	-3,3 (s, dppe) 284,3 (s, PPh ₂)	-12,2 (d, br, $J_{\text{P-H}}$ 56,4, $\mu\text{-H}$), 7,0-7,7 (m, Ph)
2.6^b	-5,0 (s, dppb), 280,8 (s, PPh ₂)	-12,1 (dd, $J_{\text{H-P}}$ 56 e 6, $\mu\text{-H}$), 7,1-7,7 (m, Ph)
2.7^b	0,25 (s, dppb), 3,6 (s, dppb), 261,1 (s, PPh ₂)	-12,2 (d, br, $J_{\text{H-P}}$ 61, $\mu\text{-H}$), 6,9-7,6(m, Ph)
2.8^b	31,5 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 11, 11, dppet), 43,0 (dd, 82 e 11), 262(dd, PPh ₂)	-14,6 (ddd, $J_{\text{H-P}}$ 41, 7,3, 7,1) 7,0-8,0 (m, Ph)

^a em CD_2Cl_2 a -45°C ; ^b em CDCl_3 à temperatura ambiente.

na intensidade relativa dos sinais do grupo fosfido dos dois isômeros, figura 2.20. Um experimento de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a várias temperaturas mostrou que o processo fluxional que resulta no alargamento dos sinais de fósforo de 2.4A é congelado a -45°C , figura 2.21. No espectro a esta temperatura os sinais de fósforo de 2.4A são observados em δ 273,3 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 74 e 10Hz), -35,5 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 74 e 38Hz) e -64,4 (dd). Os sinais do isômero 2.4B, que são bem definidos a 20°C , não sofreram alterações durante o experimento a várias temperaturas, o que descarta a hipótese de que o processo de interconversão $2.4\text{A} \rightleftharpoons 2.4\text{B}$ seja responsável pelo alargamento dos sinais de 2.4A.

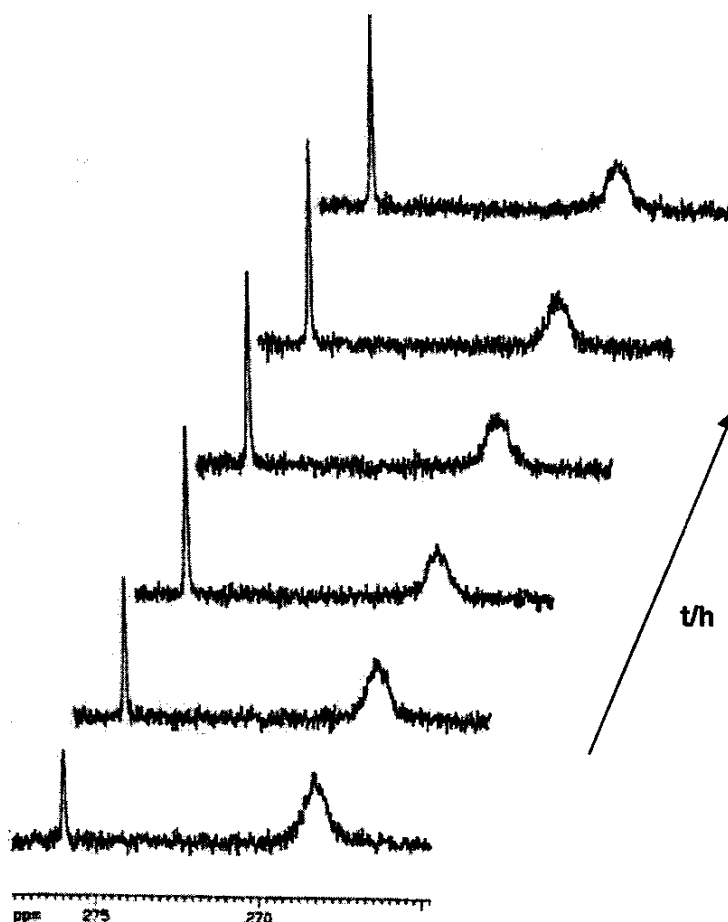


Figura 2.20 - Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da mistura 2.4A/2.4B, em CD_2Cl_2 a 23°C , obtidos em intervalos de 1h.

O isômero 2.4A apresenta os dois sinais de fósforo do ligante dppm em frequências bastante diferentes, sugerindo que os dois átomos ocupem posições distintas do poliedro (axial-radial, axial-apical ou radial-apical). Uma forte evidência de que a coordenação se dê em posições radial-apical é a semelhança dos valores de deslocamento químico da dppm de 2.4A (δ -35,5 e -64,4; $\Delta\delta$ -12,8 e -46,7) com os valores observados para a dppm ligada nestas posições no cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{dppm})_2]$,^{48,56} (δ -24,5 e -62,4; $\Delta\delta$ -1,8 e -39,7). O fósforo da dppm que aparece em frequência mais alta, atribuído ao fósforo radial, acopla fortemente com o fósforo do grupo PPh_2 , o que sugere que os dois estão orientados de forma *transóide* e, portanto, em átomos metálicos diferentes do plano basal. A estrutura de

2.4A, ilustrada na figura 2.22, foi confirmada, posteriormente, por uma análise de difração de raios-X (*vide infra*).

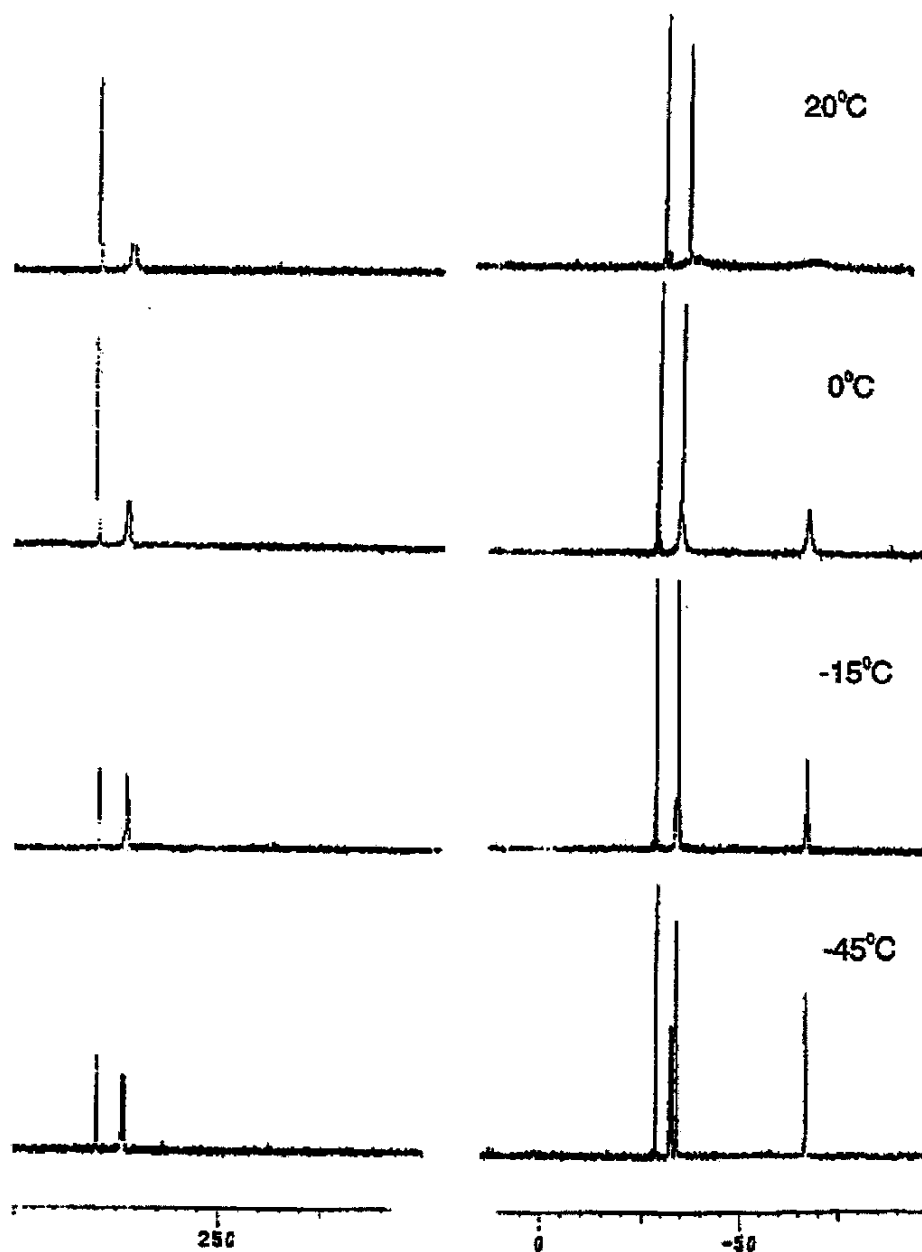
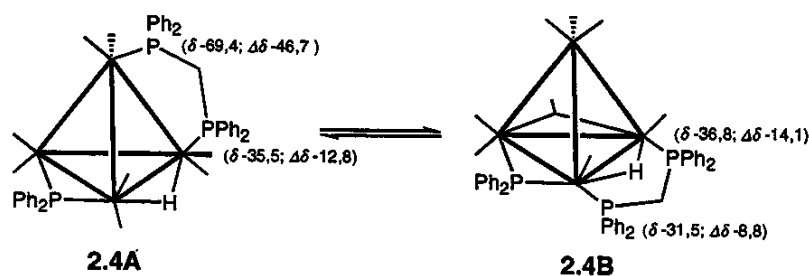


Figura 2.21 - Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da mistura **2.4A/2.4B** a várias temperaturas.

Os sinais de fósforo do isômero **2.4B**, por outro lado, aparecem em frequências próximas daquela observada para o fósforo do isômero **2.4A** ligado à face basal, indicando que, em **2.4B**, os dois fósforos encontram-se nesta face. Os fósforos da dppm de **2.4B**, no entanto, acoplam fracamente ($<4\text{Hz}$) com o fósforo do grupo

PPh_2 , ao contrário do que se observa no isômero **2.4A** (74Hz). A magnitude destes acoplamentos sugere que o ligante dppm em **2.4B** ocupa as posições axial-axial (figura 2.22), visto que clusters análogos contendo fosfinas monodentadas em



posições axiais na base do tetraedro também exibem acoplamentos de menos de 10Hz entre os fósforos da fosfina e do grupo PPh_2 . Os espectros de RMN de ^1H da mistura dos dois isômeros, obtidos em CD_2Cl_2 a 25 e -45°C , estão de acordo com as estruturas propostas para os dois isômeros. Os sinais de hidreto de **2.4A** e **2.4B** aparecem, respectivamente, em δ -14,3 (dd, $J_{\text{P-H}}$ 41 e 14Hz) e -10,8(ddd, $J_{\text{P-H}}$ 53, 14, 7Hz). O sinal atribuído ao hidreto de **2.4A** é alargado a 25°C e bem definido a -45°C , revelando que este ligante também está envolvido no processo fluxional do composto. O hidreto de **2.4A** acopla fortemente, 41Hz, com o fósforo do grupo PPh_2 , indicando que estes ligantes são coplanares, e em menor magnitude com um dos fósforos do ligante dppm, 14Hz. No caso do isômero **2.4B**, além dos acoplamentos semelhantes àqueles observados em **2.4A**, nota-se ainda o acoplamento com o outro fósforo do ligante dppm, 7Hz, sugerindo que os dois fósforos são adjacentes ao ligante hidreto.

A interconversão entre os isômeros **2.4A** e **2.4B** ocorre, portanto, através da migração de um dos fósforos da dppm do irídio apical para o plano basal da molécula, figura 2.22. O mecanismo desta interconversão deve ser intramolecular, já que um mecanismo intermolecular envolveria a formação de uma espécie insaturada com apenas 56 elétrons de valência. Porém, no caso das difosfinas, o mecanismo intramolecular pode ocorrer, tanto através da dissociação de um dos fósforos do

ligante e formação de uma espécie insaturada (figura 2.23a), quanto através da migração do fósforo *via* ligação em ponte (figura 2.23b). Nos dois mecanismos, a migração da fosfina se daria concomitantemente ao rearranjo dos grupos CO e seria acompanhada do deslocamento do segundo átomo de fósforo da posição radial para a axial no plano basal. Processos semelhantes envolvendo a interconversão de isômeros através do rearranjo de difosfinas já foram observados em alguns poucos complexos descritos na literatura.^{57,58}

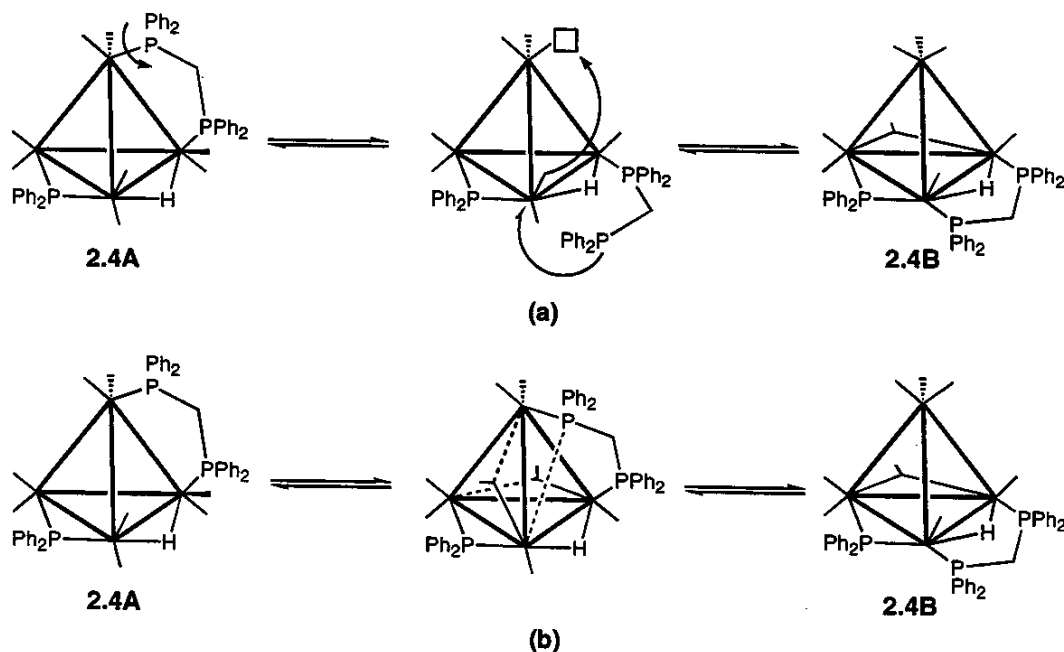


Figura 2.23 - Mecanismos propostos para a reação de interconversão entre os isômeros 2.4A e 2.4B.

Estrutura cristalina e molecular do cluster 2.4A⁵³ - Monocristais adequados para a análise de difração de raios-X foram obtidos através da difusão de hexano, no qual 2.4A é pouco solúvel, numa solução concentrada de 2.4A em diclorometano. A figura 2.24 ilustra a estrutura molecular determinada, assim como alguns valores de distâncias e ângulos de ligação relevantes. A lista completa dos valores de distâncias e ângulos de ligação, bem como as coordenadas atômicas e os dados obtidos da estrutura cristalina e molecular, encontram-se no anexo II.

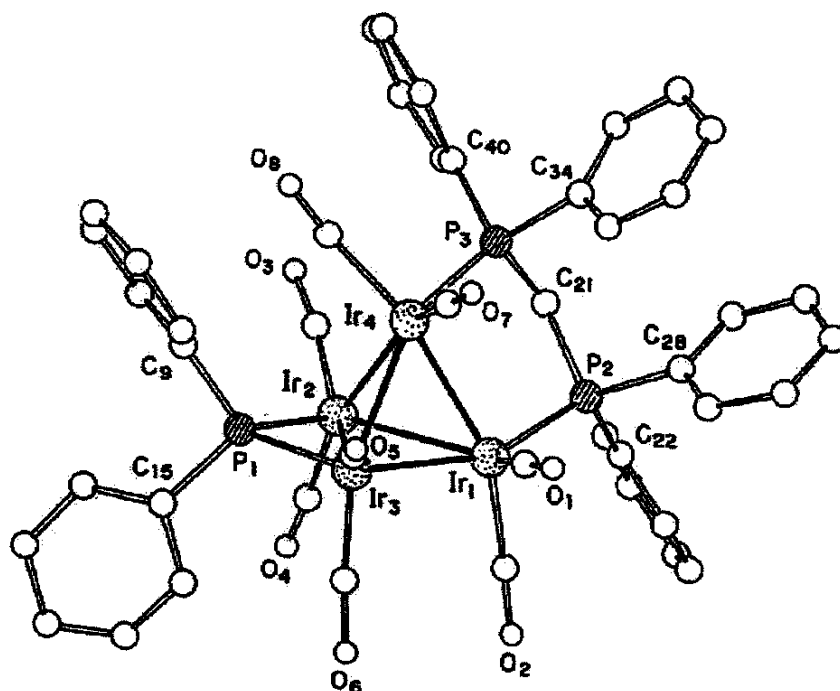


Figura 2.24 - Estrutura molecular do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{dppm})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2.4A**). Comprimentos de ligação (Å) e ângulos selecionados: Ir(1)-Ir(2) 2,890(1), Ir(1)-Ir(3) 2,696(2), Ir(1)-Ir(4) 2,701(1), Ir(2)-Ir(3) 2,703(2), Ir(2)-Ir(4) 2,733(1), Ir(3)-Ir(4) 2,726(1), Ir(2)-P(1) 2,315(4), Ir(3)-P(1) 2,276(4), Ir(1)-P(2) 2,310(4), Ir(4)-P(3) 2,335(4); Ir(2)-P(1)-Ir(3) 72,1(1), P(1)-Ir(3)-Ir(1) 119,3(1).

A estrutura molecular determinada pela análise de difração de raios-X corrobora a proposta apresentada na figura 2.21 para o cluster **2.4A**. Os dois fósforos do ligante dppm coordenam-se nas posições radial [Ir(1)-P(2) 2,310(4)] e apical [Ir(4)-P(3) 2,335(4) Å] do poliedro. A distância de ligação Ir-P na posição apical é substancialmente maior que a observada na radial, o que é consistente com a migração apenas do fósforo apical no processo de interconversão entre os isômeros **2.4A** e **2.4B**. O cluster **2.4A** possui oito carbonilas terminais distribuídas igualmente nos quatro átomos de irídio, o que contrasta com as estruturas do precursor **1.2**³⁷ e do análogo bissubstituído **2.3C**, que apresentam uma carbonila coordenada em ponte no plano basal da molécula. O plano basal da molécula de **2.4A** é composto ainda pelo grupo $\mu\text{-PPh}_2$ [Ir(2)-P(1) 2,315(4) e Ir(3)-P(1) 2,276(4) Å] e pelo hidreto em ponte entre os átomos Ir(1) e Ir(2). O ligante hidreto foi localizado através do diagrama de empacotamento espacial da molécula, construído

a partir dos raios de van der Waals de cada átomo e confirmado por cálculos de energia potencial.⁵⁴ O comprimento da aresta do plano basal de **2.4A** que não contém ligante em ponte [Ir(1)-Ir(3) 2,696(2) Å] é significativamente menor que os observados para as respectivas arestas dos clusters análogos **1.2**, **1.3** e **2.3C** [Ir(1)-Ir(3) 2,735(2), 2,771(2) e 2,7620(11) Å, respectivamente], que apresentam uma carbonila coordenada em ponte a estes átomos metálicos. Este alongamento da distância de ligação M-M associado à presença de um ligante carbonila em ponte também foi observado em outros clusters Ir.⁵⁹ O comprimento da aresta que contém o grupo PPh₂ em **2.4A** [Ir(2)-Ir(3) 2,703(2) Å] também é menor que nos análogos **1.2**, **1.3** e **2.3C** [Ir(2)-Ir(3) 2,797(2), 2,802(2) e 2,8151(12) Å, respectivamente], o que está associado a um menor ângulo M-P-M [Ir(2)-P(1)-Ir(3) 72,1(1)° em **2.4A**, comparado com 74,2(3), 75,0(3) e 74,97(10)° em **1.2**, **1.3** e **2.3C**, respectivamente].

2.3.4 - Reação do cluster [H₄Ir₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)] (1.2) com bis(difenilfosfina)etano (dppe)

A reação do cluster **1.2** com um equivalente de dppe, em diclorometano à temperatura ambiente, levou à formação do cluster [{H₄Ir₄(CO)₉(μ-PPh₂)}₂(dppe)] (**2.5**) em 40% de rendimento, além de produtos de decomposição em grande quantidade. O cluster **2.5**, de cor vermelha, foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho e RMN de ³¹P{¹H} e ¹H (tabela 2.4 e Parte Experimental).

O espectro de **2.5** no infravermelho na região de ν_{CO}, em hexano, apresentou o perfil e a frequência das bandas muito semelhantes aos observados para o cluster monosubstituído [H₄Ir₄(CO)₉(PPh₃)(μ-PPh₂)] (**1.3**), figura 2.25. Esta semelhança marcante entre os dois espectros sugere que o cluster **2.5** contenha apenas um átomo de fósforo ligado ao poliedro metálico, sendo que o outro átomo pode estar livre ou coordenado a outra unidade de cluster, formando um dímero de clusters. A estrutura dimérica, entretanto, pôde ser confirmada através do espectro de RMN de ³¹P{¹H}, visto que este apresentou apenas dois sinais de fósforo em δ 284,3 (s) e -3,3,

enquanto que se esperaria três sinais para a estrutura contendo um dos fósforos da dppe livre.

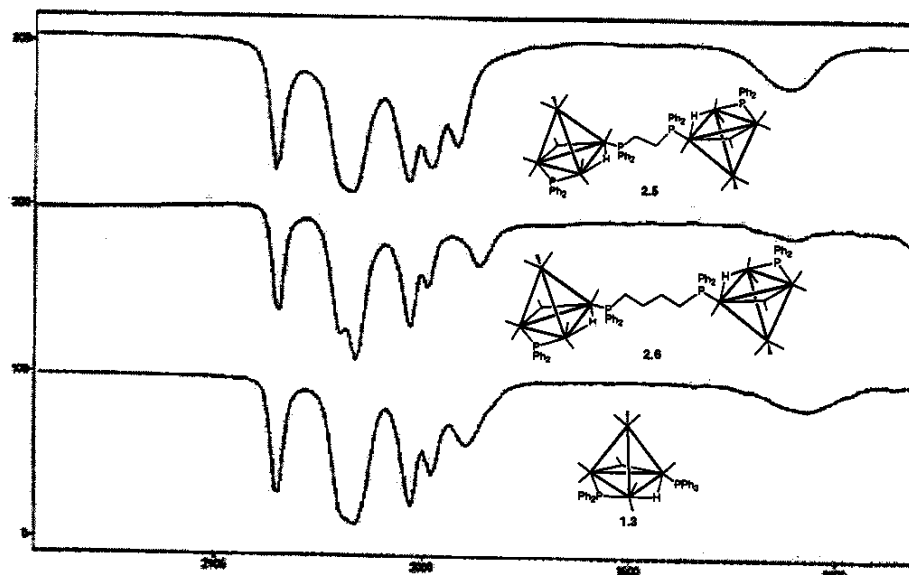


Figura 2.25 - Espectros no IV na região de ν_{CO} , em hexano, dos compostos 1.3, 2.5 e 2.6.

A presença de apenas dois sinais de fósforo no espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ indica que existe um centro de simetria na molécula, ou seja, os dois fósforos da dppe estão coordenados na mesma posição do poliedro nas duas unidades de clusters. O sinal referente ao fósforo da dppe de 2.5 (δ -3,3; $\Delta\delta$ 11,0) é bastante semelhante ao observado para o fósforo do ligante PPh_3 do cluster 1.3 (δ 0,42; $\Delta\delta$ 7,3), o que indica que o ligante dppe ocupa uma das posições axiais das duas unidades tetraédricas de clusters, como em 1.3. Com base nestes dados, a estrutura do cluster 2.5 é proposta na figura 2.26.

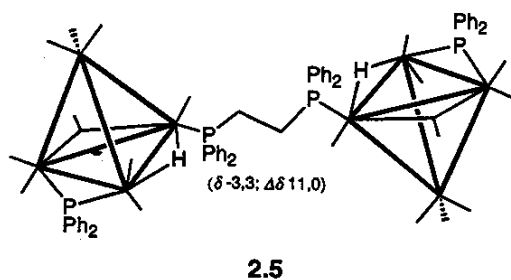


Figura 2.26 - Estrutura esquemática proposta para o composto 2.5.

2.3.5 - Reação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.2) com bis(difenilfosfina)butano (dppb)

A reação do cluster 1.2 com um equivalente de dppb, em diclorometano à temperatura ambiente, levou à formação de dois produtos em maiores concentrações, $[\{\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-PPh}_2)\}_2(\text{dppb})]$ (2.6) e $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{dppb})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.7), em 35% e 25% de rendimento respectivamente (separados por CCD). Os dois compostos, ambos de cor vermelha, foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho e RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e ^1H (tabela 2.4 e Parte Experimental). A estrutura molecular do cluster 2.7 foi determinada por uma análise de difração de raios-X de mono-cristal.

A semelhança entre os espectros no infravermelho de 2.6, 2.5 e 1.3, figura 2.24, a presença de dois sinais no espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 2.6, em δ 280,8(s) e -5,0 ($\Delta\delta$ 13,3) sugerem que a estrutura do cluster 2.6 é semelhante à do dímero 2.5, com o ligante dppb no lugar da dppe, figura 2.27.

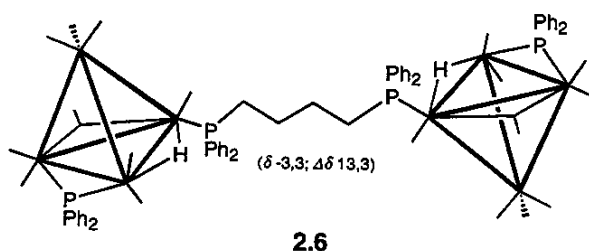


Figura 2.27 - Estrutura esquemática proposta para o composto 2.6.

As bandas de ν_{CO} do composto 2.7 são deslocadas para frequências mais baixas por cerca de 10cm^{-1} em relação às dos compostos 2.5 e 2.6, indicando que 2.7 é mais substituído que as duas espécies, ou seja, o ligante dppb coordena-se a um único cluster tetraédrico através dos dois átomos de fósforo. O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 2.7 mostra um singlete em δ 261,1, atribuído ao fósforo do grupo PPh_2 , e mais dois singletos em δ 0,25 e 3,6, atribuídos aos fósforos da dppb. A semelhança entre os dois valores de δ_{P} da dppb sugere que este ligante coordena-se em ponte em posições iguais do poliedro (axial-axial ou radial-radial). A ausência de acoplamentos entre os fósforos da dppb e do fosfido sugere que a difosfina ocupa

posições axial-axial, como proposto acima para o cluster **2.4B**. A estrutura ilustrada na figura 2.28 para o cluster **2.7** foi determinada inequivocamente pelo estudo de difração de raios-X (*vide infra*).

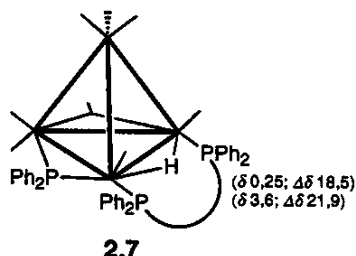


Figura 2.28 - Estrutura esquemática proposta para o composto **2.7**.

Estrutura cristalina e molecular do cluster 2.7⁵³ - Monocristais adequados para a análise de difração de raios-X foram obtidos através da difusão lenta de hexano, no qual **2.7** é pouco solúvel, numa solução concentrada de **2.7** em diclorometano. A figura 2.29 ilustra a estrutura molecular determinada pela análise, assim como

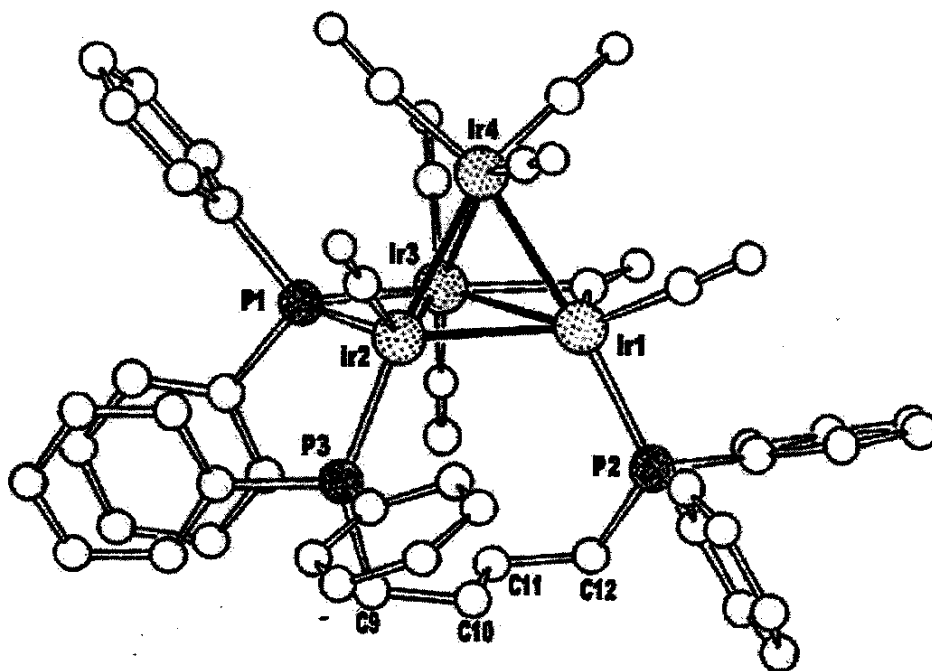


Figura 2.29 - Estrutura molecular do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{dppb})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2.7**). Comprimentos de ligação (Å) e ângulos selecionados: Ir(1)-Ir(2) 2,857(2), Ir(1)-Ir(3) 2,754(2), Ir(1)-Ir(4) 2,693(2), Ir(2)-Ir(3) 2,829(2), Ir(2)-Ir(4) 2,740(1), Ir(3)-Ir(4) 2,736(2), Ir(2)-P(1) 2,265(3), Ir(3)-P(1) 2,328(3), Ir(1)-P(2) 2,309(3), Ir(2)-P(3) 2,336(2); Ir(2)-P(1)-Ir(3) 76,03(9), P(1)-Ir(3)-Ir(1) 112,51(8).

alguns valores de distâncias e ângulos de ligação relevantes. A lista completa dos valores de distâncias e ângulos de ligação, bem como as coordenadas atômicas e os dados obtidos da estrutura cristalina e molecular, encontram-se no anexo III.

O cluster **2.7** exibe os dois fósforos do ligante dppm coordenados nas posições axiais do tetraedro metálico [Ir(1)-P(2) 2,309(3) e Ir(2)-P(3) 2,336(2) Å], na mesma aresta do poliedro que contém o ligante hidreto em ponte (localizado através do diagrama de empacotamento espacial da molécula e confirmado pelos cálculos de energia potencial).⁵⁴ Além do hidreto em ponte, o grupo μ -PPh₂ [Ir(2)-P(1) 2,265(3) e Ir(3)-P(1) 2,328(3) Å] e uma carbonila em ponte [Ir(1)-C(1) 1,956(9) e Ir(3)-C(1) 2,192(9) Å] compõem o plano basal da molécula. O cluster **2.7** apresenta ainda sete carbonilas terminais, sendo três no átomo de irídio apical, uma em cada átomo de irídio ligado à dppm e duas no outro átomo. O esqueleto metálico do cluster **2.7** consiste de um tetraedro distorcido, semelhante aos outros derivados de **1.2**, no qual o comprimento das arestas do plano basal [média de 2,813 Å] é maior que o comprimento das demais arestas [média de 2,723 Å]. Os dois átomos de fósforo da dppb são quase colineares com as arestas formadas pelos átomos de irídio apical e basal [Ir(4)-Ir(1)-P(2) 174,11(6) e Ir(4)-Ir(2)-P(3) 172,99(6) °].

O cluster **2.7** apresenta ângulos P-C-C e C-C-C do ligante dppb maiores do que os esperados para átomos sp³ [P(2)-C(12)-C(11) 114,1(6), P(3)-C(9)-C(10) 113,6(6) e C(12)-C(11)-C(10) 115,6(8) °]. No caso do ligante dppm do composto **2.4A**, cuja estrutura molecular também foi determinada por análise de difração de raios-X (figura 2.24), o ângulo P-C-P é significativamente menor (P(3)-C(21)-P(2) 110,6(7) °). Esta observação mostra que o aumento da cadeia interna da difosfina leva a uma conformação do anel Ir-P-C_n-P-Ir mais tensionada, o que justifica a formação de dímeros de cluster com as fosfinas dppe e dppb. O efeito do aumento da cadeia interna da difosfina também é refletido no aumento dos ângulos P-Ir-Ir no plano P-Ir-Ir-P. Enquanto que no cluster **2.4A** estes ângulos são de 90,0(1)° e 97,6(1)° [P(3)-Ir(4)-Ir(1) e P(2)-Ir(1)-Ir(4), respectivamente, figura 2.24], no cluster

2.7 eles são cerca de 25° maiores [P(2)-Ir(1)-Ir(2) 115,35(8) e P(3)-Ir(2)-Ir(1) 119,61(8)°].

2.3.6 - Reação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.2) com *cis-bis(difenilfosfina)etileno (dppet)*

A reação do cluster 1.2 com um equivalente de dppe, em diclorometano à temperatura ambiente, levou à formação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{dppet})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.8) em 50% de rendimento, além de produtos de decomposição. O cluster 2.8, de cor vermelha, foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho e RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e ^1H (tabela 2.4 e Parte Experimental).

O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do cluster 2.8 exhibe o sinal do fósforo do grupo PPh_2 em δ 262,0 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 82 e 11Hz) e os sinais dos fósforos do ligante dppet em δ 43,0 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 82 e 11Hz) e 31,5 (t). O acoplamento forte entre um dos fósforos da dppet e o fósforo do grupo PPh_2 (82Hz) sugere que este fósforo da difosfina ocupe a posição radial *transóide* ao fosfido, como observado para o composto 2.4A (figura 2.23). Apesar desta semelhança entre os valores das constantes de acoplamento P-P dos compostos 2.4A e 2.8, os valores de $\Delta\delta$ dos dois fósforos da difosfina de 2.8 ($\Delta\delta$ 66,1 e 54,6) são muito diferentes daqueles observados para os fósforos radial e apical do composto 2.4A ($\Delta\delta$ -12,8 e -46,7), assim como dos compostos análogos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{dppm})_2]$ ($\Delta\delta$ -1,8 e -39,7) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{dppp})_2]$ ($\Delta\delta$ 15,6 e -30,7). Os valores de $\Delta\delta$ de 2.8, entretanto, assemelham-se aos encontrados para os compostos análogos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{dppet})]$ ($\Delta\delta$ 70,6 e 44,8) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{dmpe})]$ ($\Delta\delta$ 72,8 e 55,3), nos quais as difosfinas coordenam-se na forma quelato (P-M-P).

Os dados de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ sugerem, portanto, que os fósforos da dppet em 2.8 ocupem as posições radial e axial do mesmo átomo de irídio, como ilustrado na figura 2.30, formando um anel de cinco membros. Os ligantes hidreto e carbonila em ponte da estrutura proposta na figura 2.30 foram identificados nos espectros de RMN de ^1H , δ -14,6 (dd, $J_{\text{H-P}}$ 41,2, 7,3 e 7,1Hz), e no infravermelho, ν_{CO} 1798 cm^{-1} , respectivamente.

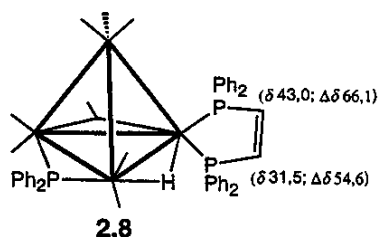


Figura 2.30 - Estrutura esquemática proposta para o composto 2.8.

2.3.7 - Sobre as formas de coordenação das difosfinas nos derivados de $[HIr_4(CO)_{10}(\mu-PPh_2)]$ (1.2)

Os estudos descritos acima permitiram investigar a influência da natureza da cadeia interna alifática das difosfinas na forma de coordenação adotada nos derivados do cluster 1.2. A figura 2.31 ilustra as seis formas mais prováveis de

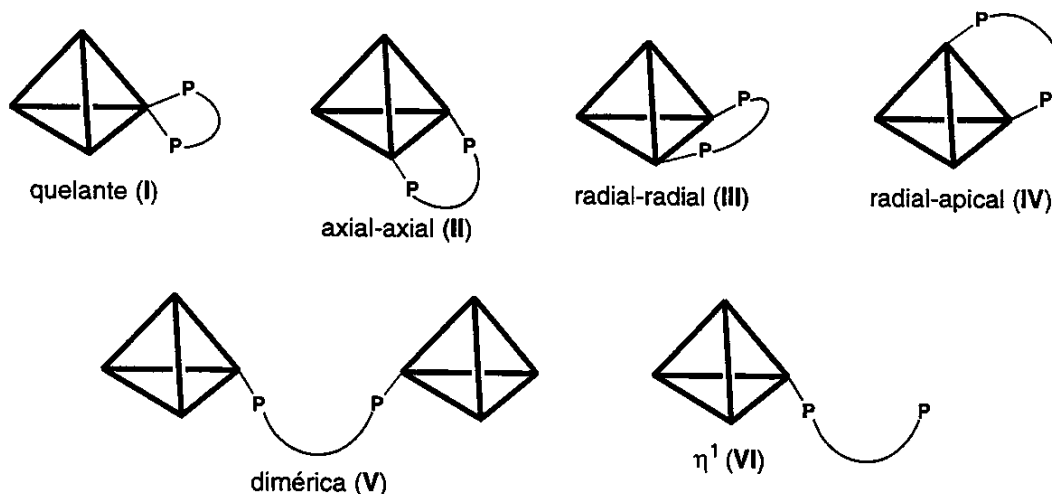


Figura 2.31 - Formas possíveis de coordenação de difosfinas nos derivados de 1.2.

coordenação de difosfinas em clusters tetraédricos de irídio. A estrutura I apresenta os dois átomos de fósforo da difosfina coordenados ao mesmo átomo metálico (quelante), enquanto que nas estruturas II-IV a difosfina coordena-se em ponte a dois átomos metálicos; estas estruturas diferem apenas na orientação dos dois átomos de fósforo no poliedro, axial-axial (II), radial-radial (III) e radial-apical (IV). Orientações do tipo axial-radial e axial-apical são pouco prováveis devido à maior tensão gerada na cadeia alifática. Finalmente, nas estruturas V e VI as difosfinas

substituem apenas uma carbonila em cada unidade de cluster, formando o dímero de cluster (estrutura V) ou simplesmente atuando como um ligante η^1 (estrutura VI). Nestes dois casos as difosfinas poderiam substituir um CO de outra posição do poliedro (apical ou radial), porém todas as difosfinas estudadas neste trabalho possuem grupos fenilas ligados aos átomos de fósforo, o que sugere que a monosubstituição de CO é semelhante à observada nas reações de 1.2 com as fosfinas $P(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-X})_3$, que ocorre seletivamente na posição axial do átomo de irídio que não está ligado ao grupo fosfido.³⁷

É interessante notar que as difosfinas estudadas neste trabalho comportam-se de forma diferente frente aos clusters 1.2 e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (1.1), o que pode ser atribuído à diferença marcante entre a reatividade dos dois clusters. Enquanto a velocidade de substituição de CO no cluster 1.1 aumenta com o grau de substituição,³⁵ no cluster 1.2 diminui consideravelmente. As reações do cluster 1.2 com difosfinas levam, portanto, à formação de dímeros de clusters, estrutura V, quando a cadeia alifática da difosfina é suficientemente longa, o que acontece com a dppe e dppb (clusters $[\{\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-PPh}_2)\}_2(\text{dppe})]$ (2.5) e $[\{\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-PPh}_2)\}_2(\text{dppb})]$ (2.6), respectivamente). A fosfina dppe, por outro lado, coordena-se ao cluster 1.1 apenas na forma ponte axial-axial (estrutura II).⁴¹ Dímeros de clusters também são formados nas reações do cluster 1.1 com as difosfinas dppp e dppb, porém, nestes casos, os dímeros sofrem reações de desproporcionamento (T.A., alguns dias) resultando no precursor 1.1 e em espécies bissubstituídas (estrutura II).⁴¹ Apesar dos clusters 2.5 e 2.6 não sofrerem desproporcionamento, mesmo quando armazenados em solução por vários dias, a reação da difosfina dppb com o cluster 1.2 também formou a espécie bissubstituída $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{dppb})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.7) (estrutura II) em menor quantidade do que a espécie dimérica, provavelmente devido a maior flexibilidade desta difosfina.

As difosfinas dppm e dppet, que apresentam cadeia interna pequena e rígida, formaram apenas espécies bissubstituídas, tanto nas reações com o cluster 1.2 apresentadas acima, quanto nas reações com 1.1 descritas na literatura.^{41,60} O único

derivado isolado de **1.2** contendo o ligante dppet, $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{dppet})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2.8**), exibe a estrutura I, em que a difosfina está coordenada na forma quelato. O derivado do cluster **1.1** contendo esta difosfina, por outro lado, existe na forma de dois isômeros com as estruturas I e II que sofrem interconversão.^{41,57} Um intermediário na formação do cluster **2.8** contendo a difosfina coordenada de forma ponte, estrutura II, pode ter sido formado e, rapidamente, convertido para a forma mais estável contendo o anel de cinco membros. Este tipo de conversão já foi observado em outros clusters carbonílicos.^{61,62}

O derivado de **1.2** contendo o ligante dppm, $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{dppm})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2.4**), existe na forma de dois isômeros nos quais as difosfinas são coordenadas na forma ponte, estruturas IV (**2.4A**) e II (**2.4B**). Apesar de todos os derivados bissubstituídos de **1.1** contendo difosfinas em ponte apresentarem a estrutura II, os derivados contendo dois ligantes dppm ou dppp exibem a segunda difosfina nas posições radial-apical, como no isômero **2.4A**.⁴⁸

A tabela **2.5** apresenta uma comparação entre as estruturas dos derivados de **1.2** e **1.1** com as difosfinas estudadas neste trabalho.

As estruturas III e VI não foram observadas nos derivados de **1.2** isolados neste trabalho, porém a estrutura VI já foi observada em um derivado de **1.1** com a difosfina trans-dppet.⁴¹ Difosfina coordenada através de apenas um átomo de fósforo (η^1) também foi observada no cluster trinuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\eta^1\text{-dppe})]$.⁶³

Tabela 2.5 - Comparação entre as estruturas dos derivados do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ **1.1** e $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ **1.2** com difosfinas.

Ligante	Estrutura	
	1.1	1.2
dppm	II	II $\rightleftharpoons$ IV
dppe	II	V
dppb	II e V	II e V
dppet	I $\rightleftharpoons$ II	I

2.4 - Conclusões

Baseado nas reações com as fosfinas volumosas $P(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-X})_3$ concluiu-se anteriormente que o cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**1.2**) apresentava excelente seletividade para substituição de uma carbonila, resultando sempre no produto contendo a fosfina na posição axial em altos rendimentos. Entretanto, o presente estudo revelou que a formação dos derivados monosubstituídos de **1.2** com fosfinas menores e mais básicas que a PPh_3 pode envolver, preliminarmente, a formação de isômeros, como evidenciado para o caso da fosfina PMe_3 .

O processo de isomerização observado entre as espécies $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PMe}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2.1A-2.1C**) envolve a migração de grupos fosfinas na esfera de coordenação destes clusters metálicos, que pode se dar através de processo inter ou intramolecular. No entanto, o processo intermolecular é pouco provável, pois exige a formação de um estado de transição insaturado, que é extremamente instável e levaria à decomposição do cluster. O mecanismo intramolecular, por sua vez, requer que a fosfina ligue-se em ponte, ou *semi*-ponte, entre os átomos metálicos adjacentes, o que parece ser mais favorável, visto que exemplos de complexos contendo fosfina ligada deste modo foram isolados e caracterizados estruturalmente, $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-PF}_3)(\text{dppm})_3(\mu\text{-Cl})]^+{}^{64}$ e $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-PF}_3)(\text{dppm})_3(\mu_3\text{-I})]^+{}^{65}$.

As difosfinas coordenam-se de três formas diferentes ao cluster **1.2**, dependendo da natureza da cadeia interna alifática. As difosfinas *dppe* e *dppb* coordenam-se preferencialmente a duas unidades de cluster, formando complexos diméricos. Acredita-se que a formação de dímeros é favorecida pela diminuição da velocidade de substituição de CO de **1.2** com a substituição progressiva de CO por ligantes σ doadores, como as fosfinas. Já as difosfinas *dppm* e *dppet*, com cadeias internas menores e mais rígidas que impedem a formação de dímeros, resultaram em complexos bissubstituídos, sendo que a *dppm* coordenou-se em ponte entre dois átomos metálicos e a *dppet* a apenas um átomo metálico (quelato). O processo de interconversão observado entre os isômeros $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{dppm})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2.4A-2.4B**) envolve a migração de um dos átomos de fósforo da *dppm* no poliedro

metálico do cluster. Este processo é um dos raros exemplos de fluxionalidade de cluster devido à mudança na forma de coordenação (radial-apical $\leftrightarrow$ axial-axial) de um ligante bidentado. Um processo similar ocorre no cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{dppet})]$, cuja fluxionalidade deve-se à troca na forma de coordenação de quelato para axial-axial.⁵⁷

2.5 - Referências Bibliográficas

- 1 (a) R. H. Crabtree, em *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; John Wiley & Sons, 1987, 2ª Ed., cap. 4; (b) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton e R. G. Finke, em *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*; University Science Books, 1987, cap. 3.
- 2 S. Montetatici, A. van der Ent, J. A. Osborn e G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 1054.
- 3 A. L. Balch, em *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes*, L. H. Pignolet, ed.; Plenum Press, 1983.
- 4 A. R. Sanger, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1975, 893.
- 5 D. F. Shriver, H. D. Kaesz e R. D. Adams, em *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, VCH, 1990, cap. 3.
- 6 G. Ferguson, M. C. Jennings, H. A. Mirza e R. J. Puddephatt, *Organometallics*, 1990, 9, 1576.
- 7 L. Hao, G. J. Spivak, J. Xiao, J. J. Vittal e R. J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 7011.
- 8 (a) J. M. Brown e P. A. Chalonier, em *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes*, L. H. Pignolet, ed.; Plenum Press, 1983, cap. 4; (b) R. S. Dickson, em *Homogeneous Catalysis with Compounds of Rhodium and Iridium*, R. Ugo e B. R. James, eds., D. Reidel, 1985, cap. 3.

- 9 (a) M. Wills, H. Tye, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1999**, 9, 1109; (b) J. Holz, M. Quirnbach e A. Börner, *Synthesis*, **1997**, 9, 983; (c) B. M. Trost e D. L. van Vranken, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 395; (d) W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.*, **1983**, 16, 106.
- 10 (a) M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chem. Fr.*, **1951**, 18, C71; (b) J. Chatt e L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2939.
- 11 S.-X. Xiao, W. C. Trogler, D. E. Ellis e Z. Berkovitch-Yellin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 7033.
- 12 D. S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 4064.
- 13 A. G. Orpen e N. G. Connelly, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **1985**, 1310.
- 14 (a) M. S. Davies, M. J. Aroney, I. E. Buys, T. W. Hambley e J. L. Calvert, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 330; (b) S. T. Krueger, R. Poli, A. L. Rheingold e D. L. Staley, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 4599.
- 15 C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 2953.
- 16 T. Bartik, T. Himmler, H.-G. Schulte e K. Seevogel, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 272, 29.
- 17 T. H. Lee, W. L. Jolly, A. A. Bakke, R. Weiss e J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 2361.
- 18 G. M. Bodner, M. P. May e L. E. McKinney, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 1951.
- 19 A. M. Bond, S. W. Carr, R. Colton e D. P. Kelly, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 989.
- 20 (a) M. N. Golovin, Md. M. Rahman, J. E. Belmonte e W. P. Giering, *Organometallics*, **1985**, 4, 1981; (b) M. M. Rahman, H.-Y. Liu, K. Eriks, A. Prock e W. P. Giering, *Organometallics*, **1989**, 8, 1.
- 21 Ò. González-Blanco e V. Branchadell, *Organometallics*, **1997**, 16, 5556.
- 22 G. Pacchioni e P. S. Bagus, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 4391.
- 23 (a) T. Allman e R. G. Goel, *Can. J. Chem.*, **1982**, 60, 716; (b) W. A. Henderson e C. A. Streuli, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 5791; (c) C. A. Streuli, *Anal. Chem.*, **1960**, 32, 985.

- 24 P. B. Dias, M. E. M. de Piedade e J. A. M. Simões, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, 135/136, 737, e referências contidas.
- 25 C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **1977**, 77, 3, 313.
- 26 T. L. Brown e K. J. Lee, *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, 128, 89.
- 27 G. Ferguson, P. J. Roberts, E. C. Alyea e M. Khan, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 2965.
- 28 J. T. DeSanto, J. A. Mosbo, B. N. Storhoff, P. L. Bock e R. E. Bloss, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 3086.
- 29 T. L. Brown, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 1286.
- 30 P. Dierkes e P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1519.
- 31 C. P. Casey e G. T. Whiteker, *Isr. J. Chem.*, **1990**, 299.
- 32 C. P. Casey, G. T. Whiteker, M. G. Melville, L. M. Petrovich, J. A. Gavney Jr. e D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5535.
- 33 Cambridge Crystallographic Data Centre ou [www: http://www.ccdc.cam.ac.uk](http://www.ccdc.cam.ac.uk).
- 34 J. R. Sowa Jr. e R. J. Angelici, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 3534.
- 35 (a) D. C. Sonnenberger e J. D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 2113; (b) D. C. Sonnenberger e J. D. Atwood, *Organometallics*, **1982**, 1, 694; (c) D. J. Darensbourg e B. J. Baldwin-Zuschke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 3906; (d) D. Sonnenberger e J. D. Atwood, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 3243; (f) K. J. Karen e J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 6812
- 36 B. F. G. Johnson e Y. V. Roberts, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 205, 175.
- 37 F. S. Livotto, P. R. Raithby e M. D. Vargas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 1797.
- 38 M. D. Vargas, P. R. Raithby, L. A. P. Kane Maguire e E. Sinn, *Abstracts: Royal Chemical Society of Chemistry "Platinum Metals II" Conference*, **1987**, Sheffield, Inglaterra.

- 39 G. Laurenczy, G. Bondietti, A. E. Merbach, B. Moullet e R. Roulet, *Helv. Chim. Acta*, **1994**, 77, 547.
- 40 G. Bondietti, G. Laurenczy, R. Ros e R. Roulet, *Helv. Chim. Acta*, **1994**, 77, 1869.
- 41 R. Ros, A. Scrivanti, V. G. Albano, D. Braga and L. Garlaschelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 2411.
- 42 G. F. Stuntz, J. R. Sharpley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 607.
- 43 B. E. Mann, C. M. Spencer, A. K. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 247, C17.
- 44 K. Besançon, G. Laurenczy, T. Lumini, R. Roulet, G. Gervasio, *Helv. Chim. Acta*, **1993**, 76, 2926.
- 45 B. E. Mann, M. D. Vargas, R. Khattar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 1725.
- 46 A. Strawczynski, R. Ros, R. Roulet, G. Suardi, *Helv. Chim. Acta*, **1993**, 76, 2210.
- 47 D. Braga, F. Grepioni, G. Guadalupi, A. Scrivanti, R. Ros, R. Roulet, *Organometallics*, **1987**, 6, 56.
- 48 A. Strawczynski, C. Hall, G. Bondietti, R. Ros, R. Roulet, *Helv. Chim. Acta*, **1994**, 77, 754.
- 49 Y. Chi, H-F. Hsu, L-K. Liu, S-M. Peng, G-H. Lee, *Organometallics*, **1992**, 11, 1763.
- 50 S. Ching, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 3243.
- 51 (a) G. J. Spivak, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 1. (b) R. Ramachandran, D-S. Yang, N. C. Payne, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 4236. (c) A. M. Bradford, G. Douglas, L. Manojilovic-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, *Organometallics*, **1990**, 9, 409.
- 52 C. M. Ziglio e M. D. Vargas, *trabalho não publicado*.
- 53 As análises de difração de raios-X foram realizadas por Dr. D. Braga e F. Grepioni da Universidade de Bolonha, Itália.

- 54 A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 2509.
- 55 Os voltamogramas foram obtidos com a colaboração do Prof. Dr. Edison Stein do Departamento de Química Inorgânica da UNICAMP.
- 56 D. F. Foster, B. S. Nicholls e A. K. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 236, 395.
- 57 G. Laurenczy, G. Bondietti, R. Roz, R. Roulet, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 247, 65.
- 58 (a) A. M. Bradford e R. J. Puddephatt, *New. J. Chem.*, **1988**, 12, 427; (b) K. Yang, S. G. Bott, M. G. Richmond, *Organometallics*, **1994**, 13, 3767.
- 59 D. Braga e F. Grepioni, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 336, C9.
- 60 (a) B. T. Heaton, L. Strona, R. Della Pergola, L. Garlaschelli, U. Sartorelli e P. Sadler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1983**, 173; (b) B. T. Heaton, L. Longhetti, D. M. P. Mingos, C. E. Briant, P. C. Minshall, B. R. C. Theobald, L. Garlaschelli e U. Sartorelli, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 213, 333.
- 61 J. Puga, A. Arce, D. Braga, N. Centritto, F. Grepioni, R. Castillo e J. Ascanio, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 867.
- 62 (a) M. R. Churchill, R. A. Lashewycz, J. R. Shapley e S. I. Richter, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 1277; (b) M. R. Churchill e R. A. Lashewycz, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 1950.
- 63 M. I. Bruce, T. W. Hambley, B. K. Nicholson e M. R. Snow, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 83.
- 64 A. L. Balch, B. J. Davis, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 8592.
- 65 A. L. Balch, B. J. Davis, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 3937.

CAPÍTULO 3

REAÇÕES DE DERIVADOS DO CLUSTER $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$

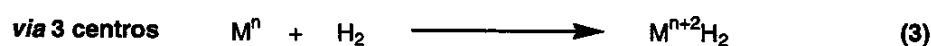
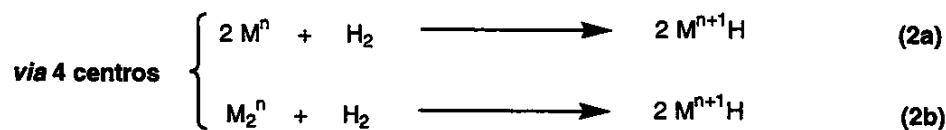
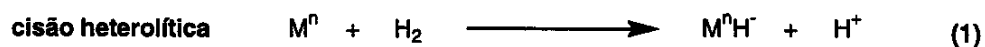
3.1 - Introdução

A ativação de hidrogênio molecular por metais de transição é um processo importante na química de organometálicos, pois é uma etapa fundamental em ciclos catalíticos de hidrogenações, hidroformilações e da reação de *Fischer-Tropsch*.¹ Esta ativação ocorre através da interação da molécula de hidrogênio com um ou dois centros metálicos e a formação de ligações M-H, que são quebradas durante o ciclo catalítico, permitindo a transferência dos hidrogênios para substratos orgânicos.

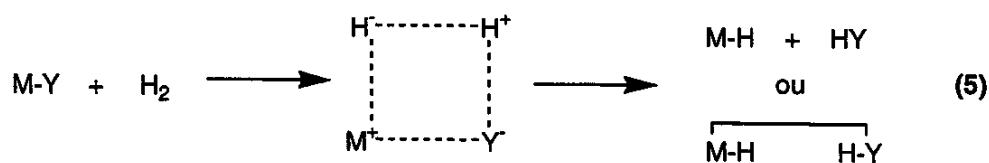
A adição da molécula de hidrogênio a centros metálicos pode se dar através de três mecanismos básicos: (a) adição por cisão heterolítica de H_2 , equação 1; (b) adição por cisão homolítica de H_2 com formação de complexos mono-hidretos (adição *via 4-centros*), equações 2a-b; (c) adição por cisão homolítica de H_2 com formação de complexo di-hidreto (adição *via 3-centros*), equação 3.^{1,2}

O formalismo da química de organometálicos atribui carga -1 aos átomos de hidrogênio ligados aos centros metálicos (ligantes hidreto), logo a interação de cada hidrogênio leva a um aumento no estado de oxidação formal do átomo metálico em uma unidade. Os mecanismos b e c, portanto, envolvem a oxidação formal do centro metálico em uma e duas unidades, respectivamente, enquanto que no mecanismo a

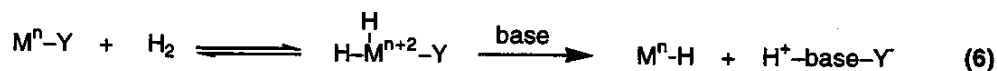
não ocorre oxidação pois os dois elétrons da ligação M-H do produto são fornecidos pelo hidreto. As características principais de cada mecanismo serão discutidas a seguir.



Adição por cisão heterolítica de H_2 - A adição por cisão heterolítica de H_2 é favorecida quando os centros metálicos apresentam estados de oxidação formais altos, sendo que assim o processo de oxidação é muito energético, ou, no caso de complexos d^0 , é improvável. Neste mecanismo a molécula de H_2 é dividida em um íon hidreto, o qual coordena-se ao centro metálico e um próton, que é abstraído por uma base externa, equação 4, ou por uma base presente na esfera de coordenação do complexo, equação 5.

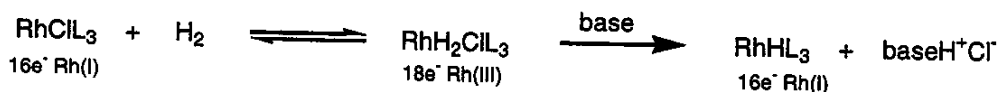


A identificação do mecanismo heterolítico de ativação da molécula de H_2 com base apenas na estequiometria da reação pode ser equivocada, visto que a mesma estequiometria também é obtida por um mecanismo que envolve a adição oxidativa da molécula de H_2 e desprotonação do intermediário di-hidreto, equação 6. A acidez da ligação M-H observada em muitos sistemas sugere que o mecanismo de adição



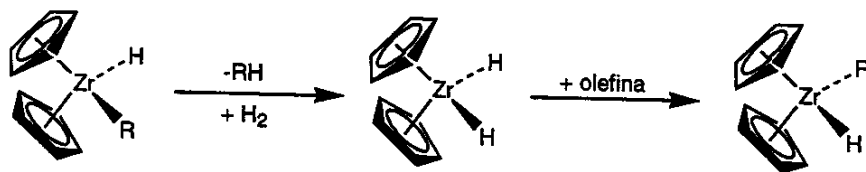
oxidativa/desprotonação é bastante favorável, desde que o centro metálico seja rico em elétrons para sofrer a adição oxidativa de H_2 , como no caso ilustrado no esquema 3.1.³

Esquema 3.1



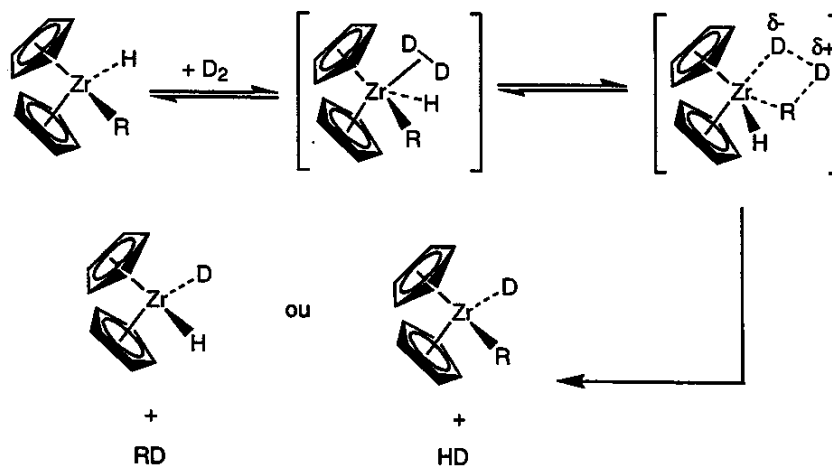
A hidrogenação de olefinas catalisada pelo complexo $[\text{Cp}_2\text{ZrHR}]$ [$R=(\text{cicloexil})\text{metila}$, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2-$] é um exemplo clássico da ativação da molécula de H_2 via mecanismo heterolítico.^{4,5} Neste caso, o mecanismo de adição oxidativa/desprotonação foi descartado através de um estudo de marcação isotópica com D_2 . O complexo de Zr^{4+} apresenta configuração d^0 , logo para que ocorresse a adição oxidativa seria necessária a eliminação redutiva de metil-cicloexano antes do processo de adição de H_2 , como ilustrado no esquema 3.2. No entanto, foi observado

Esquema 3.2



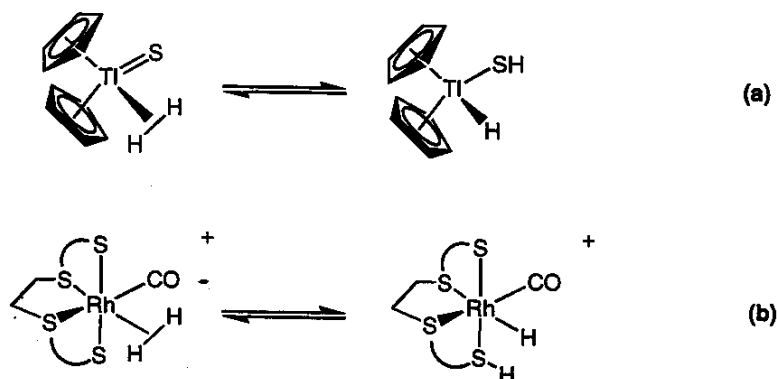
que na reação do complexo com D_2 , parte do metil-cicloexano produzido estava marcado com deutério, indicando que a eliminação redutiva ocorreu após a adição de D_2 . Com base nestes dados Schwartz e colaboradores propuseram o mecanismo ilustrado no esquema 3.3.^{4,5} Este mecanismo propõe que a molécula de hidrogênio interage com o centro metálico através da ligação σ_{H-H} antes da formação do estado de transição de quatro centros que leva à cisão heterolítica de H_2 . Complexos estáveis contendo hidrogênio molecular ($\eta^2\text{-H}_2$) foram isolados posteriormente sustentando a proposição de Schwartz.^{6,7} Estudos teóricos desenvolvidos por Ziegler e colaboradores também demonstraram que a formação do estado de transição de quatro centros a partir de um complexo com hidrogênio molecular é uma sugestão bastante consistente para a ativação de H_2 por metais d^0 .⁸

Esquema 3.3



Mecanismos semelhantes envolvendo a formação de intermediários com ligantes $\eta^2\text{-H}_2$ foram propostos em reações de hidrogenação de complexos metálicos. Bergman e colaboradores, por exemplo, propuseram o equilíbrio ilustrado no esquema 3.4a para a adição de H_2 ao complexo $[\text{Cp}^*_2(\text{py})\text{Ti}=\text{S}]$.⁹ O mesmo tipo de interconversão envolvendo cisão heterolítica de H_2 foi observado em um complexo de Rh por Sellmann e colaboradores, esquema 3.4b.¹⁰ Exemplos de ativação heterolítica de ligantes $\eta^2\text{-H}_2$ na presença de bases externas também foram relatados.¹¹

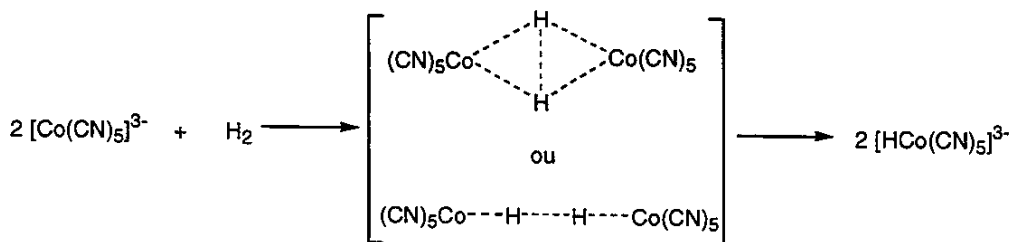
Esquema 3.4



Adição via 4-centros - A característica básica desta forma de ativação da molécula de hidrogênio é o envolvimento de dois centros metálicos, os quais sofrem oxidação formal de apenas uma unidade, devido à formação de uma ligação M-H em cada centro, equações 2. Este mecanismo foi proposto para complexos de 17 elétrons em que o centro metálico apresenta um estado de oxidação estável quando oxidado em uma unidade.

A lei de velocidade desta reação apresenta dependência de primeira ordem em relação ao hidrogênio e segunda ordem em relação ao complexo metálico. Um exemplo clássico é a formação da espécie $[\text{HCo}(\text{CN})_5]^{3-}$ através da adição de hidrogênio ao complexo $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$, cujo mecanismo proposto está ilustrado no esquema 3.5.^{1,12} Mecanismos semelhantes foram propostos para a reação de adição de hidrogênio a outros complexos de Rh^{13,14} e Co.¹⁵

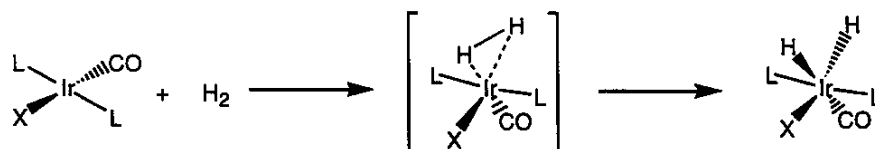
Esquema 3.5



Adição via 3-centros - A adição de H_2 por um mecanismo envolvendo 3-centros, equação 3, é um processo de adição oxidativa, visto que envolve o aumento do número de elétrons de valência e do estado de oxidação formal do metal em duas unidades. Este mecanismo foi extensivamente estudado devido à sua importância em reações catalíticas de hidrogenação e hidroformilação, especialmente por complexos de metais do final da série de transição. A reação de H_2 com $[\text{trans-IrX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, complexo de Vaska,¹⁶ é certamente a mais estudada e pode ser considerada como um modelo para reações de adição oxidativa.^{1,17} Estudos cinéticos estabeleceram uma lei de velocidade bimolecular ($v = k [\text{IrX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2][\text{H}_2]$) com entalpia de

ativação baixa ($\Delta H^\ddagger$ 11 Kcal mol⁻¹), o que é consistente com um mecanismo concertado de três centros, esquema 3.6.

Esquema 3.6



A reatividade de complexos metálicos em reações de adição oxidativa depende da natureza do átomo metálico (estado de oxidação, configuração d^n) e das propriedades dos ligantes presentes na esfera de coordenação do complexo. Centros metálicos com estados de oxidação baixos, isto é, ricos em elétrons, e a presença de ligantes que doam densidade eletrônica ao centro metálico aumentam a reatividade dos complexos nestas reações. O processo mais aceito para a ativação de H_2 e formação da espécie di-hidreto compreende duas interações fundamentais entre os orbitais do metal e da molécula de hidrogênio: (a) transferência de elétrons do orbital σ_{H-H} da molécula de hidrogênio para um orbital vazio do metal com simetria e energia apropriadas, figura 3.1a, e (b) concomitante retrodoação de elétrons de um orbital do metal com simetria π para o orbital antiligante σ^*_{H-H} da molécula de hidrogênio, figura 3.1b.

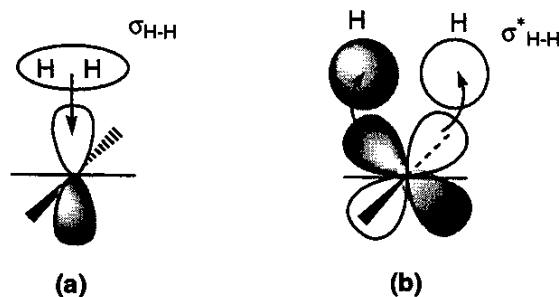
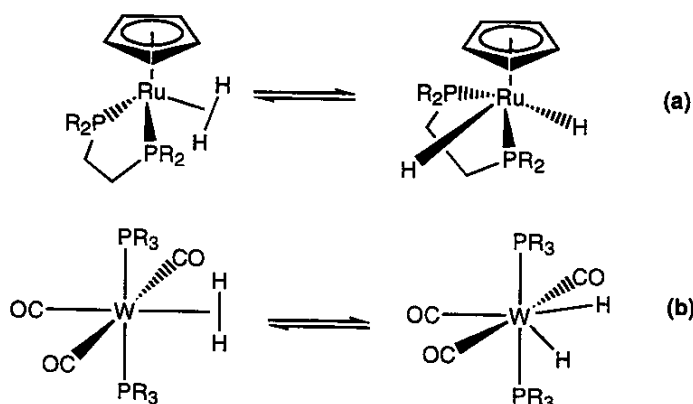


Figura 3.1 - Modelo para a ativação da molécula de hidrogênio. Doação $\sigma_{H-H} \rightarrow M$, a, e retrodoação $M \rightarrow \sigma^*_{H-H}$, b.

Complexos contendo hidrogênio molecular (complexo di-hidrogênio) são, portanto, modelos de uma etapa importante da ativação da molécula de H_2 . Em alguns casos em que a retrodoação $M-H_2$ não é suficiente para quebrar a ligação $H-H$, as interações $M-H_2$ estabilizam a molécula de H_2 na esfera de coordenação dos complexos, isto é, formam-se complexos di-hidrogênio (η^2-H_2) estáveis. Alguns complexos di-hidrogênio existem, inclusive, em equilíbrio com a forma di-hidreto, como é o caso do complexo catiônico de rutênio ilustrado no esquema 3.7a.^{11a} Outro exemplo deste processo de interconversão entre isômeros foi caracterizado por Kubas e colaboradores no complexo $[W(CO)_3(PR_3)_2H_2]$, esquema 3.7b.¹⁸

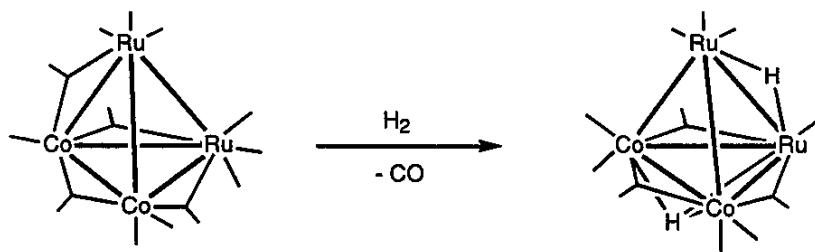
Esquema 3.7



3.1.1 - Adição de H_2 a clusters carbonílicos

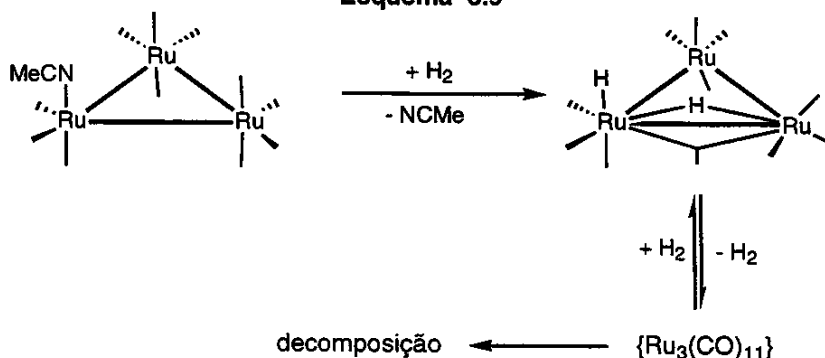
Como os clusters carbonílicos são constituídos, em geral, por metais em estado de oxidação baixo, a adição de H_2 dá-se, basicamente, pelo mecanismo *via* 3 centros, ou seja, através da adição oxidativa a um dos centros metálicos. Na maioria dos casos a adição de H_2 a clusters carbonílicos envolve a dissociação de ligantes^{19,20,21,22} ou a quebra de uma ligação metal-metal,^{23,24} posto que estes complexos são geralmente eletrônica e coordenativamente saturados. A adição de H_2 ao cluster misto saturado $[Ru_2Co_2(CO)_{13}]$, por exemplo, dá-se através da substituição de um ligante carbonila, esquema 3.8.¹⁹ Já os clusters trinucleares $[Os_3(CO)_{11}(NCMe)]$, $[Os_3(CO)_{10}(NCMe)_2]$ ^{20b} e $[Ru_3(CO)_{11}(NCMe)]$ ^{21a} sofrem dissociação de um ligante acetonitrila, mais lábil do que o CO , durante a adição de

Esquema 3.8



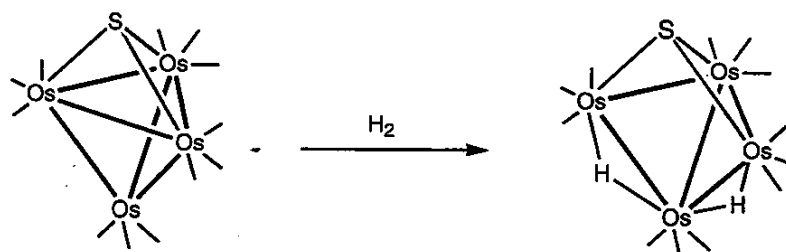
H_2 e formação dos produtos $[(\text{H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{11}]$, $[(\text{H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})]$ e $[(\text{H})_2\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}]$, respectivamente. O cluster $[(\text{H})_2\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}]$, entretanto, é estável somente na presença de excesso de H_2 , pois sofre fácil eliminação redutiva de H_2 resultando na espécie insaturada $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}]$, esquema 3.9.

Esquema 3.9



A adição de H_2 ao cluster tetraédrico $[\text{Os}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-S})]$, por outro lado, leva à formação de um produto contendo uma ligação M-M a menos, cujo arranjo metálico apresenta geometria borboleta, esquema 3.10.

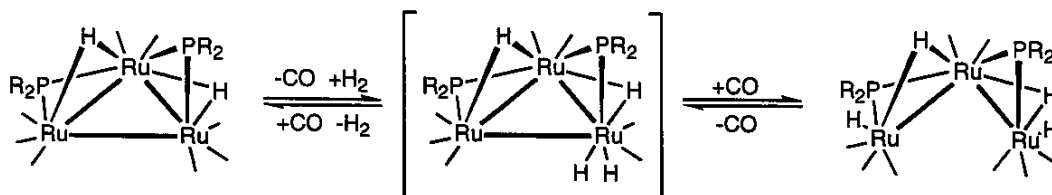
Esquema 3.10



Um processo semelhante foi observado com o cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}t\text{-Bu}_2\text{P})_2]$, porém, neste caso, Keister e colaboradores estabeleceram, com base em

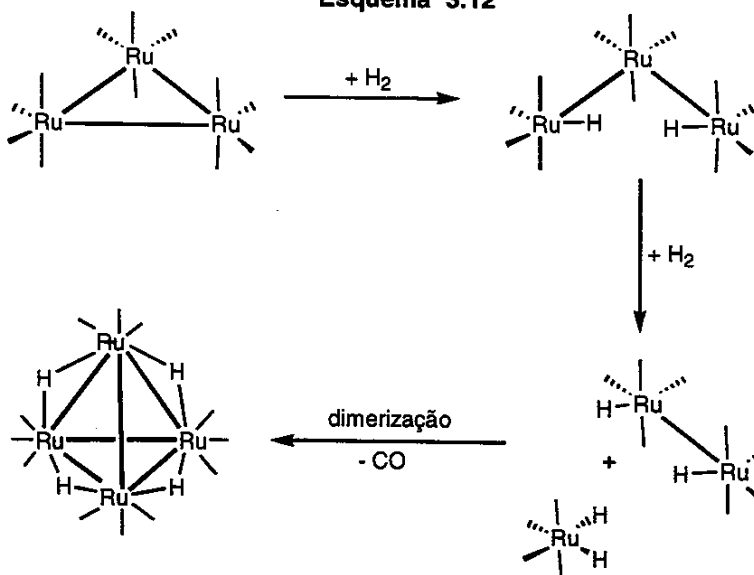
dados cinéticos, que a adição de H_2 é precedida pela dissociação de um grupo CO. A quebra da ligação Ru-Ru, portanto, é resultante da adição de CO presente na solução ao poliedro metálico do cluster, como ilustrado no esquema 3.11.²⁵

Esquema 3.11



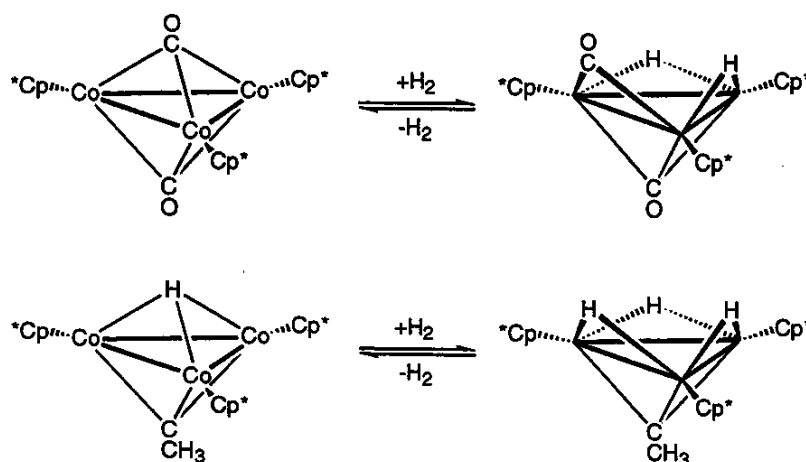
A quebra de ligação metal-metal como resultado da adição de H_2 a clusters carbonílicos também pode promover a fragmentação do poliedro e formação de espécies hidreto de menores nuclearidades, que, em alguns casos, sofrem recombinação formando clusters de maiores nuclearidades.^{22,21c,2627} A reação do cluster trinuclear $[Ru_3(CO)_{12}]$ com H_2 (em refluxo de octano), por exemplo, leva à formação da espécie tetranuclear $[H_4Ru_4(CO)_{12}]$ em alto rendimento,^{22b} o que foi atribuído à dimerização de espécies H_2Ru_2 resultantes da fragmentação do cluster de partida, como ilustrado no esquema 3.12.^{22a} O mesmo comportamento foi observado para o cluster $[Os_3(CO)_{12}]$, que reage com H_2 , sob alta pressão, resultando quantitativamente no composto $[H_4Os_4(CO)_{12}]$.²⁶

Esquema 3.12



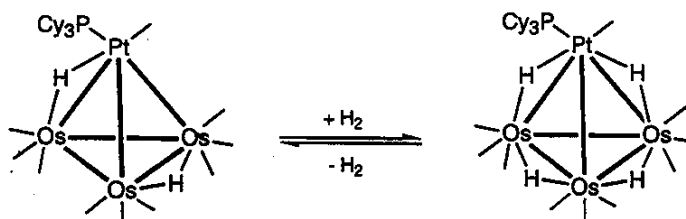
Os clusters insaturados eletrônica e coordenativamente, que são relativamente raros, podem sofrer adição oxidativa de H_2 resultando em derivados saturados. Casey e colaboradores observaram que os clusters $[Cp^*_3Co_3(CO)_2]$ e $[(H)Cp^*_3Co_3(CCH_3)]$, que contêm 46 elétrons de valência, sofrem adição oxidativa de H_2 para formar espécies saturadas (48 elétrons de valência), esquema 3.13.^{28,29}

Esquema 3.13



Os dois produtos saturados sofrem eliminação redutiva de H_2 na ausência de H_2 , sob aquecimento, com a regeneração quantitativa dos respectivos compostos de partida. Outro exemplo de cluster insaturado que sofre adição oxidativa de H_2 sem que ocorra a dissociação de ligantes foi relatado por Orpen e colaboradores, esquema 3.14.³⁰ Neste caso a adição ocorre sob alta pressão de H_2 (200 atm) e o composto de partida é recuperado facilmente removendo-se a atmosfera de H_2 .

Esquema 3.14



3.1.2 - Reações de complexos metálicos com para-hidrogênio: Uma técnica para detectar espécies em baixas concentrações por RMN

O hidrogênio molecular contém dois prótons com spin nuclear $I = \frac{1}{2}$. O acoplamento entre estes spins pode resultar em spin total 1 (estado nuclear tripleto - *orto*-hidrogênio) ou 0 (estado nuclear singleto - *para*-hidrogênio). À temperatura ambiente, o gás hidrogênio *normal* ($n\text{-H}_2$) é composto por uma mistura 3:1 de *orto* ($o\text{-H}_2$) e *para*-hidrogênio ($p\text{-H}_2$), o que reflete, estatisticamente, a degenerescência da função de spin nuclear da forma *orto* ($\alpha\alpha$, $\beta\beta$ e $\alpha\beta+\beta\alpha$) e a não-degenerescência da forma *para* ($\alpha\beta$ - $\beta\alpha$). A forma *para* é favorecida termodinamicamente quando a temperatura é reduzida, sendo que a 0 K, apenas esta forma deve estar presente quando se atinge o equilíbrio. A interconversão entre as duas formas, entretanto, é naturalmente bastante lenta, já que envolve uma transição proibida (tripleto-singleto), mas pode ser acelerada com a utilização de catalisadores adequados, geralmente sólidos paramagnéticos.³¹

A técnica de RMN é caracterizada pela baixa sensibilidade, especialmente quando comparada com outras técnicas espectroscópicas (tais como absorção no UV-VIS e IV), o que se deve à pequena diferença de população entre os estados de spin nuclear sob o efeito do campo magnético aplicado. Quando $p\text{-H}_2$ é empregado em reações de hidrogenação, entretanto, os hidrogênios transferidos na reação irão refletir inicialmente o estado de spin nuclear singleto da molécula de $p\text{-H}_2$, o que promove um aumento (*polarização*) significativo dos sinais destes hidrogênios no espectro de RMN de ^1H do produto hidrogenado.^{32,33,34} A figura 3.2a ilustra o diagrama de estados de spin nuclear gerado pela adição de $p\text{-H}_2$ a um substrato. Apenas os estados $\alpha\beta$ e $\beta\alpha$ do produto hidrogenado apresentam correlação com a função de spin nuclear da molécula de $p\text{-H}_2$, o que resulta em grande aumento da população destes estados em relação à distribuição normal de Boltzmann. Devido a esta polarização dos estados de spin, os sinais referentes aos hidrogênios provenientes da molécula de $p\text{-H}_2$ aparecem em maior intensidade e em modo absorção/emissão (ou anti-fase), como ilustrado na figura 3.2b.^{33a} Este método,

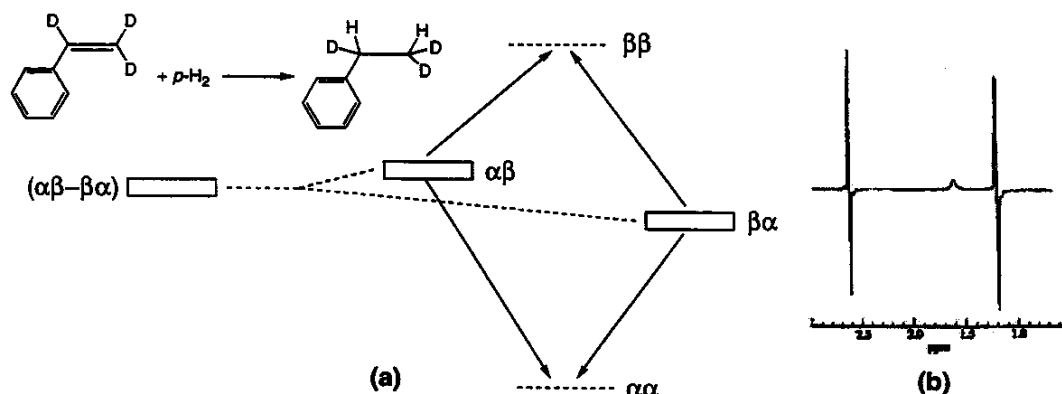


Figura 3.2 - Digrama de estados de spin nuclear gerado pela hidrogenação de estireno- d_8 usando $p\text{-H}_2$, a. Espectro de RMN de ^1H do produto hidrogenado, b.^{33a}

portanto, é extremamente útil para se detectar intermediários e produtos de reações em baixas concentrações. Ele recebe duas denominações distintas na literatura: PASADENA (*Para-hydrogen and Synthesis Allow Dramatically Enhanced Nuclear Alignment*)³³ e PHIP (*Para-Hydrogen-Induced Polarization*).^{33a}

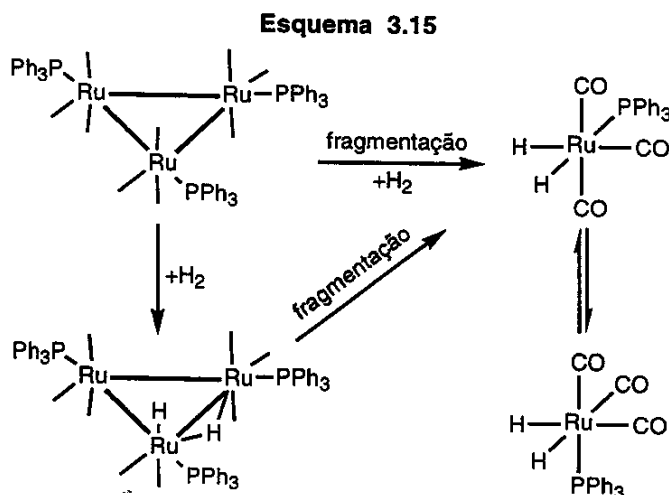
Para que a polarização por *para*-hidrogênio seja observada no espectro de RMN de ^1H algumas condições são essenciais: a) os dois átomos de hidrogênio da molécula de $p\text{-H}_2$ devem ser transferidos a um único substrato; b) os dois átomos de hidrogênio transferidos devem ser magneticamente distintos no produto formado; c) a adição da molécula de $p\text{-H}_2$ deve ser mais rápida que o tempo de relaxação dos átomos de hidrogênios.³²⁻³³

A diferença de população de estados de spin nuclear obtida utilizando-se $p\text{-H}_2$ pode ser transferida seletivamente para outros núcleos, tais como ^{13}C e ^{31}P , resultando em um aumento substancial dos sinais destes núcleos nos respectivos espectros de RMN.^{33a,35} Espectros de correlação heteronuclear $^1\text{H-X}$ também são obtidos utilizando-se o método PHIP.³⁶

O método PHIP pode ser empregado tanto para se estudar reações de adição de H_2 em complexos metálicos,^{33b,34,36,37} quanto reações de hidrogenação catalítica de moléculas orgânicas,^{33b,34,38} desde que a transferência dos hidrogênios do catalisador para os substratos orgânicos seja suficientemente rápida.

A reação do complexo $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2(\text{H})_2]$ com $p\text{-H}_2$, estudada por Duckett e colaboradores,^{37e} é um sistema interessante que ilustra o potencial da técnica PHIP. Quando uma solução contendo menos de 1mg deste complexo é analisada sob atmosfera de $n\text{-H}_2$ apenas uma espécie é observada em solução (mesmo após 10.000 aquisições). Porém, sob atmosfera de $p\text{-H}_2$ um isômero minoritário presente em solução pôde ser claramente observado após apenas 4 aquisições!

A reação do cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3]$ com hidrogênio também foi investigada recentemente por Duckett e colaboradores através da técnica PHIP.³⁹ Além da espécie resultante da simples substituição de um grupo CO e adição oxidativa de H_2 ao poliedro metálico, $[(\text{H})_2\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_3]$, o experimento também evidenciou a presença da espécie mononuclear $[(\text{H})_2\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$ na mistura reacional (esquema 3.15). Esta espécie, que existe na forma de dois isômeros, pode ser formada, tanto pela hidrogenação do produto da fragmentação do material de partida $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3]$, quanto pela fragmentação do produto hidrogenado $[(\text{H})_2\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_3]$, como ilustrado no esquema 3.15.³⁹



A observação de que um composto mononuclear é formado na reação do cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3]$ com H_2 é de grande interesse, pois a mistura $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]/\text{PPh}_3$ apresenta atividade catalítica em reações de hidroformilação e a espécie $[(\text{H})_2\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$ foi proposta como um possível intermediário do

processo.⁴⁰ Este estudo mostra o potencial da técnica PHIP para avaliar se certas reações de hidrogenação são catalisadas por clusters metálicos intactos ou por fragmentos de menor nuclearidade, já que é possível observar a formação de espécies em concentrações muito baixas que podem ser responsáveis pela atividade catalítica. De maneira geral, esta técnica apresenta um grande potencial nos estudos de reações de adição de H₂ a clusters metálicos, visto que, frequentemente, apenas os produtos termodinâmicos são isolados nestas reações, e não é possível se observar, pelas técnicas convencionais, os produtos cinéticos ou outros intermediários.

3.2 - Objetivos

Após a síntese da série de derivados de **1.2** contendo fosfinas, descrita no capítulo 2, os estudos foram direcionados à investigação de reações de alguns complexos desta série com moléculas que podem ser adicionadas oxidativamente. Neste capítulo, o objetivo principal foi investigar as reações com a molécula de H₂, procurando-se avaliar a influência da fosfina na reatividade dos derivados de **1.2** e na estabilidade dos produtos das reações. A técnica de indução por *para*-hidrogênio foi utilizada no monitoramento de uma das reações estudadas com o objetivo de se obter informações sobre o mecanismo da reação.

3.3 - Resultados e Discussão

As reações dos derivados monossubstituídos [HIr₄(CO)₉L(μ-PPh₂)] (L = PMe₃ **2.1** e PPh₃ **1.3**) e bissubstituídos [HIr₄(CO)₈L₂(μ-PPh₂)] (L = PMe₃ **2.2** e PPh₃ **2.3** e L₂ = dppm **2.4**) com hidrogênio (1 atm, 45°C) foram investigadas em tolueno a 45°C. No caso de **2.1** utilizou-se o isômero **2.1A**, já que ele pode ser obtido isoladamente, enquanto para os demais compostos utilizaram-se as respectivas misturas de isômeros. Todos os produtos foram caracterizados em solução por

espectroscopia no infravermelho e RMN de ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (tabela 3.1 e parte experimental).

Tabela 3.1 - Dados de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e ^1H dos clusters $[\text{H}_3\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (3.1), $[\text{H}_3\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)]$ (3.2), $[\text{H}_3\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\text{PMe}_3)_2(\text{PPh}_2)]$ (3.3), $[\text{H}_3\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)_2(\text{PPh}_2)]$ (3.4) e $[\text{H}_3\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\text{dppm})(\text{PPh}_2)]$ (3.5).

clust.	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm), J = Hz	$\delta^1\text{H}$ (ppm), J = Hz
3.1 ^a	-71,9 (d, $J_{\text{P-P}}$ 8, PMe_3), 292,2 (d, PPh_2)	-20,5 (d, $J_{\text{H-P}}$ 11), -18,4 (d, $J_{\text{H-P}}$ 8), -13,0 (d, $J_{\text{H-P}}$ 58)
3.2 ^b	-20,4 (d, $J_{\text{P-P}}$ 6, PPh_3), 295,3 (d, PPh_2)	-19,1 (d, $J_{\text{H-P}}$ 8), -18,4 (d, $J_{\text{H-P}}$ 7), -11,2 (d, $J_{\text{H-P}}$ 56)
3.3 ^a	-70,5 (d, $J_{\text{P-P}}$ 9, PMe_3), -46,8 (s, PMe_3) 284,7 (br, PPh_2)	-20,1 (br), -18,5 (d, $J_{\text{H-P}}$ 9), -12,8 (d, $J_{\text{H-P}}$ 59)
3.4 ^a	-21,5 (d, $J_{\text{P-P}}$ 6, PPh_3), -0,4 (s, PPh_3), 288,4, (br, PPh_2)	-18,7 (br), -18,0 (d, $J_{\text{H-P}}$ 8), -11,7 (d, $J_{\text{H-P}}$ 59)
3.5 ^a	-65,5(dd, $J_{\text{P-P}}$ 36, 12, dppm), -3,3(dd, $J_{\text{P-P}}$ 36, 21, dppm), 280,4(br, PPh_2)	-20,1 (d, $J_{\text{H-P}}$ 11), -17,5 (d, $J_{\text{H-P}}$ 10), -11,6 (dd, $J_{\text{H-P}}$ 51, 10).

^a em CDCl_3 à temperatura ambiente; ^b em tolueno- d_8 à temperatura ambiente.

3.3.1 - Reações dos clusters $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PMe}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.1) e $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.3) com H_2

Estas reações produziram os compostos (ambos de cor amarela) $[(\text{H})_3\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3.1) e $[(\text{H})_3\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3.2), respectivamente, em altos rendimentos, como resultado da adição oxidativa de H_2 . Enquanto o composto contendo a PMe_3 3.1 é estável em solução e no estado sólido sob atmosfera inerte, o análogo contendo a PPh_3 3.2 é instável e necessita ser armazenado sob atmosfera de H_2 para não sofrer degradação, possivelmente através da eliminação redutiva de H_2 . A maior estabilidade do composto 3.1 pode ser explicada pela alta basicidade da fosfina PMe_3 (pK_a 8,65), em comparação com a fosfina PPh_3 (pK_a 2,73), o que favorece a ativação da ligação H-H e estabiliza o produto da adição oxidativa. O composto 3.2, por outro lado, apresenta uma fosfina pouco básica, o que favorece a eliminação redutiva de H_2 , e, na ausência de outro nucleófilo em solução (por exemplo CO), a degradação do cluster ocorre. Os dois

compostos, entretanto, reagem facilmente com CO para formar novamente os respectivos precursores **2.1A** e **1.3**.

Os espectros de RMN de ^1H dos compostos **3.1** e **3.2** consistem de três sinais na região de hidreto, δ -20,5 (d, $J_{\text{H-P}}$ 11 Hz), -18,4 (d, $J_{\text{H-P}}$ 8 Hz) e -13,0 (d, $J_{\text{H-P}}$ 58 Hz), **3.1**, e δ -19,1 (d, $J_{\text{H-P}}$ 8 Hz), -18,4 (d, $J_{\text{H-P}}$ 7 Hz) e -11,2 (d, $J_{\text{H-P}}$ 56 Hz), **3.2**, o que confirma a adição oxidativa de H_2 . Cada um dos compostos exibe um sinal com valores de δ e $J_{\text{H-P}}$ semelhantes aos observados para o hidreto dos respectivos precursores [**2.1A** δ -12,7 ($J_{\text{H-P}}$ 52 Hz) e **1.3** δ -11,6 ($J_{\text{H-P}}$ 55 Hz)], sugerindo que **3.1** e **3.2** também apresentem os ligantes $\mu\text{-PPh}_2$ e $\mu\text{-H}$ no plano basal da molécula.

Os espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **3.1** e **3.2** mostram dois dubletos em δ 292,2 (d, $J_{\text{P-P}}$ 8 Hz) e -71,9 (d), **3.1**, e δ 295,3 (d, $J_{\text{P-P}}$ 6 Hz) e -20,4 (d), **3.2**, atribuídos aos ligantes fosfido e fosfina, em cada composto, respectivamente. O sinal do ligante fosfina em cada produto aparece em frequência mais baixa do que a observada nos respectivos precursores [**2.1A** δ -48,1 e **1.3** δ 0,4], sugerindo que ocorreu um processo de migração de fosfinas para a formação de **3.1** e **3.2**. Os valores menores de $\Delta\delta$ dos produtos hidrogenados **3.1** (-11,9) e **3.2** (-13,5) em comparação com os respectivos precursores (**2.1A** 11,9 e **1.3** 7,3), que apresentam suas fosfinas na posição axial, sugerem que as fosfinas de **3.1** e **3.2** ocupam posições apicais do poliedro metálico, como ilustrado na figura 3.3.

A estrutura do composto **3.1** foi confirmada por uma análise de difração de raios-X de monocristal (*vide infra*). As posições e os modos de coordenação dos três hidretos foram determinados através do diagrama de preenchimento espacial da molécula e confirmados por cálculos de energia potencial.⁴³ A semelhança dos dados espectroscópicos dos compostos **3.1** e **3.2** sugere que os dois compostos apresentam estruturas semelhantes, com os ligantes fosfina e hidreto nas mesmas posições do poliedro, como proposto na figura 3.3.

Após a determinação das posições dos ligantes hidreto nos compostos **3.1** e **3.2**, foi possível fazer a atribuição dos sinais de hidreto nos respectivos espectros de RMN de ^1H . Os sinais em δ -13,0 e δ -11,2 foram atribuídos aos hidreto em ponte

H(1) de **3.1** e **3.2** (figura 3.3), respectivamente, com base no forte acoplamento com o fósforo do grupo PPh_2 . Para se atribuir os outros sinais, realizou-se um experimento de diferença de nOe com o composto **3.1**. Neste experimento observou-se que o sinal em δ -20,5 está correlacionado com sinais em δ 1,1 e 7,9, atribuídos, respectivamente, às metilas e fenilas dos grupos PMe_3 e PPh_2 , enquanto que o sinal em δ -18,4 está correlacionado apenas com os sinais dos prótons das fenilas. Com base nestes dados concluiu-se que o sinal em δ -20,5 é referente ao ligante hidreto em ponte H(2), que está próximo, tanto das fenilas do fosfido, quando das metilas da fosfina, e o sinal em δ -18,4 é referente ao hidreto terminal H(3). Assumindo-se a semelhança estrutural entre **3.1** e **3.2**, atribuíram-se, respectivamente, os sinais na região de hidreto em δ -19,1 e -18,4 do espectro de RMN de ^1H do composto **3.2** aos hidretos H(2) e H(3) da estrutura ilustrada na figura 3.3.

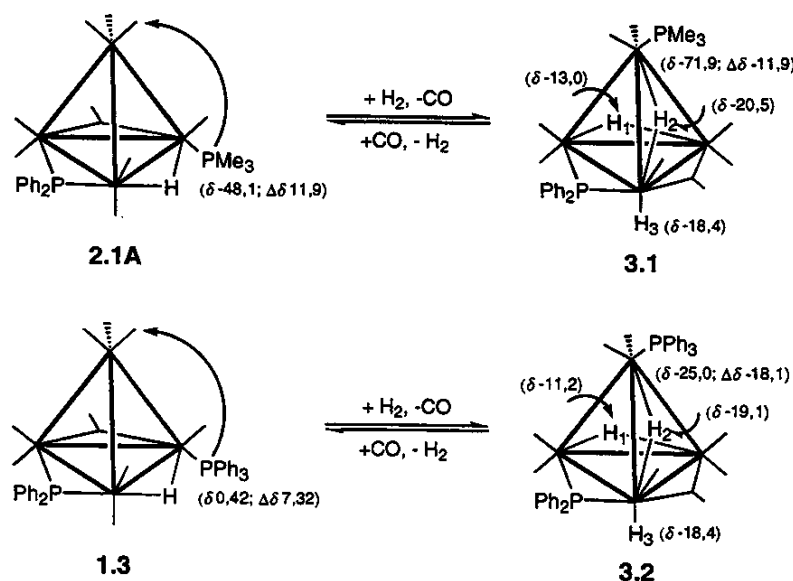


Figura 3.3 - Hidrogenação dos clusters **2.1A** e **1.3**. Estruturas esquemáticas dos produtos **3.1** e **3.2**.

Estrutura cristalina e molecular do cluster 3.1⁴¹ - Monocristais adequados para as análises de difração de raios-X foram obtidos através da difusão lenta de hexano em uma solução do cluster **3.1** em diclorometano. A figura 3.4 ilustra a estrutura molecular determinada na análise, juntamente com alguns valores de distância e

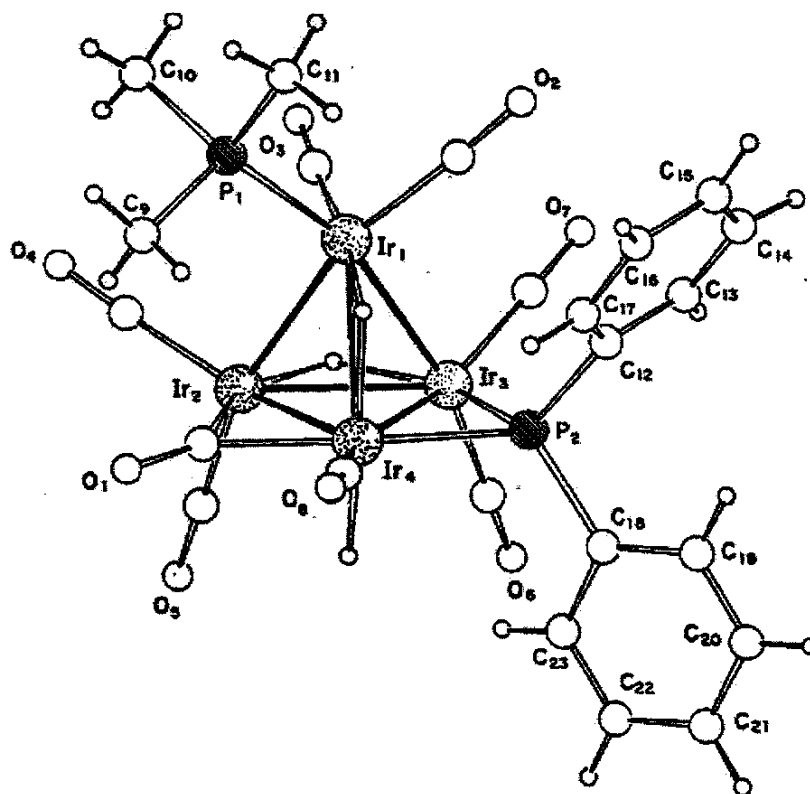


Figura 3.4 - Estrutura molecular do cluster $[H_3Ir_4(CO)_8(PMe_3)(\mu-PPh_2)]$ (**3.1**). Comprimentos de ligação (Å) e ângulos selecionados ($^\circ$): Ir(1)-Ir(2) 2,718(2), Ir(1)-Ir(3) 2,746(1), Ir(1)-Ir(4) 2,913(1), Ir(2)-Ir(3) 2,772(1), Ir(2)-Ir(4) 2,723(1), Ir(3)-Ir(4) 2,800(2), Ir(1)-P(1) 2,332(4), Ir(3)-P(2) 2,306(4), Ir(4)-P(2) 2,294(3), Ir(4)-P(2)-Ir(3) 74,99(11), Ir(3)-Ir(1)-P(1) 161,50(9).

ângulo de ligação relevantes. A lista completa dos valores das distâncias e ângulos de ligação, bem como as coordenadas atômicas e os dados obtidos das estruturas cristalinas e moleculares, encontram-se no anexo IV. A estrutura deste composto consiste de um tetraedro distorcido de irídio contendo ligantes hidreto [Ir(2)-Ir(3) 2.772(1) Å], carbonila [Ir(2)-Ir(4) 2.723(1) Å] e fosfido [Ir(3)-Ir(4) 2.800(2) Å] ligados em ponte às arestas do plano basal. Os comprimentos das três arestas do plano basal desta molécula é semelhante aos observados no composto **1.2** [Ir-Ir(μ -H) 2,769(3), Ir-Ir(μ -CO) 2,735(2) e Ir-Ir(μ -PPh₂) 2,797(2) Å],⁴² apesar da presença de um ligante hidreto terminal no lugar de uma carbonila no Ir(4) do composto **3.1**. A aresta mais longa da estrutura do composto **3.1** acomoda outro ligante hidreto coordenado de modo ponte [Ir(1)-Ir(4) 2.913(1) Å]. As posições e os modos de

coordenação destes ligantes hidreto foram estabelecidas com base nas lacunas observadas no diagrama de preenchimento espacial da molécula e confirmados por cálculos de energia potencial.⁴³ A figura 3.5 apresenta três vistas do diagrama de preenchimento espacial do composto 3.1 que revelam as posições dos ligantes hidreto.

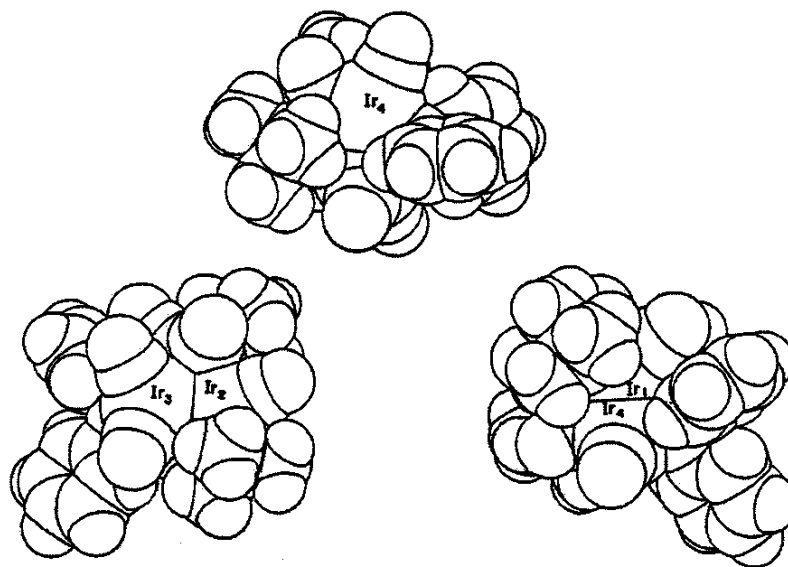


Figura 3.5 - Diagramas de preenchimento espacial do composto 3.1. Prováveis posições dos ligantes hidreto

O composto 3.1 exibe um ligante PMe_3 coordenado ao átomo de irídio apical do poliedro $[\text{Ir}(1)\text{-P}(1) \text{ } 2.332(4) \text{ \AA}]$, de forma que a ligação $\text{Ir}(1)\text{-P}(1)$ forma um ângulo de $161,50(9)^\circ$ com a aresta $\text{Ir}(1)\text{-Ir}(3)$ do tetraedro metálico. As sete carbonilas restantes de 3.1, todas terminais, são distribuídas no poliedro metálico de modo que todos os centros metálicos obedeçam a regra dos dezoito elétrons, sendo uma no átomo de irídio que está ligado ao hidreto terminal e duas nos demais átomos metálicos.

O composto 3.1 também foi estudado em solução através de espectroscopia de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. O espectro obtido de uma amostra de 3.1 enriquecida com ^{13}CO , em tolueno- d_8 , consiste de oito sinais de carbonila em δ 156,5 (dd, $J_{\text{C-P}}$ 30,4 e 4,2 Hz), 158,8 (s), 161,5 (d, $J_{\text{C-P}}$ 3,5 Hz), 161,9 (br), 170,4 (br), 178,4(s), 184,7 (d, $J_{\text{C-P}}$

6,9 Hz) e 207,0 (d, J_{C-P} 60,4 Hz), o que está de acordo com a estrutura proposta para **3.1** com base nos dados de RMN de 1H e $^{31}P\{^1H\}$, em solução, e determinada no estado sólido pelo estudo de difração de raios-X. A atribuição dos sinais (figura 3.6)

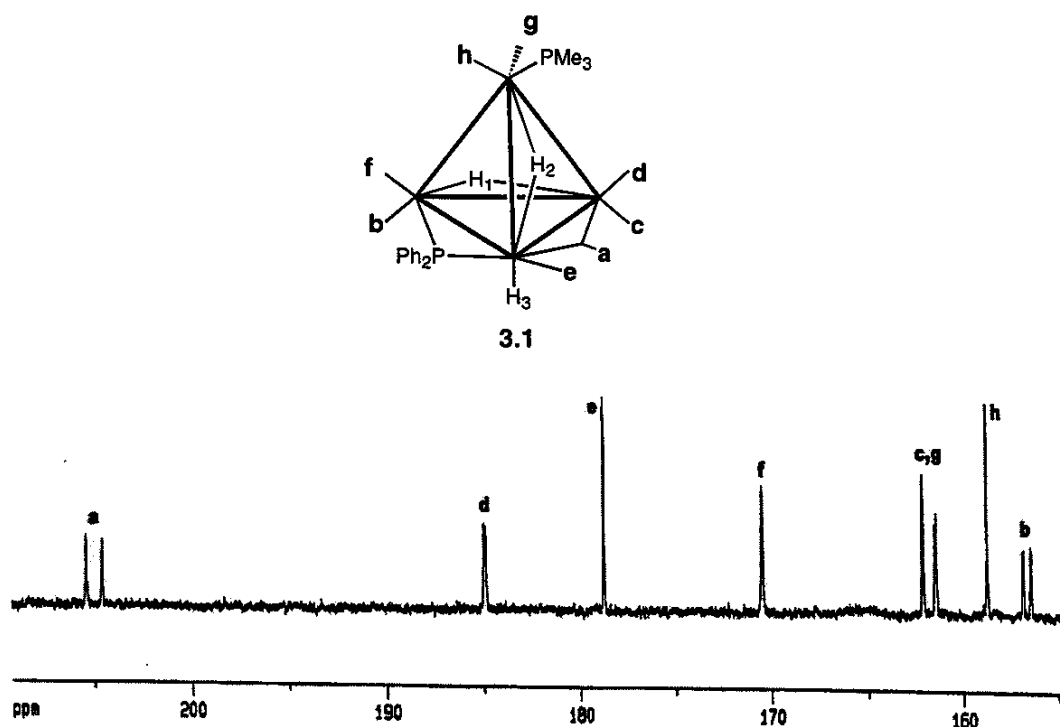


Figura 3.6 - Atribuição do espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$, na região de δ_{CO} , do composto **3.1**, em tolueno d_8 a 23°C.

foi baseada nos valores das constantes de acoplamento J_{C-P} e na comparação com os valores de δ_{CO} descritos na literatura, que estabelecem a seguinte ordem decrescente: ponte > radial > axial $\approx$ apical.⁴⁴ O sinal em frequência mais alta (δ 207,0) foi, portanto, atribuído ao CO em ponte (COa), que ocupa uma posição *transóide* em relação ao grupo μ -PPh₂ e explica o valor da constante de acoplamento J_{C-P} (60,4Hz). Os quatro sinais em frequências mais baixas são atribuídos aos grupos CO axiais (COb,c) e apicais (COg,h). O duplo dubleto em δ 156,5 foi atribuído à carbonila axial adjacente ao ligante fosfido (COb), devido à sua posição *transóide* em relação ao ligante PMe₃, o que também está de acordo com o valor da constante de acoplamento J_{C-P} (30,4 Hz). Os sinais em δ 161,9 e 161,5, que apresentam

pequenos acoplamentos, podem ser atribuídos, respectivamente, às carbonilas **c** e **g**, que estão orientadas de forma *transóide* em relação ao ligante fosfido. O singlete em δ 158,8 está associado, portanto, à carbonila **h**, cuja orientação não possibilita acoplamentos com os fósforos dos grupos PMe_3 e PPh_2 .

O sinal em δ 184,7 foi atribuído com segurança à carbonila radial **d** baseado no acoplamento com o fósforo do grupo fosfido ($J_{\text{C-P}}$ 6,9 Hz). Finalmente, os sinais em δ 178,4 e 170,4 foram atribuídos, respectivamente, às carbonilas radiais **e** e **f**. Esta atribuição foi possível através de um espectro de correlação ^1H - ^{13}C (HMQC), o qual revelou que o sinal em δ 178,4 (CO**e**) correlaciona-se com os sinais atribuídos aos hidretos terminal (H(3), δ -18,4) e em ponte (H(2), δ -20,5). O espectro HMQC também mostrou a correlação entre o sinal do hidreto H(1) (δ -13,0) e os sinais em δ 184,7 (CO**d**), 178,4 (CO**e**) e 170,4 (CO**f**), e a correlação entre o sinal do hidreto H(2) (δ -20,5) e os sinais em δ 161,5 (CO**g**) e 158,8 (CO**h**), o que também está de acordo com a atribuição ilustrada na figura 3.6.

Os estudos descritos acima revelaram que os três ligantes hidreto dos compostos **3.1** e **3.2** não estão orientados de forma *cis* no poliedro metálico, como seria esperado na adição de H_2 pelo mecanismo *via* 3 centros. No entanto, é provável que os clusters **3.1** e **3.2** resultem do rearranjo dos ligantes hidreto de algum intermediário das reações contendo os dois hidretos com orientação *cis*. Estes intermediários, contudo, não foram detectados no monitoramento da reação de hidrogenação do cluster **2.1A** por RMN de ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, em que apenas os sinais referentes ao material de partida e o produto **3.1** foram observados. Sabendo-se do grande potencial da técnica de indução por *para*-hidrogênio (PHIP) para se observar, por espectroscopia de RMN, espécies formadas em concentrações muito baixas em reações de hidrogenação, decidiu-se empregar esta técnica para tentar detectar intermediários (e possivelmente o produto cinético) da reação de hidrogenação do cluster **3.1** (veja abaixo). É importante salientar que, apesar da técnica PHIP ter recebido destaque nos últimos anos no estudo de hidrogenação de complexos

metálicos mononucleares,^{33b,34,36,37} existem apenas três trabalhos descritos na literatura que utilizam esta técnica em reações com clusters metálicos.^{39,45} Além disso, o trabalho que será apresentado abaixo é o primeiro exemplo em que a técnica PHIP foi empregada no monitoramento de uma reação envolvendo um cluster carbonílico tetranuclear.⁴⁶

3.3.2 - Monitoramento por RMN da reação do cluster 2.1 com H₂ através da técnica PHIP

Uma solução do cluster 2.1A (aproximadamente 2mg), em C₆D₆, foi transferida para um tubo de RMN, o qual foi evacuado e, em seguida, preenchido com *p*-H₂ (3 atm). Quando o espectro de RMN de ¹H deste sistema foi obtido a 316 K, figura 3.7, três conjuntos de sinais de hidreto foram observados. Com base em um espectro 2-D de correlação ¹H-¹H (COSY) estes sinais foram atribuídos a três espécies tri-hidreto: δ -6,2 (d, J_{H-H} 3,7 Hz), -13,4 (ddd, J_{H-H} 2 e 4 e J_{H-P} 65 Hz) e -21,1 (dd, J_{H-H} 7,0 e J_{H-P} 7 e 14 Hz), 3.1A; δ -11,8 (ddd, J_{H-H} 4, J_{H-P} 6, 58 Hz), -18,2 (dd, J_{H-H} 4, 9 Hz) e -20,2 (ddd, J_{H-H} 9, J_{H-P} 2 e 3,5 Hz), 3.1B; e δ -13,0 (d, J_{H-P} 58 Hz), -18,4 (d, J_{H-P} 8 Hz) e -20,5 (d, J_{H-P} 11 Hz), referente ao produto 3.1. Os sinais em δ -6,2 e -21,1 (3.1A), δ -11,8 e -18,2 (3.1B) e δ -13,0 e -20,5 (3.1) aparecem com intensidades semelhantes em modo anti-fase no espectro 1-D, figura 3.7, o que indica que os ligantes hidreto associados a estes sinais são provenientes da molécula

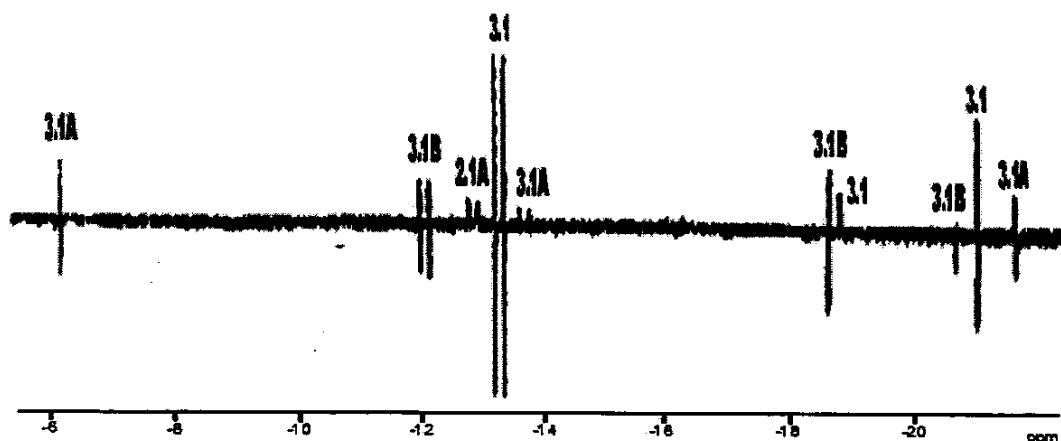


Figura 3.7 - Espectro de RMN de ¹H (região de hidreto) da reação do cluster 2.1A com *p*-H₂ (técnica PHIP), em C₆D₆ a 316 K.

de $p\text{-H}_2$. Os três sinais restantes, δ -13,4, -20,2 e -18,4, aparecem com intensidade bastante baixa, mas foram confirmados no espectro COSY.

Através de um espectro de correlação $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$ (HMQC) foi possível obter os valores de deslocamento químico dos fósforos dos grupos $\mu\text{-PPh}_2$ e PMe_3 dos dois novos compostos tri-hidreto revelados pelo experimento com $p\text{-H}_2$: δ -70,4 e 294,5, **3.1A**; e δ -20,2 e 294,4, **3.1B**.

Os valores de δ_{H} e δ_{P} da espécie **3.1A** são muito semelhantes aos observados para **3.1**, com exceção de um dos sinais de hidreto, que em **3.1** aparece em δ -18,4 (atribuído ao hidreto terminal) e em **3.1A** aparece em δ -6,2. O sinal em frequência mais alta sugere que este ligante hidreto ocupe uma posição radial em **3.1A**, como proposto na figura 3.8. Esta proposta também está de acordo com um espectro de

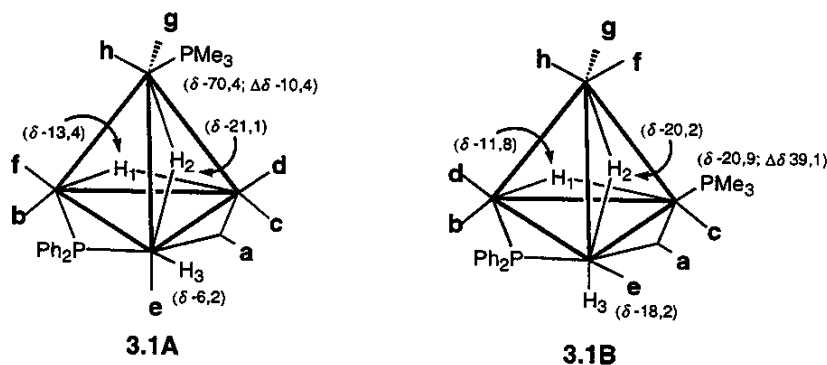


Figura 3.8 - Estruturas esquemáticas propostas para os compostos **3.1A** e **3.1B**.

correlação $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ (HMQC) obtido de uma amostra enriquecida com ^{13}CO . Enquanto que o sinal de hidreto de **3.1** em δ -18,4 [H(3)] correlaciona-se apenas com um sinal de ^{13}CO em δ 178,4, que foi atribuído à uma carbonila radial (COe), o sinal em δ -6,2 do composto **3.1A** [H(3)] correlaciona-se com um sinal de ^{13}CO em frequência mais baixa, δ 167,3, que pode ser atribuído à carbonila e da estrutura proposta na figura 3.8. Além disso, o sinal do hidreto H(3) do composto **3.1** não apresenta nenhuma correlação adicional, enquanto que o sinal de **3.1A** correlaciona-se também com os sinais em δ 171,5 e 186,8, que podem ser atribuídos às carbonilas f e d. A orientação radial é coerente com o produto esperado para a adição oxidativa

de H₂ através do mecanismo *via 3-centros*, o que sugere que **3.1A** pode ser um intermediário na formação de **3.1**.

Os três hidretos do composto **3.1B**, por outro lado, apresentam valores de δ_H muito semelhantes aos do produto **3.1**, sugerindo que ocupem as mesmas posições do poliedro. O valor de δ_P do ligante PMe₃ de **3.1B**, entretanto, é cerca de 28 ppm maior que o observado no precursor **2.1A**, o que sugere que a fosfina em **3.1B** ocupa uma posição radial do poliedro, como proposto na figura 3.8. Esta proposta também está de acordo com o espectro HMQC (¹H-¹³C), que mostra que o hidreto H(2) correlaciona-se com três sinais muito semelhantes (δ 156,4, 154,33 e 155,32), que podem ser atribuídos às três carbonilas apicais (CO_{h,f,g}).

O monitoramento da reação de **2.1** com *p*-H₂ por espectroscopia EXSY, em C₆D₆ a 335 K, revelou que o composto **3.1A** sofre interconversão com **3.1**, o qual está em equilíbrio com **3.1B**. Baseado nestas observações, é possível propor que a adição oxidativa de H₂ ao material de partida **2.1A** forma, inicialmente, o composto **3.1A**, o qual sofre rearranjo do ligante hidreto terminal resultando no produto majoritário **3.1**. Este produto, por sua vez, está envolvido em um processo de migração da fosfina da posição apical para radial, o que resulta no produto minoritário **3.1B**, como ilustrado na figura 3.9.

O espectro EXSY também revelou correlações entre sinais de hidreto dos três compostos, **3.1A**, **3.1** e **3.1B**, com o sinal do hidrogênio molecular, o que sugere que cada um destes compostos sofre eliminação redutiva e subsequente adição oxidativa de H₂. Em outras palavras, existe um equilíbrio nos três complexos entre o H₂ coordenado, na forma de ligantes hidreto, e o H₂ presente na solução. No composto **3.1A**, a eliminação redutiva de H₂ se dá, como esperado, com o acoplamento dos dois hidretos orientados de modo *cis* [H(2) e H(3)]. No composto **3.1B**, por outro lado, o espectro EXSY mostrou que a eliminação ocorre através do acoplamento de dois ligantes hidreto que não estão coordenados ao mesmo átomo metálico, H(1) e H(2). Neste caso, portanto, a eliminação redutiva também envolve um processo de migração de hidreto no poliedro metálico. No caso do composto **3.1**, os três sinais de

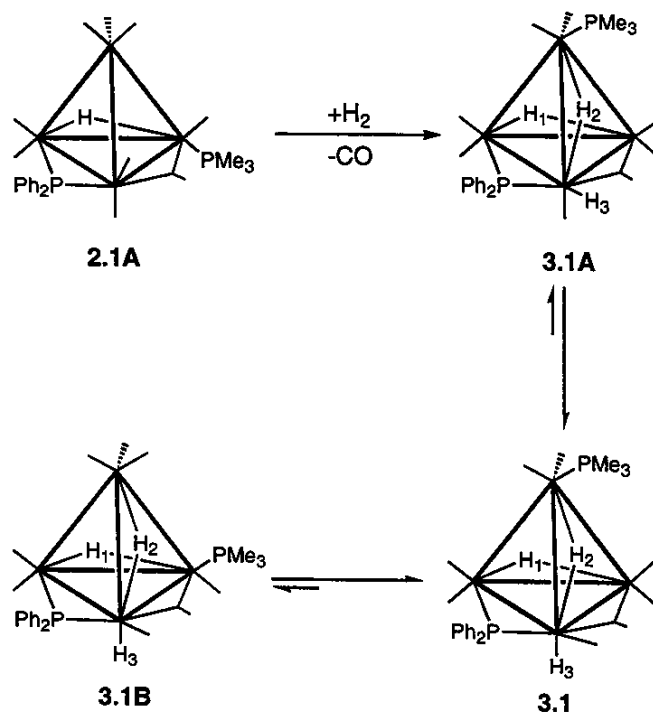


Figura 3.9 - Etapas da reação de hidrogenação do cluster **2.1A** propostas com base no estudo com *para*-hidrogênio.

hidretos correlacionam-se com o sinal de hidrogênio molecular no espectro EXSY, revelando que os três ligantes estão envolvidos na eliminação redutiva/adição oxidativa de H_2 . O espectro EXSY também mostrou que o ligante $\text{H}(1)$ deste composto sofre troca de posição com os ligantes $\text{H}(2)$ e $\text{H}(3)$, o que sugere que a eliminação redutiva de H_2 ocorre através de dois processos, um envolvendo o acoplamento dos ligantes $\text{H}(1)\text{-H}(2)$, e outro o acoplamento de $\text{H}(1)\text{-H}(3)$.

3.3.3 - Reações dos clusters $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.2) e $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.3) com H_2

Estas reações produziram os compostos (ambos de cor amarela) $[(\text{H})_3\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3.3) e $[(\text{H})_3\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3.4), respectivamente, em altos rendimentos. Os dois compostos são estáveis sob atmosfera de argônio em solução e no estado sólido. A maior estabilidade de **3.4** em relação a **3.2** é atribuída à presença de um ligante PPh_3 adicional que aumenta a

densidade eletrônica no poliedro metálico e, conseqüentemente, estabiliza o produto da adição oxidativa. Apesar dos precursores **2.2** e **2.3** existirem na forma de três isômeros em solução, os espectros de RMN de ^1H e ^{31}P revelaram que **3.3** e **3.4** não apresentam isômeros. Esta observação sugere que a formação destes dois compostos também envolve a migração de fosfinas, como proposto acima para os compostos **3.1** e **3.2**.

Os espectros de RMN de ^1H dos compostos **3.3** e **3.4** consistem de três sinais de hidreto em δ -20,1 (br), -18,5 (d, $J_{\text{H-P}}$ 9 Hz) e -12,8 (d, $J_{\text{H-P}}$ 59 Hz), **3.3**, e δ -18,1 (br), -17,4 (d, $J_{\text{H-P}}$ 7 Hz), -11,0 (d, $J_{\text{H-P}}$ 59 Hz). Os espectros dos dois compostos são muito semelhantes aos dos análogos **3.1** e **3.2**, sugerindo que os ligantes hidreto ocupam as mesmas posições do poliedro.

Os espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos dois compostos apresentam perfis semelhantes, com dois sinais em frequência baixa, atribuídos aos ligantes fosfinas, e um sinal em frequência mais alta, atribuído ao grupo PPh_2 : δ -70,5 (d, $J_{\text{P-P}}$ 9 Hz), -46,8 (s) e 284,7 (br), **3.3**, e δ -24,2 (br), -1,8 (s) e 286,3 (br), **3.4**. Os valores de δ_{P} das duas fosfinas em ambos os compostos sugerem que elas ocupam as posições axial e apical do poliedro, figura 3.10, semelhante às estruturas propostas para os isômeros **2.2A** e **2.3A** no capítulo anterior. A estrutura do composto **3.3** foi confirmada por uma análise de difração de raios-X (veja abaixo).

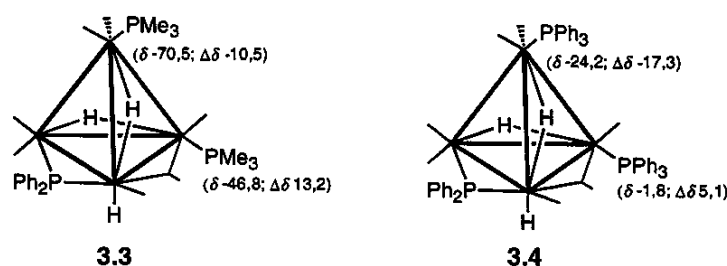


Figura 3.10 - Estruturas esquemáticas dos compostos **3.3** e **3.4**.

Estrutura cristalina e molecular do cluster 3.3⁴¹ - Monocristais adequados para as análises de difração de raios-X foram obtidos através da difusão lenta de hexano em uma solução do cluster **3.3** em diclorometano. A figura 3.11 ilustra a estrutura molecular determinada na análise, juntamente com alguns valores de distância e ângulo de ligação relevantes. A lista completa dos valores das distâncias e ângulos

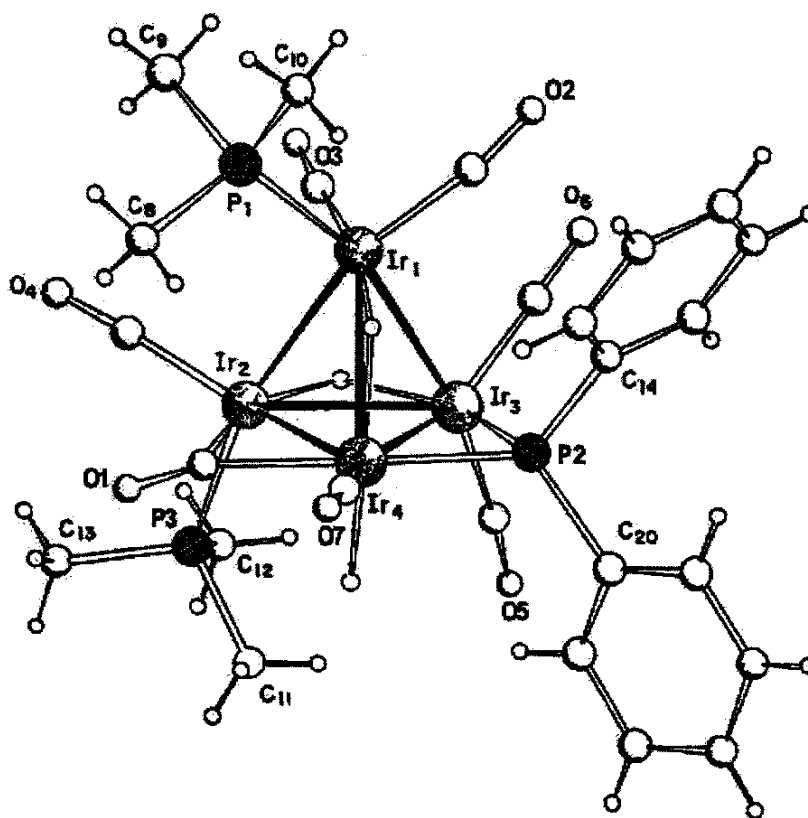


Figura 3.11 - Estrutura molecular do cluster $[\text{H}_3\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**3.3**). Comprimentos de ligação (Å) e ângulos selecionados ($^\circ$): Ir(1)-Ir(2) 2,7335(11), Ir(1)-Ir(3) 2,7543(12), Ir(1)-Ir(4) 2,924(2), Ir(2)-Ir(3) 2,8129(14), Ir(2)-Ir(4) 2,7355(11), Ir(3)-Ir(4) 2,7929(12), Ir(1)-P(1) 2,306(5), Ir(2)-P(3) 2,295(6), Ir(3)-P(2) 2,318(5), Ir(4)-P(2) 2,285(5), Ir(4)-P(2)-Ir(3) 74,71(14), Ir(3)-Ir(1)-P(1) 161,83(13), Ir(1)-Ir(2)-P(3) 163,8(2).

de ligação, bem como as coordenadas atômicas e os dados obtidos das estruturas cristalinas e moleculares, encontram-se no anexo V. A principal diferença entre a estrutura deste composto e a do cluster **3.1** discutida acima, figura 3.4, é a presença de um ligante PMe_3 no lugar de uma carbonila do irídio basal [Ir(2)-P(3) 2,295(6) Å], além da PMe_3 da posição apical [Ir(1)-P(1) 2,306(5) Å], também presente em **3.1**. O tetraedro distorcido de irídio contém os ligantes hidreto [Ir(2)-Ir(3) 2,8129(14) Å], carbonila [Ir(2)-Ir(4) 2,7355(11) Å] e fosfido [Ir(3)-Ir(4) 2,7929(12) Å] ligados em ponte às arestas do plano basal. Estas distâncias são semelhantes àsquelas observadas no cluster **3.1** [2,772(1), 2,723(1) e 2,800(2) Å, respectivamente]. Assim como na estrutura de **3.1**, a aresta mais longa da estrutura do composto **3.3** acomoda um ligante coordenado de modo ponte [Ir(1)-Ir(4)

2.924(2) Å]. As posições e os modos de coordenação dos ligantes hidreto, estabelecidos com base no diagrama de preenchimento espacial da molécula e confirmados por cálculos de energia potencial,⁴³ também são idênticos aos observados no composto 3.1.

As seis carbonilas restantes de 3.3, todas terminais, são distribuídas no poliedro metálico de modo que todos os centros metálicos obedeçam a regra dos dezoito elétrons, sendo que os átomos Ir(2) e Ir(4), que estão ligados, respectivamente, ao hidreto terminal e a um grupo PMe₃, contêm uma carbonila cada, enquanto que os átomos Ir(1) e Ir(3) contêm duas.

O composto 3.3 também foi estudado em solução através de espectroscopia de RMN de ¹³C{¹H}. O espectro obtido de uma amostra de 3.3 enriquecida com ¹³CO, em tolueno-*d*₈, consiste de sete sinais de carbonila em δ 162,2 (d, br, J_{C-P} 24,9 Hz), 162,7 (dd, J_{C-P} 29,4 e 4 Hz), 164,6 (br), 169,5 (br), 180,8 (s), 189,8 (t, J_{C-P} 10 Hz), 213,3 (d, J_{C-P} 52,3 Hz), o que está de acordo com a estrutura proposta para 3.3 com base nos dados de RMN de ¹H e ³¹P{¹H}, em solução, e determinada no estado sólido pelo estudo de difração de raios-X. O espectro e a atribuição dos sinais estão ilustrados na figura 3.12. O sinal em frequência mais alta (δ 213,3) foi atribuído inequivocamente ao CO em ponte (COa), *transóide* ao grupo μ -PPh₂, com base nos valores de δ_{CO} e J_{C-P}. O duplo dubleto em δ 162,7 foi atribuído à carbonila axial adjacente ao ligante fosfido (COb), devido à sua posição *transóide* em relação ao ligante PMe₃, o que está de acordo com o valor da constante de acoplamento J_{C-P} (29,4 Hz). O dubleto em δ 162,2, por sua vez, está associado à carbonila apical com orientação *transóide* em relação ao grupo PMe₃ axial (COf). O tripleto que aparece na região de CO radial, em δ 189,8 pode ser atribuído à carbonila e, que é adjacente ao grupo PMe₃ axial e está orientada de modo *transóide* ao grupo PPh₂. Os dois singletos em δ 169,5 e 180,8 estão associados às carbonilas radiais c e d, porém não é possível atribuí-los inequivocamente. Finalmente, o sinal alargado em δ 164,6 pode ser atribuído a carbonila apical g.

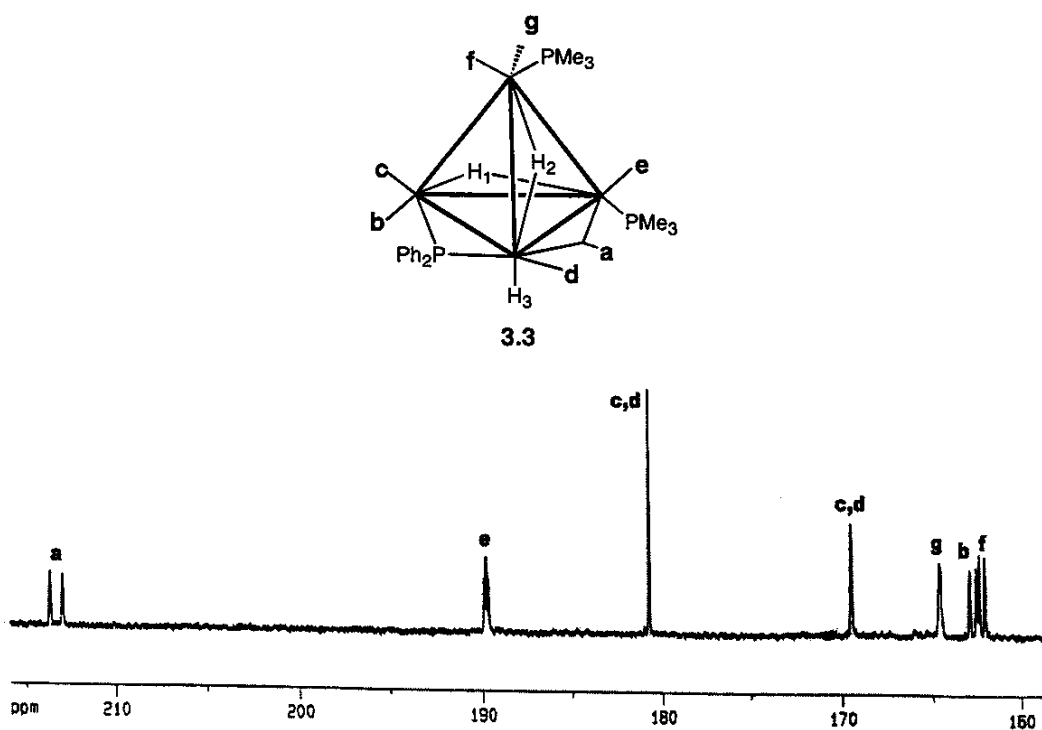


Figura 3.12 - Atribuição do espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, na região de δ_{CO} , do composto **3.3**, em tolueno d_8 a 23°C .

3.3.4 - Reação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{dppm})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2.4**) com H_2

A reação entre **2.4** e H_2 não é quantitativa como nos outros casos discutidos acima. O produto $[(\text{H})_3\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\text{dppm})(\text{PPh}_2)]$ (**3.5**) é produzido em 60% de rendimento, juntamente com vários outros compostos em baixas concentrações que não foram isolados. O composto **3.5** não apresenta isômeros, apesar do precursor existir na forma de dois isômeros que sofrem interconversão em solução, **2.4A-B**. A formação de um único composto nesta reação pode ser interpretada de três formas distintas: a) apesar de apenas um dos isômeros de **2.4** reagir com H_2 , o outro isômero também é consumido na reação pelo deslocamento do equilíbrio entre os dois isômeros; b) os dois isômeros reagem com H_2 , porém um dos produtos sofre rearranjo dos ligantes dppm e CO; c) o produto da hidrogenação de um dos isômeros é instável e sofre decomposição nas condições da reação. O processo (c) é bastante

plausível pois pode explicar o baixo rendimento desta reação em comparação com as demais descritas neste capítulo.

Os três sinais de hidreto de **3.5**, no espectro de RMN de ^1H , aparecem em frequências semelhantes às observadas para os outros clusters hidrogenados que foram isolados (**3.1-3.4**), sugerindo que estes ligantes ocupem as mesmas posições no poliedro: δ -20,1 (d, $J_{\text{H-P}}$ 11 Hz), -17,5 (d, $J_{\text{H-P}}$ 10 Hz) e -11,6 (dd, $J_{\text{H-P}}$ 51, 10 Hz). O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostra três sinais em δ 280.4(br), -3.3(dd, $J_{\text{P-P}}$ 36, 21 Hz) e -65.5 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 36, 12 Hz), atribuídos, respectivamente, aos ligantes PPh_2 e dppm. A diferença grande entre os valores de δ_{P} dos dois fósforos do ligante dppm (>60ppm) sugere um arranjo radial-apical, similar ao observado para o isômero de **2.4** cuja estrutura molecular foi determinada pela análise de difração de raios-X (**2.4A**). Uma possível estrutura para o cluster **3.5** é apresentada na figura 3.13. O valor mais alto do deslocamento químico do fósforo radial da dppm de **3.5** (δ -3,3) em relação ao observado precursor do **2.4A** (δ -35,5), parece estar relacionado com a presença da carbonila em ponte em **3.5**, que altera a orientação da

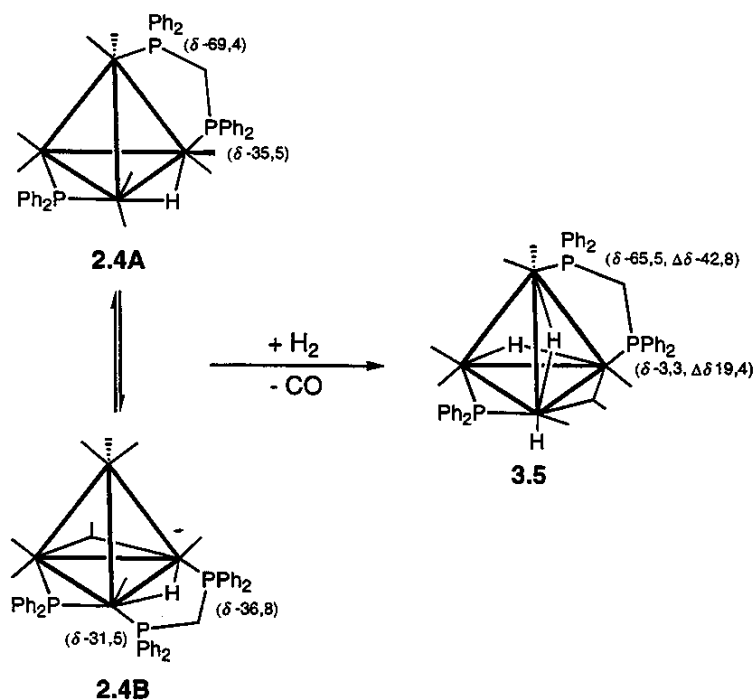


Figura 3.13 - Hidrogenação do cluster **2.4A-B**. Estrutura esquemática proposta para o produto **3.5**.

dppm em relação ao plano basal. Esta mudança também resulta na diminuição do acoplamento entre o fósforo radial da dppm e o fósforo do grupo μ -PPh₂, que em **2.4A** é de 74 Hz e no composto **3.5** é de apenas 21 Hz.

O composto **3.5** pode ser comparado com os análogos **3.3** e **3.4**, nos quais os dois ligantes fosfina ocupam posições apical e axial do poliedro (veja figura **3.10**). No caso de **3.5**, entretanto, o ligante dppm coordena-se às posições apical e radial devido a influência da cadeia interna pequena desta difosfina.

3.4 – Conclusões

A substituição de grupos carbonila, que são ligantes que retiram densidade eletrônica do poliedro metálico, por grupos fosfinas doadoras- σ , resulta em complexos capazes de sofrerem adição oxidativa. A estabilidade dos produtos da adição oxidativa também depende da densidade eletrônica no poliedro, o que é um reflexo da basicidade, $\text{PMe}_3 > \text{PPh}_3$, e do número de fosfinas que substituem carbonilas do precursor $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2)]$ (**1.2**). Estes resultados confirmam que é possível sintonizar a reatividade de clusters carbonílicos através da substituição de carbonilas por ligantes fosfina. Em todas as reações estudadas o sítio vago necessário para a ativação da molécula de hidrogênio parece ter sido gerado pela dissociação de um ligante CO.

A técnica PHIP mostrou-se bastante útil no monitoramento da reação de hidrogenação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**2.1A**) por RMN. Este estudo revelou a presença de duas espécies tri-hidreto no meio reacional, **3.1A** e **3.1B**, que não puderam ser detectadas pelos métodos tradicionais. O composto **3.1A** possui dois hidretos orientados de forma *cis*, o que sugere que este composto seja formado diretamente pela adição de H₂ ao material de partida **2.1A** através de um mecanismo *via* 3 centros. Analisando-se as correlações dos sinais de hidreto dos três compostos no espectro EXSY, foi possível estabelecer que o composto **3.1A** é um intermediário na formação do produto majoritário **3.1**, o qual existe em equilíbrio com o produto

minoritário **3.1B** (figura 3.9). Os produtos **3.1** e **3.1B** não possuem hidretos *cis*, o que indica que a conversão de **3.1A** em **3.1** envolve um processo de isomerização através da mudança da orientação dos dois ligantes hidreto de *cis* para *trans*. Os dados de RMN de ^{31}P mostraram que a interconversão entre **3.1** e **3.1B**, por sua vez, envolve um processo reversível de migração de fosfina da posição apical para radial.

O monitoramento da reação de hidrogenação do cluster **2.1A** não mostrou a formação de complexos mononucleares, indicando que **2.1A** e seus derivados hidrogenados são estáveis frente à fragmentação nas condições estudadas.

3.5 - Referências Bibliográficas

- 1 J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton e R. G. Finke, em *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*; University Science Books, 1987, cap. 5.
- 2 P. J. Brothers, *Prog. Inorg. Chem.*, **1981**, 28, 1.
- 3 Este exemplo foi citado por Collman (ref. 1) na página 291.
- 4 K. I. Gell, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 3246.
- 5 K. I. Gell, B. Posin, J. Schwartz e G. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 1846.
- 6 G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini e H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 451.
- 7 D. M. Heinekey e W. J. Oldham Jr., *Chem. Rev.*, **1983**, 93, 913, e referências contidas.
- 8 T. Ziegler, E. Folga e A. Berces, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 636.
- 9 Z. K. Sweeney, J. L. Polse, R. G. Bergman e R. A. Anderesen, *Organometallics*, **1999**, 18, 5502.
- 10 D. Sellmann, J. Kappler e M. Moll, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1830.

- 11 (a) M. S. Chinn e D. M. Heinekey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5166; (b) M. S. Chinn, D. M. Heinekey, N. G. Payne e C. D. Sofield, *Organometallics*, **1989**, 8, 1824; (c) M. S. Chinn e M. Heinekey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 5865; (d) B. P. Cleary e R. Eisenberg, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 240, 135.
- 12 (a) J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, 62, 31; (b) J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, 77, L105.
- 13 (a) B. B. Wayland e K. Del Rossi, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 276, C27; (b) B. B. Wayland, *Polyhedron*, **1988**, 7, 1545.
- 14 B. B. Wayland, S. Ba e A. E. Sherry, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 148.
- 15 L. I. Simandi, E. Budo-Zahonyi, Z. Szeverenyi e S. Nemeth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 276.
- 16 L. Vaska e J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 679.
- 17 R. H. Crabtree, em *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; John Wiley & Sons, **1987**, 2^a Ed., cap. 6.
- 18 (a) G. J. Kubas, C. J. Unkefer, B. I. Swanson e E. Fukushima, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 7000; (b) G. J. Kubas, R. R. Ryan e D. A. Wroblewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 1339.
- 19 E. Roland e H. Vahrenkamp, *Organometallics*, **1983**, 2, 183.
- 20 (a) S. E. Kabir e E. Rosenberg, *Organometallics*, **1994**, 13, 4437; (b) R. H. E. Hudson, A. J. Poë, C. N. Sampson e A. Siegel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, 2235; (c) A. J. Deeming e S. E. Kabir, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 340; (d) C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 636; (e) M. Tachikawa, J. R. Shapley e C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 16, 7172.
- 21 (a) S. Aime, W. Dastrù, R. Gobetto e A. Viale, *Organometallics*, **1998**, 17, 3182; (b) J. A. Cabeza, I. del Río e V. Riera, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 268, 131.
- 22 (a) M. I. Bruce e R. C. Wallis, *Aust. J. Chem.*, **1982**, 35, 709; (b) S. A. R. Knox, J. W. Koepke, M. A. Andrews e H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 3942.

- 23 R. D. Adams e S. Wang, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 2534.
- 24 A. M. Arif, T. A. Bright, R. A. Jones e C. M. Nunn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6894.
- 25 F. J. Safavorwic, D. J. Bierdeman e J. B. Keister, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 11805.
- 26 B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, G. M. Sheldrick, K. Wong e M. McPartlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**, 673.
- 27 (a) R. D. Adams, G. Chen, D. A. Katahira, J. T. Tanner e W. Wu, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 3270; (b) M. Garland e P. Pino, *Organometallics*, **1990**, 9, 1943; (c) W. P. Mul, C. J. Elsevier, M. van Leijen, K. Vrieze, W. J. J. Smeets e A. L. Spek, *Organometallics*, **1992**, 11, 1877.
- 28 C. P. Casey, R. A. Widenhoefer, S. L. Hallenbeck, R. K. Hayashi e J. A. Gavney Jr., *Organometallics*, **1994**, 13, 4720.
- 29 C. P. Casey, S. L. Hallenbeck e R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 4607.
- 30 L. J. Farrugia, M. Green, D. R. Hankey, A. G. Orpen e F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 310.
- 31 K. M. McKay, em *Comprehensive Inorganic Chemistry*, J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm e A. F. Trotman-Dickenson, Eds.; Pergamon Press; **1973**, 11-16.
- 32 C. R. Bowers e D. P. Weitekamp, *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, 57, 2645.
- 33 (a) R. Eisenberg, *Acc. Chem. Res.*, **1991**, 24, 110; (b) T. C. Eisenschmid, R. U. Kirss, P. P. Deutsch, S. I. Hommeltoft e R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 8089.
- 34 C. R. Bowers e D. P. Weitekamp, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 5541.
- 35 (a) M. Haake, J. Natterer e J. Bargon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 8688; (b) J. Barkemeyer, M. Haake e J. Bargon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 2927; (c) S. B. Duckett, C. L. Newell e R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1156;

- (d) T. C. Eisenchmid, J. McDonald e R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 7267.
- 36 S. B. Duckett, G. K. Barlow, M. G. Partridge e B. A. Messerle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 3427.
- 37 (a) S. K. Hasnip, S. B. Duckett, D. R. Taylor, G. K. Barlow e M. J. Taylor, *Chem. Commun.*, **1999**, 889; (b) S. K. Hasnip, S. B. Duckett, D. R. Taylor e M. J. Taylor, *Chem. Commun.*, **1998**, 923; (c) P. D. Morran, S. A. Colebrooke, S. B. Duckett, J. A. B. Lohman e R. Eisenberg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3363; (d) C. J. Sleigh, S. B. Duckett e B. A. Messerle, *Chem. Commun.*, **1996**, 2395; (e) S. B. Duckett, R. J. Mawby e M. G. Partridge, *Chem. Commun.*, **1996**, 383; (f) M. Jang, S. B. Duckett e R. Eisenberg, *Organometallics*, **1996**, 15, 2863; (g) S. B. Duckett, C. L. Newell e R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 10548; (h) S. B. Duckett e R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 5292.
- 38 (a) A. Harthun, R. Giernoth, C. J. Elsevier e J. Bargon, *Chem. Commun.*, **1996**, 2483; (b) A. Harthun, R. Selke e J. Bargon, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 2505; (c) M. S. Chinn e R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 1908; (d) R. U. Kirss e R. Eisenberg, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 359, C22; (e) R. U. Kirss, T. C. Eisenchmid e R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 8564.
- 39 C. J. Sleith, S. B. Duckett, R. J. Mawby e J. P. Lowe, *Chem. Commun.*, **1999**, 1223.
- 40 (a) P. Kalck, Y. Peres e J. Jenck, *Adv. Organomet. Chem.*, **1991**, 32, 121; (b) E. M. Gordon e R. Eisenberg, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 306, C53.
- 41 As análises de difração de raios-X foram realizadas por Dr. D. Braga e F. Grepioni da Universidade de Bolonha, Itália.
- 42 F. S. Livotto, P. R. Raithby e M. D. Vargas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 1797.
- 43 A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 2509.

-
- 44 R. Ros, A. Scrivanti, V. G. Albano, D. Braga e L. Garlaschelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 2411.
- 45 (a) S. Aime, W. Dastrù, R. Gobetto, A. Russo, A. Viale e D. Canet, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 9702; (b) S. Aime, R. Gobetto e D. Canet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6770.
- 46 Os experimentos com *para*-H₂ foram realizados pelo Dr. Simon Duckett na Universidade de York, Inglaterra.

CAPÍTULO 4

REAÇÕES DE DERIVADOS DO CLUSTER $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ COM IODO (I_2)

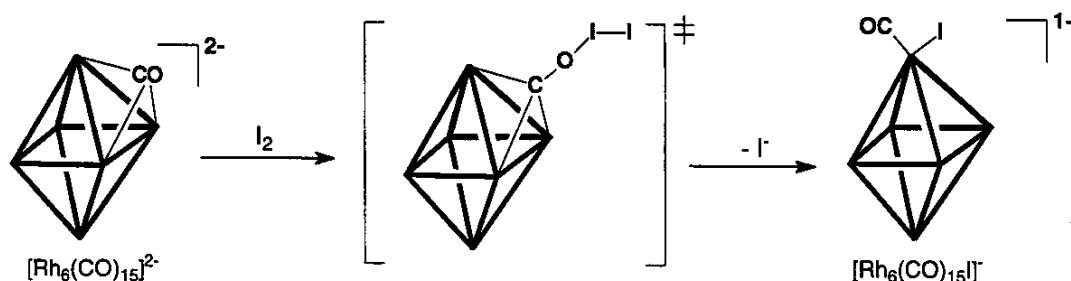
4.1 - Introdução

A molécula de iodo é um reagente bastante versátil na química de compostos organometálicos, especialmente de clusters carbonílicos. Cada átomo de iodo pode coordenar-se de até três maneiras diferentes a compostos polinucleares: terminal (doador de 1 elétron), ponte μ_2 (doador de 3 elétrons) e ponte μ_3 (doador de 5 elétrons).

A adição da molécula de I_2 pode ocorrer através de diferentes mecanismos, dependendo das características eletrônicas e estruturais do complexo metálico. Clusters aniônicos são suscetíveis ao ataque eletrofílico da molécula de iodo, que envolve a quebra heterolítica da ligação I-I. Os centros de ataque dessa molécula podem ser o oxigênio da carbonila ou os centros metálicos. Clusters aniônicos contendo carbonilas ligadas em ponte, ricas em densidade eletrônica devido à retrodoação $\text{M} \rightarrow \text{CO}$, sofrem o ataque da molécula de I_2 no oxigênio da carbonila, resultando, segundo estudos cinéticos, em um estado de transição contendo o grupo $\{\mu\text{-COI-I}\}$.^{1,2} Após a formação deste estado de transição ocorre a clivagem heterolítica da molécula de I_2 , acompanhada da migração de I^+ para o poliedro metálico e da dissociação de I^- . Este mecanismo é sugerido, por exemplo, para a

reação do cluster aniônico $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ com I_2 , que leva à formação da espécie $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{I}]^-$, esquema 4.1.³

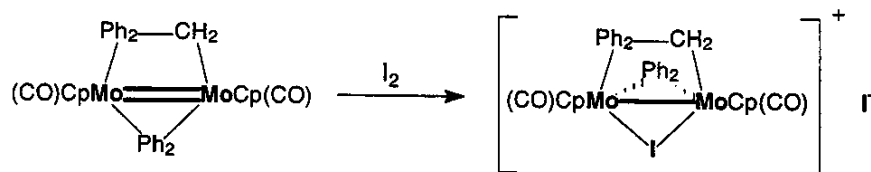
Esquema 4.1



Nas reações com clusters aniônicos que contêm apenas carbonilas terminais, que apresentam menor acidez- π do que as carbonilas em ponte, o ataque de I_2 parece ocorrer diretamente no esqueleto metálico, resultando também na adição de I^+ . No entanto, dependendo das características eletrônicas do próprio esqueleto metálico, o cátion I^+ pode coordenar-se em ponte, doando 3 elétrons,⁴ ou de modo terminal, doando apenas 1 elétron.³

O ataque eletrofílico de I^+ também pode ocorrer em ligações M-M, principalmente em complexos com ligações múltiplas, levando à quebra desta ligação. Por exemplo, a adição de I^+ ao complexo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4(\text{dppm})]$ resulta em um produto contendo um átomo de iodo em ponte no lugar de uma ligação M-M, esquema 4.2.⁵

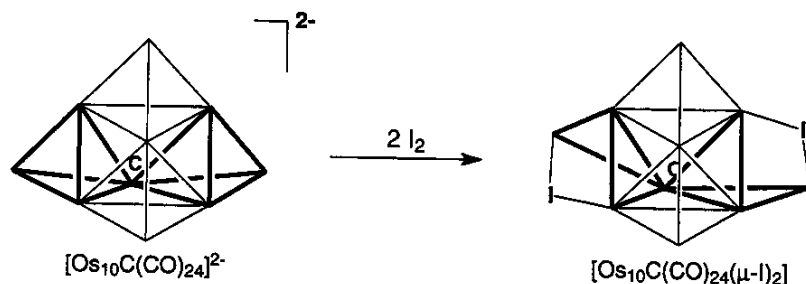
Esquema 4.2



Nos casos em que não há ligações múltiplas, a quebra de ligações pode ocasionar rearranjos na estrutura do cluster ou levar à degradação. A adição de I^+ ao cluster $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$, que apresenta um arranjo metálico octaédrico contendo quatro faces alternadas encapsadas, formando quatro grupos tetraedros, envolve a

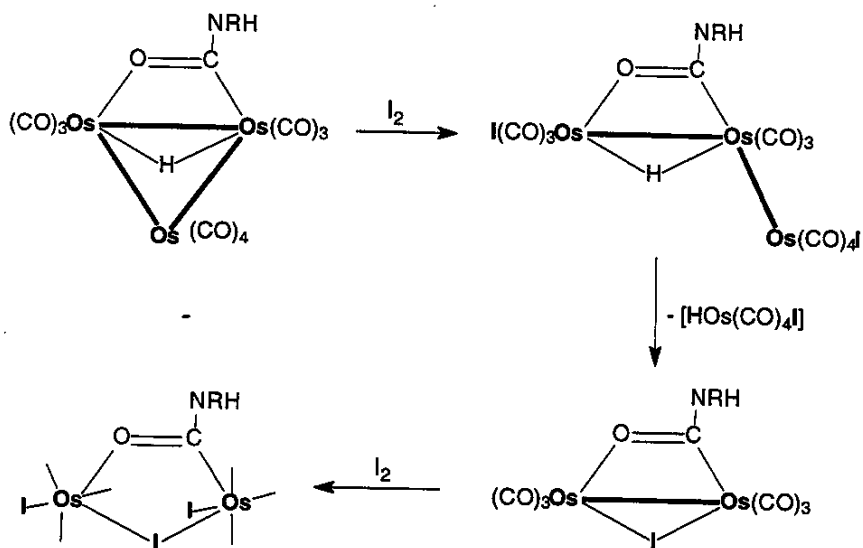
quebra de uma ligação M-M em dois dos tetraedros, resultando em grupos com geometria borboleta contendo o átomo de iodo em ponte nas extremidades, esquema 4.3.^{4a}

Esquema 4.3



As reações de clusters carbonílicos com a molécula de iodo também podem levar à adição dos dois átomos de iodo. Neste caso dois tipos de mecanismos são possíveis, a adição simultânea dos dois átomos de iodo através da quebra homolítica da ligação I-I, conhecida como adição concertada, ou a adição consecutiva de I^+ e I^- ao esqueleto metálico. A dificuldade em se isolar intermediários da reação e a ausência de estudos cinéticos adequados, impossibilita, na maioria das vezes, definir qual mecanismo procedeu-se na reação estudada. No caso da adição de I_2 ao cluster $[HOs_3(CO)_{10}(\mu-OCNHCHMe_2)]$, esquema 4.4, que resulta no produto binuclear $[(\mu-$

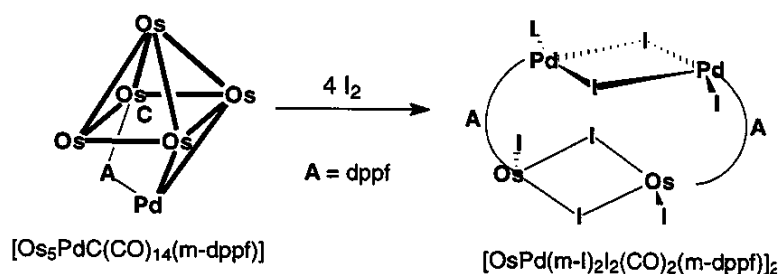
Esquema 4.4



$\text{I}[\text{Os}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OCNHCHMe}_2)(\text{I})_2]$,⁶ a caracterização e o monitoramento de intermediários da reação sugerem um mecanismo concertado.⁷

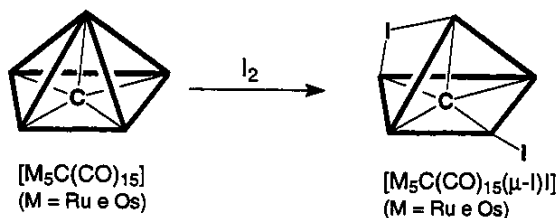
O exemplo acima ilustra um caso em que a adição de I_2 promoveu a clivagem de duas ligações M-M e a fragmentação do cluster. Outro exemplo interessante de fragmentação provocada pela adição oxidativa de I_2 foi observado na reação do cluster heterometálico $[\text{Os}_5\text{PdC}(\text{CO})_{14}(\mu\text{-dppf})]$ (dppf = bis(difenilfosfina) ferroceno), esquema 4.5. Neste caso houve quebra de todas as ligações M-M e

Esquema 4.5



formação de fragmentos que se recombinaram para formar o macrociclo contendo dois ligantes dppf.⁸ A adição oxidativa de I_2 aos clusters pentanucleares $[\text{M}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$ ($\text{M} = \text{Ru}^9$ e Os^{10}) também é acompanhada de quebra de ligações M-M, porém nestes casos a integridade do cluster é mantida, esquema 4.6.

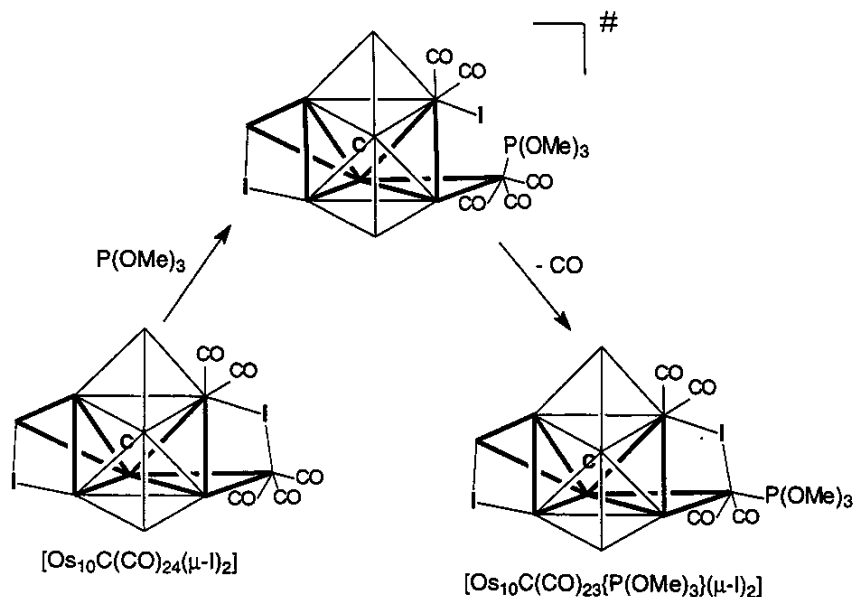
Esquema 4.6



Em contraste com os ligantes carbonila e hidreto, a mudança da forma de coordenação de ligantes iodo altera o número de elétrons de valência do complexo metálico. Desta forma, os iodetos são ligantes espectadores interessantes, pois podem estabilizar intermediários ou estados de transição de reações através da mudança na sua forma de coordenação. Na reação do cluster $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}(\mu\text{-I})_2]$

com P(OMe)_3 , por exemplo, foi proposto que o ligante iodo passa do modo de coordenação ponte para terminal no processo de substituição de CO *via* mecanismo associativo, como ilustrado no esquema 4.7.^{4a}

Esquema 4.7



4.2 - Objetivos

No capítulo 3 mostrou-se que derivados de **1.2** sofrem fácil adição oxidativa de H_2 acompanhada da substituição de um ligante CO, resultando em composto contendo um ligante hidreto terminal e outro em ponte. Neste capítulo teve-se como objetivo investigar a reação de adição oxidativa da molécula de iodo em derivados de **1.2**: $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**1.3**) e $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2.3**). Sabendo-se que a adição de iodo a clusters metálicos leva, frequentemente, à ruptura de ligações metal-metal, teve-se um interesse especial neste trabalho em se avaliar o comportamento do poliedro metálico dos clusters estudados.

4.3 - Resultados e Discussão

Adicionou-se lentamente uma solução de iodo a soluções equimolares dos clusters $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**1.3**) e $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2(\text{PPh}_2)]$ (**2.3**), em tolueno a 25°C, e mantiveram-se as misturas reacionais sob agitação por aproximadamente 3 horas. Após separação por CCD ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexano}$ 2:3) obteve-se, em ambas as reações, o produto $[\text{HIr}_4(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-I})_2]$ (**4.1**) em 50% e 40% de rendimento, respectivamente, além do material de partida e produtos de decomposição.

O composto **4.1** foi caracterizado em solução por espectroscopia no infravermelho e RMN de ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (tabela 4.1 e Parte Experimental). A sua estrutura no estado sólido foi determinada através de uma análise de difração de raios-X.

Tabela 4.1 - Dados espectroscópicos do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-I})_2]$ (**4.1**).

IV ^a $\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	RMN (J/Hz)	
	$\delta\ ^1\text{H}$	$\delta\ ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
2067s, 2045vs, 2012s e 2001s.	-15,5 (dd, $J_{\text{P-H}}$ 8 e 2, $\mu\text{-H}$), 6,4 - 8,0 (m, Ph)	11,1 (d, $J_{\text{P-P}}$ 8, PPh_3) 62,1 (d, $\mu\text{-PPh}_2$)

^aem hexano; ^bem CDCl_3 .

O espectro no infravermelho de **4.1** não apresenta sinais de estiramento de CO abaixo de 1900 cm^{-1} , indicando, portanto, que todas as carbonilas estão ligadas de forma terminal. O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ exibe dois dubletos em δ 62,1 ($J_{\text{P-P}}$ 8 Hz) e 11,1, atribuídos aos ligantes fosfido em ponte e fosfina, respectivamente. O deslocamento do sinal referente ao fósforo do fosfido para frequência mais baixa, comparado aos precursores **1.3** e **2.3** ($\delta > 250$) sugere uma diminuição na ordem de ligação Ir-Ir, possivelmente uma ruptura, dos átomos ligados ao fosfido.¹¹ O espectro de RMN de ^1H exibe um duplo dubleto em δ -15,5 ($J_{\text{H-P}}$ 8 e 2 Hz), atribuído ao hidreto, além dos sinais referentes às fenilas em δ 7,0-8,0 (m). O pequeno acoplamento observado entre o hidreto e o fosfido em ponte indica que os dois

ligantes não estão orientados no mesmo plano sobre o poliedro, como ocorre com outros derivados de **1.2** nos quais os acoplamentos são maiores que 50 Hz.

Estes dados espectroscópicos não permitiram propor uma estrutura inequívoca para o composto **4.1**, portanto, uma análise de difração de raios-X de monocristal foi necessária para se determinar esta estrutura.

Estrutura cristalina e molecular do cluster 4.1¹² - O monocristal de **4.1**, adequado para análise de difração de raios-X, foi obtido através da evaporação lenta de uma solução deste cluster, em CH₂Cl₂/Hexano (1:4), durante 2 dias. A figura 4.1 ilustra a estrutura molecular determinada na análise, assim como alguns valores de distâncias e ângulos de ligação relevantes. A lista completa dos valores de distâncias e ângulos de ligação, bem como as coordenadas atômicas e os dados obtidos das estruturas cristalinas e moleculares, encontram-se no anexo VI.

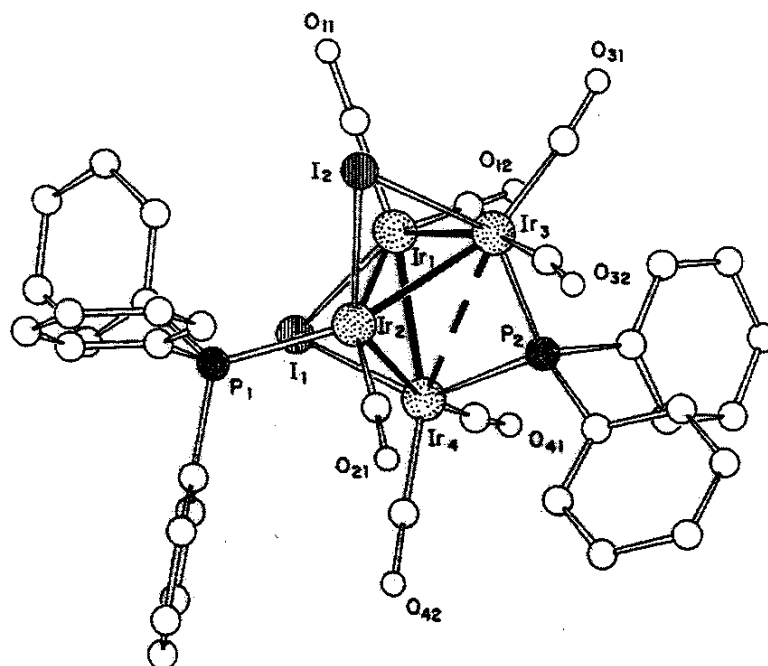


Figura 4.1 - Estrutura molecular do cluster [Hlr₄(CO)₇(PPh₃)(μ-PPh₂)(μ-I)₂] (**4.1**). Comprimentos de ligação (Å) e ângulos selecionados (°): Ir(1)-Ir(2) 2,796(2), Ir(1)-Ir(3) 2,711(2), Ir(1)-Ir(4) 2,631(1), Ir(2)-Ir(3) 2,649(2), Ir(2)-Ir(4) 2,715(2), Ir(3)-Ir(4) 3,528, Ir(1)-I(1) 2,735(2), Ir(4)-I(1) 2,787(2), Ir(2)-I(2) 2,762(2), Ir(3)-I(2) 2,753(3), Ir(2)-P(1) 2,304(5), Ir(3)-P(2) 2,269(5), Ir(4)-P(2) 2,274(5), Ir(4)-Ir(1)-Ir(3) 82,62(5), Ir(1)-I(1)-Ir(4) 56,91(5), Ir(3)-I(2)-Ir(2) 57,41(6), Ir(3)-P(2)-Ir(4) 101,8(2).

O cluster **4.1** apresenta apenas cinco ligações M-M, o que caracteriza um arranjo metálico do tipo *borboleta*. Os dois átomos de irídio das extremidades do poliedro são unidos pelo grupo fosfido, $\mu\text{-PPh}_2$, o que se reflete na distância relativamente pequena entre os dois átomos metálicos [Ir(3)···Ir(4) 3,528 Å] e, conseqüentemente, nos ângulos entre as duas faces do poliedro (*asas da borboleta*) [Ir(4)-Ir(1)-Ir(3) 82.62° e Ir(3)-Ir(2)-Ir(4) 82.2°]. Todas as carbonilas coordenam-se de forma terminal, sendo que o átomo metálico que também apresenta um ligante fosfina, PPh_3 , contém 1 carbonila e os demais contêm duas cada um, totalizando 7 carbonilas na esfera de coordenação do cluster. A posição do hidreto metálico foi encontrada através do diagrama de preenchimento de espaço, projetado utilizando-se os raios de van der Waals para cada átomo do complexo. Este diagrama mostra uma lacuna entre os átomos metálicos Ir₁ e Ir₂, possivelmente ocupada pelo ligante hidreto em ponte, figura 4.2. Esta posição foi confirmada por cálculos de energia potencial.¹³

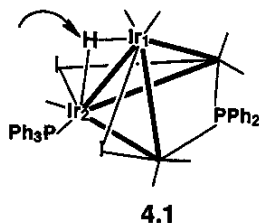


Figura 4.2 - Estrutura esquemática do composto **4.1** com destaque para a posição do ligante hidreto.

O cluster **4.1** contém 2 átomos de iodo que se coordenam em ponte a sítios metálicos diferentes do poliedro. As ligações M-I são bastante simétricas [Ir(1)-I(1) 2.735 e Ir(4)-I(1) 2.787; Ir(2)-I(2) 2.762 e Ir(3)-I(2) 2.753 Å] e praticamente perpendiculares às respectivas faces triangulares do poliedro metálico [I(1)-Ir(1)-Ir(2) 90.51 e I(1)-Ir(4)-Ir(2) 91.12; I(2)-Ir(2)-Ir(1) 87.24 e I(2)-Ir(3)-Ir(1) 89.12°], figura 4.3

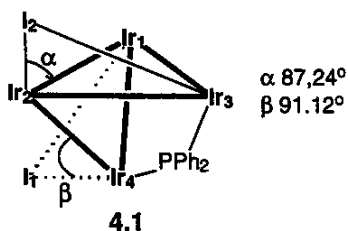


Figura 4.3 - Estrutura esquemática do composto 4.1 com destaque para a posição dos ligantes iodo.

A análise da estrutura molecular de 4.1 revela que a adição da molécula de I₂ foi acompanhada da quebra de uma ligação Ir-Ir e da dissociação de dois ligantes carbonila, no caso do precursor 1.3, ou um ligante carbonila e outro fosfina, no caso do precursor 2.3, mantendo a contagem formal de 18 elétrons para cada centro metálico. Considerando-se que os átomos de iodo e o grupo fosfido doam 3 elétrons cada ao poliedro metálico, os ligantes fosfina e carbonila contribuem com 2 e o hidreto com 1 elétron, o número total de elétrons de valência do composto 4.1 é 62, como esperado para um cluster tetranuclear com geometria *borboleta*.¹⁴

Os dois ligantes iodo do cluster 4.1 não estão localizados em posições adjacentes do poliedro metálico, como seria esperado se a adição de I₂ ocorresse de forma concertada (*via* 3 centros). Entretanto, não se pode ter idéia do mecanismo desta adição baseado somente na estrutura do produto final, já que o cluster 4.1 pode ser apenas o produto termodinâmico da reação. Neste caso, pode-se comparar a adição de I₂ ao cluster 1.3 com a hidrogenação do cluster [HIr₄(CO)₉(PMe₃)(μ -PPh₂)] (2.1A), descrita no capítulo 3, em que um intermediário contendo dois ligantes hidreto *cis*, 3.1A, foi detectado no meio reacional por RMN (figura 3.9). É possível que a formação do composto 4.1 também envolva um intermediário análogo a 3.1A, o qual sofre rearranjo dos ligantes iodo, hidreto e carbonila resultando em 4.1.

Apesar da reatividade do cluster 1.3 frente às moléculas de I₂ e H₂ (ver capítulo 3), observou-se que este cluster não reage com MeI (excesso, 60°C, tolueno) e O₂ (1 atm, 60°C, tolueno).

4.4 – Conclusões

Os clusters $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**1.3**) e $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2.3**) sofreram adição de I_2 resultando em um produto (**4.1**) com geometria borboleta contendo dois ligantes iodeto coordenados em modo ponte (doadores de 3 elétrons). A adição de I_2 ao cluster **1.3** envolve a dissociação de duas carbonilas, enquanto que ao cluster **2.3** envolve a dissociação de uma carbonila e uma fosfina. Nos dois casos, entretanto, a adição de I_2 promoveu a quebra de uma ligação Ir-Ir para formar o composto **4.1**.

O cluster **4.1** é bastante estável e pode ser armazenado em solução por vários dias, o que contrasta com o produto da adição oxidativa de H_2 ao cluster **1.3**, que sofre fácil eliminação redutiva de H_2 levando à decomposição (veja capítulo 3).

4.5 - Referências Bibliográficas

- 1 S. Amer, G. Kramer, A. Poe, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 220, 75.
- 2 M. D. Vargas, J. N. Nicholls, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1986**, 30, 123.
- 3 P. Chini, S. Martinengo, G. Giordano, *Gazz. Chim. Ital.*, **1972**, 102, 330.
- 4 a) R. J. Goudsmit, B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. H. Nelson, M. D. Vargas, D. Braga, M. McPartin, A. Sironi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 1795. b) B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. H. Nelson, M. D. Vargas, D. Braga, K. Henrick, M. McPartin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 2151.
- 5 V. Riera, M. A. Ruiz, F. Villafañe, C. Bois, Y. Jeannin, *Organometallics*, **1993**, 12, 124.
- 6 K. L. Lu, J. L. Chen, Y. C. Lin, S. M. Peng, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 1726.
- 7 K. L. Lu, Y. C. Lin, Y. Wang, *Organometallics*, **1990**, 9, 1320.
- 8 J. W. S. Hui, W. T. Wong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 2445.
- 9 B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. N. Nicholls, J. Puga, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1983**, 787.

- 10 B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. H. Nelson, J. N. Nicholls, M. D. Vargas, D. Braga, K. Henrick, M. McPartlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1809.
- 11 A. J. Carty, S. A. MacLaughlin e D. Nucciaroni, em *Phosphorus 31-NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*; Eds: J. G. Verkade e L. D. Quin, **1988**, cap. 16.
- 12 As análises de difração de raios-X foram realizadas por Dr. D. Braga e F. Grepioni da Universidade de Bolonha, Itália.
- 13 A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 2509.
- 14 D. M. P. Mingos e D. J. Wales, em *Introduction to Cluster Chemistry*; Prentice Hall, N. Jersey, **1990**.

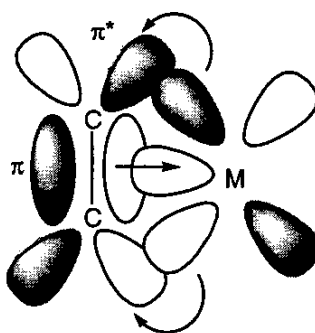
CAPÍTULO 5

REAÇÕES DE DERIVADOS DO CLUSTER $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ COM ALQUINOS

5.1 - Introdução

A interação de sistemas insaturados com complexos metálicos é descrita satisfatoriamente pelo modelo de Dewar-Chatt-Duncanson: os orbitais π preenchidos (HOMO) dos ligantes orgânicos insaturados doam densidade eletrônica aos centros metálicos que, simultaneamente, transferem densidade eletrônica aos orbitais π^* vazios (LUMO) destes ligantes, esquema 5.1.^{1,2} Este esquema de ligação é coerente com o aumento da distância de ligação C-C e a

Esquema 5.1



diminuição do ângulo C-C-R de fragmentos orgânicos em relação aos respectivos ligantes livres. No acetileno livre, por exemplo, a distância de ligação C-C é 1,21Å, enquanto que em complexos metálicos foram observadas distâncias entre 1,30-

1,45Å. O ângulo C-C-R, por sua vez, é aproximadamente 180° em alquinos livres, mas aparece entre 120 e 150° em complexos metálicos.^{2,3}

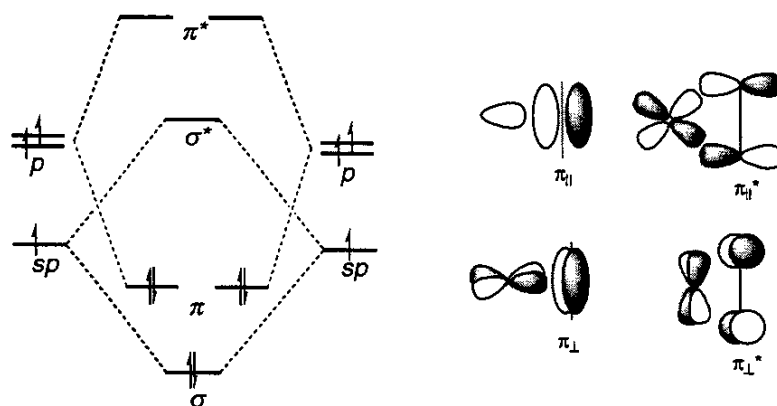
Em sistemas em que o metal encontra-se em baixo estado de oxidação, ou o ligante insaturado possui substituintes que retiram densidade eletrônica, a retrodoação é favorecida. Nestes casos o complexo metálico é freqüentemente representado como um *metalaciclo*, resultado da adição oxidativa de uma ligação C-C, esquema 5.2.

Esquema 5.2



A molécula de alquino possui dois orbitais π preenchidos e dois π^* vazios, esquema 5.3, com simetria adequada para interagir com orbitais d dos metais. Em

Esquema 5.3

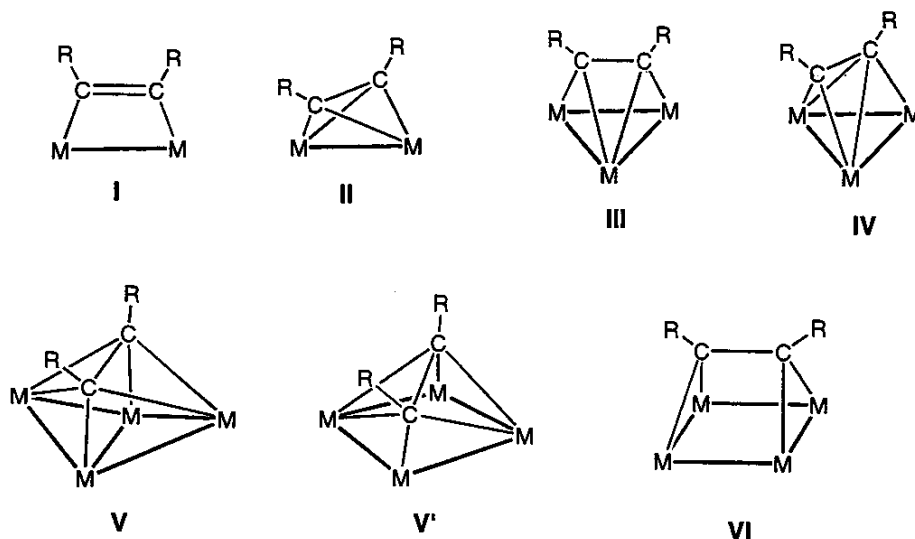


sistemas mononucleares um dos conjuntos de orbitais situa-se no plano formado pelo metal e os dois carbonos ($\pi_{||}$ e $\pi_{||}^*$) e o outro situa-se perpendicularmente a este plano ($\pi_{\perp}$ e $\pi_{\perp}^*$). O ligante alquino pode, portanto, atuar como doador formal de 2 elétrons (via $\pi_{||}$) ou 4 elétrons (via $\pi_{||}$ e $\pi_{\perp}$) nestes sistemas.²

5.1.1 - Modos de coordenação de alquinos em clusters

A química dos complexos metálicos polinucleares contendo alquinos coordenados (cluster-alquino) é bastante rica devido à variedade de arranjos estruturais destas espécies. O esquema 5.4 ilustra os diferentes modos de

Esquema 5.4

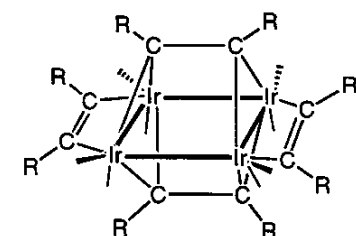
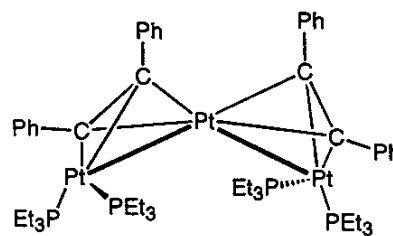


coordenação dos alquinos em 2, 3 e 4 centros metálicos, que serão discutidos a seguir.

Interação de alquinos com 2 centros metálicos (I e II) - A interação pode ocorrer com o ligante alquino orientado de forma paralela ($\mu\text{-}\eta^2_{\parallel}$ - I) ou perpendicular ($\mu\text{-}\eta^2_{\perp}$ - II) à ligação metal-metal.^{2,3,4} No primeiro caso, o alquino forma ligações σ com os dois centros metálicos e atua formalmente como doador de 2 elétrons. O ligante alquino assemelha-se a um alqueno com os átomos metálicos no lugar de dois grupos substituintes *cis*. O complexo, portanto, pode ser chamado de *dimetalaciclobuteno*. Este modo de coordenação é observado, por exemplo, em dois dos ligantes alquino do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8\{\text{C}_2(\text{COOMe})_2\}_4]$, esquema 5.5.⁵ Este complexo também apresenta dois alquinos coordenados à face retangular do poliedro (VI).

No modo de coordenação perpendicular, por sua vez, o alquino forma duas ligações π com os dois centros metálicos e, portanto, doa formalmente 4 elétrons. Apesar desta forma de coordenação ser mais comum em complexos dinucleares,^{3,4a} ela também é observada no cluster trinuclear $[\text{Pt}_3(\text{PEt}_3)_4(\text{C}_2\text{Ph}_2)_2]$, esquema 5.5.^{4b}

Esquema 5.5

 $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{C}_2(\text{COOMe})_2)_4]$ (Ref. 5) $[\text{Pt}_3(\text{PEt}_3)_4(\text{C}_2\text{Ph}_2)_2]$ (Ref. 4b)

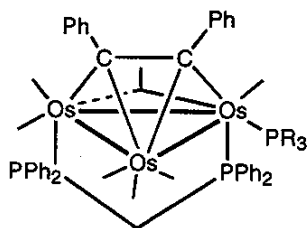
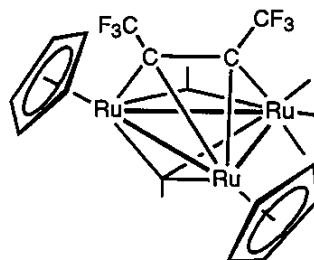
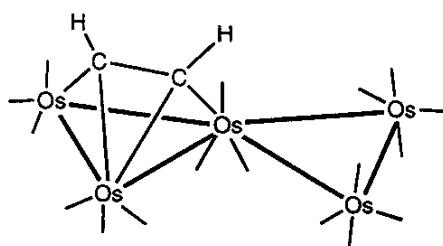
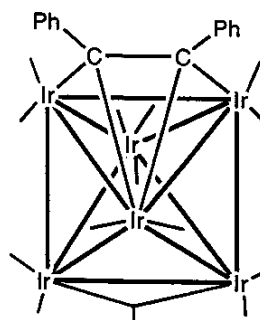
Interação de alquinos com 3 centros metálicos (III e IV) - Assim como na interação de alquinos com dois centros metálicos, a interação com três centros também pode ocorrer com a ligação $\text{C}\equiv\text{C}$ orientada de forma paralela ($\mu_3\text{-}\eta^2_{\parallel}$, III) ou perpendicular ($\mu_3\text{-}\eta^2_{\perp}$, IV) a uma das ligações M-M da face triangular.

Na forma $\mu_3\text{-}\eta^2_{\parallel}$ considera-se que o alquino forma duas ligações σ com os metais que compõem a ligação M-M paralela à ligação $\text{C}\equiv\text{C}$, e uma ligação π com o outro centro metálico. Esta forma de coordenação é bastante comum em clusters trinucleares homo e heterometálicos,^{2,3,6,7,8} mas também é observada em espécies de maior nuclearidade.^{9,10,11} Alguns exemplos de complexos que apresentam esta forma de coordenação estão ilustrados no esquema 5.6. Nas espécies trinucleares esta forma de coordenação aparece geralmente quando os complexos possuem 48 elétrons de valência, isto é, são saturados eletronicamente.

Na outra forma de coordenação, $\mu_3\text{-}\eta^2_{\perp}$, considera-se que o alquino interage através de duas ligações π com os metais que formam a ligação M-M perpendicular à ligação $\text{C}\equiv\text{C}$, e através de uma ligação σ com o outro metal. Esta forma de coordenação, que é menos comum que a forma paralela ($\mu_3\text{-}\eta^2_{\parallel}$), aparece em clusters trinucleares formalmente deficientes em elétrons (46 elétrons de valência), como por

exemplo $[\text{Fe}_2\text{M}(\text{CO})_9(\text{RCCR})]$ ($\text{M} = \text{Fe}^{12}$ e Ru^{13}), $[\text{M}_3(\text{CO})_7(\text{RCCR})(\text{dppm})]$ ($\text{M} = \text{Os}^{14}$ e Ru^{15}) e $[\text{Os}_3(\text{CO})_6\text{P}(\text{OMe})_3(\text{RCCR})(\text{dppm})]$.^{6a}

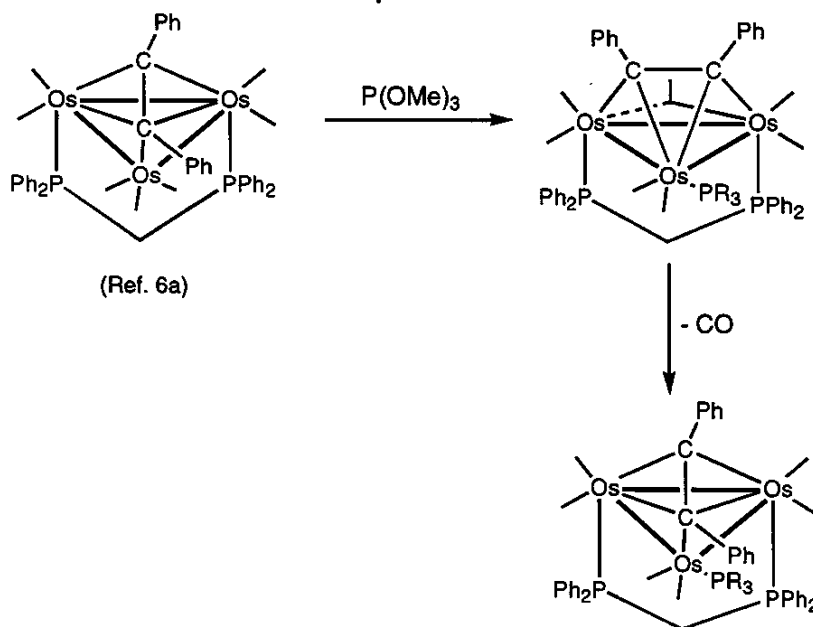
Esquema 5.6

 $[\text{Os}_3(\text{CO})_7(\text{PhCCPh})(\text{dppm})(\text{PR}_3)]$ (Ref. 6a) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-CO})(\text{CF}_3\text{CCCF}_3)(\text{Cp})_2]$ (Ref. 8b) $[\text{Os}_5(\text{CO})_{17}(\text{HCCH})]$ (Ref. 9a) $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{14}(\text{PhCCPh})]$ (Ref. 10)

Clusters trinucleares insaturados contendo alquino coordenado na forma $\mu_3\text{-}\eta^2_{\perp}$ podem sofrer redução eletroquímica formando compostos de 48 elétrons contendo o alquino coordenado na forma $\mu_3\text{-}\eta^2_{\parallel}$.^{6b,16} A mudança na forma de coordenação do alquino também pode ser induzida pela adição ou dissociação de ligantes.⁶ Harding e Smith observaram que o cluster insaturado $[\text{Os}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-}\eta^2_{\perp}\text{-PhCCPh})(\text{dppm})]$ sofre adição de $\text{P}(\text{OMe})_3$, resultando na espécie $[\text{Os}_3(\text{CO})_7\text{P}(\text{OMe})_3(\mu_3\text{-}\eta^2_{\parallel}\text{-PhCCPh})(\text{dppm})]$ que, por sua vez, sofre dissociação de CO formando o cluster $[\text{Os}_3(\text{CO})_6\text{P}(\text{OMe})_3(\mu_3\text{-}\eta^2_{\perp}\text{-PhCCPh})(\text{dppm})]$, esquema 5.7.^{6a}

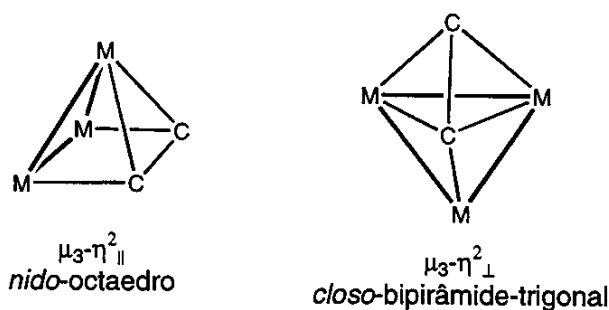
Uma forma alternativa de interpretação das estruturas de clusters trinucleares contendo alquino coordenado consiste em considerar que os grupos CR dos alquinos também integram o poliedro, o que permite classificar estas estruturas através da teoria dos pares de elétrons do esqueleto (como discutido no capítulo 1). Neste caso, as estruturas dos clusters contendo o alquino coordenado na forma $\mu_3\text{-}\eta^2_{\parallel}$

Esquema 5.7



apresentam geometria *nido*-octaédrica, o que é consistente com 7 pares de elétrons do esqueleto (7 PEEs). Já os clusters em que o alquino aparece na forma $\mu_3-\eta^2_{\perp}$, com 6 pares de elétrons estruturais, possuem estruturas com geometria *closo*-bipirâmide-trigonal. O esquema 5.8 ilustra as duas formas de coordenação do alquino em cluster trinucleares em termos do poliedro organometálico.

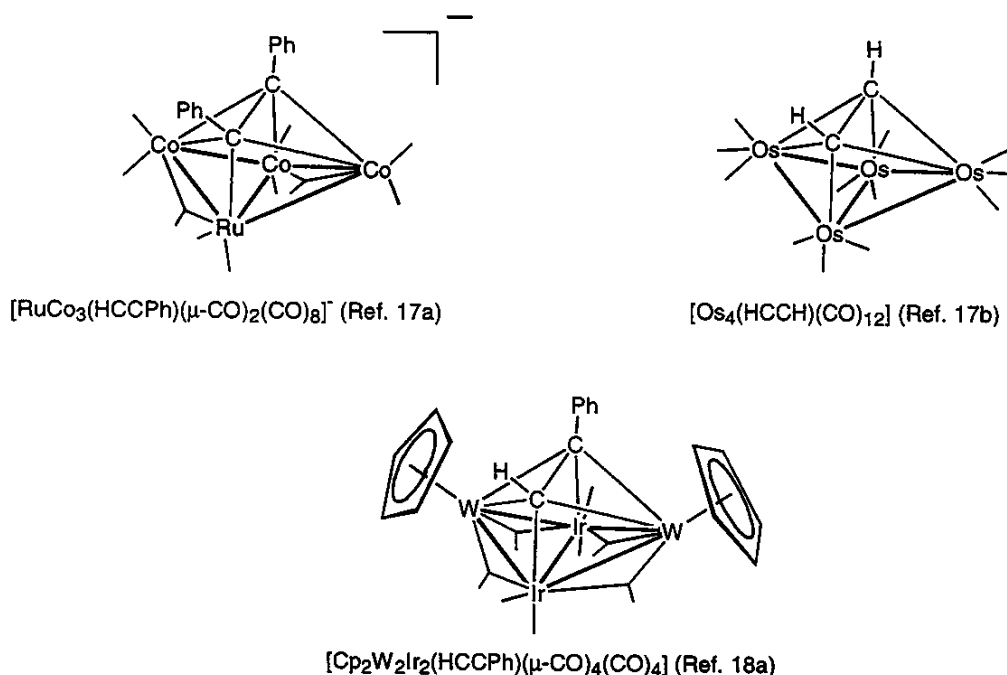
Esquema 5.8



Interação de alquinos com 4 centros metálicos (V, V' e VI) - Duas formas de interação de alquinos com arranjos tetrametálicos são encontrados na literatura. A interação com arranjos metálicos contendo geometria *borboleta* (V) se dá com a

ligação $C\equiv C$ do alquino posicionada de forma paralela à ligação M-M central do poliedro. O alquino coordena-se, portanto, aos átomos do corpo da borboleta através de ligações σ e aos átomos das asas através de ligações π deslocalizadas. Complexos tetranucleares contendo alquino coordenado desta forma são melhor descritos como tendo um poliedro organometálico com geometria *closo*-octaédrica, o que pode ser previsto pela teoria dos pares de elétrons do esqueleto para os clusters deste tipo, que apresentam 7 PEEs. Vários exemplos de clusters-alquino com geometria *closo*-octaédrica são encontrados na literatura.^{2,3,17,18} O esquema 5.9 ilustra alguns exemplos.

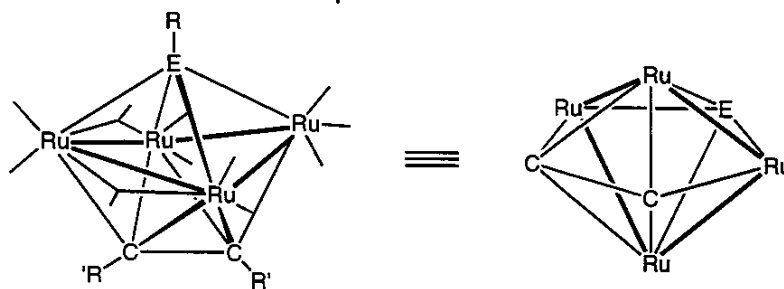
Esquema 5.9



A mesma forma de coordenação é observada em arranjos metálicos aproximadamente planos com geometria derivada da *borboleta*, na qual a ligação M-M central do poliedro é quebrada e o ângulo diédrico aumentado (V').^{2,3,19,20} O ligante alquino nestes complexos posiciona-se em uma diagonal do *retângulo* metálico e forma ligações σ com os dois átomos metálicos desta diagonal e uma ligação π deslocalizada com os outros dois metais.

Uma série interessante de compostos contendo um alquino e um grupo ER (E = P, As ou N) coordenados a arranjos metálicos com geometria *retangular* foi descrita na literatura.^{19,20} As estruturas destes complexos podem ser interpretadas como poliedros com geometria *closo*-bipirâmide-pentagonal, como ilustrado no esquema 5.10. Esta descrição da estrutura é consistente com a teoria do par de elétrons do esqueleto, visto que os complexos desta série apresentam 8 PEEs.

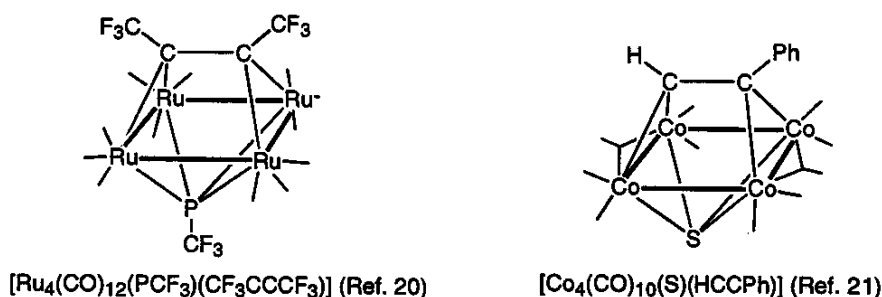
Esquema 5.10



E = P, As ou N (Ref. 19, 20)

A coordenação de alquinos a arranjos tetranucleares com geometria essencialmente plana também pode se dar através de outra forma distinta (VI). Neste caso, o alquino forma uma ligação σ com cada centro metálico e também contribui com 4 elétrons para a contagem formal de elétrons de valência da molécula. O cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8\{\text{C}_2(\text{COOMe})_2\}_4]$, cuja estrutura é mostrada no esquema 5.5, exibe dois ligantes alquino coordenados nesta forma, além dos dois alquinos coordenados a duas arestas do arranjo metálico.⁵ É interessante notar que a distância de ligação $\text{C}\equiv\text{C}$ dos alquinos coordenados às arestas [1,278(11) Å] é significativamente menor que a dos alquinos coordenados à face do esqueleto metálico [1,446(9) Å], o que indica que, enquanto no primeiro caso os ligantes apresentam caráter de olefina, no segundo caso a ordem de ligação é menor que 2. Mais dois exemplos de clusters tetranucleares contendo alquino coordenado a uma face retangular são encontrados na literatura, esquema 5.11.^{20,21}

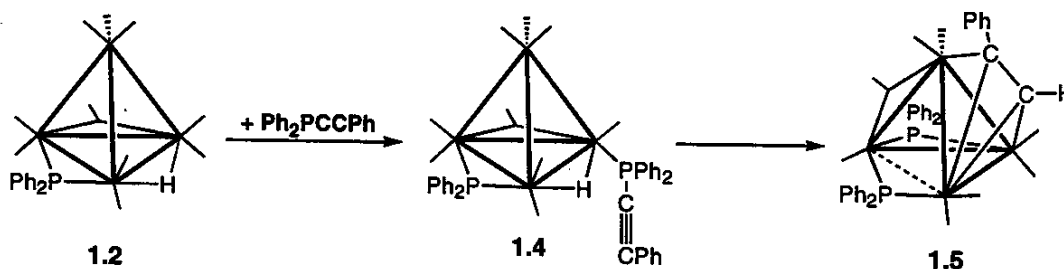
Esquema 5.11



5.2 - Objetivos

Como discutido no capítulo 1, o cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2)]$ (1.2) não forma derivados com alquinos do tipo RCCR' ($\text{R}, \text{R}' = \text{H}$ ou Ph), provavelmente devido à presença dos ligantes fosfido e hidreto que retiram densidade eletrônica dos centros metálicos. O cluster 1.2, entretanto, reage com a fosfina Ph_2PCCPh formando um derivado que, em condições brandas, sofre ruptura da ligação $\text{P-C}_{\text{alquinila}}$ e inserção do fragmento alquinila na ligação M-H , resultando em um ligante $\mu_3\text{-}\eta^2$ -alquino, esquema 5.12.¹¹ A substituição de uma carbonila do cluster 1.2 pela fosfina

Esquema 5.12



Ph_2PCCPh , portanto, favoreceu a incorporação do alquino na esfera de coordenação deste derivado, pois aumentou a densidade eletrônica no poliedro metálico do cluster. Tendo-se em vista este comportamento do derivado do cluster 1.2, teve-se como objetivo neste trabalho investigar a reatividade de derivados de 1.2 contendo fosfinas frente ao alquino HCCPh . Utilizaram-se para este estudo os clusters $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (2.1) e $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)_2(\text{PPh}_2)]$ (2.2).

Neste trabalho também procurou-se comparar as reatividades dos clusters **1.2** e de um de seus derivados, $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**1.3**), com o alquino hexafluorbutino (CF_3CCCF_3). Este alquino contém grupos retiradores de elétrons que facilitam a estabilização deste ligante em complexos metálicos através do aumento da retrodoação M-L.

5.3 - Resultados e Discussão

5.3.1 - Reações dos clusters $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**2.1**) e $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)_2(\text{PPh}_2)]$ (**2.2**) com HCCPh

As reações dos compostos **2.1** e **2.2** com um equivalente de HCCPh (50°C, tolueno, 18h) levaram à formação do mesmo produto majoritário, $[\text{Ir}_3(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**5.1**), em aproximadamente 40% de rendimento. O composto **5.1** foi caracterizado com base nos dados de espectroscopia no IV e RMN de ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (tabela 5.1 e Parte Experimental), além da análise estrutural de difração de raios-x.

O espectro no infravermelho não apresenta sinais de estiramento de CO abaixo de 1950 cm^{-1} , indicando que, diferentemente dos precursores **2.1** e **2.2**, todas as carbonilas encontram-se na forma terminal no cluster **5.1**.

Tabela 5.1 - Dados espectroscópicos do cluster $[\text{Ir}_3(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**5.1**).

cluster	IV ^a $\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	RMN (J = Hz) ^b	
		$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$\delta^1\text{H}$
5.1	2039s, 2011m, 1997s,	-67,0 (d, $J_{\text{P-P}}$ 38)	7,0 - 8,0 (m, Ph)
	1968m, 1956w, 1945m	163, 1 (d)	9,1 (d, $J_{\text{H-P}}$ 38)

^aem hexano; ^bem CDCl_3 .

O espectro de RMN de ^1H de **5.1**, tabela 5.1, contém um sinal característico de hidrogênio acetilênico ($\equiv\text{CH}$) em δ 9,1 (d, $J_{\text{H-P}} = 38\text{Hz}$), além dos sinais referentes às fenilas do fosfido e do alquino e às metilas da fosfina. A ausência de

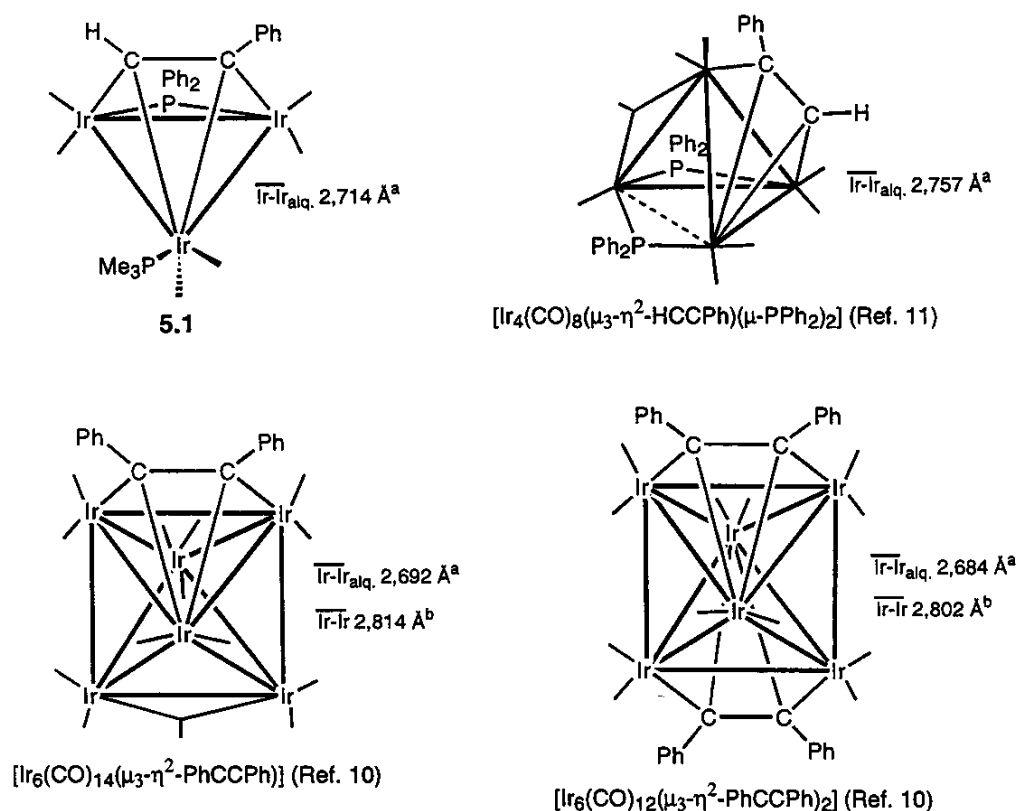
sinal em frequência baixa ($\delta < 0$) neste espectro indica que o composto **5.1** não apresenta ligante hidreto, apesar da presença deste ligante nos dois precursores **2.1** e **2.2**. O espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, por sua vez, exibe dois dubletos em δ -67,0 ($J_{\text{P-P}}$ 38Hz) e 163,1, atribuídos, respectivamente, aos ligante PMe_3 e PPh_2 . O deslocamento químico em frequência relativamente alta do fósforo do fosfido indica que existe interação entre os átomos de irídio ligados a este grupo.²² A magnitude da constante de acoplamento entre os fósforos dos dois ligantes (38 Hz) indica que os núcleos estão orientados de forma *transóide* no poliedro metálico. Esta orientação pode ser obtida com a fosfina coordenada à posição radial no átomo de irídio adjacente ao plano Ir- PPh_2 -Ir do tetraedro metálico. Porém, o sinal do fósforo da fosfina aparece em frequência mais baixa (δ -67,0, $\Delta\delta$ -7,0) do que o sinal da fosfina axial do precursor **2.1** (δ -48,1, $\Delta\delta$ 11,9), o que não está de acordo com coordenação em posições radiais. Os sinais das fosfinas coordenadas nestas posições aparecem, como discutido no capítulo 2, em frequência mais alta ($\Delta\delta >$) que as fosfinas axiais. Estes dados espectroscópicos, portanto, não permitiram propor uma estrutura inequívoca para o composto **5.1**, e uma análise de difração de raios-X de mono-cristal foi necessária neste estudo (veja abaixo).

Estrutura cristalina e molecular do cluster 5.1²³ - Monocristais adequados para a análise de difração de raios-X foram obtidos através da difusão lenta de hexano a uma solução do cluster **5.1** em diclorometano. A figura 5.1 ilustra a estrutura molecular determinada na análise, assim como alguns valores de distâncias e ângulos de ligação relevantes. A lista completa dos valores de distâncias e ângulos de ligação, bem como as coordenadas atômicas e os dados obtidos das estruturas cristalina e molecular, encontram-se no anexo VII. A análise revelou que o cluster **5.1** contém apenas três átomos metálicos com um arranjo triangular [Ir(1)-Ir(2) 2,7132(10), Ir(1)-Ir(3) 2,7180(10) e Ir(2)-Ir(3) 2,712(2) Å]. O grupo fosfido coordena-se em ponte aos átomos Ir(1) e Ir(2) de forma aproximadamente simétrica [Ir(1)-P(1) 2,293(3) Å, Ir(2)-P(1) 2,289(3) Å]. O triângulo P(1)-Ir(2)-Ir(1) é

Como esperado, as interações σ são significativamente mais curtas que as interações π . A distância de ligação entre os átomos de carbono do alquino [C(8)-C(9) 1,39(2) Å] é semelhante às encontradas em outros clusters trinucleares [C-C 1,33 - 1,45 Å],^{2,3} indicando uma ordem de ligação menor que dois. A molécula contém seis carbonilas terminais distribuídas igualmente nos três átomos metálicos [Ir-C(O)_{média} 1,89 Å, Ir-C-O_{médio} 176°], o que está de acordo com os dados de espectroscopia no IV na região de ν_{CO} . Apesar da molécula conter 48 elétrons de valência, o que está de acordo com a regra do NAE para um arranjo metálico triangular (veja capítulo 1), dois dos átomos metálicos não obedecem isoladamente à regra dos dezoito elétrons de valência. O átomo de irídio ligado à fosfina PMe₃ [Ir(3)] possui dezenove elétrons, enquanto um dos átomos ligados ao grupo fosfido possui apenas dezessete elétrons de valência.

Existem outros clusters trinucleares de irídio descritos na literatura,^{24,25,26,27,28} porém apenas as espécies [Ir₃(μ_3 -X)₂(CO)₆]⁻ (X = S ou Se)^{27d} e [Ir₃(PBU₂)₃(CO)₅]²⁸ foram sintetizadas a partir de precursores de maior nuclearidade ([Ir₄(CO)₁₂ ou [Ir₆(CO)₁₆]).

O cluster **5.1** consiste no primeiro exemplo de cluster trinuclear de irídio contendo um alquino coordenado à face triangular do arranjo metálico. Clusters de maior nuclearidade contendo alquinos coordenados desta forma, entretanto, são encontrados na literatura.^{10,11} A figura **5.2** mostra a estrutura do cluster **5.1** e a de três clusters contendo ligantes μ_3 -alquino para comparação. Nos quatro casos os ligantes alquino coordenam-se através de duas ligações σ e uma π (μ_3 - $\eta^2_{\parallel}$), como esperado para complexos saturados eletronicamente. As distâncias de ligação entre os átomos de irídio ligados ao alquino são semelhantes nos quatro complexos. Nos complexos [Ir₆(CO)₁₄(PhCCPh)] e [Ir₆(CO)₁₂(PhCCPh)₂], que apresentam apenas ligantes CO e alquino, as distâncias de ligação do triângulo metálico que contém o alquino são significativamente menores que as demais ligações M-M.¹⁰ A capacidade do ligante alquino em fortalecer as ligações M-M de arranjos trinucleares também é observada quando o cluster **5.1** é comparado com um análogo



^adistância média das ligações M-M do triângulo metálico que contém o alquino coordenado.

^bdistância média das demais ligações M-M.

Figura 5.2 - Comparação entre as estruturas esquemáticas dos clusters **5.1**, $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2]$, $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{14}(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhCCPh})]$ e $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhCCPh})_2]$. Exemplos de complexos contendo um fragmento alquino coordenado em uma face Ir_3 .

(também de 48 elétrons) contendo três ligantes fosfido descrito na literatura, $[\text{Ir}_3(\text{CO})_4(\text{dppm})(\mu\text{-PPh}_2)_3]$, figura 5.3.^{25b} Duas das ligações M-M do cluster trifosfido são significativamente maiores que as distâncias observadas no cluster **5.1** (a terceira ligação M-M é menor do que as outras devido, provavelmente, à presença do ligante dppm).

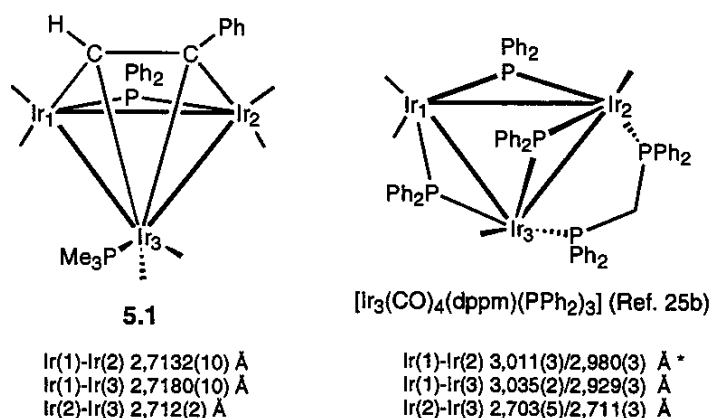


Figura 5.3 - Comparação entre as distâncias de ligação M-M dos clusters **5.1** e $[\text{Ir}_3(\text{CO})_4(\text{dppm})(\text{PPh}_2)_3]$. (*) duas estruturas presentes na cela unitária.

Sobre a formação do cluster 5.1 - A interação da molécula PhCCH com os compostos tetranucleares **2.1** e **2.2** resultou na abertura do poliedro metálico e dissociação formal das espécies “ $\text{HIr}(\text{CO})_3$ ” e “ $\text{HIr}(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ ”, respectivamente, para produzir o composto **5.1**. Não foi possível, entretanto, isolar outros produtos das reações por CCD, que mostrou apenas o composto **5.1**, além dos respectivos compostos de partida e decomposição na linha base.

O monitoramento da reação por espectroscopia de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ não permitiu caracterizar produtos que pudessem ser intermediários na formação do cluster **5.1**. No entanto, a formação de intermediários tetranucleares deve consistir em uma etapa importante da reação, tendo-se em vista que as termólises dos clusters **2.1** e **2.2**, nas mesmas condições empregadas nas reações descritas acima, não levam à formação de espécies de menor nuclearidade.

A estrutura do cluster **5.1** também pode ser descrita como uma pirâmide de base quadrada, em que os grupos CH e CPh formam a base do poliedro juntamente com dois átomos de irídio. Esta descrição é coerente com a teoria dos pares de elétrons do esqueleto, que estabelece uma geometria *nido*-octaédrica para clusters com 7 PEEs.

A formação do cluster **5.1**, portanto, pode ser imaginada como resultando da transformação dos precursores com geometria *nido*-bipirâmide-trigonal, **2.1** e **2.2** (6 PEEs), em espécies intermediárias com geometria *closo*-octaédrica (7 PEEs), através da introdução do ligante alquino. Estes intermediários perdem, em seguida, um fragmento metálico resultando no produto com geometria *nido*-octaédrica, **5.1** (7 PEEs). Este processo está ilustrado na figura 5.4. Um processo semelhante foi observado na reação do cluster $[\text{RuCo}_3(\text{CO})_{12}]^-$ com o alquino PhCCPh; neste caso, porém, a espécie com geometria *closo*-octaédrica foi isolada e devidamente caracterizada.¹⁷

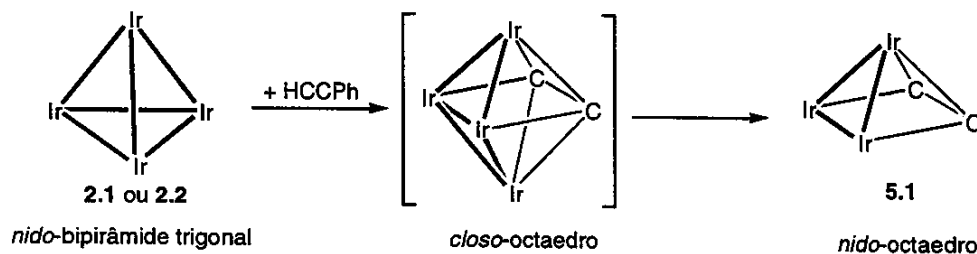


Figura 5.4 - Formação do cluster **5.1**. Representação do possível intermediário com estrutura *closo*-octaédrica.

5.3.2 - Reações dos clusters $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2)]$ (**1.2**) e $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**1.3**) com CF_3CCCF_3 (HFB)

Borbulhou-se o gás hexafluorbutino (HFB) em soluções dos clusters $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**1.2**) e $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**1.3**) por aproximadamente 5 minutos, em tolueno à -40°C , o que resultou em sistemas bifásicos devido à condensação do alquino. Em seguida, os sistemas foram fechados e os banhos refrigerantes removidos para que as soluções alcançassem a temperatura ambiente e o HFB voltasse ao estado gasoso. As reações foram monitoradas por espectroscopia no IV e por CCD, sendo que o procedimento acima foi repetido cada vez que o sistema era aberto para a retirada de alíquotas. O cluster **1.2** levou aproximadamente 5 dias para ser totalmente consumido, enquanto que a reação com o cluster **1.3**

completou-se em menos de 12 horas. As duas reações resultaram em um produto majoritário, ambos de coloração vermelha, com rendimentos superiores a 70%.

Apesar dos precursores **1.2** e **1.3** serem semelhantes estruturalmente, os dados espectroscópicos revelam que os respectivos produtos das reações com HFB, $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{HCF}_3\text{CCCF}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**5.2**) e $[\text{Ir}_3(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)(\text{CF}_3\text{CCCF}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**5.3**), apresentam diferenças estruturais significativas, tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Dados espectroscópicos dos clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{HCF}_3\text{CCCF}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**5.2**) e $[\text{Ir}_3(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)(\text{CF}_3\text{CCCF}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**5.3**).

cluster	IV ^a $\nu_{\text{co}}/\text{cm}^{-1}$	RMN (J/Hz) ^b	
		$\delta^3\text{P}\{^1\text{H}\}$	$\delta^1\text{H}$
5.2	2098m, 2078vs, 2067vs,	12,67 (br).	7,0 - 8,0 (m, Ph)
	2046s, 2039vs, 2013w.		3,9 (dq, $J_{\text{H-F}}$ 8,3, $J_{\text{H-P}}$ 5,5)
5.3	2083vw, 2062s, 2034vs,	181,5 (d, $J_{\text{P-P}}$ 48,1, PPh_2)	7,0 - 8,0 (m, Ph).
	2025s, 2005s, 1989m.	-13,7 (d, PPh_3).	

^aem hexano; ^bem CDCl_3 .

O complexo **5.2** possui todas as carbonilas coordenadas de forma terminal, o que é refletido na ausência de sinais no espectro no IV abaixo de 1900 cm^{-1} . O espectro de RMN de ^1H de **5.2** não apresenta sinais de hidreto, o que indica que a reação não envolveu apenas a substituição de carbonilas. A presença de um duplo quarteto em δ 3,9 ($J_{\text{H-F}}$ 8,3 e $J_{\text{H-P}}$ 5,5 Hz) sugere que ocorreu inserção do alquino na ligação metal-hidreto do precursor **1.2**, resultando em um cluster contendo um ligante vinila.

O ligante vinila pode comportar-se, tanto como um ligante doador de 1 elétron, através de apenas uma ligação σ (η^1 -vinila), quanto doador de 3 elétrons, através de uma ligação- σ e uma π , sendo que neste segundo caso o ligante coordena-se a dois centros metálicos (μ - η^2 -vinila). Os hidrogênios vinílicos das duas formas de coordenação deste ligante apresentam deslocamentos químicos significativamente diferentes nos espectros de RMN de ^1H , o que auxilia na caracterização dos complexos. Esta diferença é bastante evidente nos isômeros do

cluster trinuclear de ósmio $[\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_3\}\{\text{CH}_3\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{CH}_3\}]$, figura 5.5.²⁹ O espectro de RMN de ^1H do isômero contendo o ligante η^1 -vinila apresenta o sinal

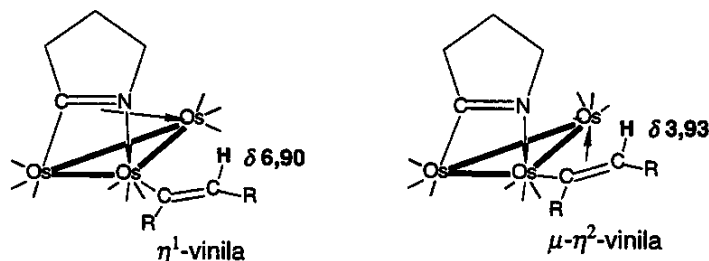


Figura 5.5 - Deslocamento químico do hidrogênio de um ligante vinila em dois modos diferentes de coordenação, η^1 - e $\mu\text{-}\eta^2$ - (Ref. 29).

do hidrogênio vinílico em δ 6,90, enquanto que no espectro do isômero com o grupo $\mu\text{-}\eta^2$ -vinila o sinal aparece em δ 3,93. Portanto, o sinal em δ 3,9 no espectro de RMN de ^1H do cluster 5.2 sugere que, neste caso, trata-se de um ligante $\mu\text{-}\eta^2$ -vinila, ou seja, que a coordenação se dá através de uma ligação σ e uma π . Pergola e colaboradores obtiveram, recentemente, um cluster análogo a 5.2 a partir da reação da espécie aniônica $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{11}]^-$ com o alquino PhCCPh . Neste caso, entretanto, uma análise de difração de raios-X revelou que o ligante vinila está coordenado na forma η^1 , o que se refletiu na frequência relativamente alta do sinal do hidrogênio vinílico no espectro de RMN de ^1H (δ 5,90).³⁰

O sinal referente ao fósforo do fosfido no espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto 5.2 aparece em frequência relativamente baixa, δ 12,67, sugerindo ausência de ligação M-M entre os átomos de irídio unidos por este ligante. A figura 5.6 ilustra uma estrutura proposta para o cluster 5.2 com base nos dados espectroscópicos.

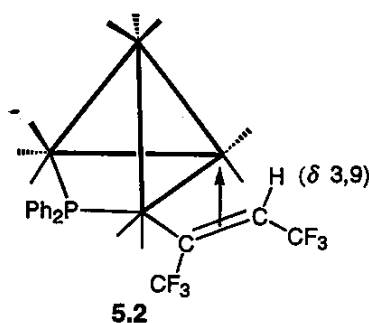


Figura 5.6 - Estrutura esquemática proposta para o cluster 5.2.

O cluster **5.3** também possui todas as carbonilas coordenadas de modo terminal, segundo o espectro no IV. O espectro de RMN de ^1H de **5.3** também não mostra a presença de hidretos, entretanto, diferentemente de **5.2**, são observados apenas sinais referentes aos hidrogênios das fenilas, entre δ 7,0 e δ 8,0. Portanto, neste caso, o hidreto do composto de partida não está mais presente no complexo, provavelmente devido à fragmentação deste composto durante a reação. O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **5.3** exhibe os sinais referentes aos ligantes fosfido, $\mu\text{-PPh}_2$, e fosfina, PPh_3 , respectivamente em δ 181,5 (d, $J_{\text{P-P}}$ 48,1 Hz) e -13,7 (d). Este espectro é semelhante ao obtido para o composto $[\text{Ir}_3(\text{CO})_6(\text{PhCCH})(\text{PMe}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**5.1**), que mostra dois sinais de fósforo com acoplamentos de 38 Hz em δ 163,1 e δ -67,0, referente ao fosfido e à fosfina PMe_3 , respectivamente. Estas semelhanças sugerem que os complexos **5.1** e **5.3** são semelhantes estruturalmente, ou seja, a reação do alquino HFB com o cluster **1.3** levou à formação de um cluster trinuclear contendo o grupo alquino coordenado sobre a face do poliedro, figura **5.7**

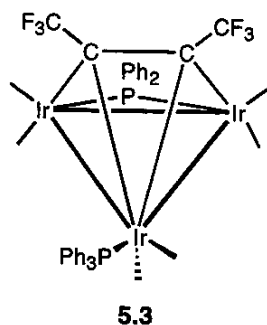


Figura 5.7 - Estrutura esquemática proposta para o cluster **5.3**.

5.4 - Conclusões

Os comportamentos distintos dos complexos $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**1.2**) e derivados frente aos alquinos $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ e $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ (HFB), demonstram, mais uma vez, que a substituição de CO por fosfinas doadoras altera significativamente a reatividade destes clusters carbonílicos. Os estudos mostraram que, enquanto o

cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PMe}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.1) reage com $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ em condições relativamente brandas (50°C , 18h), o precursor 1.2 é inerte frente a este alquino. Esta ativação deve-se à presença de uma fosfina no lugar de uma carbonila em 2.1, o que resulta em aumento da densidade eletrônica no poliedro metálico e favorece a coordenação de moléculas que se comportam de acordo com o modelo de Dewar-Chatt-Duncanson.

As reações dos clusters $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PMe}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.1) e $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.2) com o alquino $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ e do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.3) com o alquino HFB resultam na fragmentação dos poliedros metálicos e formação de clusters de menor nuclearidade: $[\text{Ir}_3(\text{CO})_6(\text{PCCH})(\text{PMe}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (5.1) e $[\text{Ir}_3(\text{CO})_6(\text{CF}_3\text{CCCF}_3)(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (5.3), respectivamente. Os processos de fragmentação ocorrem, provavelmente, após a coordenação dos alquinos aos respectivos precursores, visto que estudos mostraram que os clusters 2.1, 2.2 e 1.3 não sofrem fragmentação na ausência do alquino nas mesmas condições utilizadas nas reações. Esta observação sugere que a coordenação do alquino nos clusters 2.1, 2.2 e 1.3 envolve transferência de elétrons para orbitais com caráter anti-ligante em relação ao poliedro metálico.

O cluster 1.2 também reage com HFB, o que pode ser explicado pela maior capacidade deste alquino em retirar densidade eletrônica dos centros metálicos, devido à presença dos grupos retiradores CF_3 .

5.5 - Referências Bibliográficas

- 1 (a) R. H. Crabtree, em *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; John Wiley & Sons, 1987, 2ª Ed., cap. 5; (b) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton e R. G. Finke, em *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*; University Science Books, 1987, cap. 2; (c) D. M. P. Mingos,

- em *Essential Trends in Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, **1998**, cap. 5.
- 2 P. R. Raithby e M. J. Rosales, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1985**, 29, 169.
 - 3 E. Sappa, A. Tiripicchio e P. Braunstein, *Chemical Reviews*, **1983**, 83, 203, e referências contidas.
 - 4 (a) D. S. A. George, R. McDonald e M. Cowie, *Can. J. Chem.*, **1996**, 74, 2289; (b) N. M. Boag, M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, R. F. D. Stansfield, F. G. A. Stone, M. D. O. Thomas, J. Vicente e P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 930.
 - 5 P. F. Heveldt, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby e G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1978**, 340.
 - 6 (a) R. A. Harding e A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 117; (b) M. P. Brown, P. A. Dolby, M. M. Harding, A. J. Mathews, A. K. Smith, D. Osella, M. Arbrun, R. Gobetto, P. R. Raithby e P. Zanello, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 827.
 - 7 (a) S. Aime, R. Bertoncello, V. Busetti, R. Gobetto, G. Granozzi e D. Osella, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 4004; (b) J. Evans e S. McNulty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1981**, 2017; (c) A. J. Deeming, S. Hasso e M. Underhill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, 1614.
 - 8 (a) K. J. Adams, J. J. Barker, S. A. R. Knox e A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 975; (b) K. J. Adams, J. J. Barker, J. P. H. Charmant, C. Ganter, G. Klatt, S. A. R. Knox, A. G. Orpen e S. Ruille, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 477.
 - 9 (a) B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby e M. J. Rosales, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1983**, 2645; (b) D. H. Farrar, G. R. John, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby e M. J. Rosales, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 886; (c) C. R. Eady, J. M. Fernandez, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby e G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 421.

- 10 A. Ceriotti, R. D. Pergola, F. Demartin, L. Garlaschelli, M. Manassero e N. Masciochi, *Organometallics*, **1992**, 11, 756.
- 11 M. H. A. Benvenutti, M. D. Vargas, D. Braga, F. Grepioni, B. E. Mann e S. Naylor, *Organometallics*, **1993**, 12, 2947.
- 12 J. F. Blount, L. F. Dahl, C. Hoogzand e W. Hubel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 292.
- 13 V. Busetti, G. Granozzi, S. Aime, R. Gobetto e D. Osella, *Organometallics*, **1985**, 3, 1510.
- 14 J. A. Clucas, P. A. Dolby, M. M. Harding e A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **1987**, 1829.
- 15 S. Rivomanana, G. Lavigne, N. Lugan e J. J. Bonnet, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4114.
- 16 D. Osella, L. Pospisil e J. Fiedler, *Organometallics*, **1993**, 12, 3140.
- 17 (a) P. Braunstein, J. Rose e O. Bars, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 252, C101; (b) R. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby e S. W. Sankey, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 193, C1.
- 18 (a) S. M. Waterman, M. G. Humphrey, V.-A. Tolhurst, M. I. Bruce, P. J. Low e D. C. R. Hockless, *Organometallics*, **1998**, 17, 5789; (b) N. T. Lucas, M. G. Humphrey, P. C. Healy e M. L. Williams, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 519; (c) J. R. Shapley, C. H. McAteer, M. R. Churchill e L. V. Biondi, *Organometallics*, **1984**, 3, 1595.
- 19 (a) J. F. Corrigan, S. Doherty e A. J. Carty, *Organometallics*, **1993**, 12, 1365; (b) M. L. Blohm e W. L. Gladfelter, *Organometallics*, **1986**, 5, 1049; (c) J. Lunniss, S. A. MacLaughlin, N. J. Taylor, A. J. Carty e E. Sappa, *Organometallics*, **1985**, 4, 2066.
- 20 H. G. Ang, S. G. Ang e S. Du, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2963.
- 21 O. Gambino, G. Gervasio, P. Prada e R. Rosseti, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 4082.

- 22 A. J. Carty, S. A. MacLaughlin e D. Nucciaroni, em *Phosphorus 31-NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*; Eds: J. G. Verkade e L. D. Quin, 1988, cap. 16, 106.
- 23 As análises de difração de raios-X foram realizadas por Dr. D. Braga e F. Grepioni da Universidade de Bolonha, Itália.
- 24 (a) J. J. Rafalko, P. M. Watson, D. H. Malueg, R. E. Davis e B. C. Gates, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 3540; (b) W. Kruppa e G. Schmid, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 202, 379;
- 25 (a) F. Asseid, J. Browning, K. R. Dixon e N. J. Meanwell, *Organometallics*, **1994**, 13, 760; (b) J. Browning, K. R. Dixon e N. J. Meanwell, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 213, 171; (c) D. E. Berry, J. Browning, K. Dehghan, K. R. Dixon, N. J. Meanwell e A. J. Phillips, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 396;
- 26 (a) M. C. Comstock, T. Prussak-Wieckowska, S. R. Wilson e J. R. Sharpley, *Organometallics*, **1997**, 16, 4033; (b) D. Braga, F. Grepioni, H. Wadepohl, S. Gebert, M. J. Calhorda e L. F. Veiros, *Organometallics*, **1995**, 14, 5350; (c) M. C. Comstock, S. R. Wilson e J. R. Sharpley, *Organometallics*, **1994**, 13, 3805.
- 27 (a) K. Tanaka, Y. Kushi, K. Tsuge, K. Toyohara, T. Nishioka e K. Isobe, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 120; (b) T. Nishioka e K. Isobe, *Chem. Lett.*, **1994**, 1661; (c) A. Venturelli e T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 4824; (d) R. Della Pergola, L. Garlaschelli, S. Martinengo, F. Demartin, M. Manassero e M. Sansoni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **1986**, 2463.
- 28 (a) A. M. Arif, D. E. Heaton, R. A. Jones, D. B. Kidd, T. C. Wright, B. R. Whittlesey, J. L. Atwood, W. E. Hunter e H. Zhang, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 4065; (b) A. M. Arif, R. A. Jones, S. T. Schwab e B. R. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 1703.
- 29 S. E. Kabir, E. Rosenberg, L. Milone, R. Gobertto, D. Osella, M. Ravera, T. McPhillips, M. W. Day, D. Carlot, S. Hajela, E. Wolf, K. Hardcastle, *Organometallics*, **1997**, 16, 2674.

- 30 R. D. Pergola, L. Garlaschelli, S. Martinengo, M. Manassero e M. Sansoni, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 594, 63.

CAPÍTULO 6

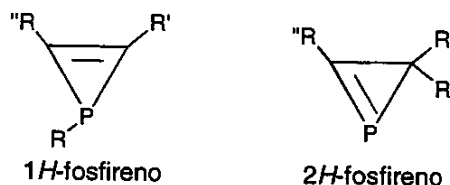
REAÇÕES DO CLUSTER

$[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ e alguns derivados COM O ANEL 1,2,3-TRIFENILFOSFIRENO

6.1 - Introdução

Os fosfirenos são compostos heterocíclicos de três membros contendo um átomo de fósforo e uma ligação dupla C=C (1*H*-fosfireno) ou C=P (2*H*-fosfireno), esquema 6.1.^{1,2,3} Os compostos 2*H*-fosfireno são menos estudados devido ao fato da

Esquema 6.1



ligação P=C ser menos favorável termodinamicamente e as espécies 2*H*-fosfireno sofrerem fácil conversão para 1*H*-fosfireno através de migração-[1,3].⁴ Regitz e colaboradores, entretanto, sintetizaram um composto 2*H*-fosfireno estável no qual os dois grupos substituintes da posição 3 do anel fazem parte de um outro ciclo, figura 6.1.⁵ Os fosfirenos são caracterizados por ângulos intraciclos pequenos (C-P-C 42-46°), o que confere uma grande tensão ao anel que, sob certas condições, sofre ruptura de uma ligação P-C. A química dos fosfirenos e seus complexos metálicos é

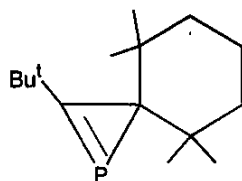


Figura 6.1 - Estrutura esquemática de um composto 2*H*-fosfireno estável (Ref. 5)

de crescente interesse devido justamente à relativa instabilidade da ligação P-C que possibilita a síntese de outros compostos organofosforados através da inserção de moléculas, tais como alquenos, alquinos, CO ou fragmentos metálicos.¹⁻³

O anel 1*H*-fosfireno pode ser visto como um complexo π entre um grupo $\text{RC}\equiv\text{CR}$ e um centro PR, formando um sistema fosfinideno/alquino. A interação entre os dois fragmentos envolve transferência de densidade eletrônica de um orbital $\pi(\text{C}\equiv\text{C})$ do alquino para o átomo de fósforo e retrodoação de um orbital p do fósforo para o orbital $\pi^*(\text{C}\equiv\text{C})$ do alquino.⁶

Gonbeau e Pfister-Guillouzo realizaram cálculos de orbital molecular para o fosfireno hipotético $\text{HPCH}=\text{CH}$,⁷ cuja geometria foi baseada na estrutura do composto 1,2,3-trifenilfosfireno, determinada por uma análise de difração de raios-X.⁸ Os cálculos mostraram que o orbital ocupado de energia mais alta (HOMO) desta espécie, figura 6.2, tem caráter P-C anti-ligante e resulta da combinação entre o par de elétrons livres do fósforo e o orbital $\pi(\text{C}\equiv\text{C})$ do alquino. Este orbital indica, portanto, que os fosfirenos são nucleófilos modestos, quando comparados com fosfinas ordinárias, visto que o par de elétrons não está localizado exclusivamente no átomo de fósforo. O orbital vazio de menor energia (LUMO), figura 6.2, por sua vez, resulta da combinação entre os orbitais $p^*(\text{P})$ e $\pi^*(\text{C}\equiv\text{C})$ e apresenta energia relativamente baixa. O caráter anti-ligante do LUMO sugere que a ligação P-C pode ser ativada através da doação de densidade eletrônica para este orbital, especialmente por centros metálicos ricos em elétrons (baixo estado de oxidação).⁶

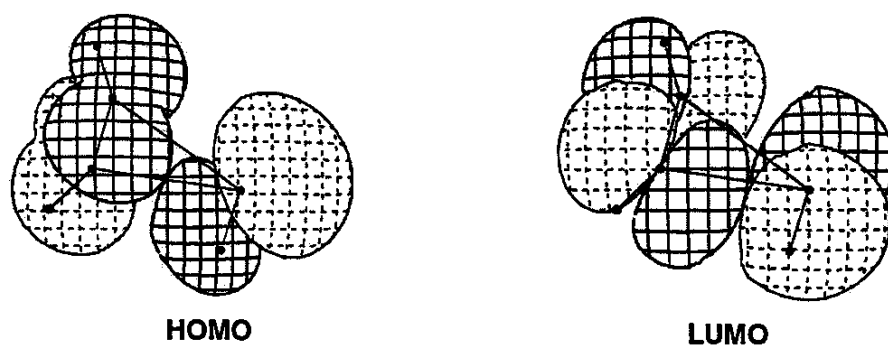
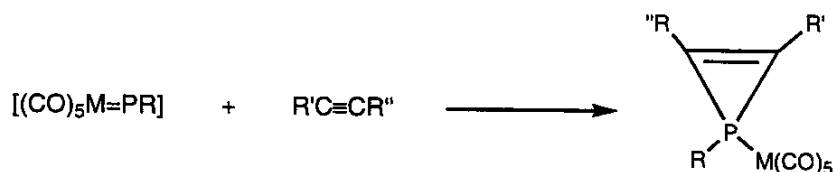


Figura 6.2 - Representações tridimensionais do HOMO (esquerda) e LUMO (direita) do anel fosfireno HPCH=CH obtidas através do programa CACAO.⁹

6.1.1 - Síntese de fosfirenos

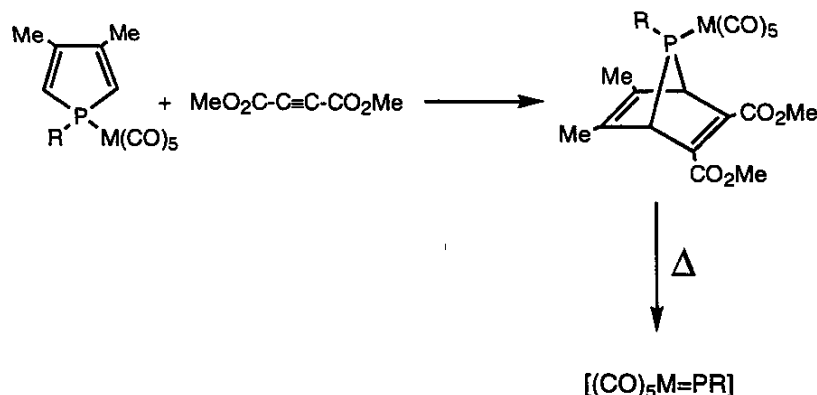
A primeira rota sintética de fosfirenos, descrita inicialmente por Marinetti e Mathey em 1982,¹⁰ envolve a formação destes compostos na esfera de coordenação de complexos metálicos do tipo $M(CO)_5$ ($M=Cr, Mo$ ou W). A rota consiste na reação de uma espécie transiente M-fosfinideno $[(CO)_5M=PR]$ com alquino, como ilustrado no esquema 6.2.^{10,11,12,13,14} A espécie M-fosfinideno é gerada, na maioria

Esquema 6.2



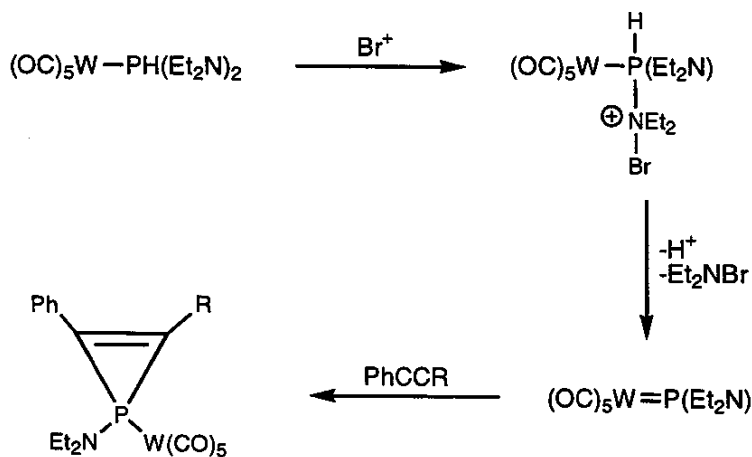
dos casos,^{10,11} através do complexo contendo um ligante 7-fosfanorbornadieno, que, sob aquecimento, sofre cisão de duas ligações P-C. O complexo M-7-fosfanorbornadieno, por sua vez, é formado através da reação de cicloadição-[4+2] entre o complexo contendo um ligante dimetil-fosfol e o alquino $MeCO_2-C \equiv C-CO_2Me$,¹⁵ esquema 6.3.

Esquema 6.3



Em um caso descrito na literatura a espécie M-fosfinideno é gerada através do tratamento do complexo $(\text{CO})_5\text{W}$ -(bis-dialquilamino-fosfina) com $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+\text{Br}_3^-$, esquema 6.4.¹²

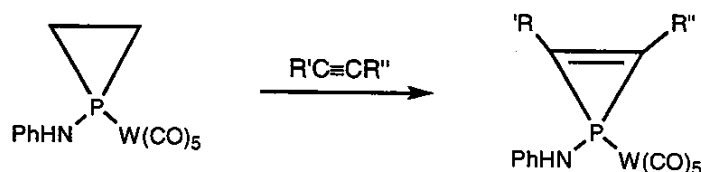
Esquema 6.4



O complexo metálico contendo o ligante 1-amino-fosfirano também é um eficiente precursor de M-fosfinideno e, como esperado, reage com uma variedade de alquinos produzindo complexos contendo 1-amino-fosfireno, esquema 6.5.¹³

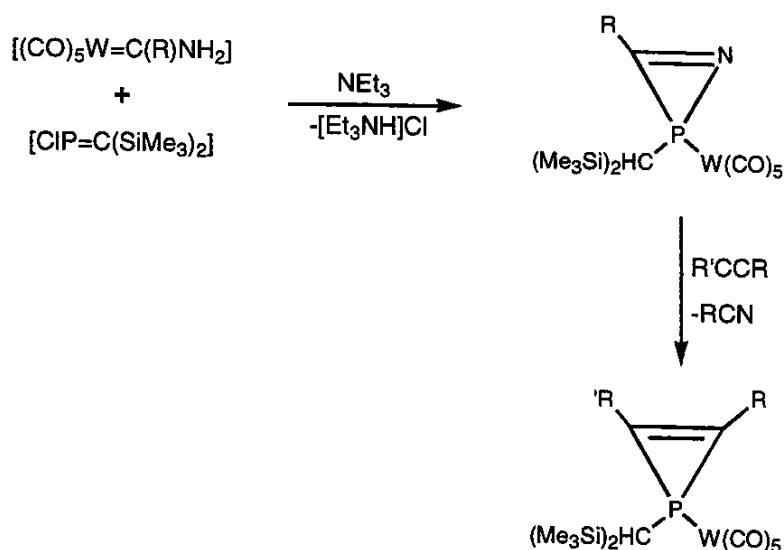
Recentemente, R. Streubel e colaboradores sintetizaram o composto 2H-azafosfireno na esfera de coordenação do complexo $[\text{W}(\text{CO})_5]$. A síntese envolveu a reação do complexo de W contendo um ligante aminocarbeno com o fosfalqueno $[\text{CIP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]$ na presença de trietilamina, esquema 6.6.¹⁶ O complexo contendo

Esquema 6.5



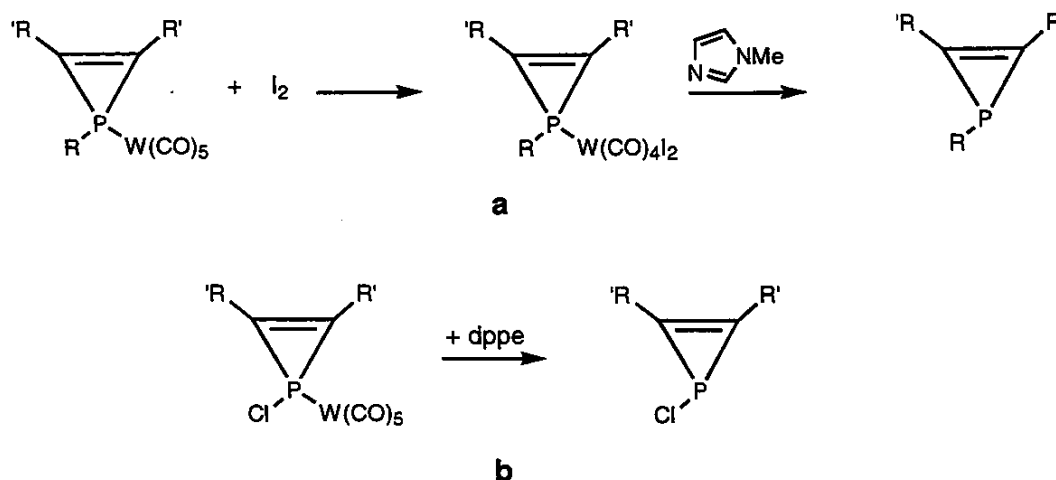
o ligante *2H*-azafosfireno também reage com uma variedade alquinos levando à formação de complexos contendo *1H*-fosfireno, provavelmente *via* intermediário *M*-fosfinideno, esquema 6.6.¹⁷

Esquema 6.6



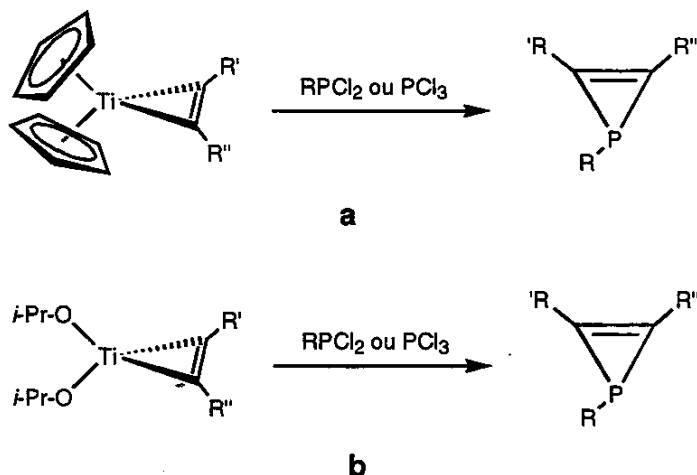
A remoção do fosfireno livre da esfera de coordenação dos complexos metálicos foi realizada através da oxidação do centro metálico $[\text{M}(0) \rightarrow \text{M}(\text{II})]$ com iodo e substituição do fosfireno por *N*-metil-imidazol, esquema 6.7a.^{8,14} No caso do composto 1-clorofosfireno, a remoção da esfera de coordenação do complexo foi induzida simplesmente através da reação com dppe, esquema 6.7b.¹³

Esquema 6.7



Recentemente, F. Mathey e colaboradores publicaram um novo método simples e eficiente para a síntese uma grande variedade de compostos 1*H*-fosfireno.¹⁸ Este método consiste na reação de complexos Ti-ciclopropeno [$Cp_2Ti(RCCR')$] com $RPCl_2$ ou PCl_3 , o que resulta na transferência do fragmento alquino para o átomo de fósforo formando o anel fosfireno correspondente, esquema 6.8a. Esta reação, entretanto, não é eficiente para alquinos com grupos doadores,

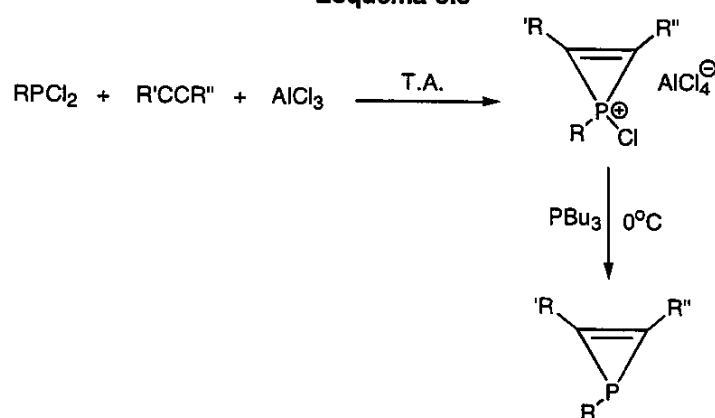
Esquema 6.8



devido à instabilidade da espécie Cp_2Ti -ciclopropeno. Esta limitação, porém, foi eliminada utilizando-se precursores contendo o fragmento “ $Ti(O-iPr)_2$ ”, esquema 6.8b.¹⁸

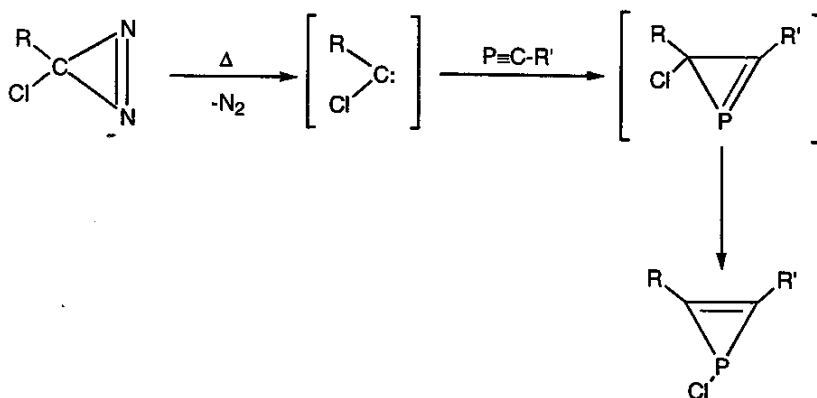
Nos métodos descritos acima os compostos 1*H*-fosfireno são formados na esfera de coordenação de complexos organotálicos. Rotas sintéticas eficientes que não envolvem metais de transição, entretanto, também foram descritas na literatura. A redução *in situ* de cátions cloro-fosfírenio com tributilfosfina consiste em um método eficiente para a obtenção de alquil, aril e alquenil-fosfirenos, esquema 6.9.¹⁹ Os cátions cloro-fosfírenio são obtidos através da condensação direta de R^1PCl_2 ou PCl_3 com alquinos, na presença de AlCl_3 .^{19,20}

Esquema 6.9



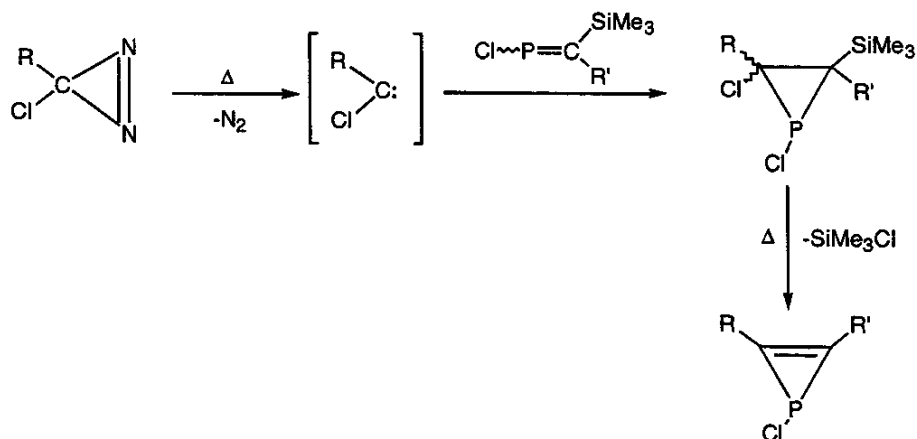
Finalmente, M. Regitz e colaboradores estabeleceram um método para a síntese de 1-cloro-1*H*-fosfirenos através da reação de cloro-carbenos, gerados a partir de diazirinas, com fosfalquinos ($\text{P}\equiv\text{C-R}$)⁴ ou fosfalquenos ($\text{ClP}=\text{CRSiMe}_3$).²¹ As reações com fosfalquinos levam inicialmente à formação de compostos 2*H*-fosfirenos que, como discutido acima, sofrem rápido processo de migração-[1,3] resultando no isômero estável 1*H*-fosfireno, esquema 6.10.⁴

Esquema 6.10



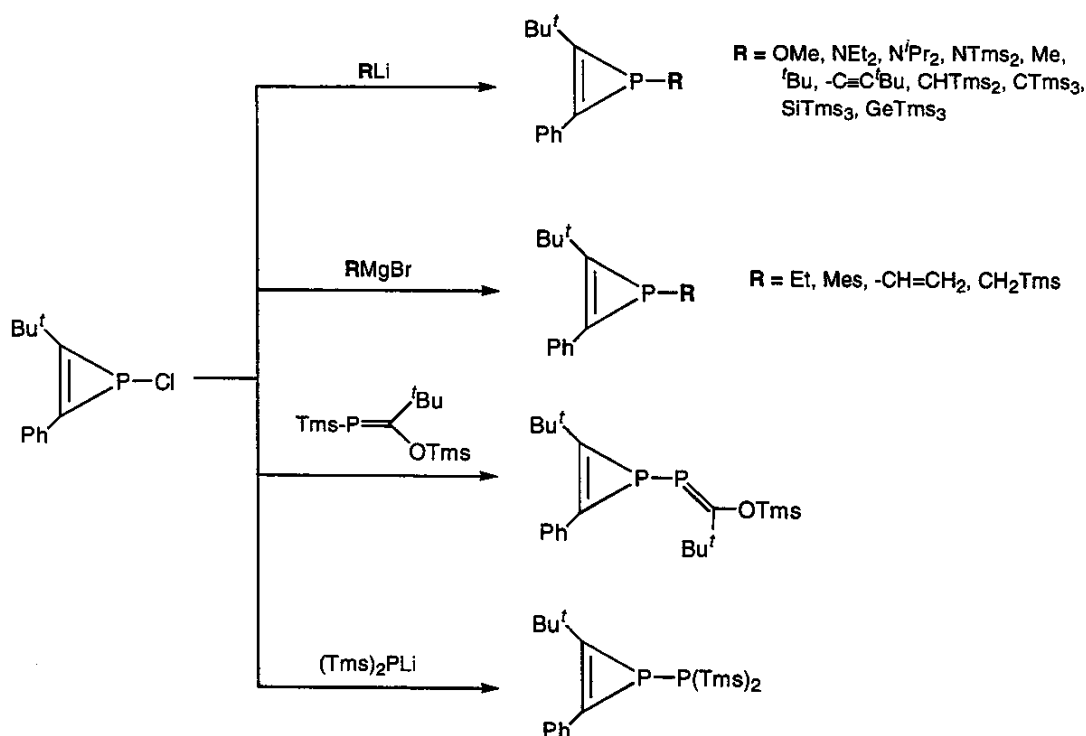
As reações entre cloro-carbenos e fosfalquenos também não produzem diretamente os anéis 1*H*-fosfirenos. Primeiramente são formados os compostos dicloro-fosfiranos, que, sob condições termolíticas, resultam nos compostos desejados através da eliminação de SiMe₃Cl, esquema 6.11.²¹

Esquema 6.11



É importante salientar que os compostos 1-cloro-1*H*-fosfireno sofrem fácil substituição nucleofílica do átomo de cloro na presença de uma variedade de nucleófilos, o que permite sintetizar novas séries de fosfirenos. O esquema 6.12 ilustra alguns exemplos de reações de substituição nucleofílica com o composto ClPCPh=C^tBu descritas na literatura por M. Regitz e colaboradores.^{4a,22}

Esquema 6.12

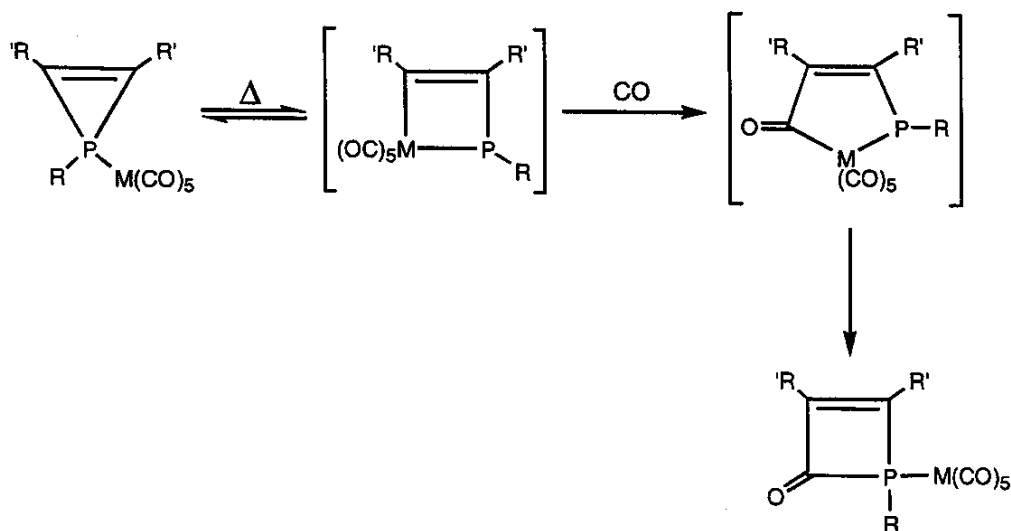


6.1.2 - Transformações de 1H-fosfirenos na esfera de coordenação de complexos metálicos

Como descrito acima, o crescente interesse pela química dos fosfirenos deve-se, em grande parte, pela facilidade destes compostos em sofrer quebra de ligações P-C, o que os tornam excelentes precursores para a síntese de outros compostos organofosforados. Apesar da coordenação de fosfirenos a centros metálicos promover certa estabilização das ligações P-C, estas ligações ainda são bastante suscetíveis à quebra, o que permite obter ligantes não-convencionais na química de organometálicos, através do acoplamento com outros ligantes presentes na esfera de coordenação dos complexos metálicos.

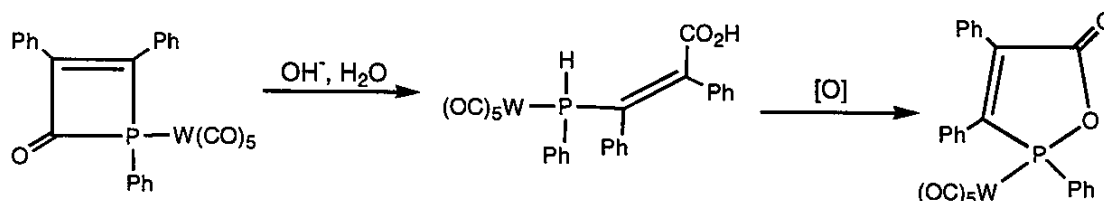
A reatividade dos complexos metálicos $[(CO)_5M(RPCR'=CR')]$ ($M = W, Cr$ ou Mo), os quais consistem no marco inicial da química dos fosfirenos, foi bastante estudada pelo grupo de F. Mathey. Estes estudos apresentaram transformações interessantes nos ligantes fosfireno *via* abertura e/ou expansão de anéis resultando em novos ligantes.^{11e,14,23,24,25,26} Em condições termolíticas ($>150^\circ C$) os complexos M-carbonil-fosfireno sofrem inserção de CO, gerado pela própria decomposição de frações do complexo, na ligação P-C, resultando em compostos contendo um ligante 2-oxo-1,2-diidrofosfeto.^{14,24,26} O mecanismo proposto para a formação deste ligante envolve um equilíbrio entre o anel fosfireno e um ligante fosfa-metalaciclo resultante da inserção do fragmento metálico na ligação P-C, como ilustrado no esquema 6.13.

Esquema 6.13



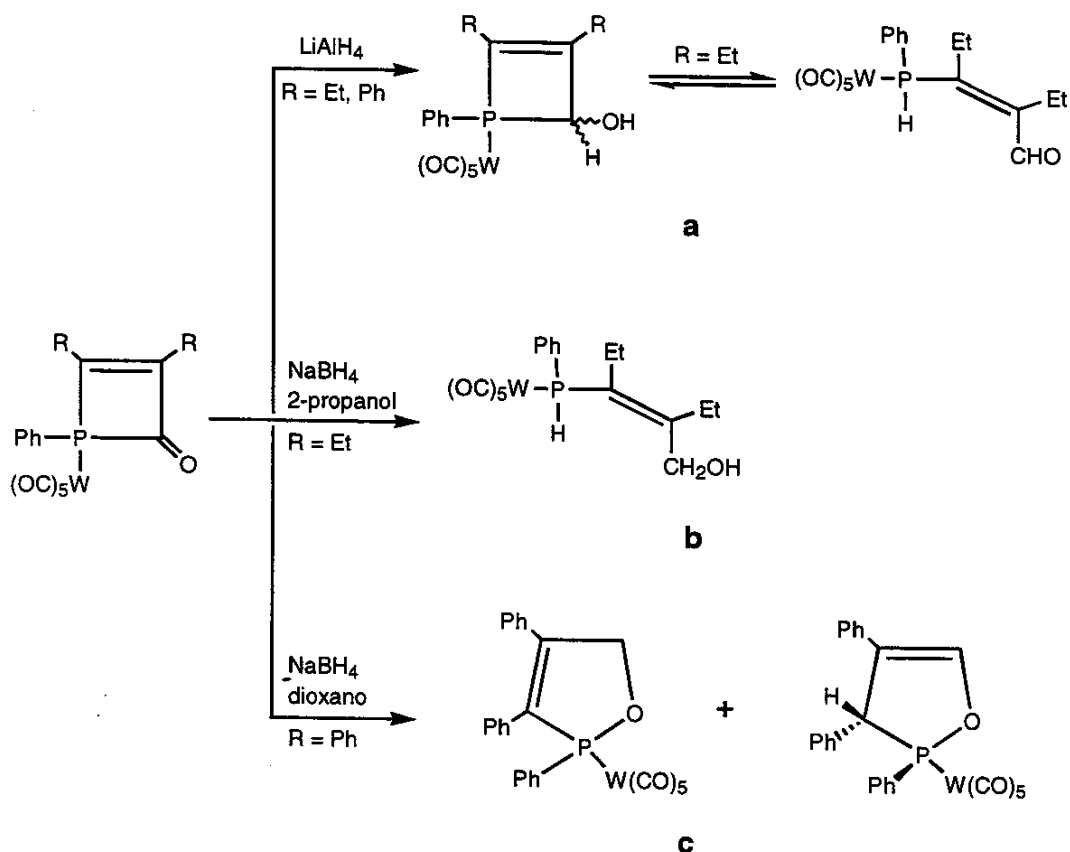
O ligante 2-oxo-1,2-diidro-fosfeto, por sua vez, sofre outras transformações na esfera de coordenação dos complexos carbonílicos. A ligação P-acila, em meio básico, sofre hidrólise resultando, como esperado, em um ácido carboxílico. A sucessiva oxidação deste ligante contendo a função ácido carboxílico resulta em um novo ciclo (5-oxo-1,2-oxafosfol), esquema 6.14.²⁴ A ligação P-acila também sofre aminólise, porém, neste caso, o ligante alifático é estável e não sofre oxidação.²⁴

Esquema 6.14



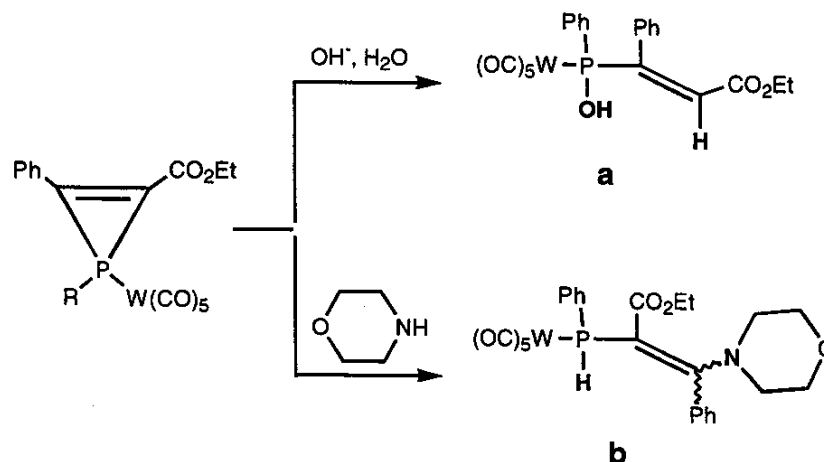
O ligante 2-oxo-1,2-diidrofosfeto sofre redução que leva à formação de diferentes produtos, dependendo das condições experimentais, esquema 6.15. Um caso bastante interessante é a redução na presença de NaBH_4 em dioxano, esquema 6.15c.²⁴ Esta reação produz dois compostos que diferem na forma isomérica do ligante fosforado: 2,5-diidro-1,2-oxafosfoleno (majoritário) e 2,3-diidro-1,2-oxafosfoleno (minoritário).

Esquema 6.15



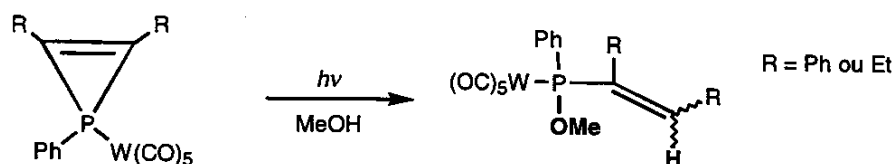
Um estudo mostrou que o complexo contendo um grupo fosfireno funcionalizado $[W(CO)_5\{PhPCPh=C(CO_2Et)\}]$ sofre fáceis reações de hidrólise e aminólise (esquema 6.16a-b), enquanto que o composto análogo contendo o ligante

Esquema 6.16



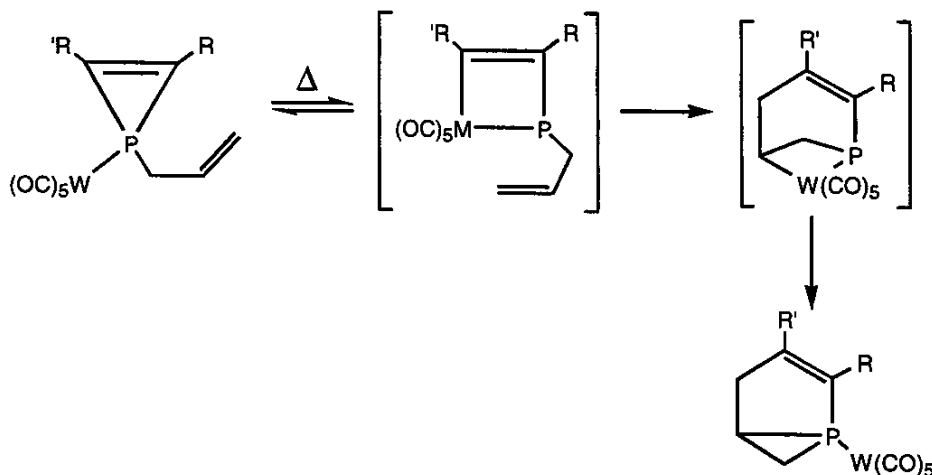
1,2,3-trifenilfosfireno mostrara-se inerte nas mesmas condições experimentais.¹⁴ Estes comportamentos diferentes das duas espécies deve-se claramente ao aumento da susceptibilidade do anel fosfireno a ataques nucleofílicos, devido à presença do grupo funcional CO_2Et . Aril e alquil-fosfirenos, entretanto, sofrem ruptura da ligação P-C em reações com metanol na presença de radiação ultra-violeta, esquema 6.17, resultando em complexos contendo ligantes alquênio-fosfina.¹⁴

Esquema 6.17



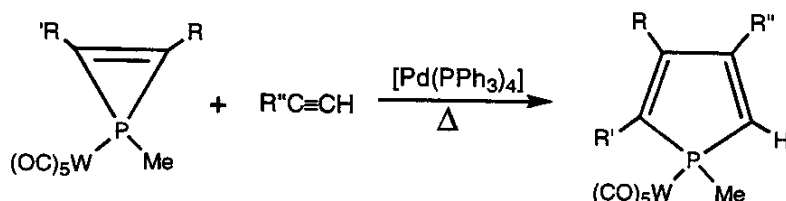
Complexos contendo ligantes 1-alil-fosfireno sofrem inserção intramolecular da olefina na ligação P-C, provavelmente através de um intermediário fosfa-metalaciclo, esquema 6.18. Este tipo de inserção, no entanto, não é uma reação muito favorável, visto que não foi observada com olefinas externas nas mesmas condições experimentais.^{11e} Marinetti e Mathey, porém, demonstraram que é

Esquema 6.18



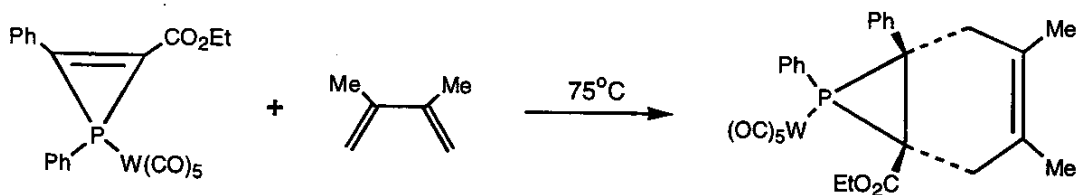
possível inserir alquinos terminais na ligação P-C de fosfírenos em compostos do tipo $[(CO)_5W\text{-fosfíreno}]$ utilizando-se o complexo $[Pd(PPh_3)_4]$ como catalisador, esquema 6.19.²⁵

Esquema 6.19



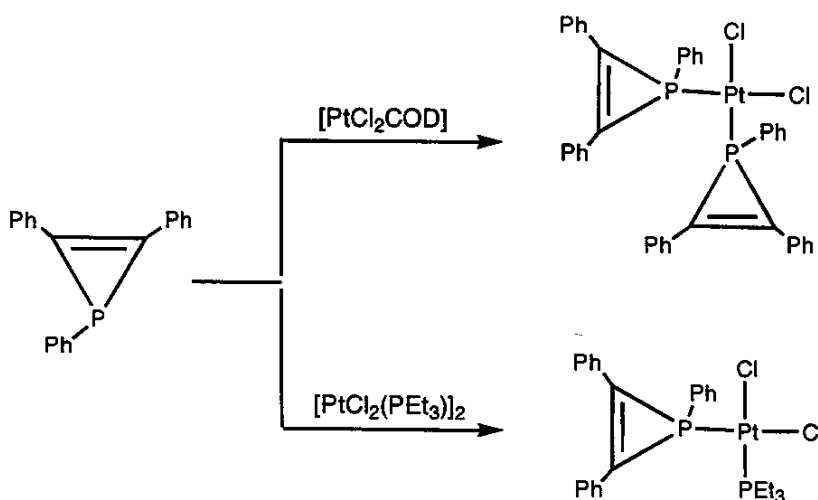
Outro estudo bastante interessante mostrou que o complexo contendo o fosfíreno com o grupo funcional CO_2Me também pode atuar como dienófilo em reação de ciclo-adição $[4+2]$ (Diels-Alder), como mostrado no esquema 6.20.¹⁴ Esta reação ilustra um processo no qual aparentemente apenas a ligação $C=C$ do ligante fosfíreno foi envolvida, isto é, não ocorreu, ao contrário dos outros exemplos citados acima, a ativação da ligação P-C.

Esquema 6.20



J. F. Nixon e colaboradores investigaram o comportamento do composto 1,2,3-trifenilfosfireno e seu complexo $[W(CO)_5(PhPCPh=CPh)]$ frente a uma série de fragmentos metálicos.^{6,27,28} As reações deste fosfireno com os complexos de Pt(II), $[PtCl_2(COD)]$ e $[PtCl_2(PEt_3)]_2$, produziram, respectivamente, os compostos $cis-[PtCl_2(PPhCPh=CPh)_2]$ e $cis-[PtCl_2(PPhCPh=CPh)(PEt_3)]$, esquema 6.21, nos

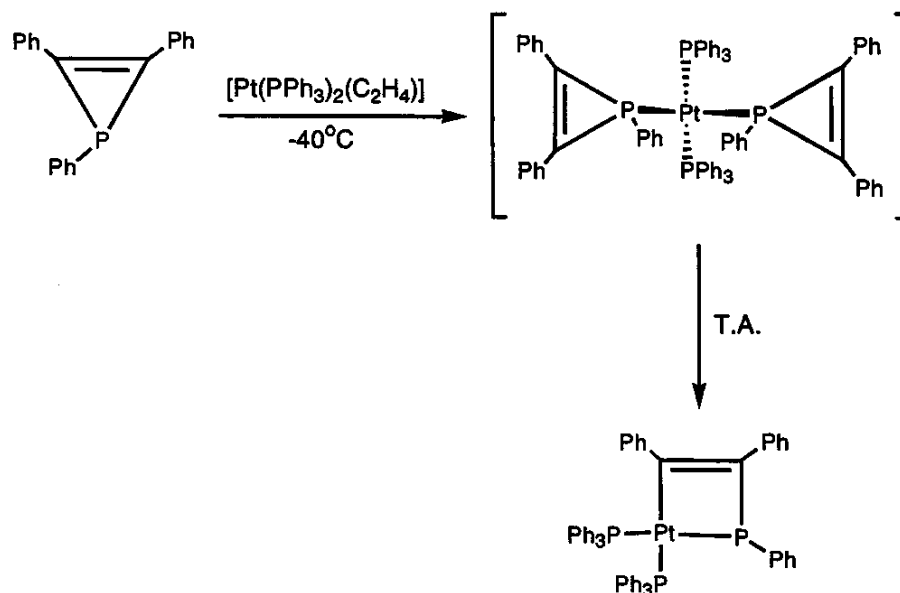
Esquema 6.21



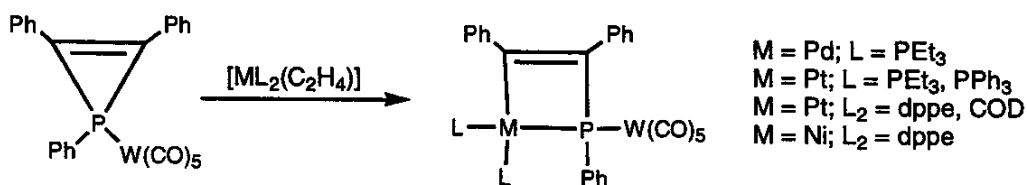
quais os anéis fosfirenos aparecem intactos.^{6,27a} A reação de 1,2,3-trifenilfosfireno com o complexo de platina(0), $[Pt(PPh_3)_2(C_2H_4)]$, por outro lado, produziu uma espécie bastante instável, $[Pt(PPhCPh=CPh)_2(PPh_3)_2]$, que sofre rápida inserção do fragmento $\{Pt(PPh_3)_2\}$ na ligação P-C do anel fosfireno, resultando, quantitativamente, no complexo contendo um ligante fosfido-metalaciclo terminal, $[Pt(\eta^2-PhPCPh=CPh)(PPh_3)]$, esquema 6.22.^{6,27a-b}

A inserção de fragmentos metálicos na ligação P-C do anel fosfireno não requer, aparentemente, a coordenação prévia do par de elétrons livre do fósforo ao centro metálico, visto que, como ilustrado no esquema 6.23, o ligante fosfireno do complexo $[W(CO)_5(PhPCPh=CPh)]$ também sofre inserção de uma série de fragmentos metálicos produzindo complexos hetero-bimetálicos.^{6,27c,28} A ativação da ligação P-C nas reações de inserção é, provavelmente, promovida pela doação de densidade de um orbital d cheio do metal para o orbital anti-ligante $\sigma^*(P-C)$ do anel fosfireno.

Esquema 6.22



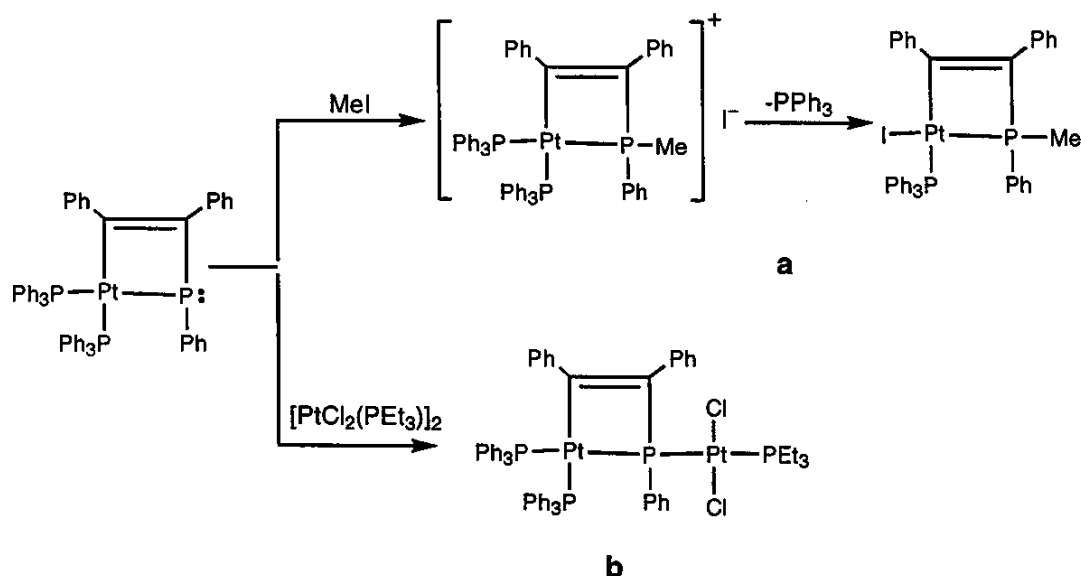
Esquema 6.23



A reatividade do complexo $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhPCPh}=\text{CPh})(\text{PPh}_3)_2]$ também foi estudada por J. F. Nixon e colaboradores. Este complexo reage com MeI através do par de elétrons livres do fósforo para formar a espécie $[\text{PtI}(\eta^2\text{-PhMePCPh}=\text{CPh})(\text{PPh}_3)]$, esquema 6.24a.^{6,27a-b} Sinais de um intermediário desta reação consistente com o complexo $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhMePCPh}=\text{CPh})(\text{PPh}_3)_2]^+\text{T}^-$, esquema 6.24a, foram observados durante um monitoramento por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a baixa temperatura. Na presença de $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)]_2$ o complexo $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhPCPh}=\text{CPh})(\text{PPh}_3)]$ comporta-se como uma fosfina e coordena-se ao fragmento $\{\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)\}$ através do par de elétrons livre do fósforo, esquema 6.24b.⁶

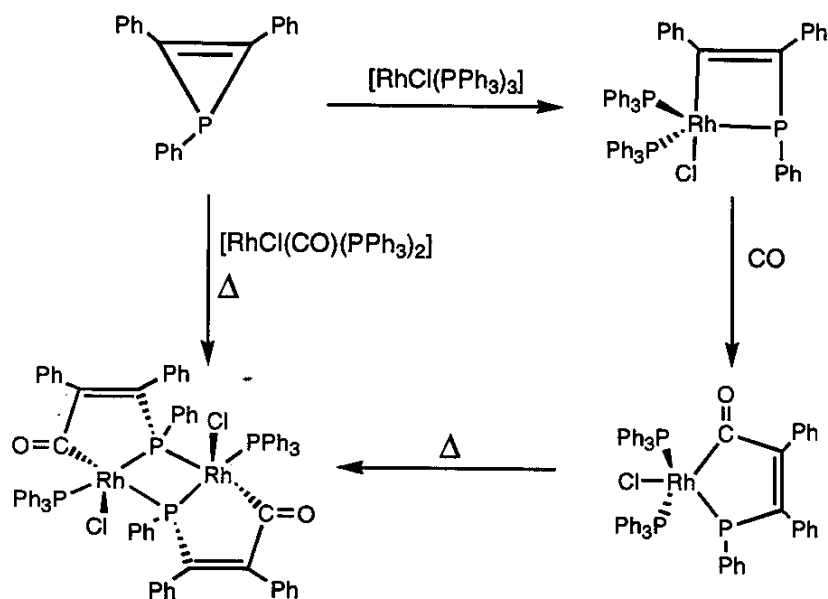
Um ligante fofido-metalaciclo terminal também é formado quando o anel 1,2,3-trifenilfosfireno é tratado com o complexo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, esquema 6.25. Estudos mostraram que o complexo de Rh contendo o grupo fosfido-metalaciclo

Esquema 6.24



sofre inserção de CO resultando em um novo metalaciclo de cinco membros, que, por sua vez, sofre dimerização através da substituição de um grupo PPh_3 pelo par de elétrons livre do fosfido terminal, esquema 6.25. Este dímero de Rh também pode ser obtido diretamente através da reação do composto 1,2,3-trifenilfosfireno com o complexo $[RhCl(CO)(PPh_3)_2]$.²⁸

Esquema 6.25



Enquanto que todos os trabalhos citados acima versaram sobre o comportamento dos fosfirenos na esfera de coordenação de complexos mononucleares, A. J. Arce e colaboradores descreveram, recentemente, a reatividade do anel 1,2,3-trifenilfosfireno frente ao cluster metálico $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$.²⁹ Como esperado, a presença de mais de um centro metálico permitiu transformações do anel fosfireno que não foram observadas em complexos mononucleares. Esta reação, realizada sob condições termolíticas, produziu dois compostos em rendimentos de 12 e 44%, figura 6.3. O produto minoritário apresenta dois ligantes (um fosfinideno

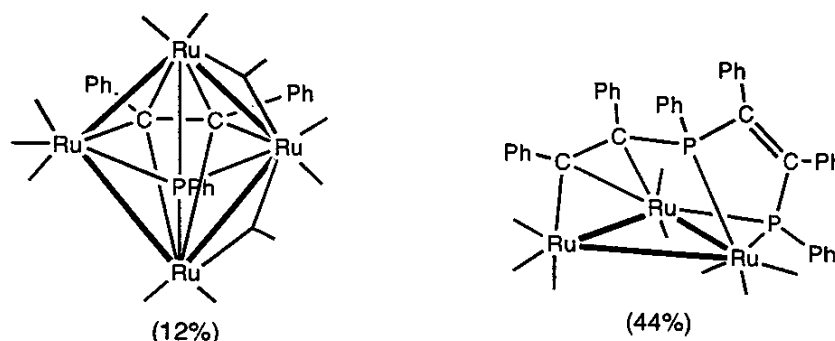


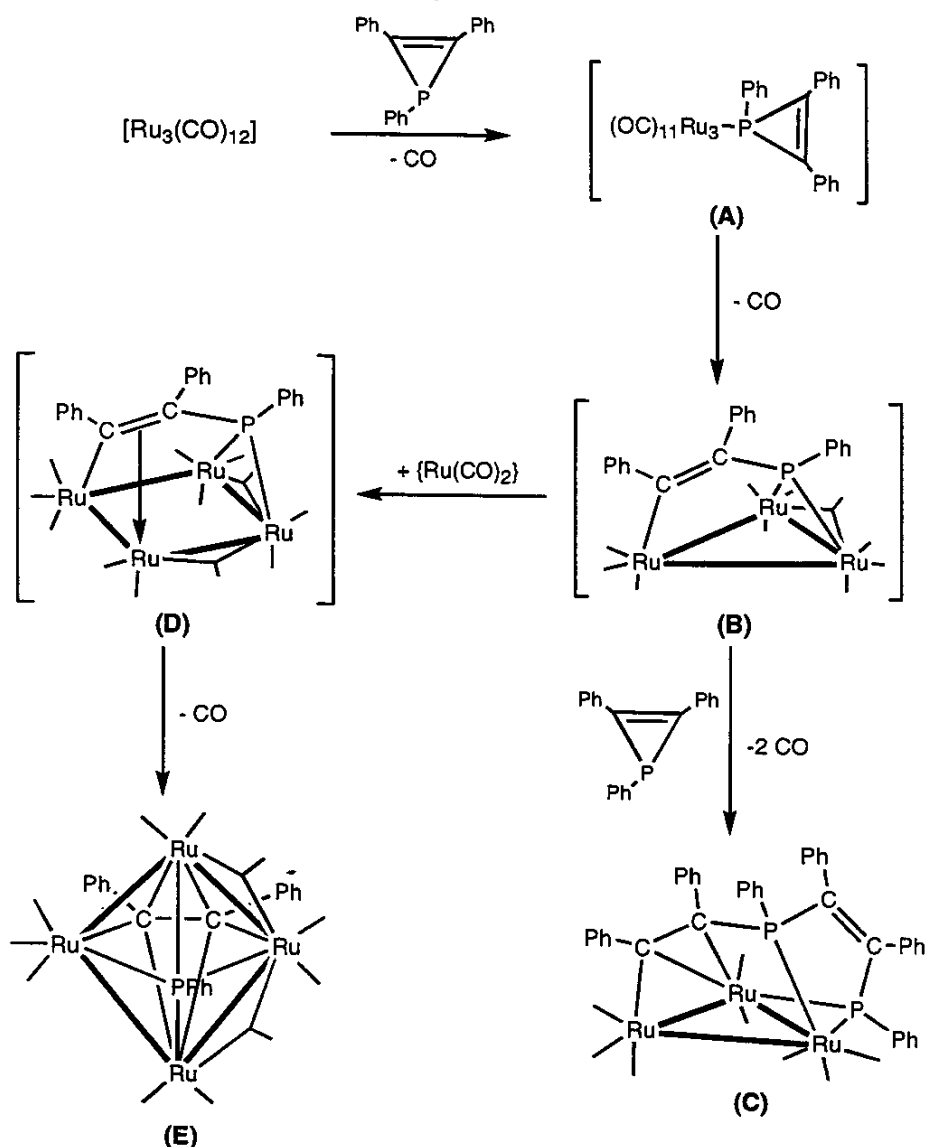
Figura 6.3 - Produtos da reação entre o anel 1,2,3-trifenilfosfireno e o cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$.

e um alquino) resultantes da quebra das duas ligações P-C de uma molécula de fosfireno. A formação deste produto também envolveu um processo que levou ao aumento de nuclearidade do poliedro metálico. O produto majoritário, por sua vez, contém um ligante organofosforado de seis membros, que se coordena aos três átomos do complexo trinuclear, resultante da quebra de uma ligação P-C de duas unidades de fosfireno e do acoplamento *cabeça-cauda* entre os dois fragmentos P-C=C.

As etapas ilustradas no esquema 6.26 foram propostas para a formação dos dois produtos desta reação entre o anel 1,2,3-trifenilfosfireno e o cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$.²⁹ Primeiramente, foi sugerida a formação de A contendo o anel fosfireno coordenado *via* átomo de fósforo substituindo uma carbonila do precursor. A dissociação de mais uma carbonila e a adição oxidativa da ligação P-C ao poliedro metálico seguiriam-se, o que levaria à formação de um intermediário contendo o ligante fosfido-metalaciclo (B). O produto majoritário da reação (C) seria formado

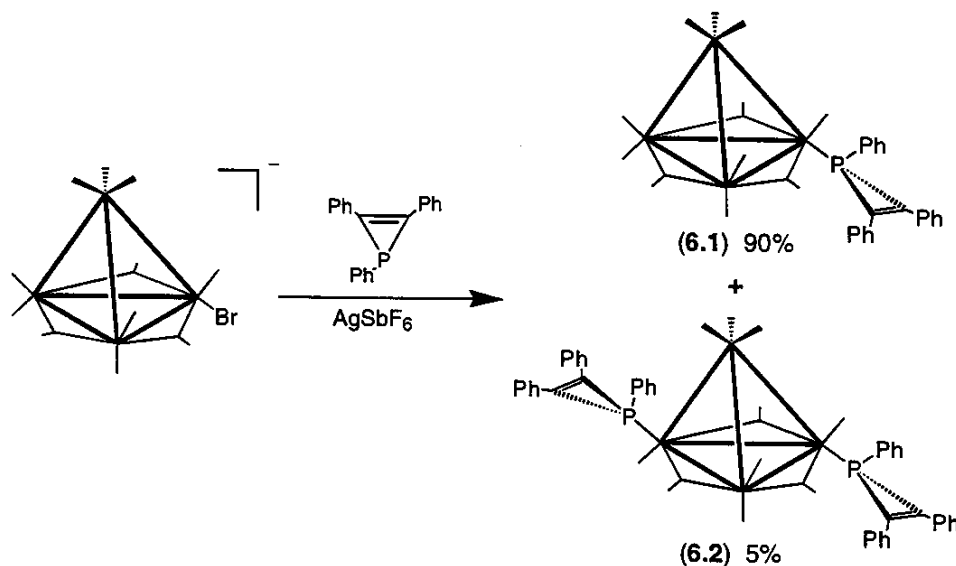
pela incorporação de mais uma unidade de fosfireno ao complexo metálico, seguida da quebra de uma ligação P-C e da inserção do fragmento P-C=C na ligação Ru-C do ligante fosfido-metalacido. A formação do produto minoritário (**E**), segundo o mecanismo proposto, envolveria a formação de um intermediário (**D**) através da inserção de um fragmento $\{\text{Ru}(\text{CO})_2\}$ na ligação Ru-Ru da espécie contendo o ligante fosfido-metalacido. Em seguida, o ligante fosfido-metalacido sofreria quebra da ligação P-C formando os ligantes fosfinideno e alquino do produto final (**E**). É importante salientar que as espécies intermediárias **A**, **B** e **D** apresentadas neste mecanismo proposto não foram isoladas ou observadas no meio reacional.

Esquema 6.26



É interessante notar que até o momento este é o único trabalho encontrado na literatura que aborda o comportamento de fosfirenos na esfera de coordenação de complexos polinucleares. Recentemente, entretanto, foram preparados pelo grupo de M. D. Vargas os derivados mono e bissubstituídos do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ contendo ligantes trifenilfosfireno coordenados através apenas do átomo de fósforo (esquema 6.27): $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\eta^1\text{-PhPCPh=CPh})]$ (6.1) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\eta^1\text{-PhPCPh=CPh})_2]$ (6.2).³⁰ Estes compostos foram obtidos através da reação do cluster aniônico $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]^-$ com quantidades equimolares do composto 1,2,3-trifenilfosfireno na presença de AgSbF_6 , esquema 6.27.

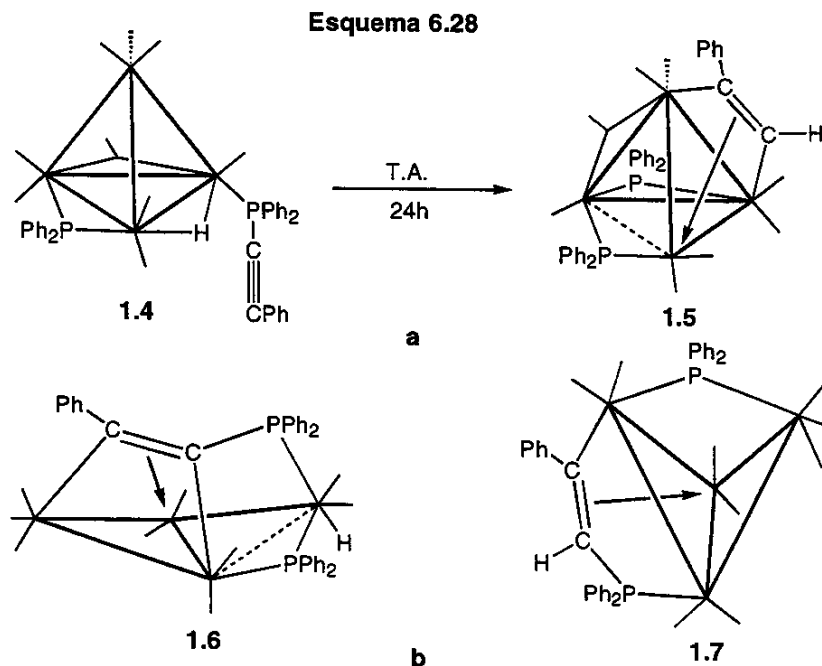
Esquema 6.27



6.2 - Objetivos

Estudos sobre o comportamento do ligante $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$, que contém um fragmento insaturado ligado ao átomo de fósforo, na esfera de coordenação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\eta^1\text{-Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_2)]$ (1.4) foram realizados pelo grupo de M. D. Vargas.³¹ Nestes estudos, discutidos no capítulo 1, foi mostrado que o ligante $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ sofre fácil quebra da ligação P-C e inserção do fragmento fenilacetileno na ligação M-H, resultando em ligantes fosfido e fenilacetileno, $[\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}$

$\text{HC}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_2)_2]$ (**1.5**), esquema 6.28a. Além disso, os estudos revelaram que o ligante $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ também pode coordenar-se ao poliedro através do fragmento insaturado, $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu_4-\eta^3-\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_2)]$ (**1.6**), ou sofrer protonação resultando em um ligante metalaciclo-fofina, $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\mu_3-\eta^3-\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CPh})(\text{PPh}_2)]$ (**1.7**), esquema 6.28b.



Como descrito acima na parte introdutória deste capítulo, os fosfirenos, que também apresentam um fragmento insaturado ligado ao átomo de fósforo, são ligantes bastante versáteis pois podem comportar-se como fosfinas, coordenando-se através apenas do átomo de fósforo, ou sofrer quebra de uma ou duas ligações P-C do anel resultando em novos ligantes organofosforados. Teve-se, portanto, como objetivo neste trabalho sintetizar derivados do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu-\text{PPh}_2)]$ (**1.2**) e $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu-\text{PPh}_2)]$ (**1.3**), análogos ao cluster **1.4**, contendo o ligante 1,2,3-trifenilfosfireno para investigar a influência da fosfina, e conseqüentemente da densidade eletrônica do poliedro metálico, no comportamento deste ligante.

Este trabalho foi publicado em um periódico de circulação internacional (*J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 15, 2527).

6.3 - Resultados e Discussão

6.3.1 - Reação do cluster $[Hf_4(CO)_{10}(\mu-PPh_2)]$ (1.2) com 1,2,3-trifenilfosfireno ($PhPCPh=CPh$)

A adição de um equivalente de $PhPCPh=CPh$ a uma solução do cluster **1.2**, em tolueno à temperatura ambiente, resultou, após 3 horas, em dois produtos de cor vermelha, **6.3** e **6.4** (em 15 e 10% de rendimento, respectivamente), além de outras espécies minoritárias que não foram caracterizadas. Quando o composto **1.2** foi tratado com dois equivalentes (ou pequeno excesso) de $PhPCPh=CPh$, os produtos **6.3** e **6.4** foram obtidos em aproximadamente 20 e 15% de rendimento, respectivamente. A separação dos dois produtos foi bastante complicada, pois apresentaram valores de R_f muito próximos nas placas cromatográficas (sílica ou alumina) com uma variedade de sistemas de solventes. Apenas o composto **6.4** pôde ser eficientemente separado (placa de alumina; 30% diclorometano e 70% hexano), já que as tentativas de separação do composto **6.3** resultaram sempre em frações em que pequenas quantidades do composto **6.4** eram observadas por espectroscopia de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (veja figura 6.4).

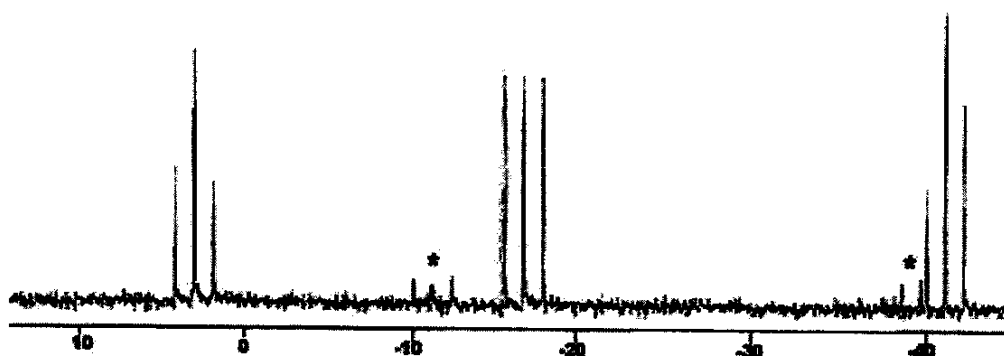


Figura 6.4 - Espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ do composto **6.3**, em $CDCl_3$ à temperatura ambiente. Os sinais marcados com (*) pertencem ao isômero **6.4** (o sinal em δ 4,0 é bastante alargado e não aparece no espectro).

Os produtos **6.3** e **6.4** foram caracterizados por espectroscopia no IV (Parte Experimental) e RMN de 1H e $^{31}P\{^1H\}$ (tabela 6.1). No caso do composto **6.3**, a estrutura molecular foi determinada através de uma análise de difração de raios-X.

Apesar de várias tentativas, não foi possível obter também monocristais do composto **6.4** adequados para esta análise.

Os dados espectroscópicos revelaram que **6.3** e **6.4** são, na verdade, isômeros com a fórmula $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhPCPh=CHPh})(\mu\text{-PhPCPh=CHPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$.

O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **6.3**, em CDCl_3 à temperatura ambiente, figura **6.4**, mostrou três sinais em δ 2.8 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 139, 129 Hz), -16.2 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 139, 130 Hz) e -40.2 ($J_{\text{P-P}}$ 129, 130 Hz), indicando que dois grupos fosfireno foram introduzidos ao poliedro metálico na reação. Os três sinais de fósforo deste espectro aparecem em frequência bastante alta em relação ao ligante fosfireno livre ($\Delta\delta > 150$), o que sugere que os grupos fosfireno sofreram abertura do anel para produzir dois novos ligantes organofosforados. A magnitude do acoplamento entre os

Tabela 6.1 - Dados de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e ^1H dos clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhPCPh=CHPh})(\mu\text{-PhPCPh=CHPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**6.3** e **6.4**).

clust.	$\delta ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm), J = Hz	$\delta ^1\text{H}$ (ppm), J = Hz
6.3 ^a	2,8 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 139, 129), -16,2 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 139, 130), -40,2 (dd)	6,0 - 7,0 (m, Ph e =CH)
6.4 ^a	4,0 (br), -10,8 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 142, 130), -38,0 (t, $J_{\text{P-P}}$ 130)	6,0 - 7,0 (m, Ph), 8,2 (d, $J_{\text{H-P}}$ 21,2, =CH)
6.4 ^b	5,5 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 130, 142), -13,0 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 127, 142), -39,8 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 127, 130); -4,2 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 132, 138), -14,1 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 127, 138), -38,2 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 127, 132)	6.0 - 7.0 (m), 8.2 (d, $J_{\text{H-P}}$ 21, =CH)

^a em CDCl_3 à temperatura ambiente; ^b em CD_2Cl_2 a várias temperaturas (veja texto).

fósforos do composto **6.3** (> 120 Hz) sugere que os três núcleos estejam coordenados ao mesmo átomo de irídio e com orientação *transóide*. Estes dados são coerentes com a presença de mais dois ligantes fosfido, provenientes de transformações dos grupos fosfireno, coordenados à mesma face do poliedro metálico na qual se situa o fosfido PPh_2 , formando um arranjo coplanar de três fosfidos. As frequências relativamente baixas dos fósforos dos três grupos fosfido indicam uma diminuição na ordem das ligações M-M que unem os centros metálicos que interagem com estes grupos.³² A literatura apresenta outros exemplos de clusters

contendo três fosfidos coplanares em uma face triangular.³³ O composto $[\text{Ir}_3(\mu\text{-PPh}_2)_3(\text{CO})_4(t\text{-BuNC})_3(\text{CH}_3)]\text{I}$, figura 6.5, em particular, exibe um espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ semelhante ao do cluster 6.3, pois os três fósforos dos fosfidos deste composto também não são equivalentes magneticamente [δ -6,0 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 157, 139 Hz), -8,4 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 157, 130 Hz) e -57,1 (dd)].^{33a} Os três fósforos dos grupos $\mu\text{-PPh}_2$ deste composto também aparecem em frequência baixa, sugerindo distâncias relativamente longas de ligação M-M (ordem < 1), o que foi confirmado pela análise de difração de raios-X [$\text{Ir-Ir}_{\text{média}}$ 3,179 Å].^{33a}

O espectro de RMN ^1H , em CDCl_3 , à temperatura ambiente, não apresentou sinais na região de hidreto, o que sugere que o ligante hidreto migrou para um dos grupos fosfirenos produzindo um ligante alquenil-fosfido

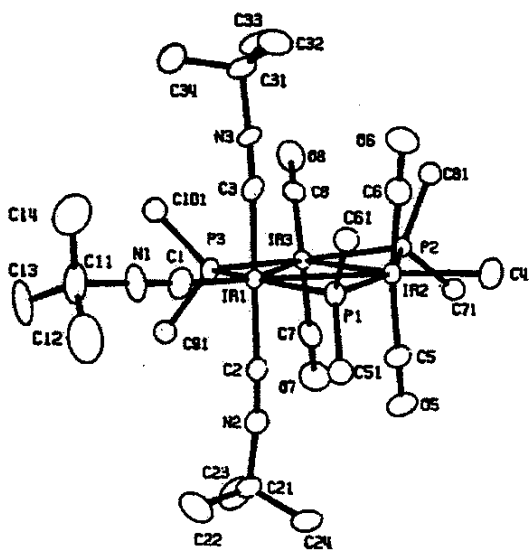


Figura 6.5 - Estrutura molecular do cluster $[\text{Ir}_3(\mu\text{-PPh}_2)_3(\text{CO})_4(t\text{-BuNC})_3(\text{CH}_3)]\text{I}$. Exemplo de cluster contendo três ligantes fosfido coplanares (Ref. 33a).

($\text{PhPCPh}=\text{CHPh}$). O sinal referente ao hidrogênio alquênico, entretanto, não foi detectado no espectro de RMN de ^1H , possivelmente por aparecer na região dos hidrogênios das fenilas [δ 6,0 - 7,5].

O composto 6.3, diferentemente do precursor 1.2, não apresenta bandas de carbonila coordenada na forma ponte no espectro no IV, o que também está de

acordo com a presença de mais dois ligantes fosfido formando o plano basal da molécula, juntamente com o grupo PPh_2 .

Os dados espectroscópicos apresentados acima, no entanto, não permitiram a elucidação inequívoca da estrutura de **6.3**, o que só foi possível com a análise de difração de raios-X que será descrita a seguir.

Estrutura cristalina e molecular do cluster 6.3³⁴ - Monocristais adequados para a análise de difração de raios-X foram obtidos através da difusão lenta de hexano em uma solução do cluster **6.3** em diclorometano. A análise revelou duas moléculas independentes (**A** e **B**) presentes na unidade assimétrica, as quais correspondem a espécies enantioméricas do cluster **6.3**. A figura 6.6 ilustra as estruturas moleculares dos dois enantiômeros determinadas na análise, assim como alguns valores de distâncias e ângulos de ligação relevantes. A lista completa dos valores de distâncias e ângulos de ligação, bem como as coordenadas atômicas e os dados obtidos das estruturas cristalina e molecular, encontram-se no anexo VIII. A estrutura das duas moléculas consiste de um arranjo tetraédrico distorcido com a base do poliedro alongada [Ir(1)-Ir(2) **A** 3,002(2) e **B** 2,978(2), Ir(1)-Ir(3) **A** 3,152(2) e **B** 3,170(2), Ir(2)-Ir(3) **A** 3,137(2) e **B** 3,124(2) Å] em comparação com as arestas que unem a base ao ápice do poliedro [Ir(1)-Ir(4) **A** 2,731(2) e **B** 2,734(2), Ir(2)-Ir(4) **A** 2,738(2) e **B** 2,736(2), Ir(3)-Ir(4) **A** 2,839(2) e **B** 2,736(2) Å]. A base do poliedro é definida, como previsto pelos dados espectroscópicos, por três grupos fosfido; dois deles atuando como ligantes doadores de três elétrons, μ - PPh_2 e μ - PhPCPh=CHPh (alquenil-fosfido), e outro como doador de quatro elétrons, μ_3 - η^2 - PhPCPh=CPh (metalaciclo-fosfido). Os três grupos fosfido coordenam-se de forma levemente assimétrica a dois centros metálicos [Ir(1)-P(1) **A** 2,356(8) e **B** 2,346(8), Ir(3)-P(1) **A** 2,306(8) e **B** 2,319(8), μ - PhPCPh=CHPh ; Ir(2)-P(2) **A** 2,353(8) e **B** 2,362(8), Ir(3)-P(2) **A** 2,327(8) e **B** 2,323(8), PPh_2 ; Ir(1)-P(3) **A** 2,310(8) e **B** 2,315(8), Ir(2)-P(3) **A** 2,307(8) e **B** 2,316(8) Å, μ_3 - η^2 - PhPCPh=CPh]. O grupo μ_3 - η^2 - PhPCPh=CPh interage também com o irídio apical através de um átomo de carbono [Ir(4)-C(10) **A**

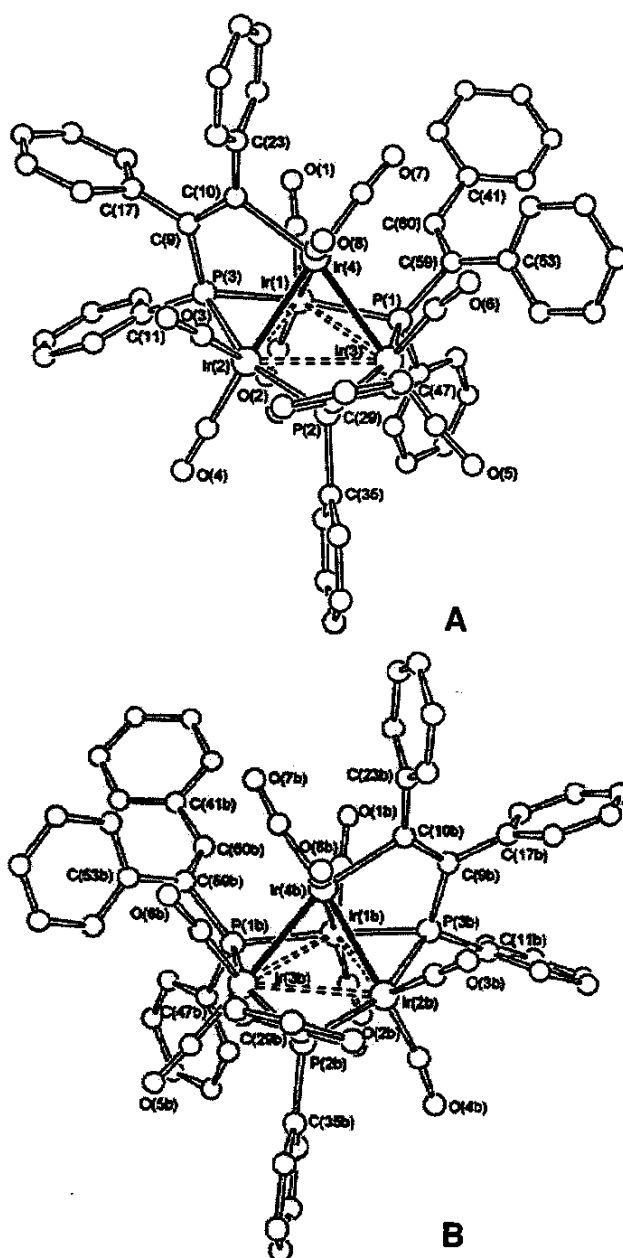


Figura 6.6 - Estrutura molecular do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhPCPh=CPh})(\mu\text{-PhPCPh=CHPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (6.3, isômeros **A** e **B**). Comprimentos de ligação (Å) e ângulos selecionados (°) para as moléculas **A** e **B**: Ir(1)-Ir(2) 3,002(2), 2,978(2); Ir(1)-Ir(3) 3,152(2), 3,170(2); Ir(1)-Ir(4) 2,731(2), 2,734(2); Ir(2)-Ir(3) 3,137(2), 3,124(2); Ir(2)-Ir(4) 2,738(2), 2,736(2); Ir(3)-Ir(4) 2,839(2), 2,736(2); Ir(1)-P(1) 2,356(8), 2,346(8); Ir(3)-P(1) 2,306(8), 2,319(8); Ir(2)-P(2) 2,353(4), 2,362(8); Ir(3)-P(2) 2,327(8), 2,323(8); Ir(1)-P(3) 2,310(8), 2,315(8); Ir(2)-P(3) 2,307(8), 2,316(8); P(3)-C(9) 1,74(3), 1,77(3); P(1)-C(59) 1,81(3), 1,84(3); C(9)-C(10) 1,41(4), 1,34(4); C(59)-C(60) 1,36(4), 1,37(4); Ir(4)-C(10) 2,17(3), 2,12(3); Ir(2)-P(2)-Ir(3) 84,2(3), 83,6(3); Ir(1)-P(3)-Ir(2) 81,2(3), 80,0(3); Ir(1)-P(1)-Ir(3) 85,1(2), 85,6(3); P(1)-Ir(1)-P(3) 155,7(3), 155,4(5); P(2)-Ir(3)-P(1) 149,6(3), 148,4(3); P(2)-Ir(2)-P(3) 156,7(3), 157,8(3); P(1)-C(59)-C(53) 120(2), 118(2); P(3)-C(9)-C(17) 125(2), 122(2); P(3)-C(9)-C(10) 116(3), 115(2); Ir(4)-C(10)-C(9) 112(2), 115(2).

2,17(3) e **B** 2,12(3) Å]. Os átomos de fósforo dos grupos fosfido são praticamente coplanares ao plano basal da molécula, o que é ilustrado com maior clareza na figura 6.7. Os planos Ir(1)-P(1)-Ir(3), Ir(2)-P(2)-Ir(3) e Ir(1)-P(3)-Ir(2) formam ângulos de 8,9, 6,9 e 14,4, respectivamente, com o plano basal Ir(1)-Ir(2)-Ir(3). A separação entre os fósforos de **6.3**, de apenas duas ligações, e a orientação angular entre eles [P(1)-Ir(1)-P(3) **A** 155,7(3) e **B** 155,4(3); P(1)-Ir(3)-P(2) **A** 149,6(3) e **B** 148,4(3); P(2)-Ir(2)-P(3) **A** 156,7(3) e **B** 157,8(3)°] concordam plenamente com as grandezas dos acoplamentos encontrados no espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ em solução (tabela 6.1).

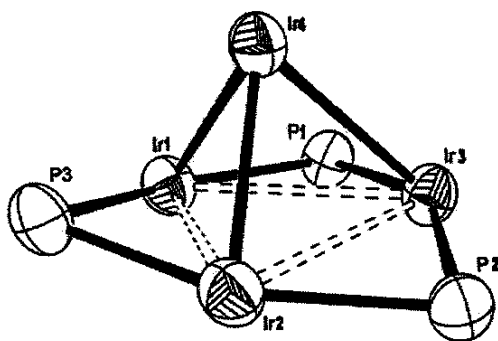


Figura 6.7 - Plano basal formado pelos ligantes fosfido em uma das faces do poliedro metálico do cluster **6.3**.

Os carbonos C(9) e C(10) do ligante $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhPCPh=CHPh}$ apresentam, essencialmente, hibridação sp^2 [C(9)-C(10) **A** 1,41(4) e **B** 1,34(4) Å; P(3)-C(9)-C(10) **A** 116(2) e **B** 115(2); C(9)-C(10)-C(23) **A** 129(3) e **B** 127(3)°]. O hidrogênio alquênico do ligante $\mu\text{-PhPCPh=CHPh}$ não pôde ser detectado, porém a distância e os ângulos de ligação do fragmento alquênico estão de acordo com hibridação sp^2 para os átomos de carbono C(59) e C(60) [C(59)-C(60) **A** 1,36(4) e **B** 1,37(3); P(1)-C(59)-C(60) **A** e **B** 115(2)°; C(59)-C(60)-C(41) **A** e **B** 130(3)°].

O composto **6.3** também exibe duas carbonilas coordenadas de forma terminal em cada átomo metálico. Este composto, portanto, apresenta formalmente 62 elétrons de valência, dois a mais do que o esperado para uma espécie tetraédrica contendo seis ligações M-M. Diferentemente de outros derivados do cluster **1.2**

contendo 62 elétrons de valência, que apresentam geometria do tipo borboleta, a presença do par de elétrons adicional do derivado **6.3** refletiu-se no leve aumento das distâncias das três ligações M-M da base do poliedro, ao invés da quebra formal de uma ligação M-M que geraria um complexo com geometria borboleta. O mesmo tipo de comportamento foi observado nos clusters triangulares contendo 50 elétrons de valência, ao invés dos 48 elétrons associados com a geometria da estrutura de acordo com a regra do número atômico efetivo: $[\text{Ir}_3(\mu\text{-PPh}_2)_3(\text{CO})_4\text{L}(\text{Bu}^i\text{NC})_2]$ (L = CO ou Bu^iNC) e $[\text{Ir}_3(\mu\text{-PPh}_2)_3(\text{CO})_4(t\text{-BuNC})_3(\text{CH}_3)]\text{I}$, sendo que este último está ilustrado acima na figura **6.5**.^{33a-c}

A semelhança entre os espectros no IV (Parte Experimental) e de RMN ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (tabela **6.1**) dos compostos **6.3** e **6.4** indica que eles possuem estruturas similares. O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **6.4**, em CDCl_3 à temperatura ambiente, consiste de um sinal bastante alargado em δ 4,0 e dois sinais bem definidos em δ -10,8 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 142, 130 Hz) e -38,0 (t, $J_{\text{P-P}}$ 130 Hz). O espectro de RMN de ^1H de **6.4** também não apresenta sinais em $\delta < 0$, sugerindo que um dos grupos fosfireno incorporado a este composto sofreu o mesmo tipo de rearranjo observado no composto **6.3**, que resultou em ligante alquenil-fosfido. Neste caso, entretanto, a presença deste ligante também pôde ser confirmada através da atribuição de um dubleto em δ 8,2 (d, $^3J_{\text{H-P}}$ 21,2 Hz), no espectro de RMN de ^1H , ao hidrogênio alquenílico. Esta atribuição foi apoiada na semelhança com o sinal do hidrogênio alquenílico do composto $[\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(\text{Ph})(\text{OMe})(\text{PhC}=\text{CHPh})]$ (veja o esquema **6.17**), que também foi produzido a partir do anel trifenilfosfireno [δ 7,78 (d, $^3J_{\text{H-P}}$ 21,2 Hz)].¹⁴ O fato do sinal do hidrogênio alquenílico de **6.4** aparecer em frequência mais alta (δ 8,2) em relação ao do isômero **6.3** (entre δ 6,5 - 7,5), sugere que os dois compostos diferem na orientação do ligante alquenil-fosfido nos respectivos poliedros metálicos. A figura **6.8** ilustra uma estrutura proposta para o composto **6.4** que difere da estrutura do isômero **6.3**, determinada pela análise de

difração de raios-X, apenas com relação às posições relativas dos substituintes fenila e alquenila do ligante alquenil-fosfido.

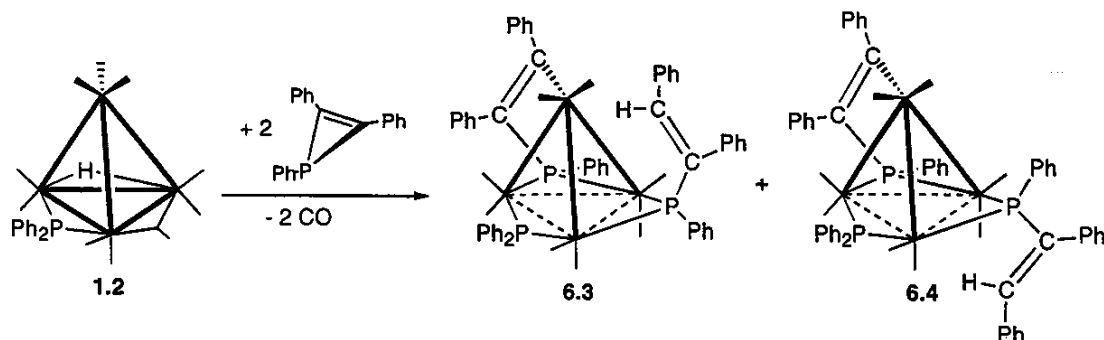


Figura 6.8 - Reação do cluster 1.2 com 1,2,3-trifenilfosfiro. Estrutura proposta para o composto 6.4.

Um estudo de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a várias temperaturas (T.A. a -66°C , em CD_2Cl_2) do composto 6.4, figura 6.9, mostrou que o conjunto de sinais presentes à temperatura ambiente sofre divisão, a partir de -30°C , formando dois conjuntos com três sinais bem definidos a -66°C [δ 5,5 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 130, 142 Hz), -13,0 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 127, 142 Hz) e -39,8 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 127, 130 Hz), e δ -4,2 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 132, 138 Hz), -14,1 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 127, 138 Hz) e -38,2 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 127, 132 Hz)]. Este comportamento sugere que o composto 6.4 existe, por sua vez, como uma mistura de dois isômeros em solução, os quais sofrem um processo de interconversão à temperatura ambiente que é congelado a -66°C . Os dois conjuntos de sinais possuem perfis bastante semelhantes, o que indica que os dois isômeros não apresentam diferenças estruturais significativas. Uma interpretação possível para o processo de interconversão, portanto, é a rotação parcial do fragmento alquenila do ligante alquenil-fosfido através da ligação P-C (veja figura 6.8). É interessante notar, entretanto, que o espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto 6.3 não sofre mudanças quando a solução é resfriada (o estudo foi realizado até -66°C). Duas hipóteses podem ser formuladas para explicar o comportamento dos espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 6.3 em comparação com os espectros de 6.4: a) o fragmento alquenila do grupo alquenil-fosfido de 6.3 não sofre rotação através da ligação P-C, ou seja, este

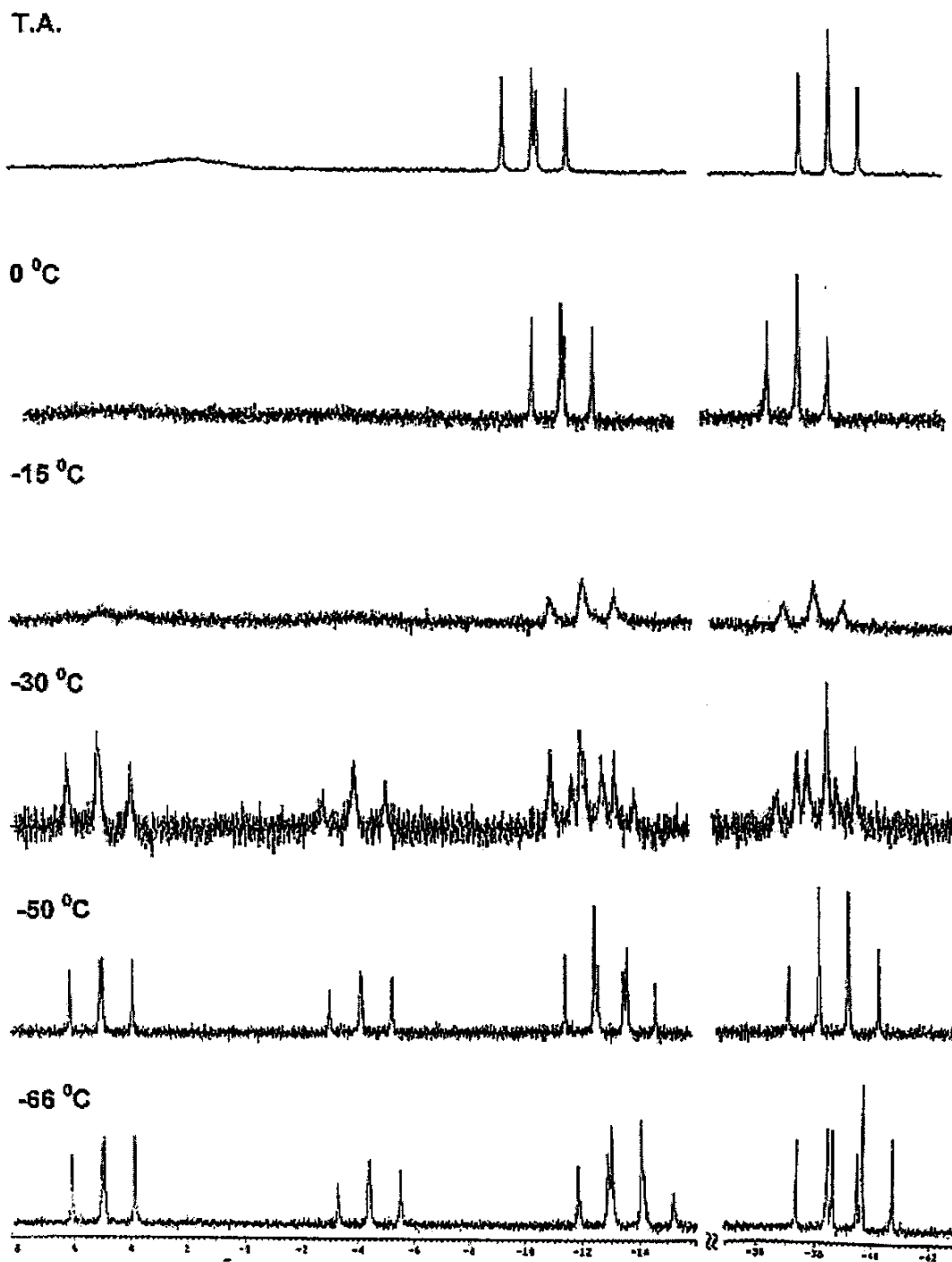


Figura 6.9 - Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto 6.4, em CD_2Cl_2 , a várias temperaturas.

composto apresenta apenas uma forma em solução, ou b) a rotação do fragmento alquênica do grupo alquênil-fosfido de 6.3 é menos impedida pelos outros ligantes

do que no isômero 6.4, e apenas uma média das estruturas dos isômeros de 6.3 pode ser vista no tempo de escala de RMN.

Os resultados apresentados acima mostraram que o tratamento do composto 1.2 com quantidades equimolares de 1,2,3-trifenilfosfireno não leva à formação de produtos contendo apenas um anel fosfireno incorporado ao poliedro metálico, mesmo quando a reação foi realizada a baixa temperatura (-30°C , em CH_2Cl_2) e com adição lenta de solução diluída do fosfireno à solução do cluster. Como discutido no capítulo 1, o cluster 1.2 reage com uma variedade de fosfinas [$\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3$, $\text{X} = \text{OMe}$, Me , H , Cl e F], produzindo compostos monosubstituídos em excelentes rendimentos.³⁵ A formação seletiva da espécie $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9\text{L}(\mu\text{-PPh}_2)]$ é consistente com o fato de que o aumento da densidade eletrônica do poliedro metálico, como resultado da substituição de um CO por outro ligante melhor doador- σ e pior receptor- π , aumenta a retrodoação M-L para os ligantes CO restantes no poliedro, tornando a segunda substituição de CO menos favorecida. Além disso, estas fosfinas são volumosas ($\theta = 145^{\circ}$) e a incorporação do segundo nucleófilo ao poliedro é menos favorecida por razões estéricas. Os compostos fosfirenos além de apresentarem ângulos de cone pequenos, também são menos básicos que a maioria das fosfinas, o que explica a tendência do anel 1,2,3-trifenilfosfireno em formar compostos bissubstituídos na reação descrita acima. No entanto, este comportamento pode ser diferente com o derivado monossubstituído $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.3) e com a espécie aniônica $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]^-$, visto que ambos são menos lábeis que o precursor 1.2. As reações de 1,2,3-trifenilfosfireno com os dois compostos foram investigadas e serão apresentadas a seguir.

6.3.2 - Reação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.3) com 1,2,3-trifenilfosfireno ($\text{PhPCPh}=\text{CPh}$)

O composto $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.3) reage com 1,2,3-trifenilfosfireno, em tolueno à temperatura ambiente, produzindo, como esperado, um composto monosubstituído, $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\eta^1\text{-PhPCPh}=\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (6.5), em 60% de rendimento, além da espécie bissubstituída $[\text{HIr}_4(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)(\eta^1\text{-PhPCPh}=\text{CPh})_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (6.6), em cerca de 10% de rendimento. Os dois compostos foram caracterizados através dos dados de espectroscopia no IV (Parte Experimental) e RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e ^1H (tabela 6.2), e o composto 6.5 foi estudado também através de análise de difração de raios-X de monocristal.

Tabela 6.2 - Dados de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e ^1H dos clusters $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\eta^1\text{-PhPCPh}=\text{CPh})(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (6.5A-6.5D), $[\text{HIr}_4(\text{CO})_7(\eta^1\text{-PhPCPh}=\text{CPh})_2(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (6.6A-6.6B), $[\text{HIr}_4(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhPCPh}=\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (6.7), $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-PhPCPh}=\text{CPh})]$ (6.8), $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhPCPh}=\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (6.9), $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PhPCPh}=\text{CHPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (6.10) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-PhPCPh}=\text{CHPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (6.11).

clust.	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm), J = Hz	$\delta^1\text{H}$ (ppm), J = Hz
6.5A-	273,7 (s), -5,9 (s), -203,1 (s), 6.5A;	6,0 - 7,5 (m), -11,1 (d, $J_{\text{H-P}}$ 55);
6.5D ^a	271,6 (s), 1,7 (s), -201,7 (s), 6.5B; 257,6 (s), 0,5 (s), -153,9 (s), 6.5C; 255,4 (s), 1,1 (s), -165,0 (s), 6.5D	-11,3 (d, $J_{\text{H-P}}$ 55); -11,4 (d, $J_{\text{H-P}}$ 53); -11,7 (d, $J_{\text{H-P}}$ 50)
6.6A-	252,7 (br), -0,6 (s), -153,2 (br) e -213,2	6,0 - 7,5 (m), -11,3 (d, $J_{\text{H-P}}$ 59);
6.6B ^a	(br), 6.6A; 250,9 (br), -6,2 (s), -164,5 (d, $J_{\text{P-P}}$ 17 Hz) e -216,5 (br), 6.6B	-11,2 (d, $J_{\text{H-P}}$ 65)
6.7 ^a	189,6 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 176, 8), 154,0 (dd, $J_{\text{P-P}}$ 176, 4), 5,3 (dd)	6,4-7,8 (m), -9,3 (ddd, $J_{\text{H-P}}$ 35, 27, 8)
6.8 ^a	120,1(s)	6,5 - 8,0 (m)
6.9 ^a	195,1 (d, $J_{\text{P-P}}$ 185), 167,8(d)	6,5 - 8,0 (m), -11,1 (dd, $J_{\text{H-P}}$ 32, 29)
6.10 ^b	21,2 (d, $J_{\text{P-P}}$ 219), -88,6 (d)	6,5 - 8,0 (m), 7,6 (d, $J_{\text{H-P}}$ 22)
6.11 ^b	66,9 (d, $J_{\text{P-P}}$ 197), -73,5 (d)	6,5 - 8,0 (m), 6,3 (d, $J_{\text{H-P}}$ 21,2)

^a em CDCl_3 à temperatura ambiente; ^b em C_6D_6 à temperatura ambiente.

Os espectros de RMN de ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, em CDCl_3 , à temperatura ambiente, revelaram que os compostos 6.5 e 6.6 existem na forma de quatro e dois isômeros,

respectivamente, em solução. Cada composto exibe as seguintes proporções relativas entre os isômeros: **6.5A:6.5B:6.5C:6.5D** $\approx$ 5:1:1,5:2 e **6.6A:6.6B** $\approx$ 1,5:1,0.

O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da mistura **6.5A-6.5D** compreende quatro grupos de três singletos em δ 273,7, -5,9 e -203,1, **6.5A**; δ 271,6, 1,7 e -201,7, **6.5B**; δ 257,6, 0,5 e -153,9, **6.5C**; e δ 255,4, 1,1 e -165,0, **6.5D**. Em cada isômero, os dois sinais de fósforo em frequência mais alta foram atribuídos aos grupos $\mu\text{-PPh}_2$ e PPh_3 , por comparação com o espectro do precursor **1.3** (δ_{PPh_2} 276,2 e δ_{PPh_3} 0,42). O sinal em frequência mais baixa, em cada isômero, foi atribuído, por sua vez, ao grupo fosfireno introduzido ao poliedro na reação. O fato do sinal de fósforo deste grupo, nos quatro isômeros, aparecer em frequência bastante baixa, $\delta < -150$, confirma que não houve quebra de ligação P-C (o anel fosfireno continua intacto) e, portanto, os quatro isômeros apresentam ligantes η^1 -fosfireno ($\eta^1\text{-PhPCPh=CPh}$). O espectro de RMN de ^1H confirma a presença do ligante hidreto nos quatro isômeros: δ -11,1 (d, $J_{\text{H-P}}$ 55 Hz), -11,3 (d, $J_{\text{H-P}}$ 55 Hz), -11,4 (d, $J_{\text{H-P}}$ 53 Hz) e -11,7 (d, $J_{\text{H-P}}$ 50 Hz).

A semelhança entre os dados de RMN dos quatro isômeros indica que suas estruturas diferem, basicamente, na posição do ligante η^1 -fosfireno. Visto que este ligante comporta-se como uma fosfina ordinária (ligante doador-P), foi possível propor as posições prováveis deste ligante em cada isômero através dos valores relativos de $\Delta\delta$ ($\delta_{\text{coordenado}} - \delta_{\text{ligante livre}}$). Os grupos fosfirenos dos isômeros **6.5A** e **6.5B** exibem valores negativos de $\Delta\delta$ (-12,7 e -10,7 ppm, respectivamente), o que sugere que os anéis ocupem posições axial ou apical do poliedro. A posição apical, entretanto, foi inequivocamente confirmada pela determinação da estrutura de um dos isômeros, **6.5A** ou **6.5B**, através de um estudo de difração de raios-X. A estrutura deste isômero, que será discutida com mais detalhes abaixo, mostra o anel fosfireno coordenado à posição apical direcionada para a face do tetraedro metálico que contém o ligante hidreto (figura 6.10). Por motivos estéricos, é provável que o outro isômero (**6.5A** ou **6.5B**) apresente o ligante fosfireno na posição apical direcionada para a face que contém o grupo CO, que é menos volumoso que o grupo

PPh_2 (figura 6.10). Os isômeros **6.5C** e **6.5D** apresentam valores altos de $\Delta\delta$ (37,1 e 26,0 ppm) para os ligantes η^1 -fosfireno, sugerindo que estes ligantes ocupem uma das posições radiais do poliedro. Considerando a presença do ligante volumoso PPh_3 na base do poliedro metálico, é bastante provável que o ligante fosfireno nos dois isômeros coordene-se a um dos átomos de irídio ligados ao grupo $\mu\text{-PPh}_2$, como ilustrado na figura 6.10.

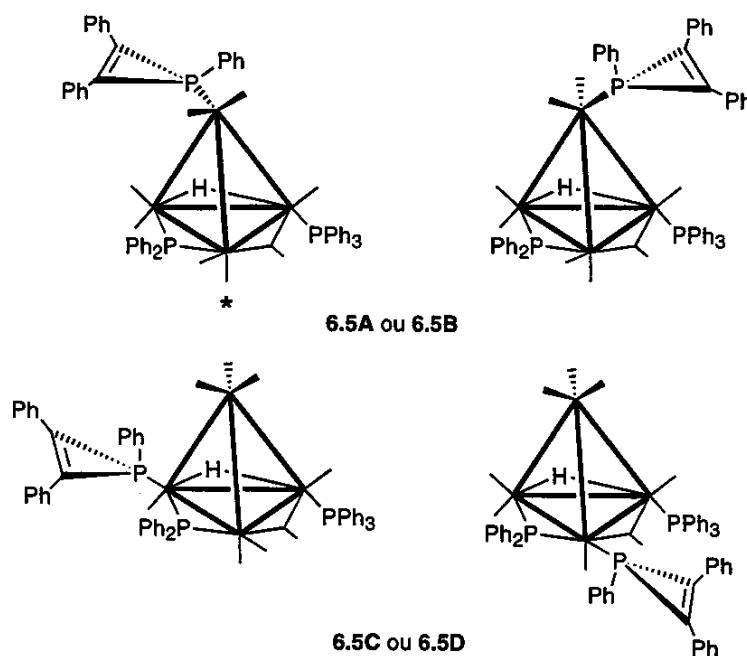


Figura 6.10 - Estruturas esquemáticas propostas para os compostos **6.5A-6.5D**. A estrutura marcada com (*) foi estabelecida por uma análise de difração de raios-X.

O composto bissubstituído **6.6**, por sua vez, mostra dois conjuntos de sinais no espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, em CDCl_3 , à temperatura ambiente, referentes aos dois isômeros: δ 252,7 (br), -0,6 (s), -153,2 (br) e -213,2 (br), **6.6A**; δ 250,9 (br), -6,2 (s), -164,5 (d, $J_{\text{P-P}}$ 17 Hz) e -216,5 (br), **6.6B**. Os sinais aparecem bastante alargados neste espectro o que impossibilitou obter os valores das constantes de acoplamento. Os dois sinais de fósforo em frequência mais alta, em cada isômero, são atribuídos aos ligantes $\mu\text{-PPh}_2$ e PPh_3 e os dois em frequência mais baixa aos ligantes η^1 -fosfireno. A comparação com os dados de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da mistura de isômeros do composto monossubstituído (**6.5A-6.5D**) sugere que os isômeros

6.6A e **6.6B** possuem um grupo fosfireno em uma posição apical ($\Delta\delta$ -22,9 e -26,2 ppm, respectivamente) e outro em uma posição radial ($\Delta\delta$ 37,1 e 34,2 ppm, respectivamente) do poliedro. Considerando, mais uma vez, que a posição apical direcionada à face que contém o grupo μ -PPh₂ e a posição radial adjacente ao grupo PPh₃ são menos favorecidas por motivos estéricos, as quatro prováveis estruturas dos isômeros **6.6A** e **6.6B** estão ilustradas na figura 6.11.

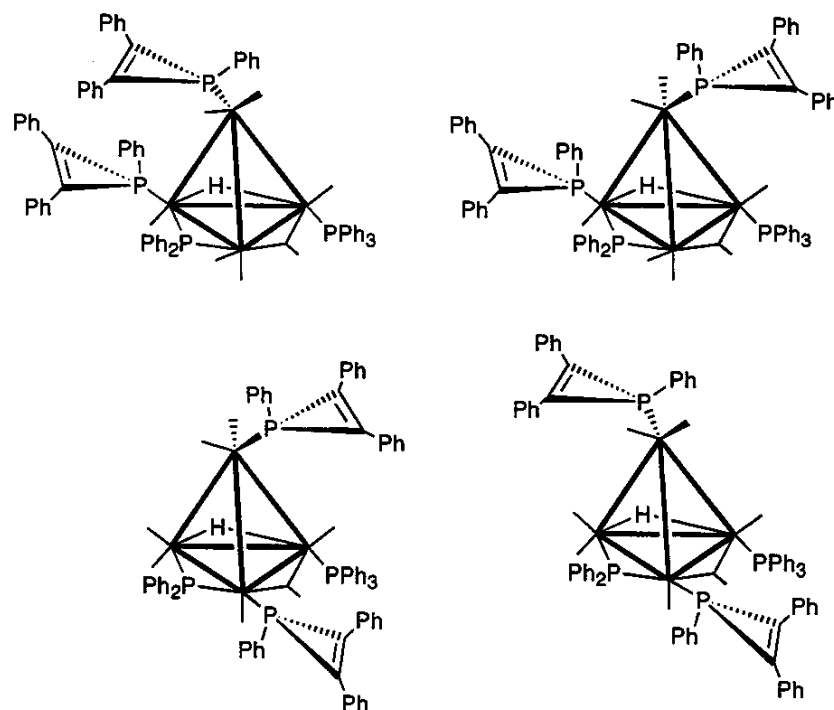


Figura 6.11 - Estruturas esquemáticas propostas para os compostos **6.6A** e **6.6B**.

Estrutura cristalina e molecular do cluster 6.5³⁴ - Monocristais adequados para a análise de difração de raios-X foram obtidos através da difusão lenta de hexano em uma solução em diclorometano da mistura **6.5A-6.5D**. A figura 6.12 ilustra a estrutura molecular determinada na análise, que posteriormente foi atribuída ao isômero **6.5A** ou **6.5B**, assim como alguns valores de distâncias e ângulos de ligação relevantes. A lista completa dos valores de distâncias e ângulos de ligação, bem como as coordenadas atômicas e os dados obtidos das estruturas cristalina e molecular, encontram-se no anexo IX. A estrutura deste composto apresenta o mesmo arranjo metálico observado para o precursor **1.3**,³⁵ com os ligantes hidreto,

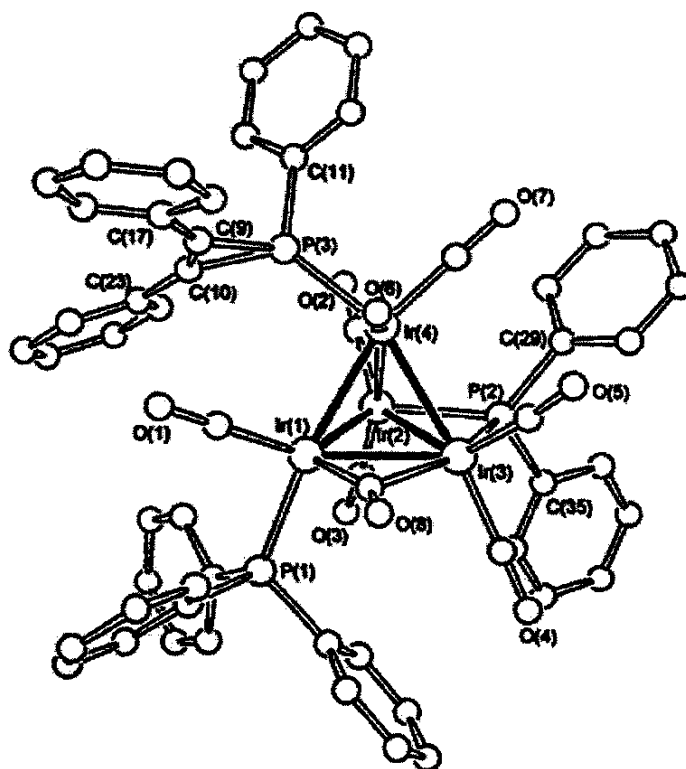


Figura 6.12 - Estrutura molecular do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\eta^1\text{-PhPCPh=CPh})(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**6.5A** ou **6.5B**). Comprimentos de ligação (Å) e ângulos selecionados ($^\circ$): Ir(1)-Ir(2) 2,798(1), Ir(1)-Ir(3) 2,753(1), Ir(1)-Ir(4) 2,704(1), Ir(2)-Ir(3) 2,804(1), Ir(2)-Ir(4) 2,727(1), Ir(3)-Ir(4) 2,720(1), Ir(1)-P(1) 2,331(6), Ir(2)-P(2) 2,291(5), Ir(3)-P(2) 2,308(5), Ir(4)-P(3) 2,319(6), P(3)-C(9) 1,74(2), P(3)-C(10) 1,77(2), C(9)-C(10) 1,30(3), P(1)-Ir(1)-Ir(4) 166,48(13), Ir(2)-P(2)-Ir(3) 75,13(16), P(3)-Ir(4)-Ir(3) 154,96(14), C(9)-P(3)-C(10) 43,6(9), C(9)-C(10)-P(3) 66,9(13), C(10)-C(9)-P(3) 69,5(14), C(9)-P(3)-Ir(4) 125,5(8), C(10)-P(3)-Ir(4) 130,7(8), C(17)-C(9)-P(3) 142,6(16), C(23)-C(10)-P(3) 146,4(17).

fosfido e carbonila em ponte formando o plano basal da molécula. A principal diferença com a estrutura do precursor é a presença do anel trifenilfosfireno no lugar de uma carbonila do irídio apical [Ir(4)]. O anel fosfireno coordena-se, como previsto pelos dados de RMN, através do átomo de fósforo [Ir(4)-P(3) 2,319(6) Å] em uma posição apical *transóide* ao Ir(3) [P(3)-Ir(4)-Ir(3) 154,0(1) $^\circ$] e direcionado à face do poliedro que contém o ligante hidreto [Ir(1)-Ir(2)-Ir(4)]. A coordenação do anel ao centro metálico não alterou a distância da ligação C-C intracíclica [C(9)-C(10) 1,30(3) Å; comparada com 1,299(3) Å do ligante livre⁸], porém resultou em diminuição das distâncias P-C do anel [P(3)-C(9) 1,74(2) e P(3)-C(10) 1,77(2) Å; comparada com 1,820(2) e 1,821(3) Å no ligante livre⁸]. Efeitos similares foram

observados na literatura pela coordenação de trifenilfosfireno aos fragmentos $\{\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)\}$ [P-C 1,776(9) e 1,782(9) Å^{27a}] e $\{\text{W}(\text{CO})_5\}$ [P-C 1,790(4) e 1,787(4) Å¹⁰]. Este comportamento é atribuído à diminuição da interação repulsiva entre o par de elétrons livre do fósforo e a dupla ligação, o que se deve ao comprometimento do par de elétrons na ligação M-P.

O ligante hidreto foi localizado entre os átomos Ir(1) e Ir(2) com o auxílio de um diagrama de preenchimento espacial, baseado nos raios de van der Waals de cada átomo da molécula. As distâncias Ir-Ir do tetraedro metálico no composto **6.5A** ou **6.5B** são semelhantes aos valores observados para o precursor **1.3**. As três arestas da base do poliedro que contém os ligantes fosfido [Ir(2)-Ir(3) 2,804(1) Å], carbonila [Ir(1)-Ir(3) 2,753(1) Å] e hidreto [Ir(1)-Ir(2) 2,798(1) Å] são mais longas que as três arestas que unem a base ao ápice do poliedro [Ir(1)-Ir(4) 2,704(1), Ir(2)-Ir(4) 2,727(1) e Ir(3)-Ir(4) 2,720(1) Å]. As sete carbonilas terminais são essencialmente lineares e são distribuídas no poliedro de modo que todos os centros metálicos obedecem a regra dos dezoito elétrons: uma no Ir(1), juntamente com o ligante PPh₃, e duas nos átomos de Ir(2), Ir(3) e Ir(4). A assimetria da carbonila coordenada em ponte [C(8)-Ir(1) 1,89(3) e C(8)-Ir(3) 2,24(2) Å] reflete a presença do ligante melhor doador-σ, PPh₃, no átomo Ir(1).

O fato dos derivados do cluster **1.3** contendo o anel trifenilfosfireno intacto serem estáveis, enquanto que os análogos do cluster **1.2** não puderam ser isolados, parece, à primeira vista, contraditório. Acredita-se que o processo de abertura do anel fosfireno seja governado pela doação de densidade eletrônica do metal para o orbital $\sigma^*(\text{P-C})$ do heterociclo, o que leva à adição oxidativa da ligação P-C. Considerando que o cluster contendo o ligante PPh₃ possui maior densidade eletrônica no poliedro metálico, seria esperado que a ativação da ligação P-C do anel fosfireno em **6.5A-6.5D** e **6.6A-6.6B** fosse mais fácil do que em derivados do cluster **1.2** análogos contendo ligantes η^1 -fosfireno. Este comportamento, porém, pode ser explicado assumindo que o processo de abertura do anel dá-se através da

coordenação prévia do par de elétrons do fósforo ao centro metálico, seguida da ativação da ligação P-C *via* interação η^2 -PC com um átomo metálico adjacente do poliedro. Esta interação, por sua vez, requer a dissociação de um grupo CO para a formação de um sítio vago, o que é menos favorável nos derivados de **1.3** contendo η^1 -fosfireno, em comparação com derivados análogos de **1.2**, devido à presença do ligante PPh₃.

Quando a mistura **6.5A-6.5D** foi armazenada em solução por um período longo, à temperatura ambiente, detectaram-se pequenas quantidades de um novo produto, o que, portanto, foi atribuído, antecipadamente, ao processo descrito acima. Com o intuito de acelerar este processo e obter maiores quantidades do novo produto, foi investigada a termólise da mistura de isômeros **6.5A-6.5D**, discutida abaixo.

6.3.3 - Termólise da mistura [HIr₄(CO)₈(PPh₃)(η^1 -PhPCPh=CPh)(μ -PPh₂)] (6.5A-6.5D**)**

Uma solução contendo a mistura dos complexos **6.5A-6.5D**, em tolueno, foi aquecida a 50°C durante 12 horas. Esta reação produziu o composto [HIr₄(CO)₇(PPh₃)(μ_3 - η^2 -PhPCPh=CPh)(μ -PPh₂)] (**6.7**) em 60% de rendimento, além de produtos de decomposição. O espectro no infravermelho na região de ν_{CO} de **6.7** comprovou que este era o produto formado quando a mistura **6.5A-6.5D** foi armazenada em solução à temperatura ambiente. O composto **6.7** também foi caracterizado por espectroscopia de RMN de ³¹P{¹H} e ¹H, tabela 6.2, além de uma análise de difração de raios-X de monocristal.

O espectro de RMN de ³¹P{¹H} do cluster **6.7**, em CDCl₃ à temperatura ambiente, consiste de três sinais que acoplam entre si em δ 189,6 (dd, J_{P-P} 176 e 8 Hz), 154,0 (dd, J_{P-P} 176 e 4 Hz) and 5,3 (dd). Os sinais de fósforo em frequência alta são atribuídos ao grupo μ -PPh₂ e ao ligante proveniente da abertura do anel fosfireno, enquanto que o sinal em frequência mais baixa é característico do grupo PPh₃. A grande mudança no deslocamento químico do grupo fosfireno, de cerca de δ

-200 em **6.5A-6.5D** para δ 189,6 ou 154,0 no cluster **6.7**, e a magnitude da constante de acoplamento com o grupo PPh_2 , confirmaram que o anel fosfireno sofreu quebra da ligação P-C formando um ligante fosfido semelhante aos dos compostos **6.3** e **6.4**. No entanto, diferentemente das espécies **6.3** e **6.4**, os valores de δ_P do composto **6.7** indicam que o processo de abertura do anel não resultou, neste caso, em diminuição da ordem de ligação M-M entre os átomos de irídio ligados aos fosfidos.³²

O espectro de RMN de ^1H de **6.7**, em CDCl_3 , à temperatura ambiente, mostra um sinal de hidreto em δ -9,3 (ddd, $J_{\text{H-P}}$ 35, 27 e 8 Hz). A presença deste ligante hidreto sugere que a transformação sofrida pelo anel fosfireno produziu um ligante metalaciclo-fosfido ($\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhPCPh=CPh}$), ao invés de um ligante alquenil-fosfido, que também foi observado nos compostos **6.3** e **6.4**. As constantes de acoplamento entre o hidreto e os fósforos dos dois grupos fosfido, 35 e 27 Hz, indicam que os três núcleos estão orientados de forma *transóide* entre si, possivelmente na mesma face triangular do poliedro. Com base nestes dados de espectroscopia a estrutura do composto **6.7** foi proposta, como mostrada na figura **6.13**, e, posteriormente, confirmada por uma análise de difração de raios-X que será descrita abaixo.

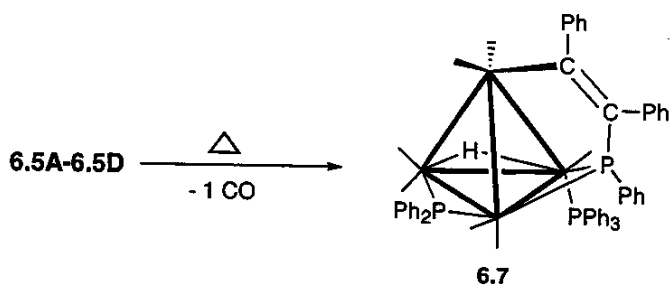


Figura 6.13 - Termólise do composto **6.5** (50°C, 12h). Estrutura esquemática proposta para o produto **6.7**.

Estrutura cristalina e molecular do cluster 6.7³⁴ - Monocristais adequados para a análise de difração de raios-X foram obtidos através da difusão lenta de hexano em uma solução em diclorometano do cluster **6.7**. A figura **6.14** ilustra a estrutura molecular determinada na análise, assim como alguns valores de distâncias

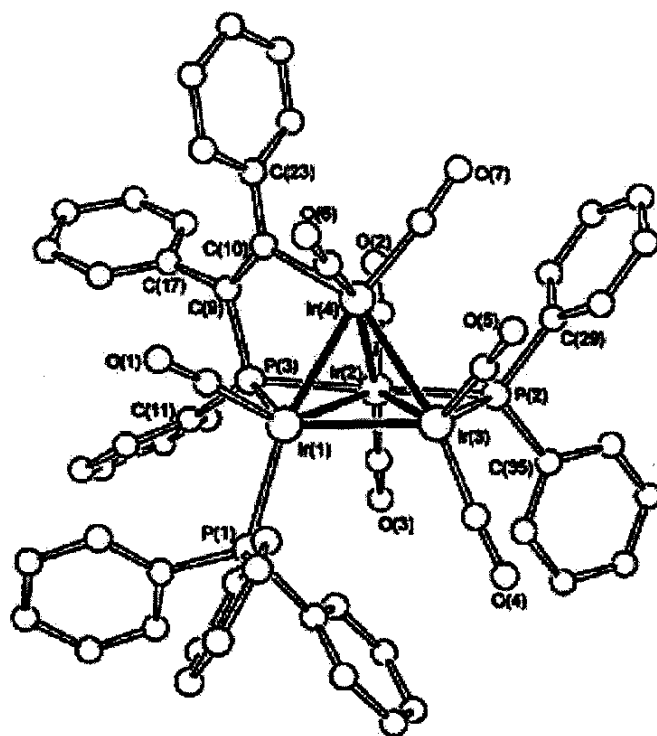


Figura 6.14 - Estrutura molecular do $[\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhPCPh=CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (6.7). Comprimentos de ligação (Å) e ângulos selecionados ($^\circ$): Ir(1)-Ir(2) 2,915(2), Ir(1)-Ir(3) 2,736(2), Ir(1)-Ir(4) 2,675(2), Ir(2)-Ir(3) 2,875(2), Ir(2)-Ir(4) 2,710(2), Ir(3)-Ir(4) 2,736(2), Ir(1)-P(1) 2,360(9), Ir(2)-P(2) 2,340(9), Ir(3)-P(2) 2,285(9), Ir(1)-P(3) 2,250(8), Ir(2)-P(3) 2,349(9), P(3)-C(9) 1,78(3), Ir(4)-C(10) 2,17(3), C(9)-C(10) 1,32(4), P(1)-Ir(1)-Ir(4) 166,3(2), Ir(2)-P(2)-Ir(3) 76,9(3), Ir(1)-P(3)-Ir(2) 78,7(3), P(2)-Ir(2)-P(3) 154,6(3), C(10)-C(9)-P(3) 118(2), C(9)-P(3)-Ir(1) 113,3(10), C(9)-P(3)-Ir(2) 107,8(11), P(3)-C(9)-C(10) 118(2), Ir(4)-C(10)-C(9) 113(2), Ir(2)-P(2)-Ir(3) 76,9, Ir(1)-P(3)-Ir(2) 78,7.

e ângulos de ligação relevantes. A lista completa dos valores de distâncias e ângulos de ligação, bem como as coordenadas atômicas e os dados obtidos das estruturas cristalina e molecular, encontram-se no anexo X. A molécula apresenta um arranjo de átomos metálicos formando um tetraedro distorcido, no qual as arestas da base, que contêm os ligantes hidreto [Ir(1)-Ir(3) 2,736(2) Å], $\mu\text{-PPh}_2$ [Ir(2)-Ir(3) 2,875(2) Å] e $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhPCPh=CPh}$ [Ir(1)-Ir(2) 2,915(2) Å], são mais longas que as três arestas que unem a base ao ápice do poliedro [Ir(1)-Ir(4) 2,675(2), Ir(2)-Ir(4) 2,720(2) e Ir(3)-Ir(4) 2,736(2) Å]. O grupo metalaciclo-fosfido, $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhPCPh=CPh}$, que resultou da abertura do anel fosfireno, coordena-se ao átomo de irídio apical *via* C(10) [Ir(4)-C(10) 2,17(3) Å]. As distâncias e ângulos de ligação deste grupo são

semelhantes àsquelas observadas no composto **6.3**, indicando que os carbonos C(9) e C(10) apresentam, essencialmente, hibridação sp^2 [C(9)-C(10) 1,32(4) Å; P(3)-C(9)-C(10) 118(2)°; C(9)-C(10)-C(23) 130(3)°]. Os planos Ir(1)-P(3)-Ir(2) e Ir(2)-P(2)-Ir(3) formam ângulos de apenas 9,5 e 0,6, respectivamente, com o plano basal Ir(1)-Ir(2)-Ir(3), o que explica a grandeza da constante de acoplamento entre os fósforos dos dois grupos fosfido ($^2J_{P-P}$ 176 Hz, tabela **6.2**). O ligante PPh_3 coordena-se a uma posição axial do Ir(1), o qual também contém um ligante carbonila em modo terminal. Os outros três átomos metálicos apresentam duas carbonilas em modo terminal cada, totalizando 7 carbonilas, uma a menos que o precursor **6.5**. Apesar deste cluster conter formalmente 60 elétrons de valência, apenas dois dos centros metálicos obedecem a regra dos 18 elétrons. A distância de ligação relativamente curta entre os átomos Ir(1) e Ir(4) [2,675(2) Å] pode, portanto, estar relacionada com uma redistribuição de densidade eletrônica entre um centro com 19e [Ir(1)], que contém o ligante PPh_3 , e um centro deficiente com 17e [Ir(4)].

Esta estrutura sugere, portanto, que este composto é formado a partir dos isômeros **6.5C** e/ou **6.5D**, visto que os dois compostos apresentam o anel fosfireno coordenado a uma posição radial da base do poliedro, enquanto que nos isômeros **6.5A** e **6.5B** o anel coordena-se a uma posição apical (veja figura **6.10**). A termólise de **6.5A-6.5D**, no entanto, é relativamente seletiva e o composto **6.7** foi produzido em 60% de rendimento, enquanto que os isômeros **6.5C** e **6.5D** correspondem, segundo os dados de RMN de $^{31}P\{^1H\}$, a pouco mais de 30% da mistura isomérica **6.5A-6.5D**. Esta observação sugere, portanto, que esta reação termolítica também envolve um processo de rearranjo de ligantes, provavelmente *via* migração do anel fosfireno dos isômeros **6.5A** e **6.5B** das posições apical para a base do poliedro.

No estudo da reação do cluster **1.3** com o anel 1,2,3-trifenilfosfireno foi possível observar, pela primeira vez, as duas etapas do processo proposto por A. J. Arce e colaboradores para a reação análoga com o cluster $[Ru_3(CO)_{12}]$ (veja a equação **6.26**).²⁹ Na reação deste fosfireno com o cluster $[Ru_3(CO)_{12}]$ os produtos da

simples substituição de uma carbonila pelo ligante η^1 -fosfireno e o da quebra da ligação P-C e interação dos três átomos ao triângulo metálico, análogos aos compostos **6.5** e **6.7**, não foram isolados ou observados no meio reacional.²⁹

A comparação entre o cluster **6.5** e os derivados do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (**1.1**) contendo o ligante η^1 -fosfireno (veja esquema **6.27**) é inevitável. Os compostos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\eta^1\text{-PhPCPh=CPh})]$ (**6.1**) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\eta^1\text{-PhPCPh=CPh})_2]$ (**6.2**) são bastante estáveis e não sofrem transformações quando armazenados em solução (diclorometano ou tolueno) à temperatura ambiente por longos períodos.³⁰ No capítulo 1 foi mostrado que o cluster **1.1** e seus derivados contendo ligantes-P são bem menos lábeis que o cluster **1.2** e seus derivados, o que explica a relativa estabilidade dos compostos **6.1** e **6.2** frente à ativação da ligação P-C do anel fosfireno.³⁰ O comportamento do cluster **6.5**, entretanto, sugeriu que a ativação do anel fosfireno do cluster **6.1** também pudesse ocorrer sob condições termolíticas, o que foi investigado neste trabalho de doutoramento e será apresentado a seguir.

6.3.4 - Termólise do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\eta^1\text{-PhPCPh=CPh})]$ (6.1**)**

Quando uma solução do cluster **6.1**, em tolueno, foi submetida às mesmas condições empregadas na termólise do cluster **6.5**, 50°C durante 12 horas, apenas pequena quantidade de um novo produto foi observada no meio reacional, $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-PhPCPh=CPh})]$ (**6.8**), juntamente com o material de partida em maior proporção, o que confirmou a maior estabilidade de **6.1**. O produto **6.8**, entretanto, foi obtido em excelente rendimento, > 80%, quando a solução do cluster **6.1** foi aquecida a 60°C durante 3 dias. A caracterização deste produto foi realizada por espectroscopia no IV (Parte Experimental) e RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (tabela **6.2**), e a sua estrutura foi determinada inequivocamente através de uma análise de difração de raios-X.

O espectro no IV do composto **6.8** apresenta uma banda característica de carbonila coordenada de modo ponte (1824 cm^{-1}). O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto **6.8** exhibe apenas um singlete em δ 120,1, referente ao fósforo do

ligante PhPCPh=CPh. Este sinal de fósforo em frequência relativamente alta em relação ao fósforo do precursor **6.1**, δ -185,2, indica que, assim como nos derivados do cluster **1.2**, o anel fosfireno de **6.1** sofreu quebra da ligação P-C formando um ligante fosfido. Entretanto, o estudo de difração de raios-X (veja abaixo) revelou que, neste caso, também ocorreu a quebra efetiva de uma ligação M-M e o novo ligante fosfido coordena-se aos quatro átomos metálicos de um arranjo com geometria balsa.

Estrutura cristalina e molecular do cluster 6.8³⁴ - Monocristais adequados para a análise de difração de raios-X foram obtidos através da difusão lenta de hexano a uma solução em diclorometano do cluster **6.8**. A figura **6.15** ilustra a estrutura molecular determinada na análise, assim como alguns valores de distâncias e ângulos de ligação relevantes. A lista completa dos valores de distâncias e ângulos de ligação, bem como as coordenadas atômicas e os dados obtidos das estruturas cristalina e molecular, encontram-se no anexo **XI**. A molécula apresenta um arranjo tetrametálico no qual os triângulos Ir(1)-Ir(2)-Ir(3) e Ir(4)-Ir(2)-Ir(3) formam um pequeno ângulo de 11,6° entre si, o que caracteriza uma geometria balsa levemente distorcida. O grupo metalaciclo-fosfido, $\mu_3\text{-}\eta^4\text{-PhPCPh=CPh}$, coordena-se aos quatro centros metálicos atuando, formalmente, como um ligante doador de 6 elétrons: três pelo átomo de fósforo, que se coordena de forma assimétrica aos átomos Ir(3) e Ir(4) [P-Ir(3) 2,281(2) e P-Ir(4) 2,309(2) Å], e três pelo fragmento C(Ph)=C(Ph)-, que forma uma ligação π com o átomo Ir(2) [C(17)-Ir(2) 2,296(9) e C(18)-Ir(2) 2,256(9) Å] e uma ligação σ com o átomo Ir(1) [C(18)-Ir(1) 2,067(13)]. Devido à interação π , a distância da ligação C(17)-C(18) é mais longa [1,428(12) Å] que a mesma ligação no composto **6.7** [C(9)-C(10) 1,32(4) Å], no qual o grupo metalaciclo-fosfido não está envolvido em interações π . O triângulo P-Ir(3)-Ir(4) é quase perpendicular ao arranjo metálico [P-Ir(3)-Ir(4) forma um ângulo de 80,6° com o triângulo Ir(3)-Ir(4)-Ir(2)]. As distâncias de ligação Ir-Ir variam de 2,6966(5) a 2,8242(5) Å, sendo que a ligação mais longa corresponde à aresta do poliedro que

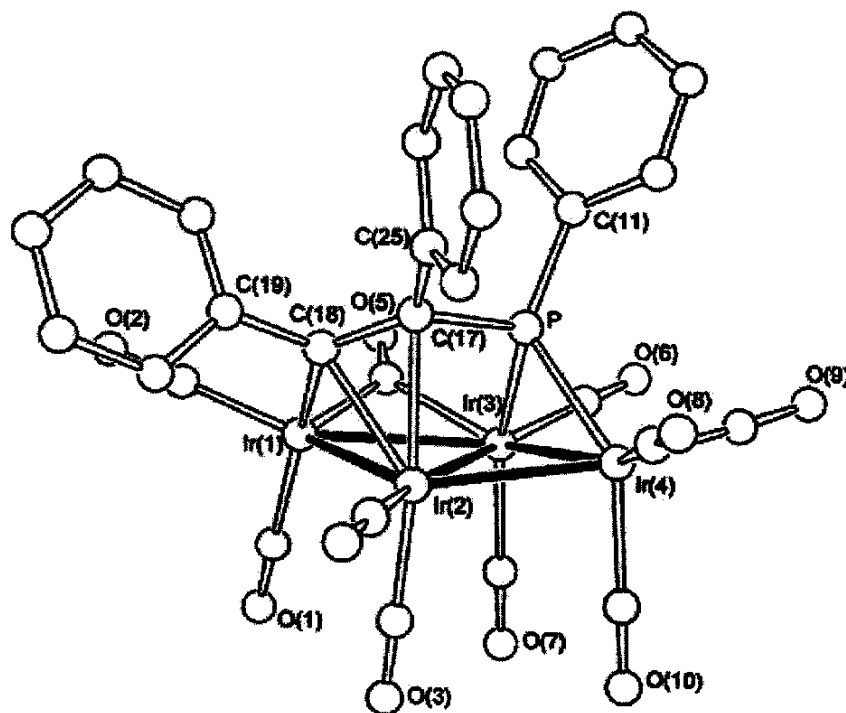


Figura 6.15 - Estrutura molecular do $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-PhPCPh=CPh})]$ (**6.8**). Comprimentos de ligação (Å) e ângulos selecionados ($^\circ$): Ir(1)-Ir(2) 2,6966(5), Ir(1)-Ir(3) 2,8242(5), Ir(2)-Ir(3) 2,8218(6), Ir(2)-Ir(4) 2,7901(5), Ir(3)-Ir(4) 2,7595(5), Ir(3)-P 2,281(2), Ir(4)-P 2,309(2), P-C(17) 1,803(10), P-C(11) 1,804(10), C(17)-C(18) 1,428(12), Ir(2)-C(17) 2,296(9), Ir(2)-C(18) 2,256(9), Ir(1)-C(18) 2,067(9), Ir(3)-P-Ir(4) 73,92(7), Ir(3)-P-C(17) 108,2(3), Ir(4)-P-C(17) 109,6(3), C(11)-P-C(17) 109,3(4), P-C(17)-C(18) 121,0(7), C(17)-C(18)-C(19) 117,3(8), C(18)-C(17)-C(25) 125,1(8).

contém um grupo carbonila coordenado em ponte [Ir(1)-Ir(3) 2,8242(5) Å]. As outras 9 carbonilas são terminais e estão distribuídas três no átomo Ir(4) e duas em cada um dos demais átomos metálicos. A molécula possui 62 elétrons, como esperado para um cluster tetranuclear com geometria balsa.

O composto **6.8** é muito semelhante ao composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\eta^1\text{-Ph})(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-PhPCH=CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**1.15**), cuja síntese, descrita no capítulo 1 (esquema 1.11), envolve a ativação da ligação P-C_{Ph} de um ligante $\text{Ph}_2\text{PC(H)CPh}$ em $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PC(H)CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**1.7**).³⁶ A principal diferença entre os dois compostos é a presença de um grupo CO em ponte e outro terminal em **6.8** no lugar dos grupos $\mu\text{-PPh}_2$ e $\eta^1\text{-Ph}$ no outro composto, como ilustrado na figura 6.16.

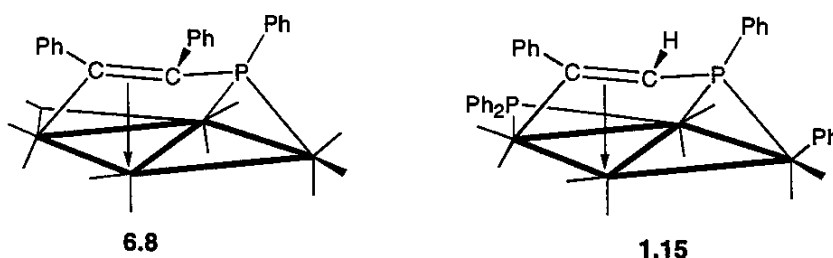


Figura 6.16 - Comparação entre as estruturas esquemáticas dos clusters **6.8** e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\eta^1\text{-Ph})(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-PhPCH=CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**1.15**).

6.3.5 - Reação do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]^-$ com 1,2,3-trifenilfosfireno (PhPCPh=CPh)

No capítulo 1 foi mostrado que a espécie aniônica $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]^-$ é um ótimo precursor para a síntese seletiva de derivados monosubstituídos do composto **1.2**, que são obtidos em rendimentos acima de 95% após a reação com o nucleófilo desejado e a subsequente protonação da espécie transiente formada.³⁵

A reação deste ânion com 1,2,3-trifenilfosfireno, em tolueno a -30°C , produziu, como esperado, o composto contendo apenas um grupo PhPCPh=CPh , $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhPCPh=CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**6.9**), em cerca de 25% de rendimento, além dos clusters **6.3** e **6.4**. Quando a reação foi realizada à temperatura ambiente, entretanto, apenas as espécies **6.3** e **6.4** foram isoladas após a protonação com CF_3COOH (cerca de 20 e 13% de rendimento, respectivamente). A estrutura do composto **6.9** foi estabelecida através dos dados de espectroscopia no IV e RMN de ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e análise elementar.

O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **6.9**, em CDCl_3 , à temperatura ambiente, contém dois dubletos em δ 195,1 ($J_{\text{P-P}}$ 185 Hz) e 167,8, confirmando que apenas um anel fosfireno foi incorporado ao poliedro na reação. A grandeza da constante de acoplamento entre os dois fósforos de **6.9** evidencia claramente que o grupo fosfireno sofreu quebra da ligação P-C resultando um ligante fosfido coplanar ao grupo $\mu\text{-PPh}_2$, como nos compostos **6.3**, **6.4** e **6.7**. A frequência relativamente alta dos sinais de fósforo dos dois fosfidos indica que estes grupos estão ligados a centros metálicos unidos por ligações M-M.³² O espectro de RMN de ^1H de **6.9**, em

CDCl_3 à temperatura ambiente, mostra um sinal de hidreto em δ -11,1 (dd, $J_{\text{H-P}}$ 32 e 29 Hz), indicando que a sua estrutura é similar à do composto **6.7**, com um ligante metalaciclo-fosfido formado pela adição oxidativa da ligação P-C do anel fosfireno ao poliedro metálico, figura **6.17**.

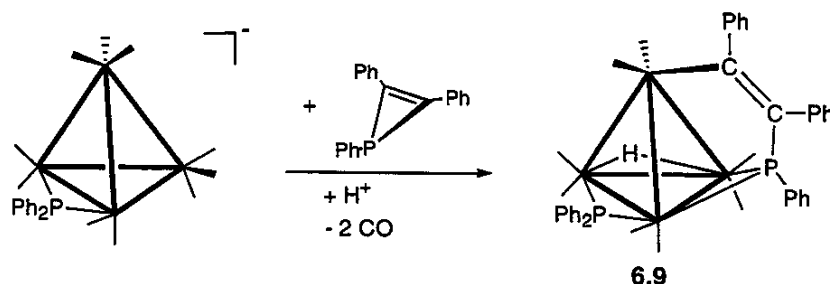


Figura 6.17 - Reação do cluster aniônico $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2)]^-$ com 1,2,3-trifenilfosfireno. Estrutura proposta para o composto **6.9**.

O composto **6.9**, portanto, difere de **6.7** apenas pela presença do ligante PPh_3 no lugar de uma carbonila, o que possibilita estudos comparativos interessantes visando, especialmente, avaliar a influência da densidade eletrônica do poliedro metálico no comportamento do ligante metalaciclo-fosfido. Neste trabalho (veja abaixo), foi investigada a reatividade dos dois compostos frente a monóxido de carbono, na expectativa de se promover a eliminação redutiva da ligação C-H, o que produziria o grupo alquenil-fosfido visto nos clusters **6.3** e **6.4**, ou a inserção de CO na ligação M-C do metalaciclo-fosfido.

6.3.6 - Reações dos clusters **6.7** e **6.9** com CO

Borbulhou-se CO às soluções dos clusters **6.7** e **6.9**, em C_6D_6 à temperatura ambiente, durante 2 horas, e, em seguida, analisaram-se as soluções finais por espectroscopia de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e ^1H , tabela **6.2**.

O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da solução contendo inicialmente o cluster **6.7**, que passou de verde para vermelho intenso, apresentou uma grande quantidade de sinais entre δ 170 e -70, sugerindo que, neste caso, a adição de CO levou a processos pouco seletivos, provavelmente envolvendo fragmentação e/ou expansão do poliedro metálico, que resultaram em diversos produtos.

A reação com o cluster **6.9**, por outro lado, foi bastante seletiva, posto que os dados de RMN revelaram a formação de um novo cluster, $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\mu\text{-PhPCPh=CHPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**6.10**), em rendimento quantitativo. O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostrou claramente o deslocamento dos sinais de fósforo do cluster **6.9** (δ 195,1 e 167,8) para frequências mais baixas, δ 21,2 (d, $J_{\text{P-P}}$ 219 Hz) e -88,6 (d), durante a formação do composto **6.10**. Os dois sinais de fósforo de **6.10** aparecem na faixa de frequência observada para compostos em que os grupos fosfido estão ligados a metais que não interagem através de ligação M-M, sugerindo a presença de pelo menos dois ligantes CO adicionais no poliedro do cluster **6.10**. No entanto, a grandeza do acoplamento entre os fósforos dos dois grupos fosfido indica que a quebra das duas ligações M-M não alterou significativamente a orientação relativa entre os dois ligantes. O espectro de RMN de ^1H *in situ* mostrou, por sua vez, o desaparecimento do sinal de hidreto do cluster **6.9** (δ -11,1) e o aparecimento de um sinal em δ 7,6 (d, $^3J_{\text{H-P}}$ 22 Hz), que é semelhante ao do hidrogênio alquênico do cluster **6.4** [δ 8,2 (d, $^3J_{\text{H-P}}$ 21,2 Hz)]. Este resultado indica que a adição de um terceiro CO promoveu a migração do ligante hidreto para o irídio apical e a eliminação redutiva da ligação C-H, formando o ligante alquênil-fosfido. Com base nestes dados, foi proposta uma estrutura para **6.10**, em que o arranjo tetranuclear apresenta duas arestas alongadas contendo os fosfidos $\mu\text{-PPh}_2$ e $\mu\text{-PhPCPh=CHPh}$ e três carbonilas adicionais em relação ao precursor **6.9**, figura **6.18**. As três carbonilas adicionais, que promoveram a quebra das duas ligações M-M e a formação do ligante alquênil-fosfido, foram distribuídas no poliedro de forma que todos os centros metálicos obedecem a regra dos 18 elétrons.

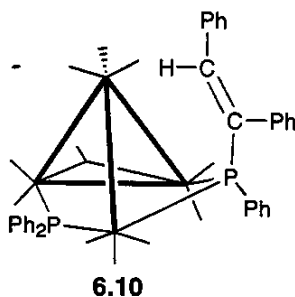


Figura 6.18 - Estrutura esquemática proposta para o composto **6.10**.

O composto **6.10** mostrou-se estável em solução na presença de atmosfera de CO, porém sofreu fácil conversão (> 90%) para um novo cluster, $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-PhPCPh=CHPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**6.11**), quando a atmosfera de CO foi removida da solução com argônio ou sob vácuo. Este processo é totalmente reversível, isto é, o composto **6.10** é quantitativamente regenerado quando CO é borbulhado à uma solução de **6.11**. O composto **6.11** foi isolado e caracterizado por métodos espectroscópicos (tabela **6.2**) e analítico, e a sua estrutura molecular foi estabelecida inequivocamente através de uma análise de difração de raios-X.

O composto **6.11** apresenta dois sinais de fósforo, em δ 66,9 (d, $J_{\text{P-P}}$ 197 Hz) e -73,5, no espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, em C_6D_6 à temperatura ambiente, sugerindo que, neste caso, apenas um dos grupos fosfido está ligado a centros metálicos que não estão envolvidos em ligação M-M. Este resultado indica, portanto, que um grupo CO do precursor **6.10** sofreu dissociação para formar novamente uma ligação M-M. O espectro de RMN de ^1H de **6.11** confirma a presença de um ligante alquênil-fosfido, como no precursor **6.10**. Neste caso, entretanto, o sinal do hidrogênio alquênílico aparece em frequência mais baixa em relação ao observado para o composto **6.10**, δ 6,3 (d, $J_{\text{H-P}}$ 21,2 Hz), revelando que a conversão de **6.10** para **6.11** envolveu um rearranjo do ligante alquênil-fosfido. O efeito protetor observado no hidrogênio alquênílico de **6.11** sugere uma interação do fragmento alquênico com um centro metálico. A figura **6.19** ilustra a estrutura proposta para **6.11** e as etapas que foram estabelecidas neste trabalho para a formação deste composto a partir do ânion $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]^-$. É bastante provável que **6.11** também possa ser formado, como representado na figura **6.19**, através do tratamento equimolar do composto **6.9** com CO. A estrutura proposta para **6.11** foi confirmada, posteriormente, por uma análise de difração de raios-X (veja abaixo).

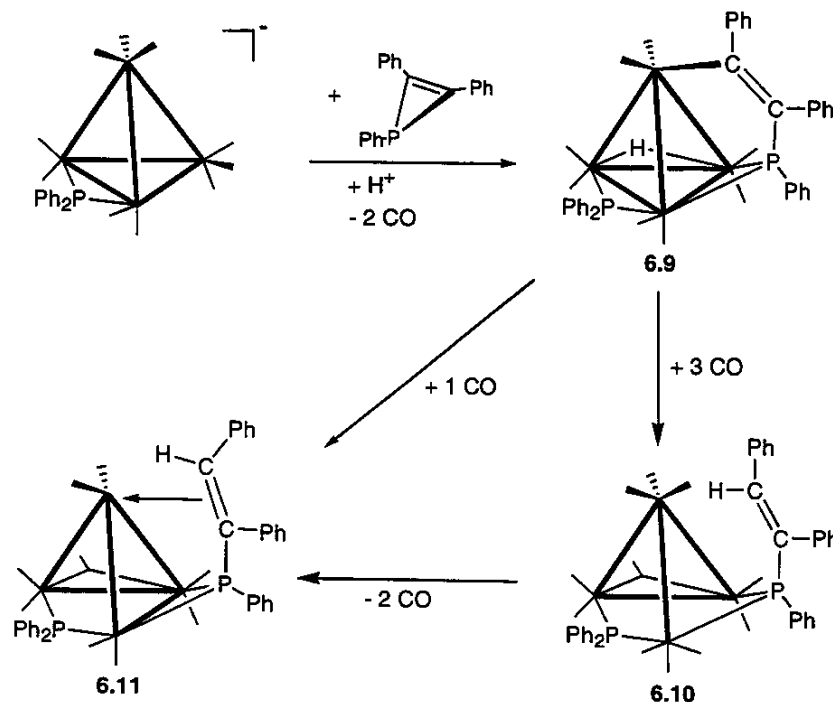


Figura 6.19 - Síntese dos clusters **6.9**, **6.10** e **6.11**. Estrutura esquemática proposta para **6.11**.

Estrutura cristalina e molecular do cluster 6.11³⁴ - Monocristais adequados para a análise de difração de raios-X foram obtidos através da difusão lenta de hexano a uma solução em diclorometano do cluster **6.11**. A figura **6.20** ilustra a estrutura molecular determinada na análise, assim como alguns valores de distâncias e ângulos de ligação relevantes. A lista completa dos valores de distâncias e ângulos de ligação, bem como as coordenadas atômicas e os dados obtidos das estruturas cristalina e molecular, encontram-se no anexo **XII**. A molécula consiste de um arranjo tetranuclear com geometria borboleta, no qual as duas extremidades são ligadas pelo grupo μ -PPh₂ [Ir(2)-P(2) 2,3423(18) and Ir(3)-P(2) 2,3539(18) Å]. As distâncias de ligação Ir-Ir variam de 2,7305(3) a 2,8752(4) Å, sendo que a ligação mais longa corresponde à aresta do poliedro que contém um grupo carbonila coordenado em ponte [Ir(1)-Ir(3) 2,8752(4) Å]. O ligante alquenil-fosfido interage com a face Ir(1)-Ir(2)-Ir(4) via átomo de fósforo [Ir(1)-P(1) 2,3117(17) e Ir(2)-P(1) 2,2856(17) Å] e via fragmento alquenila [-C(Ph)=C(H)Ph], que forma uma ligação

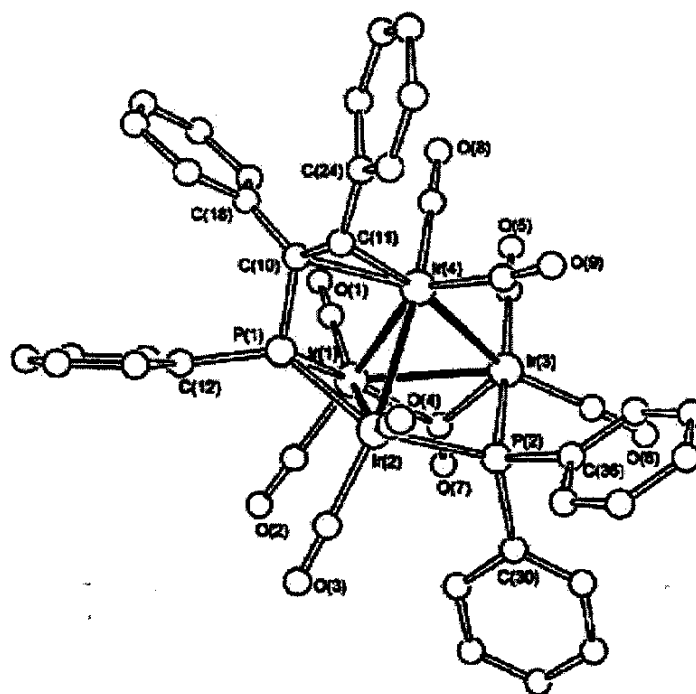


Figura 6.20 - Estrutura molecular do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-PhPCPh=CHPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**6.11**). Comprimentos de ligação (Å) e ângulos selecionados ($^\circ$): Ir(1)-Ir(2) 2,7305(4), Ir(1)-Ir(3) 2,8752(4), Ir(1)-Ir(4) 2,7889(4), Ir(2)-Ir(3) 3,598(4), Ir(2)-Ir(4) 2,7620(4), Ir(3)-Ir(4) 2,8002(4), Ir(1)-P(1) 2,3117(17), Ir(2)-P(1) 2,2856(17), Ir(2)-P(2) 2,3423(18), Ir(3)-P(2) 2,3539(18), P(1)-C(10) 1,798(7), C(10)-C(11) 1,405(9), Ir(4)-C(10) 2,319(6), Ir(4)-C(11) 2,324(6), Ir(1)-P(1)-Ir(2) 72,87(5), Ir(2)-P(2)-Ir(3) 100,01(6), P(1)-Ir(2)-P(2) 136,71(6), P(1)-C(10)-C(11) 119,3(5), C(10)-C(11)-C(24) 129,0(6), C(11)-C(10)-C(18) 121,7(6).

π com o átomo Ir(4) [Ir(4)-C(10) 2,319(6) and Ir(4)-C(11) 2,324(6) Å]. Como esperado, esta interação π promoveu um alongamento da ligação C(10)-C(11) [1,405(9) Å] em comparação com a mesma ligação no composto **6.3** [C(59)-C(60) 1,37(4) Å], no qual o grupo alquenil-fosfido não está envolvido em interações π . O composto **6.11** apresenta mais oito carbonilas terminais que estão distribuídas duas em cada átomo metálico. A contagem dos elétrons de valência de **6.11** está de acordo com a geometria borboleta do arranjo metálico (62 elétrons). O composto **6.11** é o primeiro exemplo de cluster carbonílico Ir_4 contendo um fragmento mono-olefina coordenado a um centro metálico a ser caracterizado por análise de difração de raios-X.

Apesar da adição de CO ao cluster **6.9** ter produzido, como esperado, produtos contendo um grupo alquenil-fosfido, **6.10** e **6.11**, como resultado da

eliminação redutiva da ligação C-H, o mesmo processo não foi observado com o cluster **6.7**. Este resultado mostra, portanto, que o aumento da densidade eletrônica do poliedro metálico devido à presença do ligante PPh_3 no cluster **6.7**, é capaz de estabilizar as ligações M-C e M-H frente à eliminação redutiva. O cluster **6.9**, que não contém o ligante PPh_3 no lugar de um CO, por outro lado, sofre fácil eliminação redutiva da ligação C-H, induzida pela adição de um grupo CO.

6.4 - Conclusões

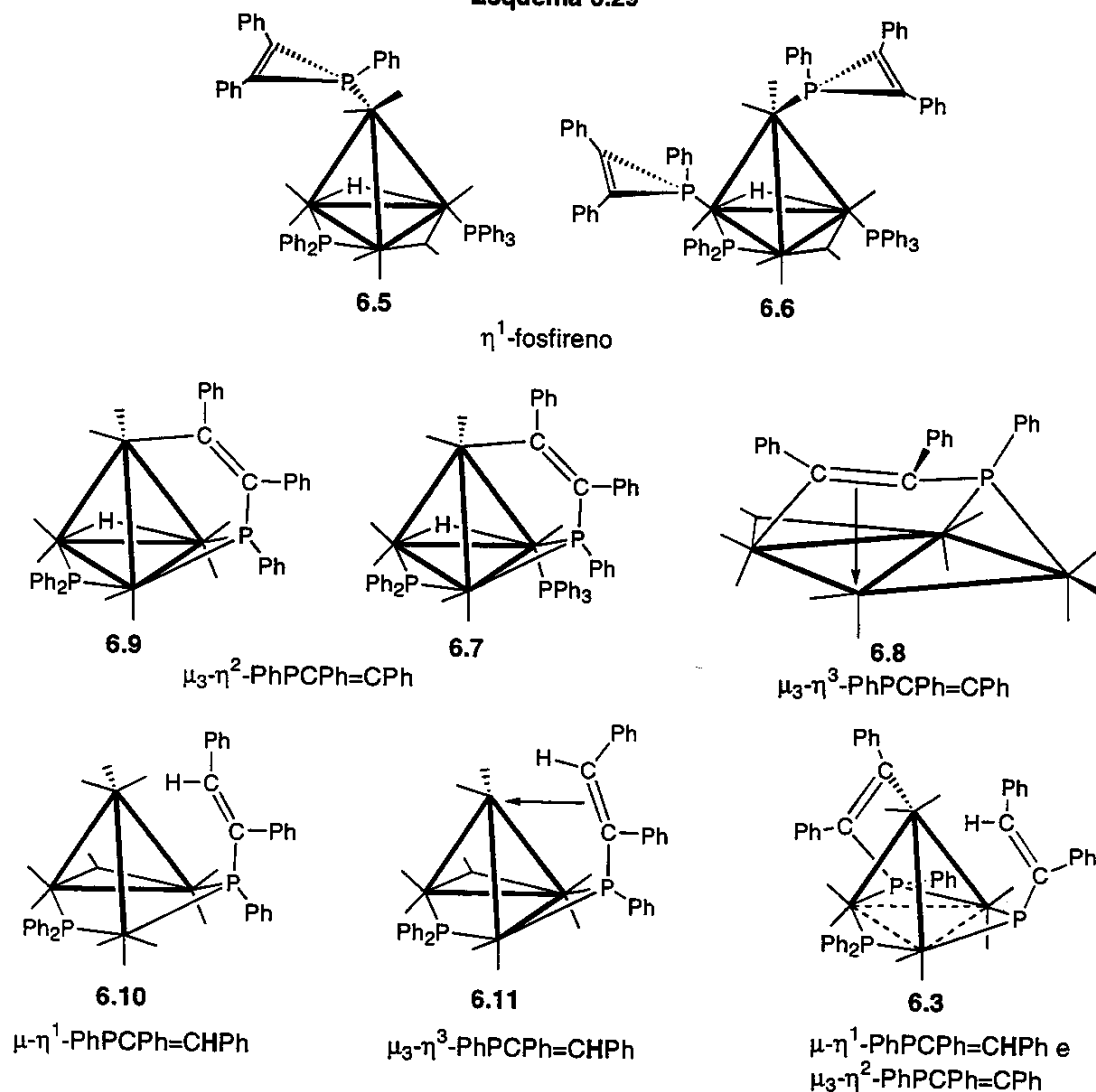
Foram identificadas, neste trabalho, várias possíveis etapas da interação e ativação do anel 1,2,3-trifenilfosfireno na esfera de coordenação do cluster **1.2** e seus derivados. De forma semelhante à observada na esfera de coordenação de alguns fragmentos mono-metálicos descritos na literatura, tais como " $\text{M}(\text{CO})_5$ " ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), a primeira etapa parece envolver uma interação η^1 do fosfireno *via* átomo de fósforo do heterociclo, que é introduzido ao poliedro metálico através da substituição de um CO. A estabilidade do complexo resultante contendo um grupo fosfireno intacto parece depender da facilidade com que um sítio vago adicional é gerado no cluster, *via* dissociação de CO ou quebra de ligação M-M. No caso da coordenação do fosfireno ao cluster **1.2**, que é extremamente lábil, foram isolados apenas derivados contendo ligantes resultantes de transformações do anel fosfireno *via* ativação da ligação P-C. Como nos casos de complexos mononucleares, esta ativação da ligação P-C produziu um ligante metalaciclo-fosfido ($\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhPCPh=CPh}$), cujo o átomo de fósforo encontra-se coordenado em ponte a dois centros metálicos. Com o cluster **1.3**, que é menos lábil devido à presença do ligante PPh_3 , foi possível isolar o derivado contendo o grupo η^1 -fosfireno, porém a ativação da ligação P-C foi facilmente induzida por aquecimento. Um processo semelhante foi observado com o derivado do cluster **1.1** contendo um ligante η^1 -fosfireno, porém este cluster é ainda menos lábil que **1.3** e o sítio vago para a ativação da ligação P-C, neste caso, parece ter sido gerado pela quebra de uma ligação M-M.

Como os clusters **1.2** e **1.3** contêm um ligante hidreto, o grupo metalaciclofosfido pode sofrer conversão para um alquenil-fosfido através da eliminação redutiva da ligação C-H. Este processo, entretanto, mostrou-se bastante sensível à densidade eletrônica do poliedro metálico. Na verdade, apenas nos derivados do cluster **1.2** foi observada a formação do ligante alquenil-fosfido, enquanto que nos derivados do cluster **1.3**, a presença do ligante PPh_3 , que é um bom doador- σ , estabiliza as ligações M-C e M-H e inibe a eliminação redutiva da ligação C-H.

O comportamento distinto do anel fosfireno nas esferas de coordenação dos clusters **1.2** e **1.3** mostra, mais uma vez, que os ligantes fosfina alteram significativamente a reatividade dos complexos.

Finalmente, este trabalho revelou cinco formas de coordenação do anel 1,2,3-trifenilfosfireno e seus produtos da ativação da ligação P-C, como ilustrado no esquema **6.29**.

Esquema 6.29



6.5 - Referências Bibliográficas

- 1 K. B. Dillon, F. Mathey e J. F. Nixon, em *Phosphorus: The Carbon Copy*; Wiley, 1998, cap. 8.
- 2 F. Mathey, *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 997.
- 3 F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, 26, 275.

- 4 (a) O. Wagner, M. Ehle e M. Regitz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1989**, 225; (b) O. Wagner, M. Ehle, M. Birkel, J. Hoffmann e M. Regitz, *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 1207.
- 5 O. Wagner, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1987**, 26, 1257.
- 6 S. S. Al-Juaid, D. Carmichael, P. B. Hitchcock, A. Marinetti, F. Mathey e J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1991**, 905.
- 7 D. Gonbeau e G. Pfister-Guillouzo, *Nouv. J. Chim.*, **1985**, 9, 71.
- 8 A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer e A. Mitschler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 45.
- 9 C. Mealli, D. M. Proserpio, *J. Chem. Ed.*, **1990**, 67, 39.
- 10 A. Marinetti e F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 4484.
- 11 (a) F. Mercier, B. Deschamps e F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 9098; (b) S. Holand e F. Mathey, *Organometallics*, **1988**, 7, 1796; (c) B. Deschamps e F. Mathey, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 354, 83; (d) C. Charrier, N. Maigrot e F. Mathey, *Organometallics*, **1987**, 6, 586; (e) J. Svara, A. Marinetti e F. Mathey, *Organometallics*, **1986**, 5, 1161; (f) J.-M. Alcaraz, J. Svara e F. Mathey, *Nouv. J. Chim.*, **1986**, 10, 321; (g) B. Deschamps e F. Mathey, *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 38, 4595.
- 12 F. Mercier e F. Mathey, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 1323.
- 13 B. Deschamps e F. Mathey, *Synthesis*, **1995**, 941.
- 14 A. Marinetti e F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 4700.
- 15 A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer e A. Mitschler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 667.
- 16 (a) R. Streubel, A. Ostrowski, S. Priemer, U. Rohde, J. Jeske e P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 257; (b) R. Streubel, J. Jeske, P. G. Jones e R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 80.
- 17 (a) A. Ostrowki, J. Jeske, F. Ruthe, P. G. Jones e R. Streubel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1997**, 1897; (b) R. Streubel, H. Wilkens e P. G. Jones, *Chem. Commun.*, **1998**, 1761.

- 18 N. Mézailles, N. Avarvari, D. Bourissou, F. Mathey e P. L. Floch, *Organometallics*, **1998**, 17, 2677.
- 19 (a) S. Lochschmidt, F. Mathey e A. Schmidpeter, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 2635; (b) F. Nief e F. Mathey, *Tetrahedron*, **1991**, 47, 6673.
- 20 (a) K. S. Fongers, H. Hogeveen e R. F. Kingma, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 643; (b) J. M. Vural, S. A. Weissman, S. G. Baxter, A. H. Cowley e C. M. Nunn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 462.
- 21 W. Schnurr e M. Regitz, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, 30, 3951.
- 22 H. Heydt, M. Ehle, S. Haber, J. Hoffmann, O. Wagner, A. Göller, T. Clark e M. Regitz, *Chem. Ber./Recueil*, **1997**, 130, 711.
- 23 A. Marinetti, J. Fischer e F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 5001.
- 24 A. Marinetti e F. Mathey, *Organometallics*, **1988**, 7, 633.
- 25 A. Marinetti e F. Mathey, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 5021.
- 26 F. Mathey, A. Marinetti e F. Mercier, *Synlett*, **1991**, 363.
- 27 (a) S. S. Al-Juaid, D. Carmichael, P. B. Hitchcock, S. Lochschmidt, A. Marinetti, F. Mathey e J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 1156; (b) D. Carmichael, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, F. Mathey e A. Pidcock, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **1987**, 30, 233; (c) D. Carmichael, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, F. Mathey e A. Pidcock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 762.
- 28 F. A. Ajulu, D. Carmichael, P. B. Hitchcock, F. Mathey, M. F. Meidine, J. F. Nixon, L. Ricard e M. L. Riley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 750.
- 29 A. J. Arce, Y. De Sanctis, R. Machado, M. V. Capparelli, J. Manzur e A. J. Deeming, *Organometallics*, **1995**, 14, 3592.
- 30 M. H. Araujo, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, S. I. Al-Resayes, R. S. Freire, A. A. Martins, M. D. Vargas e C. M. Ziglio, *manuscrito em preparação*.
- 31 M. H. A. Benvenuti, M. D. Vargas, D. Braga, F. Grepioni, B. E. Mann e S. Naylor, *Organometallics*, **1993**, 12, 2947.

- 32 A. J. Carty, S. A. Mac Laughlin e D. Nucciaroni, em *Phosphorus 31-NMR Spectroscopy In Stereochemical Analysis of Organic Compounds and Metal Complexes*, ed. J. G. Verkade e L. D. Quin, VCH, 1987, cap. 16.
- 33 (a) F. Asseid, J. Browning, K. R. Dixon e N. J. Meanwell, *Organometallics*, 1994, 13, 760; (b) J. Browning, K. R. Dixon e N. J. Meanwell, *Inorg. Chim. Acta*, 1993, 213, 171; (c) D. E. Berry, J. Browning, K. Dehghan, K. R. Dixon, N. J. Meanwell e A. J. Phillips, *Inorg. Chem.*, 1991, 30, 396; (d) A. M. Arif, D. E. Heaton, R. A. Jones, D. B. Kidd, T. C. Wright, B. R. Whittlesey, J. L. Atwood, W. E. Hunter e H. Zhang, *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 4065; (e) A. M. Arif, R. A. Jones, S. T. Schwab e B. R. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 1703.
- 34 As análises de difração de raios-X foram realizadas por Dr. P. B. Hitchcock na Universidade de Sussex, Reino Unido.
- 35 F. S. Livotto, P. R. Raithby e M. D. Vargas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 1797.
- 36 R. M. S. Pereira, F. Y. Fujiwara e M. D. Vargas, *Organometallics*, 1997, 16, 4833.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES GERAIS

A diferença entre o comportamento do cluster **1.2** e dos seus derivados contendo fosfinas e difosfinas nas reações estudadas neste trabalho, confirma a importância destes ligantes na sintonização da reatividade de clusters carbonílicos, especialmente em reações que envolvam a oxidação dos centros metálicos. A substituição de CO por fosfinas e difosfinas aumenta a densidade eletrônica do poliedro metálico dos derivados, o que favorece a ativação de ligações em reações de adição oxidativa através do mecanismo *via* 3 centros. Além disso, o aumento da densidade eletrônica do poliedro metálico estabiliza os produtos da adição oxidativa, nos quais os átomos metálicos encontram-se com estado de oxidação mais alto (+1). Esta estabilização é, portanto, mais efetiva quanto mais básica for a fosfina (alquil-fosfinas > aril-fosfinas). A capacidade das fosfinas em migrarem de um sítio metálico para outro também pode ser importante na estabilização de produtos, pois possibilita a formação de isômeros mais estáveis termodinamicamente.

No caso dos derivados monossubstituídos de **1.2**, as fosfinas parecem ser ligantes essencialmente espectadores (*i.e.*, não participam diretamente das reações), enquanto que nos derivados bissubstituídos as fosfinas atuam, em alguns casos, como grupos de saída para a coordenação de outros ligantes. Além de provocar a dissociação de ligantes, a adição de moléculas aos derivados de **1.2** também pode levar à quebra de ligações M-M, que, em alguns casos, resulta na fragmentação do poliedro metálico e formação de espécies de menores nuclearidades.

A espectroscopia de RMN de ^{31}P mostrou-se fundamental na caracterização dos derivados de **1.2** em solução, especialmente nos casos em que não foi possível obter monocristais para uma análise de difração de raios-X. Os valores de deslocamento químico dos átomos de fósforo dos ligantes fosfina têm grande dependência em relação à posição destes ligantes no poliedro metálico (axial, radial e apical). As comparações com os espectros de derivados do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ descritos na literatura são, portanto, bastante úteis para a proposição de estruturas para os derivados de **1.2** contendo fosfinas e difosfinas. No caso de ligantes mais complexos, como os fosfirenos, os valores de deslocamento químico também fornecem informações importantes sobre a forma de coordenação destes ligantes.

O monitoramento por RMN da reação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PMe}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2.1**) com H_2 , através da técnica PHIP, mostrou-se bastante eficiente para detectar a formação de intermediários e/ou produtos presentes em pequenas quantidades no meio reacional.

A existência de isômeros ópticos do cluster **1.2** e seus derivados foi comprovada pela co-cristalização dos dois isômeros no caso do composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhPCPh=CPh})(\mu\text{-PhPCPh=CHPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**6.3**). Indiretamente, a cristalização de derivados do cluster **1.2** contendo os ligantes $\mu\text{-H}$, $\mu\text{-PPh}_2$ e $\mu\text{-CO}$ em disposição diferente daquela observada na estrutura do isômero óptico do cluster **1.2** determinada por estudos de difração de raios-X, também evidencia a existência deste tipo de isomeria nos clusters estudados neste trabalho.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos nesta tese de doutoramento deixam algumas perspectivas interessantes para trabalhos futuros.

- Neste trabalho foram sintetizados dois dímeros de cluster a partir da reação do cluster **1.2** com as difosfinas dppe e dppb: $[\{\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-PPh}_2)\}_2(\text{L-L})]$ (L-L = dppe, **2.5**; dppb, **2.6**). Seria interessante estudar a reatividade destes clusters octanucleares e avaliar se cada unidade tetranuclear comporta-se como os outros derivados monosubstituídos de **1.2**. É possível que algumas reações levem a processos de desproporcionamento destes dímeros de clusters.
- O monitoramento por RMN da reação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PMe}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2.1**) com H_2 , utilizando-se a técnica PHIP, revelou um sistema bastante interessante. Diferentemente da reação do cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3]$ com H_2 ,¹ que também foi estudada por PHIP, não foi observada a formação de espécies mononucleares no meio reacional. O cluster **2.1**, portanto, é um bom candidato para se investigar a atividade catalítica em reações de hidrogenação de substratos orgânicos insaturados, na expectativa de se caracterizar um processo catalisado por cluster e não por fragmentos mononucleares.
- Caso o cluster **1.2** e seus derivados, especialmente a espécie **2.1**, apresentem atividade catalítica em reações de hidrogenação, seria interessante separar os

isômeros ópticos destas espécies através de colunas quirais para investigar a atividade em reações enancio-seletivas.

- Os clusters tri-hidreto $[(H)_3Ir_4(CO)_{9-n}L_n(\mu-PPh_2)]$ ($n = 1$, $L = PMe_3$, **3.1** e PPh_3 , **3.2**; $n = 2$, $L = PMe_3$, **3.3** e PPh_3 , **3.4** e $L_2 = dppe$, **3.5**) apresentam os átomos metálicos em estado de oxidação formal +1. Tendo-se em vista a rica química dos complexos mononucleares de Ir(I), seria bastante interessante investigar a reatividade destes clusters tri-hidreto.

- A ativação da ligação P-C do composto 1,2,3-trifenilfosfireno na esfera de coordenação dos clusters $[Ir_4(CO)_{11}(PhPCPh=CPh)]$ (**6.1**) e $[HIr_4(CO)_8(PPh_3)(PhPCPh=CPh)]$ (**6.5**), que são obtidos em altos rendimentos, sugerem que estes compostos são ótimos candidatos para se estudar a inserção de moléculas, tais como CO, H₂, alquinos e outras, na ligação P-C do anel fosfireno.

Referências Bibliográficas

- 1 C. J. Sleith, S. B. Duckett, R. J. Mawby e J. P. Lowe, *Chem. Commun.*, **1999**, 1223.

CAPÍTULO 8

PARTE EXPERIMENTAL

Todas as sínteses descritas abaixo foram realizadas em vidraria tipo *Schlenk* sob atmosfera de argônio.

Os solventes utilizados foram previamente purificados, através de métodos adequados,¹ e permaneceram em refluxo antes de cada reação, por no mínimo uma hora, sob agente secante apropriado: tetraidrofurano (Merck) com potássio metálico (J. T. Baker); diclorometano (Merck) com hidreto de cálcio (BDH); tolueno (Merck) com sódio metálico (Aldrich); n-hexano (Merck) com sódio metálico (Aldrich); dimetilformamida (Merck) com hidreto de cálcio (BDH). As transferências de solventes foram realizadas *via* cânula com pressão positiva de argônio. Antes de serem utilizados, todos os solventes foram congelados e evacuados, no mínimo três vezes, para a remoção dos gases dissolvidos. Os solventes deuterados foram destilados e armazenados sobre peneira molecular: CD₂Cl₂ (CIL), CDCl₃ (Aldrich), C₆D₆ (Aldrich) e tolueno-*d*₈ (Aldrich).

Os seguintes reagentes foram utilizados sem tratamento prévio: ácido trifluoracético (Merck), bis(difenilfosfina)butano (Aldrich), bis(difenilfosfina)etano (Aldrich), *cis*-bis(difenilfosfina)eteno (Aldrich), bis(difenilfosfina)metano (Aldrich), brometo de tetrabutilamônio (Aldrich), difenilfosfina (Aldrich), fenilacetileno (Aldrich), hexafluor-antimonato de prata (Aldrich), hexafluor-2-butino (Aldrich), hidrogênio (White Martins), iodo, monóxido de carbono (White Martins), monóxido de carbono-¹³C (Aldrich), trifenilfosfina (Strem), trimetilfosfina (Aldrich), Ir₄(CO)₁₂ (Strem).

O composto 1,8-diazobiciclo(5,4,0)undec-7-eno (DBU, Aldrich) foi destilado e armazenado sobre peneira molecular antes de ser utilizado. O óxido de trimetilamina (Me_3NO , Aldrich) foi purificado através de método publicado.²

Os compostos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]\text{Bu}_4\text{N}$,³ $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.2),⁴ $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.3),⁴ e 1,2,3-trifenilfosfireno⁵ foram preparados de acordo com procedimentos publicados.

A separação e purificação dos produtos foram realizadas por cromatografia em camada delgada [CCD, placa preparativa 20 x 20 cm com espessura de 1,0 mm; sílica gel (Fluka) ou alumina (Carlos Erba)] ou cromatografia em coluna [CC, sílica gel (Merck)]. O progresso das reações foi monitorado por CCD [placa analítica; sílica gel ou alumina com indicador fluorescente (254 nm) sobre poliéster ou alumínio (Aldrich)].

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro FT-IR Michelson (Bomem) no intervalo de 2200 a 1600 cm^{-1} , com as amostras em solução, utilizando-se cela de fluoreto de cálcio. Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos nos espectrofotômetros Bruker AC 300P e Varian Gemini 300. Nos espectros de RMN de ^1H foram utilizados como referência CH_2Cl_2 (δ 5,30), CHCl_3 (δ 7,27) ou C_6H_6 (δ 7,30), presentes nos respectivos solventes deuterados, ou SiMe_4 (δ 0). No caso dos espectros de RMN de ^{31}P , foi utilizado H_3PO_4 85% (δ 0) como referência externa.

As análises elementares dos compostos foram obtidas em um analisador elementar Perkin-Elmer CHN-2400.

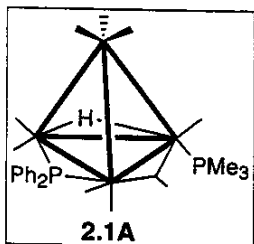
Os espectros de massas por ionização secundária foram obtidos em um espectrômetro VG AutoSpecFisons (SIMS), operando entre 25-30kV e uma corrente de 40 μA com um feixe de xenônio operando a 8 keV, na Universidade de Sussex (Reino Unido). Foram utilizados matriz líquida de álcool nitrobenzílico e fonte de iodeto de cézio para ionização.

As análises de difração de raios-X de mono-cristais foram realizadas em difratômetros Enraf-Nonius CAD4, na Universidade de Sussex (Reino Unido) ou na

Universidade de Bologna (Itália). Os anexos I-V contêm mais informações sobre as análises.

8.1 - Sínteses de derivados de $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.2) contendo fosfinas e difosfinas (Capítulo 2)

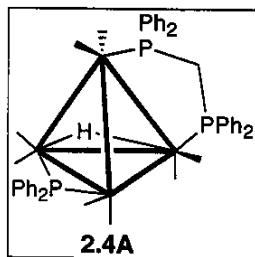
8.1.1 - Reação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.2) com PMe_3 . Síntese dos compostos $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PMe}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.1A-2.1C) e $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.2A-2.2C)



A uma solução do cluster **1.2** (100 mg, 0,081 mmol), a 25°C em tolueno (20cm³), foi adicionado lentamente (aproximadamente 1 hora) uma solução de PMe_3 (8,4 μl, 0,081 mmol), utilizando-se um funil de adição, e a mistura foi mantida sob agitação por aproximadamente 3 horas. Em seguida, o solvente foi removido parcialmente e a mistura final separada por CCD (CH_2Cl_2 /hexano - 2:3). Foram obtidos $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2.1A-C**) (50%), $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2.2A-C**) (~ 20%), o produto de partida **1.2** (~15%) e produtos de decomposição em pequenas quantidades. Os produtos foram recristalizados a partir de soluções de CH_2Cl_2 /hexano, produzindo microcristais vermelhos.

IV (hexano) ν_{CO} : **2.1A-C** 2072m, 2042vs, 2033s, 2014m, 2007m, 1996m, 1835br e 1812br; **2.2A-C** 2070vw, 2039s, 2008vs, 1975vs, 1961s, 1948s, 1814w(br) e 1795br cm⁻¹. Anal. calc. para $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{P}_2\text{Ir}_4$ (**2.1**): C 22.5 e H 1.6%; obtida: C 22.6 e H 1.4%. Anal. calc. para $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{O}_8\text{P}_3\text{Ir}_4$ (**2.2**): C 23.5 e H 2.2%; obtida: C 23.8 e H 2.3%.

8.1.2 - Reação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.2) com *dppm*. Síntese dos

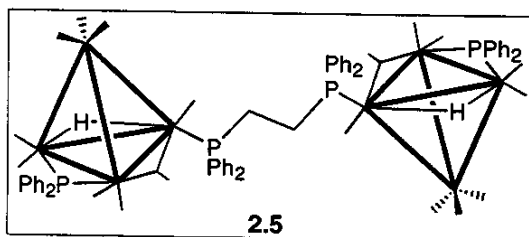


compostos $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{dppm})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.4A-2.4B) - Uma solução de *dppm* (31 mg, 0,081 mmol) em CH_2Cl_2 (5 cm^3) foi adicionada lentamente (aproximadamente 15 min) a uma solução do cluster **1.2** (100 mg, 0,081 mmol) em CH_2Cl_2 (20 cm^3), e a mistura foi mantida sob agitação, à temperatura

ambiente, por aproximadamente 2 horas. Em seguida, o solvente foi removido parcialmente e a mistura final separada por CCD (CH_2Cl_2 /hexano - 2:3). Foram obtidos os compostos $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{dppm})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2.4A** vermelho, R_f 0,69, ~35%; **2.4B** amarelo, R_f 0,49, ~15%), o produto de partida **1.2** (~10%), além de outros produtos em menores quantidades, que não foram isolados, e decomposição na linha base da placa cromatográfica. As tentativas de recristalização dos dois isômeros **2.4A** e **2.4B** produziram apenas microcristais vermelhos de **2.4A**.

IV (CH_2Cl_2) ν_{CO} : **2.4A** 2044w, 2011s, 1980w(sh); **2.4B** 2056vs, 2022s, 1992s, 1975m(sh), 1787w(br) cm^{-1} . Anal. calc. para $\text{C}_{45}\text{H}_{33}\text{O}_8\text{P}_3\text{Ir}_4$ (**2.4**): C 34,6 e H 2,1%; obtida: C 32,9 e H 2,2%. EM IS (**2.4A**) 1564 (M^+) = M' ; 1508 ($\text{M}' - 2\text{CO}$) $^+$; 1374 ($\text{M}' - 4\text{CO} - \text{PhH}$) $^+$; 1346 ($\text{M}' - 5\text{CO} - \text{PhH}$) $^+$.

8.1.3 - Reação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.2) com *dppe*. Síntese do



composto $[\{\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-PPh}_2)\}_2(\text{dppe})]$ (2.5) - Uma solução de *dppe* (18 mg, 0,044

mmol) em CH_2Cl_2 (5 cm^3) foi adicionada lentamente (aproximadamente 15 min) a uma solução do cluster **1.2** (55 mg, 0,044

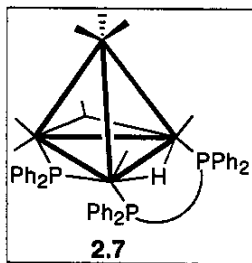
mmol) em CH_2Cl_2 (10 cm^3), e a mistura foi mantida sob agitação, à temperatura ambiente, por aproximadamente 7 horas. Em seguida, o solvente foi removido parcialmente e a mistura final separada por CCD (CH_2Cl_2 /hexano - 2:3). Foram obtidos o composto $[\{\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-PPh}_2)\}_2(\text{dppe})]$ (**2.5**) (40%) e o material de partida **1.2** (~10%), além de produtos de decomposição. O composto **2.5** foi

recristalizado a partir de uma solução de CH_2Cl_2 /hexano, a 4°C , produzindo microcristais vermelhos.

IV (hexano) ν_{CO} : **2.5** 2070s, 2040s, 2032vs, 2006s, 1998m, 1972m, 1735w(br) cm^{-1} .

Anal. calc. para $\text{C}_{68}\text{H}_{46}\text{O}_{18}\text{P}_4\text{Ir}_8 \cdot 0,5\text{C}_6\text{H}_{14}$ (**2.5**): C 29,9 e H 1,9%; obtida: C 29,9 e H 2,4%.

8.1.4 - Reação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.2**) com *dppb*. Síntese dos compostos $[\{\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-PPh}_2)\}_2(\text{dppb})]$ (**2.6**) e $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{dppb})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2.7**)** - Uma solução de *dppb* (19

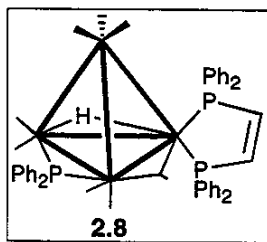


mg, 0,044 mmol) em CH_2Cl_2 (5 cm^3) foi adicionada lentamente (aproximadamente 15 min) a uma solução do cluster **1.2** (55 mg, 0,044 mmol) em CH_2Cl_2 (10 cm^3), e a mistura foi mantida

sob agitação, à temperatura ambiente, por aproximadamente 7 horas. Em seguida, o solvente foi removido parcialmente e a mistura final separada por CCD (CH_2Cl_2 /hexano - 2:3). Foram obtidos os compostos $[\{\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-PPh}_2)\}_2(\text{dppb})]$ (**2.6**, R_f 0,53, 35%) e $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{dppb})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2.7**, R_f 0,37, 25%), e o material de partida **1.2** (~10%), além de produtos de decomposição. Os dois produtos, **2.6** e **2.7**, foram recristalizados a partir de soluções de CH_2Cl_2 /hexano, produzindo microcristais vermelhos.

IV (hexano) ν_{CO} : **2.6** 2070s, 2033vs, 2006s, 1996m, 1978m, 1813w(br); **2.7** 2060vs, 2024s, 1999s, 1974m, 1823w(br) cm^{-1} . Anal. calc. para $\text{C}_{70}\text{H}_{50}\text{O}_{18}\text{P}_4\text{Ir}_8 \cdot 0,5\text{C}_6\text{H}_{14}$ (**2.6**): C 30,3 e H 2,0%; obtida: C 30,3 e H 2,1%. Anal. calc. para $\text{C}_{48}\text{H}_{39}\text{O}_8\text{P}_3\text{Ir}_4$ (**2.7**): C 35,9 e H 2,5%; obtida: C 33,5 e H 2,6%. EM IS (**2.7**) $1606 (\text{M})^+ = \text{M}'$; $1578 (\text{M}' - 1\text{CO})^+$; $1550 (\text{M}' - 2\text{CO})^+$; $1444 (\text{M}' - 3\text{CO} - \text{PhH})^+$.

8.1.5 - Reação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.2) com *dppet*. Síntese do



composto $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{dppet})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.8) - Uma solução de *dppet* (18 mg, 0,044 mmol) em CH_2Cl_2 (5 cm^3) foi adicionada lentamente (aproximadamente 15 min) a uma solução do cluster **1.2** (55 mg, 0,044 mmol) em CH_2Cl_2 (10 cm^3), e a mistura foi mantida sob agitação, à temperatura ambiente, por

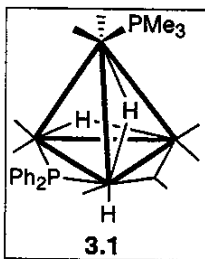
aproximadamente 6 horas. Em seguida, o solvente foi removido parcialmente e a mistura final separada por CCD (CH_2Cl_2 /hexano - 2:3). Foram obtidos o composto $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{dppet})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.8) (50%) e o material de partida **1.2** (~20%), além de produtos de decomposição. O composto **2.8** foi recristalizado a partir de uma solução de CH_2Cl_2 /hexano, a 4°C, produzindo microcristais vermelhos.

IV (hexano) ν_{CO} : **2.8** 2056s, 2024vs, 2011vs, 1992s, 1969m, 1945m cm^{-1} . Anal. calc. para $\text{C}_{47}\text{H}_{33}\text{O}_8\text{P}_3\text{Ir}_4$ (**2.8**): C 35,1 e H 2,1%; obtida: C 35,4 e H 2,4%. EM IS (**2.8**) 1576 (M)⁺ = M' ; 1548 ($\text{M}' - 1\text{CO}$)⁺; 1520 ($\text{M}' - 2\text{CO}$)⁺; 1492 ($\text{M}' - 3\text{CO}$)⁺; 1414 ($\text{M}' - 3\text{CO} - \text{PhH}$)⁺.

8.2 - Reações de derivados do cluster

$[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.2) com hidrogênio (Capítulo 3)

8.2.1 - Reação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PMe}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.1A) com H_2 . Síntese do

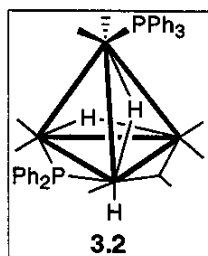


composto $[(\text{H}_3)\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3.1) - A uma solução do cluster **2.1A** (40 mg, 0,031 mmol) em tolueno (20 cm^3), a 45°C, foi borbulhado gás hidrogênio durante aproximadamente 4h. Durante a reação foi observada uma mudança na cor da solução de vermelho para amarelo. O solvente foi evaporado e mistura final dissolvida em CH_2Cl_2 para a purificação por CCD (CH_2Cl_2 /hexano - 3:7), que revelou a presença do composto $[(\text{H}_3)\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3.1) em alto rendimento

(>90%). O composto **3.1** foi recrystalizado a partir de uma solução de CH_2Cl_2 /hexano, a 4°C , produzindo microcristais amarelos.

IV (hexano) ν_{CO} : **3.1** 2061m, 2032vs, 2016vs, 2008s, 1991m, 1982m, 1970m, 1820w(br) cm^{-1} .

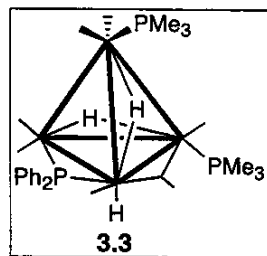
8.2.2 - Reação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**1.3**) com H_2 . Síntese do



composto $[(\text{H}_3)\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**3.2**) - A uma solução do cluster **1.3** (40 mg, 0,027 mmol) em tolueno (20 cm^3), a 45°C , foi borbulhado gás hidrogênio durante aproximadamente 5h. Durante a reação foi observada uma mudança na cor da solução de vermelho para amarelo. O solvente foi evaporado e a mistura final dissolvida em CH_2Cl_2 para a purificação por CCD (CH_2Cl_2 /hexano - 2:3), que revelou a presença do composto $[(\text{H}_3)\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**3.2**) em alto rendimento (>90%). O composto **3.2** necessita ser armazenado sob atmosfera de H_2 , pois sofre rápida decomposição mesmo quando armazenado no estado sólido sob argônio.

IV (hexano) ν_{CO} : **3.2** 2043vs, 2023s, 1998vs, 1978m, 1957w, 1790w(br) cm^{-1} .

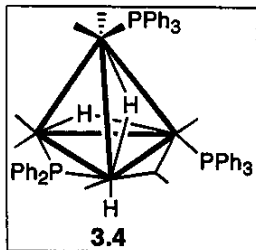
8.2.3 - Reação de $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2.2A-2.2C**) com H_2 . Síntese do



composto $[(\text{H}_3)\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**3.3**) - A uma solução dos clusters **2.2A-2.2C** (50 mg, 0,032 mmol) em tolueno (20 cm^3), a 45°C , foi borbulhado gás hidrogênio durante aproximadamente 6h. Durante a reação foi observada uma mudança na cor da solução de vermelho escuro para amarelo. O solvente foi evaporado e a mistura final dissolvida em CH_2Cl_2 para a purificação por CCD (CH_2Cl_2 /hexano - 2:3), que revelou a presença de apenas um produto, $[(\text{H}_3)\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**3.3**), em alto rendimento (>90%). O

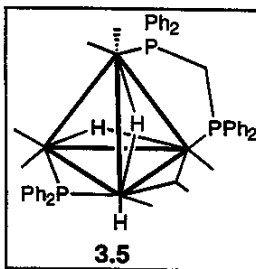
composto **3.3** foi recrystalizado a partir de uma solução de CH_2Cl_2 /hexano, a 4°C , produzindo microcristais amarelos.

8.2.4 - Reação de $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.3A-2.3C) com H_2 . Síntese do



composto $[(\text{H}_3)\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3.4) - A uma solução dos clusters 2.3A-2.3C (50 mg, 0,030 mmol) em tolueno (20 cm^3), a 45°C , foi borbulhado gás hidrogênio durante aproximadamente 6h. Durante a reação foi observada uma mudança na cor da solução de vermelho escuro para amarelo. O solvente foi evaporado e a mistura final dissolvida em CH_2Cl_2 para a purificação por CCD ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano} - 2:3$), que revelou a presença de apenas um produto, $[(\text{H}_3)\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3.4), em alto rendimento ($>90\%$). O composto 3.4 foi recrystalizado a partir de uma solução de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$, a 4°C , produzindo microcristais amarelos.

8.2.5 - Reação de $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{dppm})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.4A-2.4B) com H_2 . Síntese do

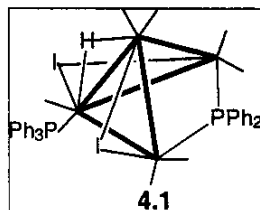


composto $[(\text{H}_3)\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\text{dppm})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3.5) - A uma solução dos clusters 2.4A-2.4B (50 mg, 0,032 mmol) em tolueno (20 cm^3), a 45°C , foi borbulhado gás hidrogênio durante aproximadamente 6h. Durante a reação foi observada uma mudança na cor da solução de vermelho escuro para marrom. O solvente foi evaporado e a mistura final dissolvida em CH_2Cl_2 para a purificação por CCD ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano} - 2:3$). O composto $[(\text{H}_3)\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\text{dppm})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3.5, 60%) foi obtido juntamente com vários outros produtos em baixas concentrações, que não foram isolados, além de decomposição.

8.3 - Reações de derivados do cluster

[HIr₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)] (1.2) com iodo (Capítulo 4)

8.3.1 - Reação do cluster [HIr₄(CO)₉(PPh₃)(μ-PPh₂)] (1.3) com I₂. Síntese do

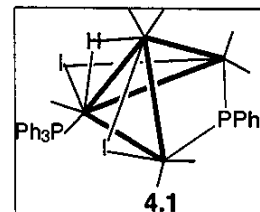


composto [HIr₄(CO)₇(PPh₃)(μ-PPh₂)(μ-I)₂] (4.1) (Método I) -

A uma solução do cluster 1.3 (40 mg, 0,027 mmol) em tolueno (20cm³), a 25°C, foi adicionada lentamente uma solução de I₂ (7 mg, 0,027 mmol) e a mistura foi mantida sob agitação por aproximadamente 3 horas. Em seguida, o solvente foi evaporado e a mistura final, dissolvida em CH₂Cl₂ para purificação por CCD (CH₂Cl₂/hexano - 2:3). Foram obtidos o composto [HIr₄(CO)₇(PPh₃)(μ-PPh₂)(μ-I)₂] (4.1) (50%), o material de partida 1.3 (15%), além de outros compostos em baixas concentrações, que não foram isolados, e decomposição. O composto 4.1 foi recristalizado a partir de uma solução de CH₂Cl₂/hexano, produzindo microcristais vermelhos.

IV (hexano) ν_{CO} : 4.1 2067s, 2045vs, 2012s, 2001s cm⁻¹. Anal. calc. para C₃₇H₂₆O₇P₂Ir₄ (4.1): C 26,9 e H 1,6%; obtida: C 26,6 e H 1,7%.

8.3.2 - Reação de [HIr₄(CO)₈(PPh₃)₂(μ-PPh₂)] (2.3A-2.3C) com I₂. Síntese do



composto [HIr₄(CO)₇(PPh₃)(μ-PPh₂)(μ-I)₂] (4.1) (Método II)

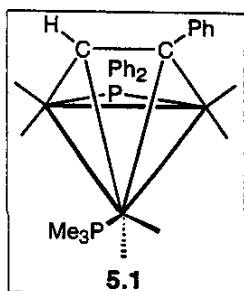
- A uma solução dos clusters 2.3A-2.3C (50 mg, 0,030 mmol) em tolueno (20cm³), a 25°C, foi adicionada lentamente uma solução de I₂ (8 mg, 0,031 mmol), e a mistura foi mantida sob agitação por aproximadamente 5 horas. Em seguida, o solvente foi evaporado e a mistura final dissolvida em CH₂Cl₂ para a purificação por CCD (CH₂Cl₂/hexano - 2:3). Foram obtidos o composto [HIr₄(CO)₇(PPh₃)(μ-PPh₂)(μ-I)₂] (4.1) (30%), o material de partida 1.3 (15%), além de outros compostos em baixas concentrações, que não foram isolados, e decomposição. O composto 4.1 foi recristalizado a partir de uma solução de CH₂Cl₂/hexano, produzindo microcristais vermelhos.

8.3.3 - Reação de $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.3A-2.3C) com MeI - A uma solução dos clusters 2.3A-2.3C (50 mg, 0,030 mmol) em tolueno (20cm^3), a 50°C , foi adicionado MeI (7,5 μl , 0,120 mmol). A reação foi realizada em um tubo Schlenk fechado com tampa de *teflon* para que não ocorresse a evaporação do MeI. O monitoramento da reação por CCD e espectroscopia no IV revelou que nenhum produto foi formado sob estas condições durante aproximadamente 3 dias.

8.3.4 - Reação de $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.3A-2.3C) com O_2 - A uma solução dos clusters 2.3A-2.3C (50 mg, 0,030 mmol) em tolueno (20cm^3), a 50°C , foi borbulhado gás oxigênio por aproximadamente 6h. O monitoramento da reação por CCD e espectroscopia no IV revelou que nenhum produto foi formado sob estas condições.

8.4 - Reações de derivados do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ com alquinos (Capítulo 5)

8.4.1 - Reação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PMe}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.1) com HCCPh . Síntese



do composto $[\text{Ir}_3(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (5.1)

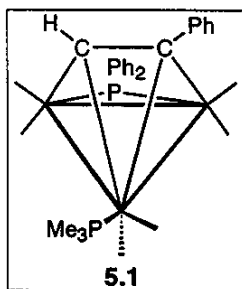
(Método I) - Um excesso de PhCCH (31 μl) foi adicionado a uma solução do cluster 2.1 (90 mg, 0,070 mmol) em tolueno (20cm^3).

A mistura foi mantida sob agitação por aproximadamente 18h a 50°C . Em seguida, o solvente foi evaporado e a mistura final

dissolvida em CH_2Cl_2 para separação por CCD ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ - 2:3). Foram obtidos o composto $[\text{Ir}_3(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhCCH})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (5.1) (39%), o material de partida (~ 10%) e outros produtos minoritários, além de decomposição em pequenas quantidades. O composto 5.1 foi recristalizado a partir de uma solução de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$, produzindo microcristais vermelhos.

IV (hexano) ν_{CO} : 5.1 2039s, 2011m, 1997s, 1968m, 1956w, 1945m cm^{-1} .

8.4.2 - Reação de $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.2A-2.2C) com HCCPh . Síntese

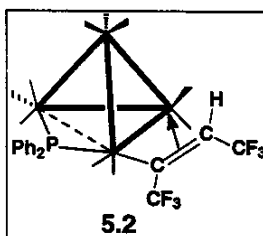


do composto $[\text{Ir}_3(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (5.1)

(Método II) - Um excesso de PhCCH (33 μl) foi adicionado a uma solução dos clusters 2.2A-2.2C (100mg, 0,075 mmol) em tolueno (20 cm^3). A mistura foi mantida sob agitação por aproximadamente 18h a 50°C. Em seguida, o solvente foi

evaporado e a mistura final dissolvida em CH_2Cl_2 para separação por CCD (CH_2Cl_2 /hexano - 2:3). Foram obtidos o composto $[\text{Ir}_3(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhCCH})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (5.1, 42%), o material de partida (~ 10%) e outros produtos minoritários, além de decomposição em pequenas quantidades. O composto 5.1 foi recristalizado a partir de uma solução de CH_2Cl_2 /hexano, produzindo microcristais vermelhos.

8.4.3 - Reação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.2) com CF_3CCCF_3 (HFB). Síntese do composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HCF}_3\text{CCCF}_3)(\text{PPh}_2)]$ (5.2)



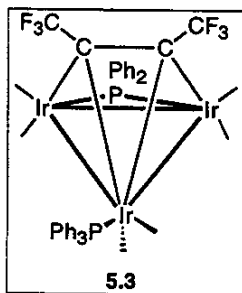
(5.2) - Uma solução do cluster 1.2 (100 mg, 0,081 mmol), em tolueno (20 cm^3), foi preparada em um balão do tipo *Schlenk*

fechado com *septo* de borracha. A solução foi resfriada a -40°C e em seguida foi introduzida uma agulha pelo *septo* por onde o

gás HFB foi borbulhado por aproximadamente 5 minutos. Em seguida, a agulha foi retirada e o sistema vedado (tampa de *teflon*) para que o gás não pudesse escapar. A temperatura do sistema foi elevada a 25°C e a solução mantida sob forte agitação por aproximadamente 5 dias. Em seguida, o solvente foi evaporado e a mistura final dissolvida em CH_2Cl_2 para separação por CCD (CH_2Cl_2 /hexano - 2:3). Foram obtidos o composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{HCF}_3\text{CCCF}_3)(\text{PPh}_2)]$ (5.2, ~70%), o material de partida 1.2 (~10%), além de produtos de decomposição. O composto 5.2 foi recristalizado a partir de uma solução concentrada de CH_2Cl_2 /hexano, produzindo microcristais vermelhos.

IV (hexano) ν_{CO} : 5.2 2098m, 2078vs, 2067vs, 2046s, 2039vs, 2013w cm^{-1} . Anal. calc. para $\text{C}_{26}\text{H}_{11}\text{O}_{10}\text{P}_1\text{Ir}_4$ (4.1): C 24,3 e H 0,8%; obtida: C 25,4 e H 0,9%.

8.4.4 - Reação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.3) com CF_3CCCF_3



(HFB). Síntese do composto $[\text{Ir}_3(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)(\text{PPh}_2)]$ (5.3) - Uma solução do cluster 1.3 (100 mg,

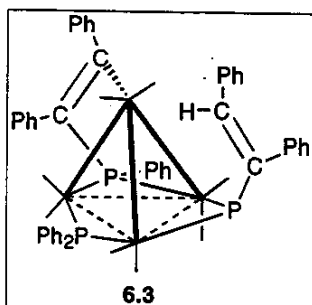
0,068 mmol), em tolueno (20cm^3), foi preparada em um balão do tipo Schlenk fechado com *septo* de borracha. A solução foi resfriada à -40°C e em seguida foi introduzida uma agulha pelo

septo por onde o gás HFB foi borbulhado por aproximadamente 5 minutos. A agulha foi então retirada e o sistema vedado (tampa de *teflon*) para que o gás não pudesse escapar. A temperatura do sistema foi elevada à 25°C e a solução mantida sob forte agitação por aproximadamente 12 h. Em seguida, o solvente foi evaporado e a mistura final dissolvida em CH_2Cl_2 para separação por CCD ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ - 2:3). Foram obtidos o composto $[\text{Ir}_3(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)(\text{PPh}_2)]$ (5.3, 75%), o material de partida 1.2 (~5%), além de produtos de decomposição em pequenas quantidades. O composto 5.3 foi recristalizado a partir de uma solução concentrada de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$, produzindo microcristais vermelhos.

IV (hexano) ν_{CO} : 5.3 2083vw, 2062s, 2034vs, 2025s, 2005s, 1989m cm^{-1} .

8.5 - Reações do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ e alguns derivados com o anel 1,2,3-trifenilfosfireno (capítulo 6)

8.5.1 - Reação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (1.2) com 1,2,3-trifenilfosfireno



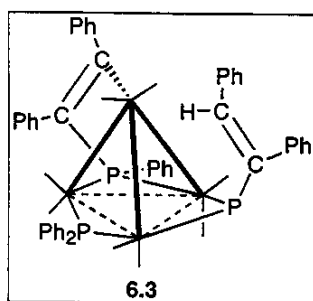
($\text{PhPCPh}=\text{CPh}$). Síntese dos compostos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhPCPh}=\text{CPh})(\mu\text{-PhPCPh}=\text{CHPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (6.3 e 6.4)

(Método I) - A uma solução do cluster 1.2 (100 mg, 0,081 mmol), em tolueno (20cm^3) a 25°C , foi adicionada lentamente (aproximadamente 1 hora) uma solução de

PhPCPh=CPh (23 mg, 0,081 mmol). A mistura foi mantida sob agitação por aproximadamente 3 horas. Em seguida, o solvente foi evaporado e a mistura final dissolvida em CH₂Cl₂ para separação por CCD (alumina, CH₂Cl₂/hexano - 3:3). Foram obtidos os isômeros, ambos de cor vermelha escura, [Ir₄(CO)₈(μ₃-η²-PhPCPh=CPh)(μ-PhPCPh=CHPh)(μ-PPh₂)] (6.3, R_f 0,60, 15%; 6.4, R_f 0,62, 10%), além de outros produtos em menores concentrações, que não foram isolados.

IV (hexano) ν_{CO}: 6.3 2061w, 2039vs, 2032vs, 2007s, 1996s, 1952br; 6.4 2058w, 2038vs, 2011s, 2001m(sh), 1970vw, 1951w cm⁻¹. Anal. calc. para C₆₀H₄₁O₈P₃Ir₄·0.35C₆H₁₄ (6.3-6.4): C 41,8 e H 2,4%; obtida: C 41,8 e H 2,5%.

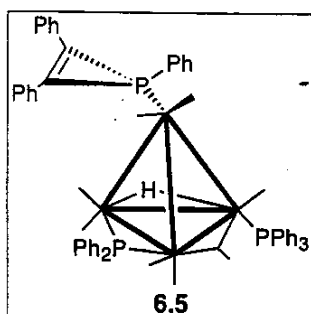
8.5.2 - Reação do cluster [HIr₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)] (1.2) com 1,2,3-trifenilfosfireno (PhPCPh=CPh). Síntese dos compostos [Ir₄(CO)₈(μ₃-η²-PhPCPh=CPh)(μ-PhPCPh=CHPh)(μ-PPh₂)] (6.3 e 6.4) (Método II) -



A uma solução do cluster 1.2 (100 mg, 0,081 mmol), em tolueno (20 cm³) a 25°C, foram adicionados 12 μl de DBU e uma solução de PhP(CPh)₂ (46 mg, 0,162 mmol). Depois de 4 horas foram adicionados 6 μl de CF₃COOH e a mistura foi mantida sob agitação por mais

30 minutos. Em seguida, o solvente foi evaporado e a mistura final, dissolvida em CH₂Cl₂ para separação por CCD (alumina, CH₂Cl₂/hexano - 3:3). Foram obtidos os compostos [Ir₄(CO)₈(μ₃-η²-PhPCPh=CPh)(μ-PhPCPh=CHPh)(μ-PPh₂)] (6.3, R_f 0,60, 20%; 6.4, R_f 0,62, 13%), além de outros produtos em menores concentrações, que não foram isolados.

8.5.3 - Reação do cluster [HIr₄(CO)₉(PPh₃)(μ-PPh₂)] (1.3) com 1,2,3-trifenilfosfireno (PhPCPh=CPh). Síntese dos compostos

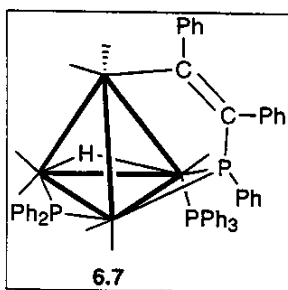


[HIr₄(CO)₈(PPh₃)(η¹-PhPCPh=CPh)(μ-PPh₂)] (6.5A-D) e [HIr₄(CO)₇(PPh₃)(η¹-PhPCPh=CPh)₂(μ-PPh₂)] (6.6A-B) - A uma solução do cluster 1.3 (100 mg, 0,068 mmol), em tolueno (20 cm³) a 25°C, foi adicionada lentamente uma

solução de PhPCPh=CPh (19 mg, 0,068 mmol). A mistura foi mantida sob agitação por aproximadamente 3 horas. Em seguida, o solvente foi evaporado e a mistura final, dissolvida em CH₂Cl₂ para separação por CCD (CH₂Cl₂/hexano - 2:3). Foram obtidos os compostos, [HIr₄(CO)₈(PPh₃)(η¹-PhPCPh=CPh)(μ-PPh₂)] (**6.5A-6.5D**, 60%) e [HIr₄(CO)₇(PPh₃)(η¹-PhPCPh=CPh)₂(μ-PPh₂)] (**6.6A-6.6B**, 10%) e o material de partida **1.3** (10%). Os isômeros **6.5A-6.5D** foram recrystalizados a partir de uma solução concentrada da mistura em CH₂Cl₂/hexano, produzindo microcristais vermelhos.

IV (hexano) ν_{CO} : **6.5A-6.5D** 2054m, 2044m, 2020vs, 1979s, 1806w(br); **6.6A-6.6B** 2019m, 2001vs, 1981s, 1967vs, 1800w(br) cm⁻¹. Anal. calc. para C₅₈H₄₁O₈P₃Ir₄·2C₆H₁₄ (**6.5**): C 44,2 e H 3,7%; obtida: C 44,5 e H 3,5%.

8.5.4 - Termólise de [HIr₄(CO)₈(PPh₃)(η¹-PhPCPh=CPh)(μ-PPh₂)] (**6.5A-6.5D**).

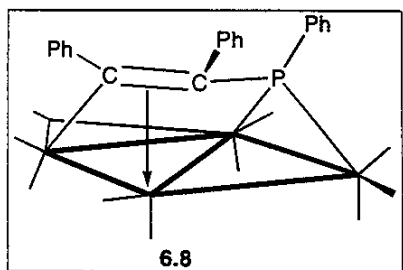


Síntese do composto [HIr₄(CO)₇(PPh₃)(μ₃-η²-PhPCPh=CPh)(μ-PPh₂)] (**6.7**)

- Uma solução da mistura dos isômeros **6.5A-6.5D** (100 mg, 0,068 mmol), em tolueno (20cm³), foi mantida sob agitação a 50°C durante aproximadamente 12 horas. Em seguida, o solvente foi evaporado e o sólido resultante dissolvido em CH₂Cl₂ para separação por CCD (CH₂Cl₂/hexano - 3:3). Foram obtidos o composto [HIr₄(CO)₇(PPh₃)(μ₃-η²-PhPCPh=CPh)(μ-PPh₂)] (**6.7**, 60%), o material de partida **6.5A-6.5D** (~10%), além de outros produtos minoritários e decomposição. O composto **6.7** foi recrystalizado a partir de uma solução concentrada em CH₂Cl₂/hexano, produzindo microcristais verdes.

IV (hexano) ν_{CO} : **6.7** 2040m, 2020vs, 2007s, 1985s cm⁻¹. Anal. calc. para C₅₇H₄₁O₇P₃Ir₄·2.0C₆H₁₄ (**6.7**): C 44,3 e H 3,7%; obtida: C 44,2 e H 3,3%.

8.5.5 - Termólise do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\eta^1\text{-PhPCPh=CPh})]$ (6.1). Síntese do



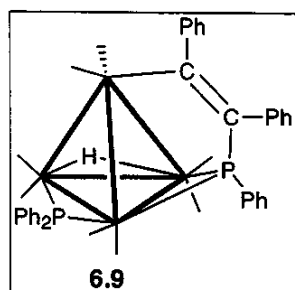
composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{:}\eta^3\text{-PhPCPh=CPh})]$ (6.8) -

Uma solução do cluster **6.1** (40 mg, 0,293 mmol), em tolueno (20cm³), foi mantida sob agitação a 60°C durante aproximadamente 3 dias. Em seguida, o solvente foi evaporado e o sólido resultante

dissolvido em CH₂Cl₂ para separação por CCD (Acetato de etila/hexano - 1:10). Foram obtidos o composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{:}\eta^3\text{-PhPCPh=CPh})]$ (**6.8**, 82%), o material de partida **6.1** (10%), além de produtos de decomposição em pequenas quantidades. O composto **6.8** foi recristalizado a partir de uma solução concentrada de CH₂Cl₂/hexano, produzindo microcristais verdes.

IV (hexano) ν_{CO} : **6.8** 2094s, 2059vs, 2052vs, 2038s, 2024s, 2009m, 1981w, 1824m.

8.5.6 - Reação do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]^-$ com 1,2,3-trifenilfosfireno



(PhPCPh=CPh). Síntese do composto $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhPCPh=CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (6.9) -

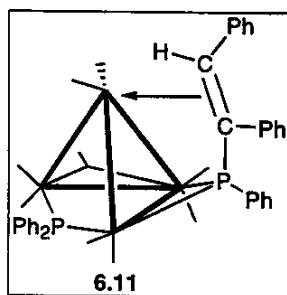
A uma solução do cluster **1.2** (100 mg, 0,081 mmol), em tolueno (20cm³) à temperatura ambiente, foram adicionados 12 μl de DBU para gerar a espécie aniônica $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]^-$. Esta

solução foi resfriada a -30°C e uma solução equimolar de PhP(C₂Ph₂) (46 mg) (10cm³, tolueno) foi adicionada lentamente. Após aproximadamente 3 horas foram adicionados 6 μl de CF₃COOH e a mistura foi mantida sob agitação por mais 30 minutos. Em seguida, o solvente foi evaporado e a mistura final dissolvida em CH₂Cl₂ para separação por CCD (CH₂Cl₂/hexano - 2:3). Foram obtidos o composto $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhPCPh=CPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**6.9**, 25%), o material de partida **1.2** (15%), além de outros produtos em menores concentrações, que não foram isolados, e decomposição. O composto **6.9** foi recristalizado a partir de uma solução concentrada de CH₂Cl₂/hexano, produzindo microcristais verdes.

IV (hexano) ν_{CO} : **6.9** 2061m, 2035vs, 2020s, 2003s, 1980w cm^{-1} . Anal. calc. para $\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ir}_4 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ (**6.9**): C 34,2 e H 2,2%; obtida: C 34,1 e H 2,2%.

8.5.7 - Reação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhPCPh=CHPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (6.7**) com CO** - A uma solução do cluster **6.7** (50 mg, 0,032 mmol), em tolueno (20 cm^3) à temperatura ambiente, foi borbulhado monóxido de carbono durante aproximadamente 2h. Em seguida, o solvente foi evaporado e a mistura final dissolvida em CH_2Cl_2 para separação por CCD ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano} - 2:3$). Foram obtidos diversos compostos em baixas concentrações que não foram estudados.

8.5.8 - Reação do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhPCPh=CHPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (6.9**) com**



Síntese dos compostos $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\mu\text{-PhPCPh=CHPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (6.10**) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-PhPCPh=CHPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**6.11**)** - A uma solução do cluster

6.9 (40 mg, 0,027 mmol), em tolueno (20 cm^3) à temperatura ambiente, foi borbulhado monóxido de carbono durante aproximadamente 2h. Durante a reação foi observado que a cor da solução muda lentamente de verde escuro para amarelo. O monitoramento da reação por espectroscopia de RMN (^{31}P e ^1H) revelou a formação, em rendimento quantitativo, do composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\mu\text{-PhPCPh=CHPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**6.10**). O composto **6.10** é estável em solução na presença de CO, porém sofre facilmente conversão (> 90%) para um novo cluster, $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PhPCPh=CHPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**6.11**), quando a atmosfera de CO é removida da solução borbulhando-se argônio ou sob vácuo. O composto **6.11** foi purificado por CCD ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano} - 2:3$) e recristalizado a partir de uma solução concentrada de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$, produzindo microcristais amarelos.

IV (hexano) ν_{CO} : **6.11** 2081s, 2073s, 2034vs, 2007s, 1988s, 1973m, 1961m, 1861w(br). Anal. calc. para $\text{C}_{41}\text{H}_{26}\text{O}_9\text{P}_2\text{Ir}_4 \cdot 0.35\text{C}_6\text{H}_{14}$ (**6.11**): C 33,9 e H 2,1%; obtida: C 33,8 e H 2,2%.

8.6 - Referências Bibliográficas

- 1 T. Morita, *Manual de Soluções e Reagentes*, Ed. Edgar Blucher Ltda, **1968**.
- 2 V. Franzen e S. Otto, *Darstellung von Carbonylverbindungen*, **1961**, 1361.
- 3 P. Chini, L. Garlaschelli, M. Manassero, S. Martinengo, A. Sironi, F. Canziani, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 152, C35.
- 4 F. S. Livotto, P. R. Raithby, M. D. Vargas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 1797.
- 5 S. Lochschmidt, F. Mathey e A. Schmidpeter, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 2635.

ANEXO I

Tabela 1 - Dados cristalográficos e informações técnicas referentes à análise de difração de raios-X do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2.3C**).

Fórmula molecular	C ₅₆ H ₄₁ Ir ₄ O ₈ P ₃
Peso molecular	1703,60
Temperatura	293(2) K
Compr. de onda	0,71069 Å
Sistema cristalino	triclinico
Grupo Espacial	P1
Parâmetros da cela unitária	a = 10,766(3) Å α = 73,58(2)° b = 13,682(4) Å β = 87,89(2)° c = 21,777(6) Å γ = 66,95° 2821,4(14) Å ³
Volume	2
Z	2,005 mg/m ³
Densidade (calculada)	9,539 mm ⁻¹
Coeficiente de absorção	0,20 x 0,16 x 0,14 mm
Tamanho do cristal	3,00 a 25,00°
Variação de θ	9685
Número de reflexões coletadas	R1 = 0,0399, wR2 = 0,1119
Índices R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0588, wR2 = 0,1182
Índices R (todos os dados)	
Programa de refinamento: SHELXL-97	
Programa de desenho: SCHAKAL	

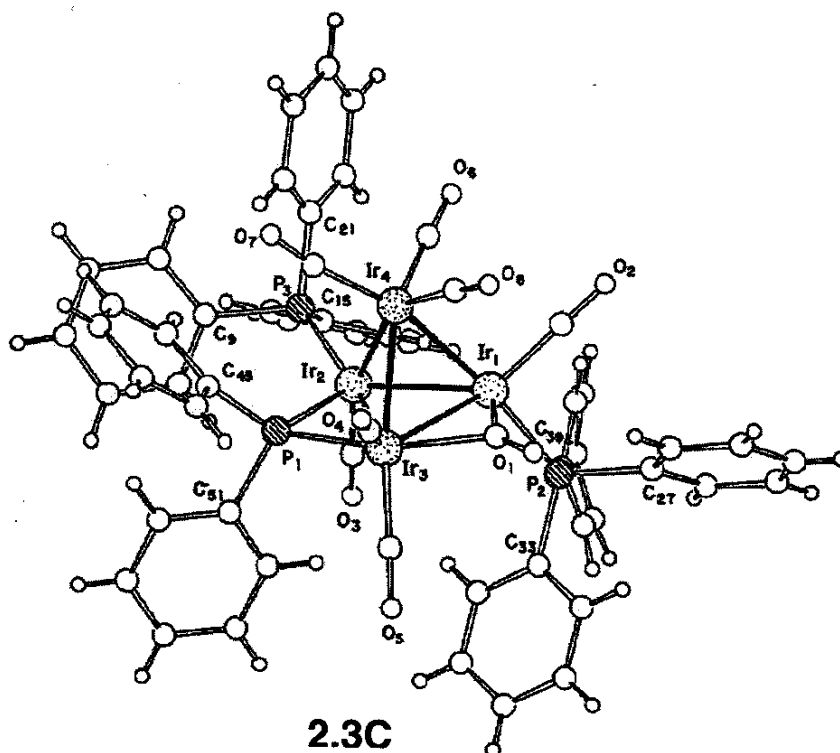


Tabela 2 - Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros vibracionais isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$), U(eq), para o cluster $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2.3C**).

	x	y	z	U(eq)
Ir(1)	3015(1)	1903(1)	1648(1)	40(1)
Ir(2)	2214(1)	3141(1)	2532(1)	38(1)
Ir(3)	3865(1)	854(1)	2934(1)	43(1)
Ir(4)	4849(1)	2333(1)	2210(1)	44(1)
P(1)	3147(3)	2076(3)	3555(2)	42(1)
P(2)	1283(3)	1538(3)	1302(2)	44(1)
P(3)	1636(3)	4993(3)	2428(2)	46(1)
C(1)	4154(12)	340(11)	2057(7)	55(3)
O(1)	4761(11)	-516(8)	1967(5)	84(4)
C(2)	3542(13)	2234(11)	825(7)	56(3)
O(2)	3921(11)	2428(9)	318(5)	77(3)
C(3)	409(13)	3360(10)	2633(6)	48(3)
O(3)	-687(9)	3499(8)	2685(5)	69(3)
C(4)	5649(15)	-103(12)	3251(7)	67(4)
O(4)	6742(11)	-677(11)	3434(6)	105(4)
C(5)	2992(15)	-119(13)	3319(7)	63(4)
O(5)	2598(12)	-783(9)	3576(6)	86(3)
C(6)	4418(13)	3591(12)	1493(6)	51(3)
O(6)	4159(11)	4330(9)	1022(5)	79(3)
C(7)	5918(13)	2555(12)	2797(7)	59(4)
O(7)	6675(12)	2667(12)	3082(6)	94(4)
C(8)	6313(13)	1266(11)	1913(6)	49(3)
O(8)	7154(10)	606(11)	1758(6)	91(4)
C(9)	1567(10)	5316(8)	3196(4)	56(3)
C(10)	953(11)	4797(8)	3676(5)	76(5)
C(11)	851(14)	5006(10)	4269(5)	108(7)
C(12)	1363(15)	5734(11)	4380(4)	117(8)
C(13)	1977(13)	6253(9)	3900(6)	95(6)
C(14)	2079(11)	6044(8)	3307(5)	77(4)
C(15)	-81(8)	5911(7)	2045(5)	55(3)
C(16)	-854(10)	6820(8)	2255(5)	78(4)
C(17)	-2116(10)	7553(8)	1942(6)	95(6)
C(18)	-2606(9)	7378(9)	1419(6)	100(6)
C(19)	-1834(12)	6469(10)	1209(5)	105(6)
C(20)	-571(11)	5735(8)	1522(5)	86(5)
C(21)	2662(9)	5702(7)	1982(4)	61(4)
C(22)	2140(8)	6521(8)	1400(5)	74(4)
C(23)	2947(13)	7022(9)	1049(5)	103(6)
C(24)	4277(12)	6703(11)	1279(6)	104(7)
C(25)	4800(8)	5884(10)	1861(6)	93(6)
C(26)	3992(9)	5383(8)	2212(4)	70(4)
C(27)	1682(10)	931(8)	632(4)	54(3)
C(28)	3010(9)	219(9)	604(5)	73(4)
C(29)	3343(11)	-262(9)	106(6)	92(5)
C(30)	2348(16)	-32(12)	-365(5)	121(8)
C(31)	1020(14)	680(13)	-338(6)	142(9)
C(32)	687(10)	1161(10)	161(6)	109(7)
C(33)	756(9)	581(6)	1894(4)	48(3)
C(34)	63(9)	905(6)	2401(4)	63(4)
C(35)	-345(10)	174(8)	2858(4)	70(4)
C(36)	-62(11)	-881(8)	2807(4)	77(5)

C(37)	631(12)	-1205(6)	2300(5)	87(5)
C(38)	1040(10)	-474(7)	1843(4)	73(4)
C(39)	-309(10)	2744(8)	983(6)	58(3)
C(40)	-211(11)	3644(11)	520(8)	149(11)
C(41)	-1378(16)	4567(10)	233(8)	163(13)
C(42)	-2641(13)	4591(13)	409(9)	124(8)
C43a	-2739(10)	3691(18)	872(11)	298(57)
C44a	-1572(14)	2768(14)	1159(9)	266(48)
C43b	-2673(11)	3496(17)	643(11)	135(19)
C44b	-1493(15)	2594(12)	942(10)	106(14)
C(45)	4440(8)	2150(7)	4043(4)	49(3)
C(46)	5420(9)	1167(6)	4423(4)	57(3)
C(47)	6352(9)	1199(7)	4834(4)	74(4)
C(48)	6305(10)	2214(9)	4864(5)	82(5)
C(49)	5325(11)	3197(7)	4483(5)	91(6)
C(50)	4393(9)	3165(6)	4072(5)	62(4)
C(51)	1972(8)	1848(7)	4174(3)	46(3)
C(52)	2093(8)	1960(8)	4781(4)	63(4)
C(53)	1182(10)	1797(9)	5226(3)	77(5)
C(54)	150(9)	1521(9)	5065(4)	76(5)
C(55)	29(8)	1409(8)	4457(5)	70(4)
C(56)	940(9)	1573(8)	4012(3)	59(3)

Tabela 3 - Comprimentos de ligação [Å] e ângulos [°] para o cluster $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2.3C**).

Ir(1)-Ir(2)	2,8101(9)	C(1)-O(1)	1,165(15)
Ir(1)-Ir(3)	2,7620(11)	C(2)-O(2)	1,16(2)
Ir(1)-Ir(4)	2,6906(9)	C(3)-O(3)	1,126(14)
Ir(2)-Ir(3)	2,8151(12)	C(4)-O(4)	1,14(2)
Ir(2)-Ir(4)	2,7554(10)	C(5)-O(5)	1,15(2)
Ir(3)-Ir(4)	2,7295(10)	C(6)-O(6)	1,17(2)
Ir(2)-P(1)	2,299(3)	C(7)-O(7)	1,12(2)
Ir(3)-P(1)	2,327(3)	C(8)-O(8)	1,12(2)
Ir(1)-P(2)	2,310(3)		
Ir(2)-P(3)	2,305(3)	C(Ph)-C(Ph)	1,39
Ir(1)-C(1)	1,954(13)	C(2)-Ir(1)-C(1)	106,0(6)
Ir(1)-C(2)	1,85(2)	C(2)-Ir(1)-P(2)	91,5(4)
Ir(2)-C(3)	1,862(13)	C(1)-Ir(1)-P(2)	94,2(4)
Ir(3)-C(1)	2,187(13)	C(2)-Ir(1)-Ir(4)	96,7(4)
Ir(3)-C(4)	1,870(14)	C(1)-Ir(1)-Ir(4)	85,5(4)
Ir(3)-C(5)	1,91(2)	P(2)-Ir(1)-Ir(4)	171,62(8)
Ir(4)-C(6)	1,877(14)	C(2)-Ir(1)-Ir(3)	145,9(4)
Ir(4)-C(7)	1,912(15)	C(1)-Ir(1)-Ir(3)	51,9(4)
Ir(4)-C(8)	1,922(13)	P(2)-Ir(1)-Ir(3)	113,45(8)
P(1)-C(45)	1,831(7)	Ir(4)-Ir(1)-Ir(3)	60,06(3)
P(1)-C(51)	1,859(7)	C(2)-Ir(1)-Ir(2)	131,9(4)
P(2)-C(27)	1,832(8)	C(1)-Ir(1)-Ir(2)	112,6(4)
P(2)-C(33)	1,809(7)	P(2)-Ir(1)-Ir(2)	112,64(8)
P(2)-C(39)	1,836(9)	Ir(4)-Ir(1)-Ir(2)	60,08(2)
P(3)-C(9)	1,837(8)	Ir(3)-Ir(1)-Ir(2)	60,68(3)
P(3)-C(15)	1,842(8)	C(3)-Ir(2)-P(1)	99,8(4)
P(3)-C(21)	1,826(8)	C(3)-Ir(2)-P(3)	89,1(4)
		P(1)-Ir(2)-P(3)	110,28(12)
		C(3)-Ir(2)-Ir(4)	162,0(4)

P(1)-Ir(2)-Ir(4)	84,17(8)	Ir(3)-Ir(4)-Ir(2)	61,76(3)
P(3)-Ir(2)-Ir(4)	106,14(8)	C(45)-P(1)-C(51)	100,5(4)
C(3)-Ir(2)-Ir(1)	104,8(4)	C(45)-P(1)-Ir(2)	128,9(3)
P(1)-Ir(2)-Ir(1)	111,74(8)	C(51)-P(1)-Ir(2)	117,6(3)
P(3)-Ir(2)-Ir(1)	132,34(9)	C(45)-P(1)-Ir(3)	117,8(3)
Ir(4)-Ir(2)-Ir(1)	57,81(2)	C(51)-P(1)-Ir(3)	116,9(3)
C(3)-Ir(2)-Ir(3)	109,8(4)	Ir(2)-P(1)-Ir(3)	74,97(10)
P(1)-Ir(2)-Ir(3)	52,98(8)	C(33)-P(2)-C(27)	103,7(5)
P(3)-Ir(2)-Ir(3)	155,72(8)	C(33)-P(2)-C(39)	103,6(5)
Ir(4)-Ir(2)-Ir(3)	58,67(3)	C(27)-P(2)-C(39)	102,0(5)
Ir(1)-Ir(2)-Ir(3)	58,81(3)	C(33)-P(2)-Ir(1)	116,0(3)
C(4)-Ir(3)-C(5)	98,6(7)	C(27)-P(2)-Ir(1)	113,8(4)
C(4)-Ir(3)-C(1)	90,6(5)	C(39)-P(2)-Ir(1)	116,1(4)
C(5)-Ir(3)-C(1)	93,2(6)	C(21)-P(3)-C(9)	102,2(5)
C(4)-Ir(3)-P(1)	105,8(5)	C(21)-P(3)-C(15)	102,2(5)
C(5)-Ir(3)-P(1)	99,9(4)	C(9)-P(3)-C(15)	101,6(5)
C(1)-Ir(3)-P(1)	157,1(4)	C(21)-P(3)-Ir(2)	120,0(3)
C(4)-Ir(3)-Ir(4)	88,1(5)	C(9)-P(3)-Ir(2)	114,2(3)
C(5)-Ir(3)-Ir(4)	170,8(4)	C(15)-P(3)-Ir(2)	114,1(3)
C(1)-Ir(3)-Ir(4)	80,4(4)	O(1)-C(1)-Ir(1)	144,7(12)
P(1)-Ir(3)-Ir(4)	84,22(8)	O(1)-C(1)-Ir(3)	131,8(11)
C(4)-Ir(3)-Ir(1)	124,5(4)	Ir(1)-C(1)-Ir(3)	83,4(5)
C(5)-Ir(3)-Ir(1)	112,1(4)	O(2)-C(2)-Ir(1)	177,4(12)
C(1)-Ir(3)-Ir(1)	44,7(3)	O(3)-C(3)-Ir(2)	179,1(12)
P(1)-Ir(3)-Ir(1)	112,49(8)	O(4)-C(4)-Ir(3)	178,8(14)
Ir(4)-Ir(3)-Ir(1)	58,67(2)	O(5)-C(5)-Ir(3)	172,9(13)
C(4)-Ir(3)-Ir(2)	139,8(5)	O(6)-C(6)-Ir(4)	175,6(12)
C(5)-Ir(3)-Ir(2)	116,6(4)	O(7)-C(7)-Ir(4)	170,5(13)
C(1)-Ir(3)-Ir(2)	105,2(3)	O(8)-C(8)-Ir(4)	176,8(13)
P(1)-Ir(3)-Ir(2)	52,05(8)	C(10)-C(9)-P(3)	116,6(6)
Ir(4)-Ir(3)-Ir(2)	59,58(3)	C(14)-C(9)-P(3)	123,4(6)
Ir(1)-Ir(3)-Ir(2)	60,50(3)		
C(6)-Ir(4)-C(7)	104,3(6)	C(Ph)-C(Ph)-C(Ph)	120,0
C(6)-Ir(4)-C(8)	100,5(5)		
C(7)-Ir(4)-C(8)	97,3(5)	C(16)-C(15)-P(3)	119,8(6)
C(6)-Ir(4)-Ir(1)	85,6(4)	C(20)-C(15)-P(3)	120,1(6)
C(7)-Ir(4)-Ir(1)	165,6(4)	C(22)-C(21)-P(3)	120,3(6)
C(8)-Ir(4)-Ir(1)	91,2(4)	C(26)-C(21)-P(3)	119,6(6)
C(6)-Ir(4)-Ir(3)	143,2(4)	C(28)-C(27)-P(2)	118,6(6)
C(7)-Ir(4)-Ir(3)	106,0(5)	C(32)-C(27)-P(2)	121,4(6)
C(8)-Ir(4)-Ir(3)	96,0(4)	C(34)-C(33)-P(2)	119,7(5)
Ir(1)-Ir(4)-Ir(3)	61,27(3)	C(38)-C(33)-P(2)	120,3(5)
C(6)-Ir(4)-Ir(2)	89,8(4)	C(46)-C(45)-P(1)	118,8(5)
C(7)-Ir(4)-Ir(2)	106,7(4)	C(50)-C(45)-P(1)	121,0(5)
C(8)-Ir(4)-Ir(2)	150,7(4)	C(52)-C(51)-P(1)	121,8(5)
Ir(1)-Ir(4)-Ir(2)	62,11(3)	C(56)-C(51)-P(1)	118,2(5)

ANEXO II

Tabela 1 - Dados cristalográficos e informações técnicas referentes à análise de difração de raios-X do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{dppm})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2.4A**).

Fórmula molecular	C ₄₅ H ₃₃ Ir ₄ O ₈ P ₃
Peso molecular	1563
Temperatura	293(2) K
Compr. de onda	0,71069 Å
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo Espacial	P2(1)/m
Parâmetros da cela unitária	$a = 11.803(8) \text{ Å}$ $b = 10.727(3) \text{ Å}$ $c = 34.990(10) \text{ Å}$
	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 96.53(4)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	4401(4) Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	2,358 mg/m ³
Coefficiente de absorção	12,217 mm ⁻¹
Tamanho do cristal	0,18 x 0,18 x 0,12 mm
Variação de θ	3,00 a 25,00°
Número de reflexões coletadas	7829
Índices R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0411, wR2 = 0,0708
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,1372, wR2 = 0,0910
Programa de refinamento:	SHELXL-97
Programa de desenho:	SCHAKAL

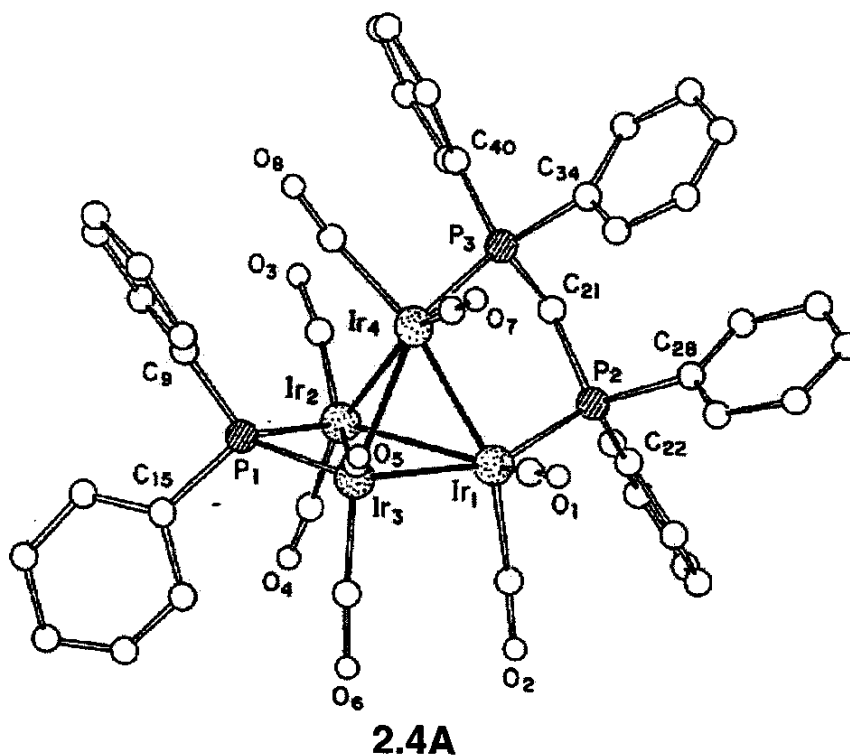


Tabela 2 - Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros vibracionais isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$), U(eq), para o cluster $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_8(\text{dppm})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**2.4A**).

	x	y	z	U(eq)
Ir(1)	-62(1)	8899(1)	823(1)	31(1)
Ir(2)	-530(1)	9924(1)	1553(1)	30(1)
Ir(3)	-2203(1)	9201(1)	1005(1)	33(1)
Ir(4)	-804(1)	7453(1)	1375(1)	31(1)
P(1)	-2471(3)	9939(4)	1598(1)	31(1)
P(2)	1808(3)	8221(4)	889(1)	32(1)
P(3)	1046(3)	6703(3)	1536(1)	32(1)
C(1)	-874(14)	7900(14)	472(5)	48(5)
O(1)	-1313(10)	7239(12)	230(3)	69(4)
C(2)	61(13)	10320(14)	507(4)	36(4)
O(2)	68(12)	11192(10)	323(3)	75(4)
C(3)	245(13)	9571(13)	2042(5)	42(4)
O(3)	603(10)	9408(11)	2355(3)	61(3)
C(4)	-306(13)	11670(15)	1563(4)	41(4)
O(4)	-134(11)	12718(10)	1580(4)	69(4)
C(5)	-3331(14)	8140(16)	797(5)	54(5)
O(5)	-4034(11)	7449(14)	663(4)	106(6)
C(6)	-2622(14)	10551(15)	692(5)	46(4)
O(6)	-2797(12)	11375(13)	480(4)	79(4)
C(7)	-1535(14)	6195(14)	1077(5)	45(4)
O(7)	-1997(12)	5377(11)	902(4)	81(4)
C(8)	-1343(11)	6917(13)	1850(4)	30(3)
O(8)	-1631(10)	6540(11)	2116(3)	65(4)
C(9)	-3140(11)	8989(12)	1935(4)	30(3)
C(10)	-3989(14)	8132(14)	1797(5)	47(4)
C(11)	-4502(14)	7395(14)	2050(5)	51(5)
C(12)	-4209(15)	7520(16)	2447(5)	59(5)
C(13)	-3368(13)	8356(16)	2579(5)	52(5)
C(14)	-2852(12)	9066(14)	2321(4)	37(4)
C(15)	-3169(11)	11437(12)	1649(4)	32(4)
C(16)	-3909(13)	11636(14)	1922(5)	46(4)
C(17)	-4463(14)	12786(16)	1946(5)	59(5)
C(18)	-4288(15)	13757(18)	1687(6)	71(6)
C(19)	-3531(15)	13519(16)	1435(5)	63(5)
C(20)	-2968(12)	12412(13)	1403(5)	42(4)
C(21)	2161(11)	7733(11)	1386(4)	28(3)
C(22)	2870(12)	9396(13)	810(5)	41(4)
C(23)	2863(14)	9821(16)	434(5)	58(5)
C(24)	3616(15)	10714(16)	356(5)	64(6)
C(25)	4377(17)	11245(15)	626(7)	73(6)
C(26)	4373(14)	10859(16)	1003(5)	58(5)
C(27)	3638(13)	9942(13)	1090(5)	47(4)
C(28)	2286(13)	6980(14)	602(4)	42(4)
C(29)	3309(13)	6369(15)	685(5)	59(5)
C(30)	3675(17)	5465(17)	458(7)	79(6)
C(31)	3060(19)	5184(18)	106(7)	83(7)
C(32)	2077(21)	5820(18)	-1(6)	82(7)
C(33)	1673(16)	6701(15)	248(4)	58(5)
C(34)	1414(13)	5218(13)	1327(4)	39(4)
C(35)	863(14)	4861(14)	983(5)	49(4)
C(36)	1174(14)	3781(15)	810(5)	55(5)

C(37)	2022(17)	3029(15)	979(6)	70(6)
C(38)	2612(15)	3392(16)	1333(6)	65(5)
C(39)	2302(12)	4464(13)	1491(5)	42(4)
C(40)	1498(13)	6442(13)	2040(4)	40(4)
C(41)	966(13)	5504(13)	2229(5)	46(4)
C(42)	1213(13)	5298(13)	2616(5)	41(4)
C(43)	2042(14)	6048(15)	2824(5)	51(5)
C(44)	2551(14)	6993(16)	2651(5)	51(5)
C(45)	2309(12)	7161(13)	2255(4)	40(4)

Tabela 3 - Comprimentos de ligação [Å] e ângulos [°] para o cluster $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_8(\text{dppm})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.4A).

Ir(1)-Ir(2)	2,890(1)	C(5)-Ir(3)-C(6)	96,7(7)
Ir(1)-Ir(3)	2,696(2)	C(5)-Ir(3)-P(1)	114,0(5)
Ir(1)-Ir(4)	2,701(1)	C(6)-Ir(3)-P(1)	102,3(5)
Ir(2)-Ir(3)	2,703(2)	C(5)-Ir(3)-Ir(1)	119,2(5)
Ir(2)-Ir(4)	2,733(1)	C(6)-Ir(3)-Ir(1)	98,5(5)
Ir(3)-Ir(4)	2,726(1)	P(1)-Ir(3)-Ir(1)	119,3(1)
Ir(2)-P(1)	2,315(4)	C(5)-Ir(3)-Ir(2)	153,6(5)
Ir(3)-P(1)	2,276(4)	C(6)-Ir(3)-Ir(2)	108,7(5)
Ir(1)-P(2)	2,310(4)	P(1)-Ir(3)-Ir(2)	54,6(1)
Ir(4)-P(3)	2,335(4)	Ir(1)-Ir(3)-Ir(2)	64,74(4)
Ir(1)-C(1)	1,82(2)	C(5)-Ir(3)-Ir(4)	97,7(5)
Ir(1)-C(2)	1,90(2)	C(6)-Ir(3)-Ir(4)	157,9(5)
Ir(2)-C(4)	1,89(2)	P(1)-Ir(3)-Ir(4)	86,9(1)
Ir(2)-C(3)	1,88(2)	Ir(1)-Ir(3)-Ir(4)	59,75(3)
Ir(3)-C(5)	1,84(2)	Ir(2)-Ir(3)-Ir(4)	60,45(4)
Ir(3)-C(6)	1,85(2)	C(7)-Ir(4)-C(8)	95,1(6)
Ir(4)-C(7)	1,86(2)	C(7)-Ir(4)-P(3)	104,3(5)
Ir(4)-C(8)	1,93(2)	C(8)-Ir(4)-P(3)	94,6(4)
C(1)-O(1)	1,18(2)	C(7)-Ir(4)-Ir(1)	100,6(5)
C(2)-O(2)	1,13(2)	C(8)-Ir(4)-Ir(1)	162,0(4)
C(3)-O(3)	1,14(2)	P(3)-Ir(4)-Ir(1)	90,0(1)
C(4)-O(4)	1,14(2)	C(7)-Ir(4)-Ir(3)	90,9(5)
C(5)-O(5)	1,17(2)	C(8)-Ir(4)-Ir(3)	111,8(4)
C(6)-O(6)	1,16(2)	P(3)-Ir(4)-Ir(3)	148,3(1)
C(7)-O(7)	1,17(2)	Ir(1)-Ir(4)-Ir(3)	59,56(4)
C(8)-O(8)	1,10(2)	C(7)-Ir(4)-Ir(2)	150,2(5)
P(1)-C(9)	1,81(1)	C(8)-Ir(4)-Ir(2)	97,7(4)
P(1)-C(15)	1,82(1)	P(3)-Ir(4)-Ir(2)	101,30(9)
P(2)-C(28)	1,80(2)	Ir(1)-Ir(4)-Ir(2)	64,26(3)
P(2)-C(21)	1,82(1)	Ir(3)-Ir(4)-Ir(2)	59,35(3)
P(2)-C(22)	1,82(1)	C(9)-P(1)-C(15)	101,4(6)
P(3)-C(40)	1,81(2)	C(9)-P(1)-Ir(3)	121,0(5)
P(3)-C(34)	1,83(1)	C(15)-P(1)-Ir(3)	120,4(5)
P(3)-C(21)	1,84(1)	C(9)-P(1)-Ir(2)	123,4(5)
C(9)-C(14)	1,36(2)	C(15)-P(1)-Ir(2)	118,3(4)
C(9)-C(10)	1,40(2)	Ir(3)-P(1)-Ir(2)	72,1(1)
C(10)-C(11)	1,38(2)	C(28)-P(2)-C(21)	105,6(7)
C(11)-C(12)	1,40(2)	C(28)-P(2)-C(22)	99,4(7)
		C(21)-P(2)-C(22)	104,8(7)
		C(28)-P(2)-Ir(1)	122,4(5)
		C(21)-P(2)-Ir(1)	107,4(5)
		C(22)-P(2)-Ir(1)	115,7(5)
		C(40)-P(3)-C(34)	101,5(7)

C(12)-C(13)	1,38(2)	C(40)-P(3)-C(21)	103,4(6)
C(13)-C(14)	1,38(2)	C(34)-P(3)-C(21)	101,4(6)
C(15)-C(16)	1,38(2)	C(40)-P(3)-Ir(4)	117,0(5)
C(15)-C(20)	1,39(2)	C(34)-P(3)-Ir(4)	117,6(5)
C(16)-C(17)	1,40(2)	C(21)-P(3)-Ir(4)	113,8(4)
C(17)-C(18)	1,41(2)	O(1)-C(1)-Ir(1)	174(1)
C(18)-C(19)	1,35(2)	O(2)-C(2)-Ir(1)	176(2)
C(19)-C(20)	1,37(2)	O(3)-C(3)-Ir(2)	172(1)
C(22)-C(23)	1,39(2)	O(4)-C(4)-Ir(2)	177(1)
C(22)-C(27)	1,39(2)	O(5)-C(5)-Ir(3)	179(2)
C(23)-C(24)	1,36(2)	O(6)-C(6)-Ir(3)	174(2)
C(24)-C(25)	1,35(2)	O(7)-C(7)-Ir(4)	178(1)
C(25)-C(26)	1,38(2)	O(8)-C(8)-Ir(4)	176(1)
C(26)-C(27)	1,37(2)	C(14)-C(9)-C(10)	118(1)
C(28)-C(29)	1,38(2)	C(14)-C(9)-P(1)	122(1)
C(28)-C(33)	1,39(2)	C(10)-C(9)-P(1)	120(1)
C(29)-C(30)	1,35(2)	C(9)-C(10)-C(11)	120(2)
C(30)-C(31)	1,39(3)	C(12)-C(11)-C(10)	120(2)
C(31)-C(32)	1,36(3)	C(11)-C(12)-C(13)	119(2)
C(32)-C(33)	1,41(2)	C(14)-C(13)-C(12)	120(2)
C(34)-C(35)	1,36(2)	C(9)-C(14)-C(13)	123(2)
C(34)-C(39)	1,39(2)	C(16)-C(15)-C(20)	119(1)
C(35)-C(36)	1,38(2)	C(16)-C(15)-P(1)	122(1)
C(36)-C(37)	1,37(2)	C(20)-C(15)-P(1)	119(1)
C(37)-C(38)	1,41(2)	C(15)-C(16)-C(17)	121(2)
C(38)-C(39)	1,34(2)	C(18)-C(17)-C(16)	120(2)
C(40)-C(45)	1,38(2)	C(19)-C(18)-C(17)	116(2)
C(40)-C(41)	1,39(2)	C(20)-C(19)-C(18)	126(2)
C(41)-C(42)	1,37(2)	C(19)-C(20)-C(15)	119(2)
C(42)-C(43)	1,40(2)	P(2)-C(21)-P(3)	110,6(7)
C(43)-C(44)	1,36(2)	C(23)-C(22)-C(27)	118(1)
C(44)-C(45)	1,39(2)	C(23)-C(22)-P(2)	116(1)
C(1)-Ir(1)-C(2)	98,5(6)	C(27)-C(22)-P(2)	126(1)
C(1)-Ir(1)-P(2)	107,8(5)	C(22)-C(23)-C(24)	119(2)
C(2)-Ir(1)-P(2)	100,1(5)	C(25)-C(24)-C(23)	124(2)
C(1)-Ir(1)-Ir(3)	78,2(5)	C(24)-C(25)-C(26)	118(2)
C(2)-Ir(1)-Ir(3)	100,2(5)	C(27)-C(26)-C(25)	120(2)
P(2)-Ir(1)-Ir(3)	157,7(1)	C(26)-C(27)-C(22)	122(2)
C(1)-Ir(1)-Ir(4)	87,5(4)	C(29)-C(28)-C(33)	116(2)
C(2)-Ir(1)-Ir(4)	158,5(4)	C(29)-C(28)-P(2)	124(1)
P(2)-Ir(1)-Ir(4)	97,6(1)	C(33)-C(28)-P(2)	119(1)
Ir(3)-Ir(1)-Ir(4)	60,69(3)	C(30)-C(29)-C(28)	123(2)
C(1)-Ir(1)-Ir(2)	133,0(5)	C(29)-C(30)-C(31)	120(2)
C(2)-Ir(1)-Ir(2)	104,2(4)	C(32)-C(31)-C(30)	119(2)
P(2)-Ir(1)-Ir(2)	108,0(1)	C(31)-C(32)-C(33)	120(2)
Ir(3)-Ir(1)-Ir(2)	57,76(4)	C(32)-C(33)-C(28)	121(2)
Ir(4)-Ir(1)-Ir(2)	58,42(3)	C(35)-C(34)-C(39)	118(1)
C(4)-Ir(2)-C(3)	97,4(6)	C(35)-C(34)-P(3)	119(1)
C(4)-Ir(2)-P(1)	97,4(5)	C(39)-C(34)-P(3)	123(1)
C(3)-Ir(2)-P(1)	108,7(5)	C(34)-C(35)-C(36)	120(2)
C(4)-Ir(2)-Ir(3)	112,7(5)	C(37)-C(36)-C(35)	122(2)
C(3)-Ir(2)-Ir(3)	145,6(4)	C(36)-C(37)-C(38)	119(2)
P(1)-Ir(2)-Ir(3)	53,3(1)	C(39)-C(38)-C(37)	118(2)
C(4)-Ir(2)-Ir(4)	167,8(5)	C(38)-C(39)-C(34)	124(2)
C(3)-Ir(2)-Ir(4)	92,5(4)	C(45)-C(40)-C(41)	118(1)
P(1)-Ir(2)-Ir(4)	86,0(1)	C(45)-C(40)-P(3)	124(1)
Ir(3)-Ir(2)-Ir(4)	60,19(2)	C(41)-C(40)-P(3)	118(1)

C(4)-lr(2)-lr(1)	110,7(5)	C(42)-C(41)-C(40)	122(2)
C(3)-lr(2)-lr(1)	127,2(5)	C(41)-C(42)-C(43)	119(1)
P(1)-lr(2)-lr(1)	110,7(1)	C(44)-C(43)-C(42)	121(2)
lr(3)-lr(2)-lr(1)	57,51(4)	C(43)-C(44)-C(45)	119(2)
lr(4)-lr(2)-lr(1)	57,32(2)	C(40)-C(45)-C(44)	121(2)

ANEXO III

Tabela 1 - Dados cristalográficos e informações técnicas referentes à análise de difração de raios-X do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{dppb})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.7).

Fórmula molecular	C ₄₉ H ₄₁ Cl ₂ Ir ₄ O ₈ P ₃	
Peso molecular	1690,43	
Temperatura	293(2) K	
Compr. de onda	0,71069 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Parâmetros da cela unitária	a = 11,437(4) Å b = 15,213(10) Å c = 15,978(10) Å	$\alpha = 73,15(7)^\circ$ $\beta = 70,87(5)^\circ$ $\gamma = 89,24(6)^\circ$
Volume	2503(2) Å ³	
Z	4	
Densidade (calculada)	2,243 mg/m ³	
Coeficiente de absorção	10,852 mm ⁻¹	
Tamanho do cristal	0,16 x 0,14 x 0,10 mm	
variação de θ	3,0 a 23,0°.	
Número de reflexões coletadas	7218	
Índices R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0286, wR2 = 0,0729	
Índices (todos os dados)	R1 = 0,0426, wR2 = 0,0782	
Programa de refinamento:	SHELXL-97	
Programa de desenho:	SCHAKAL	

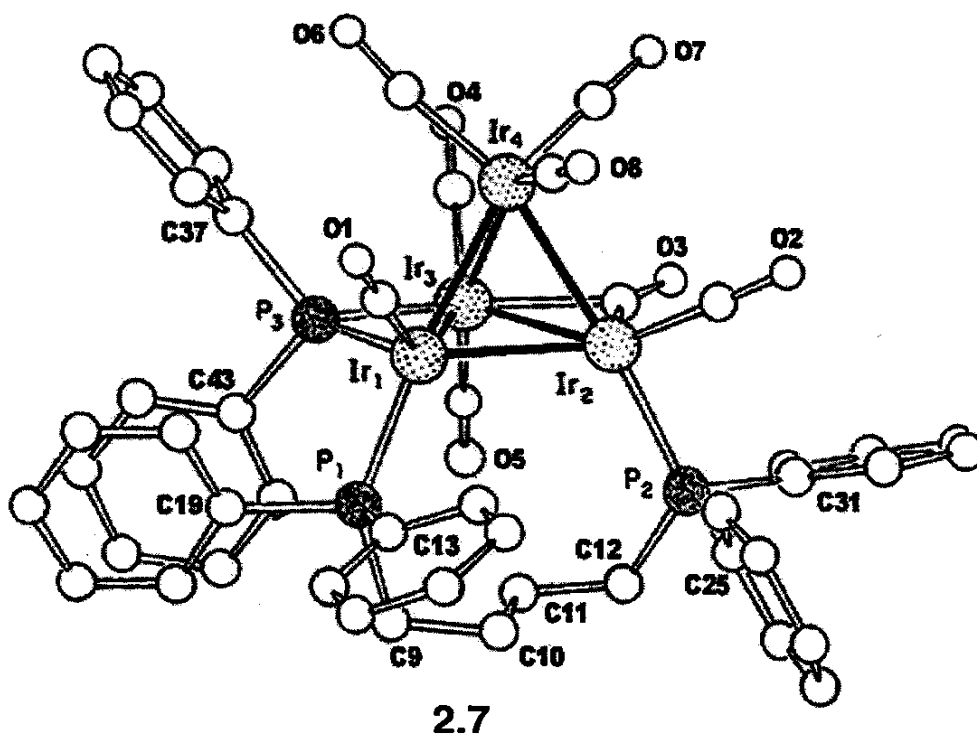


Tabela 2 - Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros vibracionais isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$), U(eq), para o cluster $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_8(\text{dppb})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.7).

	x	y	z	U(eq)
Ir(1)	1399(1)	7515(1)	3074(1)	27(1)
Ir(2)	902(1)	9407(1)	2757(1)	28(1)
Ir(3)	682(1)	8496(1)	549(1)	29(1)
Ir(4)	-951(1)	8064(1)	3331(1)	33(1)
P(1)	3396(2)	7107(2)	3009(2)	32(1)
P(2)	2628(2)	10450(2)	2216(1)	29(1)
P(3)	1168(2)	6974(2)	1952(2)	30(1)
C(1)	740(8)	6654(6)	4220(6)	37(2)
O(1)	268(7)	6114(5)	4936(5)	65(2)
C(2)	128(8)	10049(6)	3557(6)	39(2)
O(2)	-386(7)	10459(5)	4055(5)	61(2)
C(3)	356(8)	9880(6)	1683(6)	37(2)
O(3)	-1(7)	10518(4)	1240(5)	52(2)
C(4)	-701(10)	8456(7)	1168(7)	46(2)
O(4)	-1550(7)	8417(6)	962(6)	72(2)
C(5)	2690(9)	9407(7)	-372(7)	37(2)
O(5)	1968(12)	9061(8)	325(10)	126(4)
C(6)	-1892(11)	6974(8)	3478(8)	63(3)
O(6)	-2563(9)	6357(7)	3606(9)	137(5)
C(7)	-2128(10)	8897(7)	3085(7)	51(3)
O(7)	-2860(8)	9402(7)	2967(7)	89(3)
C(8)	-1176(10)	7972(7)	4585(7)	51(3)
O(8)	-1330(9)	7937(6)	5332(5)	76(2)
C(9)	4835(8)	7831(6)	2205(6)	37(2)
C(10)	4753(8)	8849(6)	2125(7)	42(2)
C(11)	4242(8)	9324(6)	1338(6)	37(2)
C(12)	3958(8)	10316(6)	1255(6)	38(2)
C(13)	3695(6)	5956(3)	2880(4)	38(2)
C(14)	4764(5)	5807(4)	2225(4)	48(2)
C(15)	4944(5)	4927(4)	2139(4)	64(3)
C(16)	4055(7)	4197(3)	2708(5)	65(3)
C(17)	2986(6)	4347(4)	3362(4)	63(3)
C(18)	2806(5)	5226(4)	3448(4)	56(3)
C(19)	3655(6)	6972(4)	4112(4)	36(2)
C(20)	4465(6)	6352(4)	4378(4)	56(3)
C(21)	4744(6)	6309(4)	5172(5)	66(3)
C(22)	4214(7)	6887(5)	5699(4)	64(3)
C(23)	3404(6)	7507(4)	5433(4)	60(3)
C(24)	3124(6)	7550(4)	4640(4)	50(3)
C(25)	3306(5)	10575(4)	3068(3)	31(2)
C(26)	4330(6)	11207(4)	2784(3)	51(3)
C(27)	4817(5)	11340(4)	3434(4)	68(3)
C(28)	4280(6)	10840(5)	4367(4)	61(3)
C(29)	3256(6)	10208(4)	4650(3)	52(3)
C(30)	2769(5)	10075(4)	4000(4)	41(2)
C(31)	2265(6)	11629(3)	1741(4)	33(2)
C(32)	1963(7)	12210(4)	2296(3)	52(3)
C(33)	1616(7)	13084(4)	1955(5)	71(3)
C(34)	1569(7)	13378(4)	1058(5)	74(3)
C(35)	1871(7)	12797(4)	503(4)	64(3)
C(36)	2219(6)	11923(4)	844(4)	45(2)

C(37)	29(5)	6045(4)	2172(4)	36(2)
C(38)	-509(6)	6061(4)	1504(3)	53(3)
C(39)	-1332(6)	5328(5)	1638(4)	68(3)
C(40)	-1617(6)	4579(4)	2439(5)	76(4)
C(41)	-1078(6)	4564(4)	3106(4)	63(3)
C(42)	-256(6)	5297(4)	2973(4)	45(2)
C(43)	2522(4)	6661(4)	1123(3)	30(2)
C(44)	3533(5)	7316(3)	624(4)	39(2)
C(45)	4551(4)	7123(4)	-41(4)	49(2)
C(46)	4558(5)	6275(4)	-207(4)	52(3)
C(47)	3546(6)	5620(3)	292(4)	56(3)
C(48)	2528(5)	5813(3)	957(4)	45(2)
Cl(1A)	8582(6)	1855(4)	2589(4)	91(2)
Cl(2A)	7911(11)	3023(7)	1100(8)	179(4)
Cl(1B)	7338(9)	2822(6)	1375(7)	54(2)
Cl(2B)	8140(20)	1471(15)	2698(11)	139(7)
C(49)	8344(18)	1975(11)	1543(10)	137(7)

Tabela 3 - Comprimentos de ligação [Å] e ângulos [°] para o cluster $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_8(\text{dppb})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (2.7).

Ir(1)-C(1)	1,836(9)	C(7)-O(7)	1,15(1)
Ir(1)-P(3)	2,265(3)	C(8)-O(8)	1,13(1)
Ir(1)-P(1)	2,336(2)	C(9)-C(10)	1,52(1)
Ir(1)-Ir(4)	2,740(1)	C(10)-C(11)	1,55(1)
Ir(1)-Ir(3)	2,829(2)	C(11)-C(12)	1,52(1)
Ir(1)-Ir(2)	2,857(2)	C(13)-C(14)	1,3900
Ir(2)-C(2)	1,826(9)	C(13)-C(18)	1,3900
Ir(2)-C(3)	1,956(9)	C(14)-C(15)	1,3900
Ir(2)-P(2)	2,309(3)	C(15)-C(16)	1,3900
Ir(2)-Ir(4)	2,693(2)	C(16)-C(17)	1,3900
Ir(2)-Ir(3)	2,754(2)	C(17)-C(18)	1,3900
Ir(3)-C(4)	1,88(1)	C(19)-C(20)	1,3900
Ir(3)-C(5)	1,98(2)	C(19)-C(24)	1,3900
Ir(3)-C(3)	2,192(9)	C(20)-C(21)	1,3900
Ir(3)-P(3)	2,328(3)	C(21)-C(22)	1,3900
Ir(3)-Ir(4)	2,736(2)	C(22)-C(23)	1,3900
Ir(4)-C(6)	1,90(1)	C(23)-C(24)	1,3900
Ir(4)-C(7)	1,89(1)	C(25)-C(26)	1,3900
Ir(4)-C(8)	1,90(1)	C(25)-C(30)	1,3900
P(1)-C(19)	1,834(5)	C(26)-C(27)	1,3900
P(1)-C(13)	1,836(5)	C(27)-C(28)	1,3900
P(1)-C(9)	1,848(9)	C(28)-C(29)	1,3900
P(2)-C(12)	1,831(9)	C(29)-C(30)	1,3900
P(2)-C(31)	1,835(5)	C(31)-C(32)	1,3900
P(2)-C(25)	1,826(5)	C(31)-C(36)	1,3900
P(3)-C(37)	1,811(5)	C(32)-C(33)	1,3900
P(3)-C(43)	1,838(4)	C(33)-C(34)	1,3900
C(1)-O(1)	1,16(1)	C(34)-C(35)	1,3900
C(2)-O(2)	1,16(1)	C(35)-C(36)	1,3900
C(3)-O(3)	1,18(1)	C(37)-C(38)	1,3900
C(4)-O(4)	1,13(1)	C(37)-C(42)	1,3900
C(5)-O(5)	1,13(1)	C(38)-C(39)	1,3900
C(6)-O(6)	1,15(1)	C(39)-C(40)	1,3900

C(40)-C(41)	1,3900	Ir(4)-Ir(3)-Ir(2)	58,76(5)
C(41)-C(42)	1,3900	C(4)-Ir(3)-Ir(1)	136,6(3)
C(43)-C(44)	1,3900	O(5)-Ir(3)-Ir(1)	119,6(3)
C(43)-C(48)	1,3900	C(3)-Ir(3)-Ir(1)	106,3(2)
C(44)-C(45)	1,3900	P(3)-Ir(3)-Ir(1)	50,98(7)
C(45)-C(46)	1,3900	Ir(4)-Ir(3)-Ir(1)	58,95(5)
C(46)-C(47)	1,3900	Ir(2)-Ir(3)-Ir(1)	61,54(5)
C(47)-C(48)	1,3900	C(6)-Ir(4)-C(7)	96,8(5)
Cl(1A)-C(49)	1,74(1)	C(6)-Ir(4)-C(8)	101,3(5)
Cl(2A)-C(49)	1,69(1)	C(7)-Ir(4)-C(8)	101,6(5)
Cl(1B)-C(49)	1,74(1)	C(6)-Ir(4)-Ir(2)	162,7(4)
Cl(2B)-C(49)	1,72(1)	C(7)-Ir(4)-Ir(2)	93,8(3)
		C(8)-Ir(4)-Ir(2)	89,9(3)
C(1)-Ir(1)-P(3)	110,6(3)	C(6)-Ir(4)-Ir(3)	104,0(4)
C(1)-Ir(1)-P(1)	90,3(3)	C(7)-Ir(4)-Ir(3)	97,2(3)
P(3)-Ir(1)-P(1)	99,97(9)	C(8)-Ir(4)-Ir(3)	146,3(3)
C(1)-Ir(1)-Ir(4)	86,6(3)	Ir(2)-Ir(4)-Ir(3)	60,94(6)
P(3)-Ir(1)-Ir(4)	87,02(8)	C(6)-Ir(4)-Ir(1)	102,8(4)
P(1)-Ir(1)-Ir(4)	172,99(6)	C(7)-Ir(4)-Ir(1)	154,3(3)
C(1)-Ir(1)-Ir(3)	139,9(3)	C(8)-Ir(4)-Ir(1)	90,7(3)
P(3)-Ir(1)-Ir(3)	52,99(7)	Ir(2)-Ir(4)-Ir(1)	63,44(5)
P(1)-Ir(1)-Ir(3)	126,16(8)	Ir(3)-Ir(4)-Ir(1)	62,21(5)
Ir(4)-Ir(1)-Ir(3)	58,83(5)	C(19)-P(1)-C(13)	100,6(3)
C(1)-Ir(1)-Ir(2)	122,1(3)	C(19)-P(1)-C(9)	99,1(4)
P(3)-Ir(1)-Ir(2)	110,91(8)	C(13)-P(1)-C(9)	103,7(3)
P(1)-Ir(1)-Ir(2)	119,61(8)	C(19)-P(1)-Ir(1)	112,1(2)
Ir(4)-Ir(1)-Ir(2)	57,49(6)	C(13)-P(1)-Ir(1)	114,2(2)
Ir(3)-Ir(1)-Ir(2)	57,93(5)	C(9)-P(1)-Ir(1)	123,9(3)
C(2)-Ir(2)-C(3)	105,2(4)	C(12)-P(2)-C(31)	102,3(4)
C(2)-Ir(2)-P(2)	88,2(3)	C(12)-P(2)-C(25)	104,2(4)
C(3)-Ir(2)-P(2)	96,4(3)	C(31)-P(2)-C(25)	102,2(3)
C(2)-Ir(2)-Ir(4)	97,1(3)	C(12)-P(2)-Ir(2)	117,5(3)
C(3)-Ir(2)-Ir(4)	84,7(3)	C(31)-P(2)-Ir(2)	111,5(2)
P(2)-Ir(2)-Ir(4)	174,11(6)	C(25)-P(2)-Ir(2)	117,0(2)
C(2)-Ir(2)-Ir(3)	146,5(3)	C(37)-P(3)-C(43)	100,3(3)
C(3)-Ir(2)-Ir(3)	52,2(3)	C(37)-P(3)-Ir(1)	123,8(2)
P(2)-Ir(2)-Ir(3)	115,98(7)	C(43)-P(3)-Ir(1)	120,4(2)
Ir(4)-Ir(2)-Ir(3)	60,30(5)	C(37)-P(3)-Ir(3)	119,8(2)
C(2)-Ir(2)-Ir(1)	131,6(3)	C(43)-P(3)-Ir(3)	117,0(2)
C(3)-Ir(2)-Ir(1)	112,7(3)	Ir(1)-P(3)-Ir(3)	76,03(9)
P(2)-Ir(2)-Ir(1)	115,35(8)	O(1)-C(1)-Ir(1)	176,6(9)
Ir(4)-Ir(2)-Ir(1)	59,07(5)	O(2)-C(2)-Ir(2)	178,2(8)
Ir(3)-Ir(2)-Ir(1)	60,53(5)	O(3)-C(3)-Ir(2)	145,5(7)
C(4)-Ir(3)-O(5)	99,4(4)	O(3)-C(3)-Ir(3)	131,6(7)
C(4)-Ir(3)-C(3)	91,8(4)	Ir(2)-C(3)-Ir(3)	83,0(3)
O(5)-Ir(3)-C(3)	88,9(4)	O(4)-C(4)-Ir(3)	178,1(10)
C(4)-Ir(3)-P(3)	105,0(3)	C(5)-O(5)-Ir(3)	178,1(10)
O(5)-Ir(3)-P(3)	103,1(3)	O(6)-C(6)-Ir(4)	173,1(11)
C(3)-Ir(3)-P(3)	157,3(2)	O(7)-C(7)-Ir(4)	177,7(10)
C(4)-Ir(3)-Ir(4)	87,4(3)	O(8)-C(8)-Ir(4)	178,0(10)
O(5)-Ir(3)-Ir(4)	166,8(3)	C(10)-C(9)-P(1)	113,1(6)
C(3)-Ir(3)-Ir(4)	79,5(2)	C(9)-C(10)-C(11)	109,8(7)
P(3)-Ir(3)-Ir(4)	85,87(10)	C(12)-C(11)-C(10)	115,6(8)
C(4)-Ir(3)-Ir(2)	125,7(3)	C(11)-C(12)-P(2)	114,1(6)
O(5)-Ir(3)-Ir(2)	108,4(3)	C(14)-C(13)-C(18)	120,0
C(3)-Ir(3)-Ir(2)	44,8(2)	C(14)-C(13)-P(1)	121,8(3)
P(3)-Ir(3)-Ir(2)	112,51(8)	C(18)-C(13)-P(1)	118,1(3)

C(15)-C(14)-C(13)	120,0	C(35)-C(34)-C(33)	120,0
C(14)-C(15)-C(16)	120,0	C(36)-C(35)-C(34)	120,0
C(15)-C(16)-C(17)	120,0	C(35)-C(36)-C(31)	120,0
C(16)-C(17)-C(18)	120,0	C(38)-C(37)-C(42)	120,0
C(17)-C(18)-C(13)	120,0	C(38)-C(37)-P(3)	119,2(3)
C(20)-C(19)-C(24)	120,0	C(42)-C(37)-P(3)	120,7(3)
C(20)-C(19)-P(1)	120,1(3)	C(39)-C(38)-C(37)	120,0
C(24)-C(19)-P(1)	119,6(3)	C(38)-C(39)-C(40)	120,0
C(21)-C(20)-C(19)	120,0	C(39)-C(40)-C(41)	120,0
C(20)-C(21)-C(22)	120,0	C(42)-C(41)-C(40)	120,0
C(23)-C(22)-C(21)	120,0	C(41)-C(42)-C(37)	120,0
C(22)-C(23)-C(24)	120,0	C(44)-C(43)-C(48)	120,0
C(23)-C(24)-C(19)	120,0	C(44)-C(43)-P(3)	118,2(3)
C(26)-C(25)-C(30)	120,0	C(48)-C(43)-P(3)	121,7(3)
C(26)-C(25)-P(2)	119,5(3)	C(43)-C(44)-C(45)	120,0
C(30)-C(25)-P(2)	120,4(3)	C(46)-C(45)-C(44)	120,0
C(27)-C(26)-C(25)	120,0	C(45)-C(46)-C(47)	120,0
C(26)-C(27)-C(28)	120,0	C(48)-C(47)-C(46)	120,0
C(29)-C(28)-C(27)	120,0	C(47)-C(48)-C(43)	120,0
C(28)-C(29)-C(30)	120,0	Cl(2A)-C(49)-Cl(2B)	124,6(12)
C(29)-C(30)-C(25)	120,0	Cl(2A)-C(49)-Cl(1A)	112,6(10)
C(32)-C(31)-C(36)	120,0	Cl(2B)-C(49)-Cl(1A)	24,1(7)
C(32)-C(31)-P(2)	120,0(3)	Cl(2A)-C(49)-Cl(1B)	22,7(5)
C(36)-C(31)-P(2)	119,9(3)	Cl(2B)-C(49)-Cl(1B)	112,2(12)
C(33)-C(32)-C(31)	120,0	Cl(1A)-C(49)-Cl(1B)	109,5(9)
C(34)-C(33)-C(32)	120,0		

ANEXO IV

Tabela 1 - Dados cristalográficos e informações técnicas referentes à análise de difração de raios-X do cluster $[(H)_3Ir_4(CO)_8(PMe_3)(\mu-PPh_2)]$ (3.1).

Fórmula molecular	C ₂₃ H ₂₂ Ir ₄ O ₈ P ₂
Peso molecular	1257,15
Temperatura	223(2) K
Compr. de onda	0,71069 Å
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo Espacial	P2(1)/n
Parâmetros da cela unitária	$a = 9,699(7)$ Å $b = 27,644(9)$ Å $c = 11,051(7)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 97,90(5)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$2935(3)$ Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	2,845 mg/m ³
Coeficiente de absorção	18,230 mm ⁻¹
Tamanho do cristal	0,14 x 0,12 x 0,12 mm
Variação de θ	3,00 a 25,00°
Número de reflexões coletadas	5271
Índices R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0368, wR2 = 0,0897
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0670, wR2 = 0,0986
Programa de refinamento:	SHELXL-97
Programa de desenho:	SCHAKAL

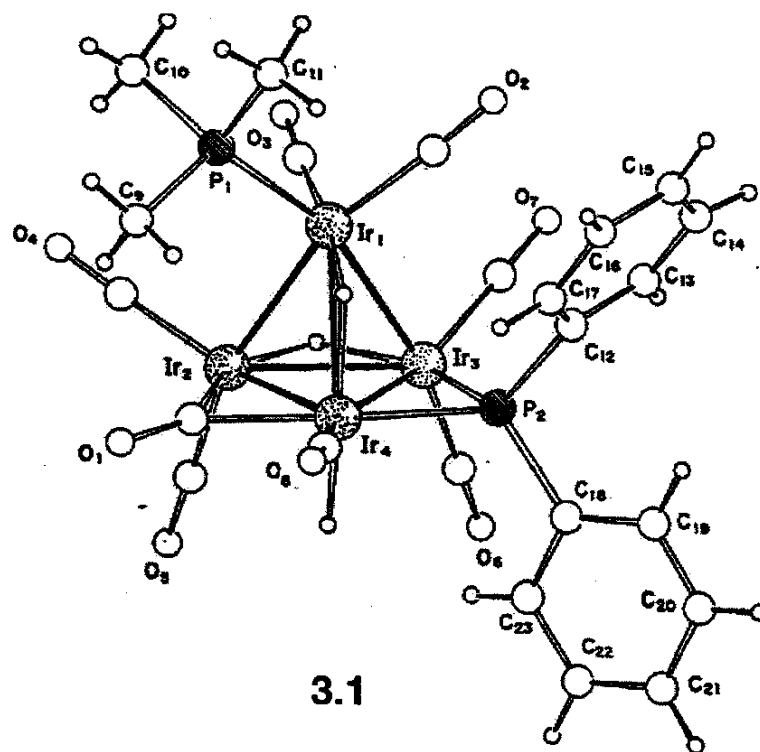


Tabela 2 - Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros vibracionais isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$), U(eq), para o cluster $[(\text{H})_3\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3.1).

	x	y	z	U(eq)
Ir(1)	8236(1)	1824(1)	1242(1)	24(1)
Ir(2)	8754(1)	1799(1)	3722(1)	28(1)
Ir(3)	6827(1)	1171(1)	2485(1)	25(1)
Ir(4)	9693(1)	1022(1)	2562(1)	25(1)
C(1)	10722(14)	1541(5)	3687(12)	34(3)
O(1)	11851(10)	1650(4)	4150(9)	53(3)
C(2)	7511(15)	1665(5)	-409(13)	34(3)
O(2)	6999(11)	1606(4)	-1379(9)	46(3)
C(3)	6969(14)	2319(5)	1465(11)	27(3)
O(3)	6195(11)	2625(4)	1547(9)	52(3)
C(4)	9041(16)	2458(6)	3914(12)	43(4)
O(4)	9187(14)	2860(4)	4016(11)	68(4)
C(5)	8759(15)	1642(5)	5382(14)	36(3)
O(5)	8775(13)	1548(5)	6369(10)	64(3)
C(6)	6071(14)	794(6)	3657(14)	39(4)
O(6)	5501(12)	597(5)	4370(10)	73(4)
C(7)	5133(13)	1303(5)	1500(13)	33(3)
O(7)	4132(10)	1379(5)	872(10)	61(3)
C(8)	11378(13)	770(5)	2172(12)	30(3)
O(8)	12431(10)	653(4)	1932(12)	60(3)
P(1)	9979(4)	2334(2)	724(3)	35(1)
C(9)	11706(1)	2252(6)	1535(18)	63(5)
C(10)	9719(17)	2980(6)	893(17)	64(5)
C(11)	10204(22)	2279(9)	-851(15)	92(8)
P(2)	7926(3)	553(1)	1591(3)	25(1)
C(12)	7674(13)	495(5)	-71(12)	29(3)
C(13)	6343(13)	459(5)	-717(12)	33(3)
C(14)	6147(15)	433(6)	-1935(13)	45(4)
C(15)	7299(16)	476(6)	-2576(13)	44(4)
C(16)	8608(15)	504(6)	-1932(13)	41(4)
C(17)	8809(13)	521(5)	-704(10)	27(3)
C(18)	7767(13)	-72(5)	2112(12)	29(3)
C(19)	7508(13)	-463(5)	1313(13)	34(3)
C(20)	7468(16)	-919(6)	1773(14)	48(4)
C(21)	7676(16)	-1005(7)	3005(15)	56(5)
C(22)	7925(16)	-624(6)	3781(13)	49(4)
C(23)	7945(12)	-149(5)	3377(12)	29(3)

Tabela 3 - Comprimentos de ligação [$\text{\AA}$] e ângulos [$^\circ$] para o cluster $[(\text{H})_3\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3.1).

Ir(1)-Ir(2)	2,718(2)	C(5)-Ir(2)-Ir(1)	164,3(4)
Ir(1)-Ir(3)	2,746(1)	C(1)-Ir(2)-Ir(1)	92,0(4)
Ir(1)-Ir(4)	2,913(1)	C(4)-Ir(2)-Ir(4)	141,0(5)
Ir(2)-Ir(3)	2,772(1)	C(5)-Ir(2)-Ir(4)	108,7(4)
Ir(2)-Ir(4)	2,723(1)	C(1)-Ir(2)-Ir(4)	48,8(4)
Ir(3)-Ir(4)	2,800(2)	C(4)-Ir(2)-Ir(3)	139,0(5)
		C(5)-Ir(2)-Ir(3)	104,3(4)
Ir(2)-C(1)	2,04(1)	C(1)-Ir(2)-Ir(3)	109,9(4)

Ir(4)-C(1)	2,07(1)	C(7)-Ir(3)-C(6)	96,6(6)
Ir(1)-C(2)	1,91(1)	C(7)-Ir(3)-P(2)	108,4(5)
Ir(1)-C(3)	1,88(1)	C(6)-Ir(3)-P(2)	97,6(5)
Ir(2)-C(4)	1,85(2)	C(7)-Ir(3)-Ir(1)	92,2(4)
Ir(2)-C(5)	1,88(2)	C(6)-Ir(3)-Ir(1)	166,8(4)
Ir(3)-C(6)	1,89(2)	P(2)-Ir(3)-Ir(1)	88,98(9)
Ir(3)-C(7)	1,88(1)	C(7)-Ir(3)-Ir(2)	129,8(4)
Ir(4)-C(8)	1,88(1)	C(6)-Ir(3)-Ir(2)	107,9(4)
		P(2)-Ir(3)-Ir(2)	110,81(9)
C(1)-O(1)	1,182(15)	C(7)-Ir(3)-Ir(4)	146,3(4)
C(2)-O(2)	1,130(15)	C(6)-Ir(3)-Ir(4)	112,1(4)
C(3)-O(3)	1,14(2)	P(2)-Ir(3)-Ir(4)	52,30(8)
C(4)-O(4)	1,12(2)	C(8)-Ir(4)-C(1)	91,8(6)
C(5)-O(5)	1,12(2)	C(8)-Ir(4)-P(2)	107,5(4)
C(6)-O(6)	1,16(2)	C(1)-Ir(4)-P(2)	160,5(4)
C(7)-O(7)	1,133(15)	C(8)-Ir(4)-Ir(2)	139,2(4)
C(8)-O(8)	1,14(2)	C(1)-Ir(4)-Ir(2)	48,1(4)
		P(2)-Ir(4)-Ir(2)	112,94(9)
Ir(1)-P(1)	2,332(4)	C(8)-Ir(4)-Ir(3)	159,8(4)
Ir(3)-P(2)	2,306(4)	C(1)-Ir(4)-Ir(3)	108,2(4)
Ir(4)-P(2)	2,294(3)	P(2)-Ir(4)-Ir(3)	52,71(9)
		Ir(2)-Ir(4)-Ir(3)	60,23(3)
P(1)-C(9)	1,80(2)	C(8)-Ir(4)-Ir(1)	123,0(4)
P(1)-C(10)	1,82(2)	C(1)-Ir(4)-Ir(1)	86,1(4)
P(1)-C(11)	1,79(2)	P(2)-Ir(4)-Ir(1)	85,23(9)
P(2)-C(12)	1,826(13)	Ir(2)-Ir(4)-Ir(1)	57,55(4)
P(2)-C(18)	1,833(13)	Ir(3)-Ir(4)-Ir(1)	57,41(3)
		O(1)-C(1)-Ir(2)	135,7(12)
C(12)-C(13)	1,39(2)	O(1)-C(1)-Ir(4)	141,2(12)
C(12)-C(17)	1,39(2)	Ir(2)-C(1)-Ir(4)	83,0(5)
C(13)-C(14)	1,34(2)	O(2)-C(2)-Ir(1)	173,6(13)
C(14)-C(15)	1,41(2)	O(3)-C(3)-Ir(1)	176,9(11)
C(15)-C(16)	1,37(2)	O(4)-C(4)-Ir(2)	179(2)
C(16)-C(17)	1,35(2)	O(5)-C(5)-Ir(2)	179(2)
C(18)-C(19)	1,40(2)	O(6)-C(6)-Ir(3)	173,2(14)
C(18)-C(23)	1,40(2)	O(7)-C(7)-Ir(3)	177,7(14)
C(19)-C(20)	1,36(2)	O(8)-C(8)-Ir(4)	174,8(12)
C(20)-C(21)	1,37(2)	C(11)-P(1)-C(9)	104,1(9)
C(21)-C(22)	1,36(2)	C(11)-P(1)-C(10)	102,7(10)
C(22)-C(23)	1,39(2)	C(9)-P(1)-C(10)	101,9(8)
		C(11)-P(1)-Ir(1)	112,1(6)
Ir(2)-Ir(1)-Ir(3)	60,97(4)	C(9)-P(1)-Ir(1)	117,2(6)
Ir(2)-Ir(1)-Ir(4)	57,72(3)	C(10)-P(1)-Ir(1)	116,9(6)
Ir(3)-Ir(1)-Ir(4)	59,23(4)	C(12)-P(2)-C(18)	103,2(6)
Ir(1)-Ir(2)-Ir(4)	64,73(3)	C(12)-P(2)-Ir(4)	120,5(5)
Ir(1)-Ir(2)-Ir(3)	60,01(4)	C(18)-P(2)-Ir(4)	118,4(4)
Ir(4)-Ir(2)-Ir(3)	61,26(4)	C(12)-P(2)-Ir(3)	119,3(4)
Ir(1)-Ir(3)-Ir(2)	59,02(4)	C(18)-P(2)-Ir(3)	120,0(5)
Ir(1)-Ir(3)-Ir(4)	63,35(4)	Ir(4)-P(2)-Ir(3)	74,99(11)
Ir(2)-Ir(3)-Ir(4)	58,50(4)	C(13)-C(12)-C(17)	119,4(12)
C(3)-Ir(1)-C(2)	97,6(6)	C(13)-C(12)-P(2)	120,7(10)
C(3)-Ir(1)-P(1)	95,9(4)	C(17)-C(12)-P(2)	119,8(9)
C(2)-Ir(1)-P(1)	95,1(4)	C(14)-C(13)-C(12)	121,0(14)
C(3)-Ir(1)-Ir(2)	85,4(4)	C(13)-C(14)-C(15)	119,4(13)
C(2)-Ir(1)-Ir(2)	161,4(4)	C(16)-C(15)-C(14)	119,1(13)
P(1)-Ir(1)-Ir(2)	102,90(10)	C(17)-C(16)-C(15)	121,5(14)
C(3)-Ir(1)-Ir(3)	91,9(4)	C(16)-C(17)-C(12)	119,5(13)

C(2)-Ir(1)-Ir(3)	100,5(4)	C(19)-C(18)-C(23)	120,1(12)
P(1)-Ir(1)-Ir(3)	161,50(9)	C(19)-C(18)-P(2)	123,1(10)
C(3)-Ir(1)-Ir(4)	140,4(4)	C(23)-C(18)-P(2)	116,8(10)
C(2)-Ir(1)-Ir(4)	113,0(4)	C(20)-C(19)-C(18)	119,4(14)
P(1)-Ir(1)-Ir(4)	105,39(10)	C(19)-C(20)-C(21)	122(2)
C(4)-Ir(2)-C(5)	97,7(6)	C(22)-C(21)-C(20)	119(2)
C(4)-Ir(2)-C(1)	102,7(6)	C(21)-C(22)-C(23)	122,7(14)
C(5)-Ir(2)-C(1)	93,4(6)	C(22)-C(23)-C(18)	117,3(13)
C(4)-Ir(2)-Ir(1)	95,4(4)		

ANEXO V

Tabela 1 - Dados cristalográficos e informações técnicas referentes à análise de difração de raios-X do cluster $[(H)_3Ir_4(CO)_7(PMe_3)_2(\mu-PPh_2)]$ (3.3).

Fórmula molecular	C ₂₅ H ₃₁ Ir ₄ O ₇ P ₃
Peso molecular	1305,21
Temperatura	223(2) K
Compr. de onda	0,71069 Å
Sistema cristalino	ortorrômbico
Grupo Espacial	Pna2(1)
Parâmetros da cela unitária	a = 17,903(9) Å α = 90° b = 11,380(4) Å β = 90° c = 16,233(5) Å γ = 90°
Volume	3307(2) Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	2,621 mg/m ³
Coeficiente de absorção	16,227 mm ⁻¹
Tamanho do cristal	0,18 x 0,15 x 0,12 mm
Variação de θ	3,00 a 25,00°
Número de reflexões coletadas	3182
Índices R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0280, wR2 = 0,0741
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0358, wR2 = 0,0799
Programa de refinamento:	SHELXL-97
Programa de desenho:	SCHAKAL

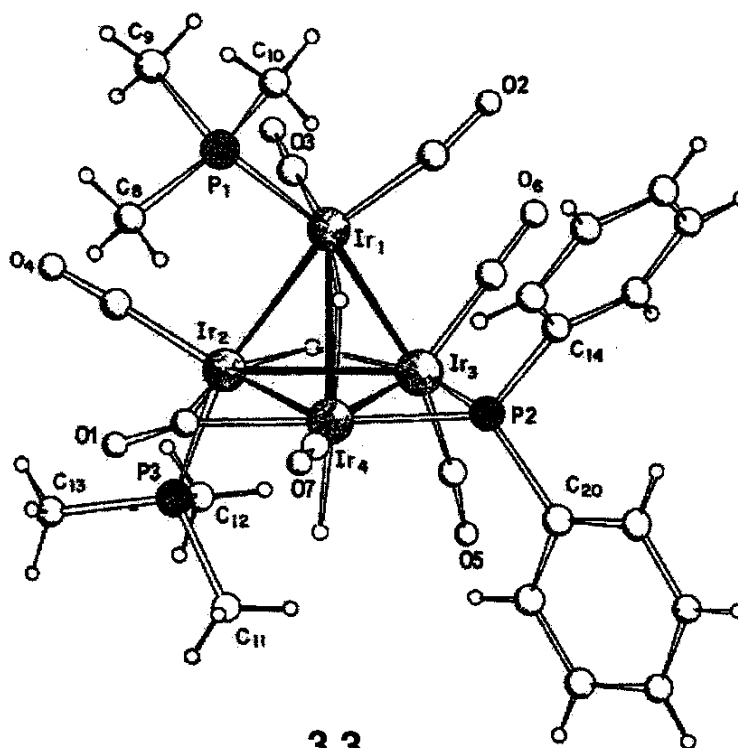


Tabela 2 - Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros vibracionais isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$), U(eq), para o cluster $[(\text{H})_3\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3.3).

	x	y	z	U(eq)
Ir(1)	7863(1)	2683(1)	10460(1)	27(1)
Ir(2)	8794(1)	1395(1)	9477(1)	31(1)
Ir(3)	8624(1)	3825(1)	9221(1)	29(1)
Ir(4)	9487(1)	2944(1)	10515(1)	31(1)
P(1)	7559(3)	1360(5)	11482(3)	38(1)
P(2)	9251(3)	4875(4)	10231(3)	32(1)
P(3)	9611(3)	814(5)	8466(4)	45(1)
C(1)	9516(10)	1082(17)	10315(13)	38(5)
O(1)	9854(8)	286(12)	10662(9)	53(4)
C(2)	7314(10)	3981(16)	10895(10)	32(4)
O(2)	6892(9)	4670(14)	11081(12)	68(5)
C(3)	7157(11)	2072(18)	9698(12)	38(5)
O(3)	6695(8)	1736(14)	9284(10)	56(4)
C(4)	8272(12)	-8(20)	9389(13)	51(6)
O(4)	7972(9)	-880(14)	9307(15)	84(7)
C(5)	9194(11)	4246(20)	8295(14)	44(5)
O(5)	9515(10)	4447(18)	7708(11)	76(6)
C(6)	7714(13)	4627(19)	9032(13)	49(5)
O(6)	7180(8)	5096(16)	8956(11)	66(5)
C(7)	10011(13)	2899(17)	11489(15)	49(6)
O(7)	10336(11)	2810(18)	12090(12)	80(6)
C(8)	8284(12)	368(20)	11848(13)	53(6)
C(9)	6795(12)	356(19)	11208(17)	60(6)
C(10)	7240(16)	2070(22)	12410(15)	65(8)
C(11)	10489(14)	1562(30)	8457(20)	101(13)
C(12)	9262(18)	979(35)	7413(17)	103(12)
C(13)	9854(18)	-696(24)	8562(24)	99(12)
C(14)	8709(6)	5742(9)	10947(7)	34(4)
C(15)	8270(7)	6647(10)	10636(7)	45(5)
C(16)	7827(7)	7309(10)	11165(10)	57(6)
C(17)	7824(9)	7067(13)	12004(10)	67(7)
C(18)	8262(10)	6162(14)	12315(7)	85(10)
C(19)	8705(8)	5500(11)	11786(8)	55(6)
C(20)	10027(6)	5862(10)	9978(9)	39(4)
C(21)	10150(7)	6904(11)	10404(9)	57(6)
C(22)	10768(8)	7593(10)	10218(11)	69(8)
C(23)	11263(7)	7241(12)	9606(11)	66(8)
C(24)	11140(6)	6199(12)	9180(9)	49(5)
C(25)	10522(6)	5510(9)	9366(8)	49(6)

Tabela 3 - Comprimentos de ligação [$\text{\AA}$] e ângulos [$^\circ$] para o cluster $[(\text{H})_3\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (3.3).

Ir(1)-Ir(2)	2,7335(11)		
Ir(1)-Ir(3)	2,7543(12)	Ir(1)-P(1)	2,306(5)
Ir(1)-Ir(4)	2,924(2)	Ir(3)-P(2)	2,318(5)
Ir(2)-Ir(3)	2,8129(14)	Ir(4)-P(2)	2,285(5)
Ir(2)-Ir(4)	2,7355(11)	Ir(2)-P(3)	2,295(6)
Ir(3)-Ir(4)	2,7929(12)		

Ir(2)-C(1)	1,91(2)	C(5)-Ir(3)-C(6)	102,4(9)
Ir(1)-C(2)	1,91(2)	C(5)-Ir(3)-P(2)	99,9(7)
Ir(1)-C(3)	1,90(2)	C(6)-Ir(3)-P(2)	106,5(7)
Ir(2)-C(4)	1,86(2)	C(5)-Ir(3)-Ir(1)	166,6(7)
Ir(3)-C(5)	1,88(2)	C(6)-Ir(3)-Ir(1)	85,4(7)
Ir(3)-C(6)	1,89(2)	P(2)-Ir(3)-Ir(1)	88,11(13)
Ir(4)-C(1)	2,14(2)	C(5)-Ir(3)-Ir(4)	113,1(6)
Ir(4)-C(7)	1,84(2)	C(6)-Ir(3)-Ir(4)	140,5(7)
P(1)-C(8)	1,82(2)	P(2)-Ir(3)-Ir(4)	52,11(12)
P(1)-C(9)	1,84(2)	Ir(1)-Ir(3)-Ir(4)	63,62(4)
P(1)-C(10)	1,80(2)	C(5)-Ir(3)-Ir(2)	108,1(7)
P(2)-C(14)	1,808(10)	C(6)-Ir(3)-Ir(2)	126,2(7)
P(2)-C(20)	1,832(10)	P(2)-Ir(3)-Ir(2)	110,50(12)
P(3)-C(11)	1,79(2)	Ir(1)-Ir(3)-Ir(2)	58,80(3)
P(3)-C(12)	1,83(3)	Ir(4)-Ir(3)-Ir(2)	58,41(2)
P(3)-C(13)	1,78(3)	C(7)-Ir(4)-C(1)	95,2(8)
		C(7)-Ir(4)-P(2)	107,1(6)
C(1)-O(1)	1,23(2)	C(1)-Ir(4)-P(2)	157,6(5)
C(2)-O(2)	1,13(2)	C(7)-Ir(4)-Ir(2)	138,0(6)
C(3)-O(3)	1,13(2)	C(1)-Ir(4)-Ir(2)	44,0(5)
C(4)-O(4)	1,14(3)	P(2)-Ir(4)-Ir(2)	114,30(13)
C(5)-O(5)	1,14(3)	C(7)-Ir(4)-Ir(3)	159,8(6)
C(6)-O(6)	1,10(2)	C(1)-Ir(4)-Ir(3)	104,7(5)
C(7)-O(7)	1,14(3)	P(2)-Ir(4)-Ir(3)	53,18(12)
		Ir(2)-Ir(4)-Ir(3)	61,16(3)
C(Ph)-C(Ph)	1,39	C(7)-Ir(4)-Ir(1)	122,0(8)
		C(1)-Ir(4)-Ir(1)	85,3(5)
C(3)-Ir(1)-C(2)	100,5(8)	P(2)-Ir(4)-Ir(1)	84,69(12)
C(3)-Ir(1)-P(1)	94,1(6)	Ir(2)-Ir(4)-Ir(1)	57,65(2)
C(2)-Ir(1)-P(1)	96,7(5)	Ir(3)-Ir(4)-Ir(1)	57,55(3)
C(3)-Ir(1)-Ir(2)	80,2(6)	C(10)-P(1)-C(8)	103,3(11)
C(2)-Ir(1)-Ir(2)	160,9(5)	C(10)-P(1)-C(9)	104,2(13)
P(1)-Ir(1)-Ir(2)	102,35(13)	C(8)-P(1)-C(9)	102,9(11)
C(3)-Ir(1)-Ir(3)	91,5(6)	C(10)-P(1)-Ir(1)	112,6(8)
C(2)-Ir(1)-Ir(3)	99,2(5)	C(8)-P(1)-Ir(1)	118,1(7)
P(1)-Ir(1)-Ir(3)	161,83(13)	C(9)-P(1)-Ir(1)	114,1(9)
Ir(2)-Ir(1)-Ir(3)	61,67(3)	C(14)-P(2)-C(20)	102,5(6)
C(3)-Ir(1)-Ir(4)	135,9(6)	C(14)-P(2)-Ir(4)	119,6(4)
C(2)-Ir(1)-Ir(4)	115,0(5)	C(20)-P(2)-Ir(4)	119,6(5)
P(1)-Ir(1)-Ir(4)	106,21(13)	C(14)-P(2)-Ir(3)	118,4(5)
Ir(2)-Ir(1)-Ir(4)	57,71(3)	C(20)-P(2)-Ir(3)	121,7(5)
Ir(3)-Ir(1)-Ir(4)	58,83(3)	Ir(4)-P(2)-Ir(3)	74,71(14)
C(4)-Ir(2)-C(1)	103,6(9)	C(13)-P(3)-C(11)	104(2)
C(4)-Ir(2)-P(3)	91,0(6)	C(13)-P(3)-C(12)	105(2)
C(1)-Ir(2)-P(3)	91,4(6)	C(11)-P(3)-C(12)	104(2)
C(4)-Ir(2)-Ir(1)	101,5(6)	C(13)-P(3)-Ir(2)	111,8(12)
C(1)-Ir(2)-Ir(1)	95,6(6)	C(11)-P(3)-Ir(2)	115,4(8)
P(3)-Ir(2)-Ir(1)	163,8(2)	C(12)-P(3)-Ir(2)	114,9(10)
C(4)-Ir(2)-Ir(4)	146,1(7)	O(1)-C(1)-Ir(2)	143(2)
C(1)-Ir(2)-Ir(4)	51,3(6)	O(1)-C(1)-Ir(4)	132(2)
P(3)-Ir(2)-Ir(4)	109,7(2)	Ir(2)-C(1)-Ir(4)	84,7(7)
Ir(1)-Ir(2)-Ir(4)	64,64(4)	O(2)-C(2)-Ir(1)	168(2)
C(4)-Ir(2)-Ir(3)	141,2(6)	O(3)-C(3)-Ir(1)	175(2)
C(1)-Ir(2)-Ir(3)	111,2(6)	O(4)-C(4)-Ir(2)	177(2)
P(3)-Ir(2)-Ir(3)	104,3(2)	O(5)-C(5)-Ir(3)	176(2)
Ir(1)-Ir(2)-Ir(3)	59,53(3)	O(6)-C(6)-Ir(3)	177(2)
Ir(4)-Ir(2)-Ir(3)	60,43(3)	O(7)-C(7)-Ir(4)	177(2)

C(15)-C(14)-C(19)	120,0	C(25)-C(20)-P(2)	117,8(7)
C(15)-C(14)-P(2)	118,3(7)		
C(19)-C(14)-P(2)	121,6(7)	C(Ph)-C(Ph)-C(Ph)	120,0
C(21)-C(20)-P(2)	122,1(7)		

ANEXO VI

Tabela 1 - Dados cristalográficos e informações técnicas referentes à análise de difração de raios-X do cluster $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-I})_2]$ (**4.1**).

Fórmula molecular	C37 H28 I2 Ir4 O8 P2
Peso molecular	1685,13
Temperatura	293(2) K
Compr. de onda	0,71069 Å
Sistema cristalino	Triclinic
Grupo espacial	P-1
Parâmetros da cela unitária	$a = 11,088(4)$ Å $\alpha = 72,13(5)^\circ$ $b = 11,912(9)$ Å $\beta = 74,47(4)^\circ$ $c = 18,096(9)$ Å $\gamma = 66,36(5)^\circ$
Volume	2055(2) Å ³
Z	2
Densidade (calculada)	2,723 mg/m ³
Coeficiente de absorção	14,538 mm ⁻¹
Tamanho do cristal	0,15 x 0,14 x 0,12 mm
variação de θ	3,0 a 23,0°
Número de reflexões coletadas	5596
Índices R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0573, wR2 = 0,1614
Índices (todos os dados)	R1 = 0,0737, wR2 = 0,1756
Programa de refinamento:	SHELXL-97
Programa de desenho:	SCHAKAL

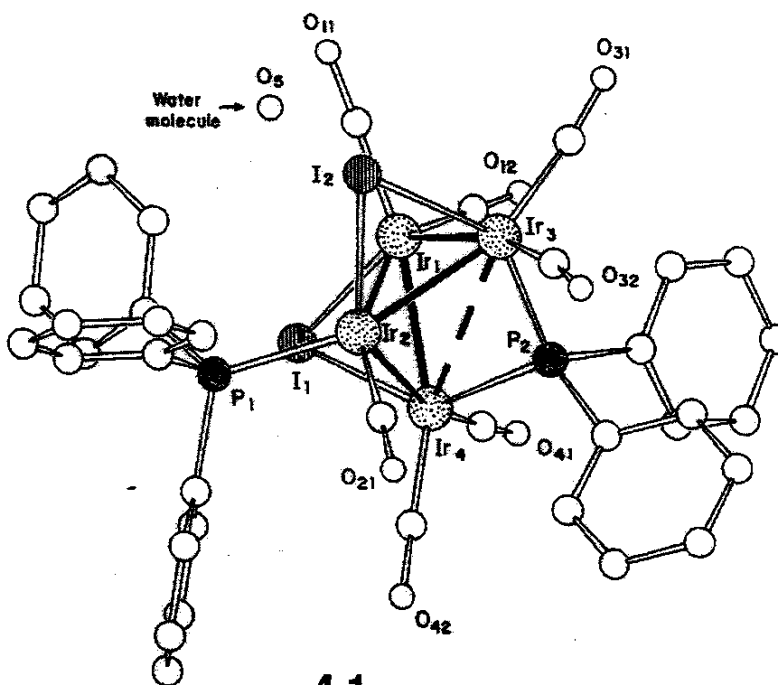


Tabela 2 - Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros vibracionais isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$), U(eq), para o cluster $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-I})_2]$ (4.1).

	x	y	z	U(eq)
Ir(1)	7520(1)	6040(1)	2668(1)	28(1)
Ir(2)	7033(1)	4280(1)	2171(1)	23(1)
Ir(3)	7250(1)	6365(1)	1163(1)	28(1)
Ir(4)	5097(1)	5955(1)	2974(1)	27(1)
I(1)	6560(1)	5111(1)	4194(1)	37(1)
I(2)	9343(1)	4134(1)	1081(1)	40(1)
P(1)	7491(4)	2359(4)	3054(3)	25(1)
P(2)	5088(4)	7162(4)	1726(3)	28(1)
C(11)	9340(20)	5710(30)	2521(12)	64(7)
O(11)	10490(16)	5480(20)	2418(11)	84(6)
C(12)	7060(20)	7660(20)	2790(15)	60(7)
O(12)	6800(20)	8623(17)	2821(14)	91(7)
C(21)	6000(20)	3835(15)	1746(11)	40(5)
O(21)	5394(15)	3500(15)	1503(10)	58(4)
C(31)	7940(20)	7684(18)	692(12)	40(5)
O(31)	8461(19)	8351(16)	412(11)	80(6)
C(32)	6830(20)	6300(20)	268(11)	54(7)
O(32)	6560(20)	6174(17)	-254(9)	85(6)
C(41)	4150(20)	7290(20)	3446(12)	51(6)
O(41)	3604(19)	8165(16)	3752(10)	79(6)
C(42)	3810(20)	5190(20)	3207(12)	44(5)
O(42)	2994(19)	4780(20)	3328(10)	84(6)
O(5)	9479(19)	6053(19)	4337(9)	75(5)
C(50)	6047(10)	1951(11)	3640(6)	25(4)
C(51)	5636(11)	1194(12)	3385(6)	33(4)
C(52)	4529(12)	873(12)	3808(8)	62(7)
C(53)	3833(11)	1309(13)	4486(8)	50(6)
C(54)	4244(12)	2066(13)	4740(6)	51(6)
C(55)	5351(12)	2387(11)	4318(7)	42(5)
C(56)	8462(12)	1010(9)	2620(6)	27(4)
C(57)	8619(13)	1116(8)	1816(6)	43(5)
C(58)	9370(14)	69(11)	1497(5)	58(6)
C(59)	9963(13)	-1083(9)	1982(7)	42(5)
C(60)	9806(14)	-1188(8)	2786(7)	48(6)
C(61)	9055(14)	-141(10)	3105(5)	54(6)
C(62)	8572(11)	2090(12)	3727(6)	32(4)
C(63)	8309(11)	1597(13)	4531(6)	44(5)
C(64)	9172(13)	1442(15)	5017(5)	60(7)
C(65)	10300(12)	1780(16)	4698(7)	66(7)
C(66)	10563(10)	2273(14)	3894(8)	50(6)
C(67)	9700(12)	2428(12)	3409(5)	41(5)
C(68)	3934(11)	7183(11)	1166(7)	39(5)
C(69)	3326(12)	6287(10)	1366(6)	31(4)
C(70)	2471(11)	6362(11)	900(7)	42(5)
C(71)	2222(13)	7333(13)	235(7)	57(6)
C(72)	2830(15)	8229(11)	35(7)	59(6)
C(73)	3685(14)	8154(10)	501(7)	46(5)
C(74)	4375(11)	8822(9)	1733(9)	48(6)
C(75)	3012(11)	9314(11)	1998(9)	50(6)
C(76)	2415(11)	10575(12)	2030(10)	71(8)
C(77)	3181(15)	11343(10)	1797(10)	73(8)

C(78)	4544(15)	10851(12)	1533(10)	56(6)
C(79)	5141(10)	9590(13)	1501(9)	51(6)

Tabela 3 - Comprimentos de ligação [Å] e ângulos [°] para o cluster $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-I})_2]$ (4.1).

Ir(1)-C(11)	1,86(2)	C(68)-C(69)	1,3900
Ir(1)-C(12)	1,86(3)	C(68)-C(73)	1,3900
Ir(1)-Ir(4)	2,631(1)	C(69)-C(70)	1,3900
Ir(1)-Ir(3)	2,711(2)	C(70)-C(71)	1,3900
Ir(1)-I(1)	2,735(2)	C(71)-C(72)	1,3900
Ir(1)-Ir(2)	2,796(2)	C(72)-C(73)	1,3900
Ir(2)-C(21)	1,84(2)	C(74)-C(75)	1,3900
Ir(2)-P(1)	2,304(5)	C(74)-C(79)	1,3900
Ir(2)-Ir(3)	2,649(2)	C(75)-C(76)	1,3900
Ir(2)-Ir(4)	2,715(2)	C(76)-C(77)	1,3900
Ir(2)-I(2)	2,762(2)	C(77)-C(78)	1,3900
Ir(3)-C(32)	1,83(2)	C(78)-C(79)	1,3900
Ir(3)-C(31)	1,89(2)		
Ir(3)-P(2)	2,269(5)	C(11)-Ir(1)-C(12)	94(1)
Ir(3)-I(2)	2,753(3)	C(11)-Ir(1)-Ir(4)	167,2(9)
Ir(4)-C(41)	1,83(2)	C(12)-Ir(1)-Ir(4)	98,1(7)
Ir(4)-C(42)	1,89(2)	C(11)-Ir(1)-Ir(3)	99,5(6)
Ir(4)-P(2)	2,274(5)	C(12)-Ir(1)-Ir(3)	104,4(7)
Ir(4)-I(1)	2,787(2)	Ir(4)-Ir(1)-Ir(3)	82,62(5)
P(1)-C(62)	1,806(9)	C(11)-Ir(1)-I(1)	111,4(7)
P(1)-C(56)	1,814(9)	C(12)-Ir(1)-I(1)	95,2(8)
P(1)-C(50)	1,823(8)	Ir(4)-Ir(1)-I(1)	62,54(5)
P(2)-C(74)	1,81(1)	Ir(3)-Ir(1)-I(1)	142,16(5)
P(2)-C(68)	1,822(9)	C(11)-Ir(1)-Ir(2)	110,5(9)
C(11)-O(11)	1,16(3)	C(12)-Ir(1)-Ir(2)	151,2(6)
C(12)-O(12)	1,08(3)	Ir(4)-Ir(1)-Ir(2)	59,95(5)
C(21)-O(21)	1,13(2)	Ir(3)-Ir(1)-Ir(2)	57,48(5)
C(31)-O(31)	1,09(2)	I(1)-Ir(1)-Ir(2)	90,51(6)
C(32)-O(32)	1,13(3)	C(21)-Ir(2)-P(1)	89,6(5)
C(41)-O(41)	1,20(3)	C(21)-Ir(2)-Ir(3)	103,8(5)
C(42)-O(42)	1,12(2)	P(1)-Ir(2)-Ir(3)	163,1(1)
C(50)-C(51)	1,3900	C(21)-Ir(2)-Ir(4)	100,2(6)
C(50)-C(55)	1,3900	P(1)-Ir(2)-Ir(4)	105,9(1)
C(51)-C(52)	1,3900	Ir(3)-Ir(2)-Ir(4)	82,2(1)
C(52)-C(53)	1,3900	C(21)-Ir(2)-I(2)	105,3(6)
C(53)-C(54)	1,3900	P(1)-Ir(2)-I(2)	106(1)
C(54)-C(55)	1,3900	Ir(3)-Ir(2)-I(2)	61,13(6)
C(56)-C(57)	1,3900	Ir(4)-Ir(2)-I(2)	139,11(5)
C(56)-C(61)	1,3900	C(21)-Ir(2)-Ir(1)	151,5(5)
C(57)-C(58)	1,3900	P(1)-Ir(2)-Ir(1)	111,9(1)
C(58)-C(59)	1,3900	Ir(3)-Ir(2)-Ir(1)	59,65(5)
C(59)-C(60)	1,3900	Ir(4)-Ir(2)-Ir(1)	57,02(4)
C(60)-C(61)	1,3900	I(2)-Ir(2)-Ir(1)	87,24(6)
C(62)-C(63)	1,3900	C(32)-Ir(3)-C(31)	96,7(10)
C(62)-C(67)	1,3900	C(32)-Ir(3)-P(2)	94,1(6)
C(63)-C(64)	1,3900	C(31)-Ir(3)-P(2)	109,5(6)
C(64)-C(65)	1,3900	C(32)-Ir(3)-Ir(2)	103,2(8)
C(65)-C(66)	1,3900	C(31)-Ir(3)-Ir(2)	156,7(7)
C(66)-C(67)	1,3900	P(2)-Ir(3)-Ir(2)	81,4(1)

C(32)-Ir(3)-Ir(1)	165,0(8)	O(41)-C(41)-Ir(4)	176(2)
C(31)-Ir(3)-Ir(1)	98,2(6)	O(42)-C(42)-Ir(4)	177(2)
P(2)-Ir(3)-Ir(1)	78,9(1)	C(51)-C(50)-C(55)	120,0
Ir(2)-Ir(3)-Ir(1)	62,87(5)	C(51)-C(50)-P(1)	118,0(6)
C(32)-Ir(3)-I(2)	88,5(7)	C(55)-C(50)-P(1)	122,0(6)
C(31)-Ir(3)-I(2)	107,5(6)	C(50)-C(51)-C(52)	120,0
P(2)-Ir(3)-I(2)	142,3(1)	C(53)-C(52)-C(51)	120,0
Ir(2)-Ir(3)-I(2)	61,46(6)	C(52)-C(53)-C(54)	120,0
Ir(1)-Ir(3)-I(2)	89,12(7)	C(53)-C(54)-C(55)	120,0
C(41)-Ir(4)-C(42)	99,8(9)	C(54)-C(55)-C(50)	120,0
C(41)-Ir(4)-P(2)	94,6(7)	C(57)-C(56)-C(61)	120,0
C(42)-Ir(4)-P(2)	108,9(7)	C(57)-C(56)-P(1)	121,1(6)
C(41)-Ir(4)-Ir(1)	101,3(7)	C(61)-C(56)-P(1)	118,9(6)
C(42)-Ir(4)-Ir(1)	156,0(7)	C(56)-C(57)-C(58)	120,0
P(2)-Ir(4)-Ir(1)	80,6(1)	C(57)-C(58)-C(59)	120,0
C(41)-Ir(4)-Ir(2)	163,9(7)	C(60)-C(59)-C(58)	120,0
C(42)-Ir(4)-Ir(2)	96,2(6)	C(61)-C(60)-C(59)	120,0
P(2)-Ir(4)-Ir(2)	79,9(1)	C(60)-C(61)-C(56)	120,0
Ir(1)-Ir(4)-Ir(2)	63,04(5)	C(63)-C(62)-C(67)	120,0
C(41)-Ir(4)-I(1)	83,3(7)	C(63)-C(62)-P(1)	123,2(7)
C(42)-Ir(4)-I(1)	111,2(7)	C(67)-C(62)-P(1)	116,8(7)
P(2)-Ir(4)-I(1)	139,6(1)	C(64)-C(63)-C(62)	120,0
Ir(1)-Ir(4)-I(1)	60,55(5)	C(63)-C(64)-C(65)	120,0
Ir(2)-Ir(4)-I(1)	91,12(6)	C(66)-C(65)-C(64)	120,0
Ir(1)-I(1)-Ir(4)	56,91(5)	C(65)-C(66)-C(67)	120,0
Ir(3)-I(2)-Ir(2)	57,41(6)	C(66)-C(67)-C(62)	120,0
C(62)-P(1)-C(56)	98,5(6)	C(69)-C(68)-C(73)	120,0
C(62)-P(1)-C(50)	107,1(6)	C(69)-C(68)-P(2)	123,6(7)
C(56)-P(1)-C(50)	102,5(6)	C(73)-C(68)-P(2)	116,3(7)
C(62)-P(1)-Ir(2)	115,5(5)	C(68)-C(69)-C(70)	120,0
C(56)-P(1)-Ir(2)	115,1(4)	C(69)-C(70)-C(71)	120,0
C(50)-P(1)-Ir(2)	116,0(5)	C(72)-C(71)-C(70)	120,0
C(74)-P(2)-C(68)	96,6(6)	C(73)-C(72)-C(71)	120,0
C(74)-P(2)-Ir(3)	118,7(4)	C(72)-C(73)-C(68)	120,0
C(68)-P(2)-Ir(3)	112,2(5)	C(75)-C(74)-C(79)	120,0
C(74)-P(2)-Ir(4)	110,9(5)	C(75)-C(74)-P(2)	117,4(7)
C(68)-P(2)-Ir(4)	117,5(4)	C(79)-C(74)-P(2)	122,6(7)
Ir(3)-P(2)-Ir(4)	101,8(2)	C(76)-C(75)-C(74)	120,0
O(11)-C(11)-Ir(1)	178(3)	C(75)-C(76)-C(77)	120,0
O(12)-C(12)-Ir(1)	176(3)	C(78)-C(77)-C(76)	120,0
O(21)-C(21)-Ir(2)	177(2)	C(77)-C(78)-C(79)	120,0
O(31)-C(31)-Ir(3)	173(2)	C(78)-C(79)-C(74)	120,0
O(32)-C(32)-Ir(3)	175(2)		

ANEXO VII

Tabela 1 - Dados cristalográficos e informações técnicas referentes à análise de difração de raios-X do cluster $[\text{Ir}_3(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (5.1).

Fórmula molecular	C ₂₉ H ₂₅ Ir ₃ O ₆ P ₂
Peso molecular	1108,03
Temperatura	223(2) K
Compr. de onda	0,71069 Å
Sistema cristalino	ortorrômbico
Grupo espacial	Pbca
Parâmetros da cela unitária	a = 14,270(10) Å α = 90° b = 29,980(10) Å β = 90° c = 14,352(6) Å γ = 90(5)°
Volume	6140(5) Å ³
Z	8
Densidade (calculada)	2,397 mg/m ³
Coeficiente de absorção	13,116 mm ⁻¹
Tamanho do cristal	0,20 x 0,16 x 0,15 mm
variação de θ	3,0 a 25,0°.
Número de reflexões coletadas	5238
Índices R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0398, wR2 = 0,0857
Índices (todos os dados)	R1 = 0,0624, wR2 = 0,0944
Programa de refinamento:	SHELXL-97
Programa de desenho:	SCHAKAL

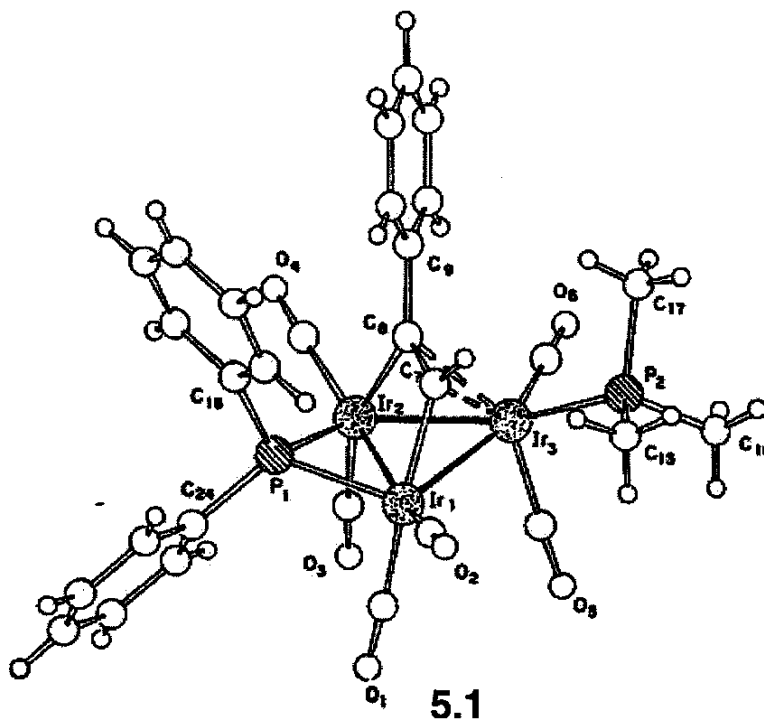


Tabela 2 - Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros vibracionais isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$), U(eq), para o cluster $[\text{Ir}_3(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (5.1).

	x	y	z	U(eq)
Ir(1)	1170(1)	6001(1)	5657(1)	31(1)
Ir(2)	2055(1)	6667(1)	4729(1)	34(1)
Ir(3)	181(1)	6715(1)	5029(1)	35(1)
P(1)	2574(2)	5949(1)	4887(2)	31(1)
P(2)	-1372(2)	6515(1)	4864(2)	43(1)
O(1)	2072(7)	6191(4)	7541(7)	63(3)
O(2)	147(7)	5145(4)	6068(7)	59(3)
O(3)	2769(7)	7178(4)	6413(7)	65(3)
O(4)	3099(9)	7189(4)	3257(7)	74(4)
O(5)	73(9)	6954(4)	7064(7)	85(4)
O(6)	-49(8)	7637(4)	4207(7)	69(3)
C(1)	1708(9)	6116(4)	6850(9)	38(3)
C(2)	519(8)	5478(5)	5938(8)	37(3)
C(3)	2542(10)	6981(6)	5781(10)	54(4)
C(4)	2715(10)	6995(5)	3810(10)	54(4)
C(5)	128(11)	6848(5)	6298(10)	55(4)
C(6)	29(10)	7292(6)	4495(8)	49(4)
C(7)	573(8)	6075(4)	4366(8)	35(3)
C(8)	1030(8)	6406(4)	3860(8)	35(3)
C(9)	883(6)	6481(3)	2837(4)	33(3)
C(10)	774(6)	6105(2)	2282(5)	39(3)
C(11)	635(6)	6151(3)	1328(5)	52(4)
C(12)	605(7)	6573(3)	929(4)	51(4)
C(13)	714(7)	6950(2)	1485(6)	66(5)
C(14)	853(7)	6904(2)	2438(5)	56(4)
C(15)	-1691(10)	5958(5)	5234(11)	54(4)
C(16)	-2174(11)	6851(6)	5485(11)	70(5)
C(17)	-1749(10)	6547(6)	3665(9)	58(4)
C(18)	2645(5)	5591(3)	3874(4)	30(3)
C(19)	2012(5)	5245(3)	3741(5)	46(3)
C(20)	2060(6)	4985(3)	2941(6)	49(4)
C(21)	2742(6)	5072(3)	2273(5)	49(4)
C(22)	3375(6)	5418(3)	2406(5)	61(4)
C(23)	3326(5)	5678(3)	3207(5)	42(3)
C(24)	3619(5)	5794(3)	5517(5)	34(3)
C(25)	3921(6)	5353(3)	5553(6)	55(4)
C(26)	4722(6)	5243(3)	6054(6)	52(4)
C(27)	5221(5)	5573(3)	6518(6)	61(5)
C(28)	4919(6)	6014(3)	6482(7)	77(5)
C(29)	4118(6)	6124(2)	5982(6)	54(4)

Tabela 3 - Comprimentos de ligação [$\text{\AA}$] e ângulos [$^\circ$] para o cluster $[\text{Ir}_3(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (5.1).

Ir(1)-Ir(2)	2,7132(10)	Ir(3)-P(2)	2,309(4)
Ir(1)-Ir(3)	2,7180(10)		
Ir(2)-Ir(3)	2,712(2)	Ir(1)-C(1)	1,907(14)
		Ir(1)-C(2)	1,867(14)
Ir(1)-P(1)	2,293(3)	Ir(2)-C(3)	1,91(2)
Ir(2)-P(1)	2,289(3)	Ir(2)-C(4)	1,90(2)

ANEXO VIII

Tabela 1 - Dados cristalográficos e informações técnicas referentes à análise de difração de raios-X do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhPCPh=CHPh})(\mu\text{-PhPCPh=CHPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**6.3**).

Fórmula molecular	C60 H41 Ir4 O8 P3
Peso molecular	1751,6
Temperatura	293(2) K
Compr. de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c (No.14)
Parâmetros da cela unitária	$a = 22,206(4)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 17,563(2)$ Å $\beta = 100,08(2)^\circ$ $c = 35,748(5)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	13727(4) Å ³
Z	8
Densidade (calculada)	1,70 mg/m ³
Coeficiente de absorção	7,85 mm ⁻¹
Tamanho do cristal	0,4 x 0,3 x 0,15 mm ³
Variação de θ	2,0 a 23,0°
Número de reflexões coletadas	19632
Índices R [$>2\sigma(I)$]	R1 = 0,086, wR2 = 0,187
Índices (todos os dados)	R1 = 0,197, wR2 = 0,251
Programa de refinamento:	SHELXL-97
Programa de desenho:	ORTEP-32 for Windows

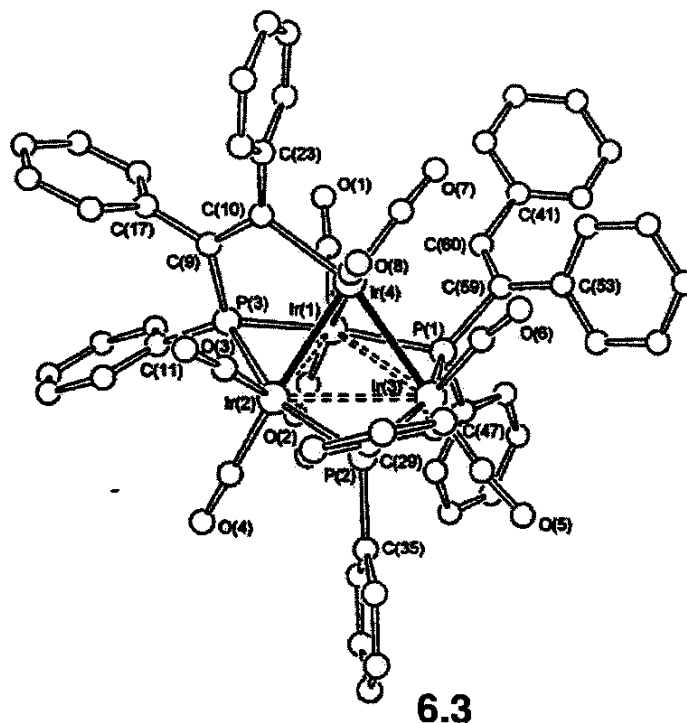


Tabela 2 - Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros vibracionais isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$), U(eq), para o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3-\eta^2\text{-PhPCPh=CPh})(\mu\text{-PhPCPh=CHPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (6.3).

	x	y	z	U(eq)
Ir(1)	874(1)	7893(1)	1133(1)	49(1)
Ir(2)	-401(1)	8314(1)	1229(1)	51(1)
Ir(3)	19(1)	6618(1)	1373(1)	48(1)
Ir(4)	494(1)	7890(1)	1820(1)	46(1)
P(1)	957(4)	6558(4)	1182(2)	47(2)
P(2)	-930(3)	7200(4)	1342(2)	47(2)
P(3)	439(4)	9070(4)	1200(3)	52(2)
O(1)	2122(12)	8434(13)	1484(7)	89(8)
O(2)	844(13)	7969(15)	278(9)	115(10)
O(3)	-903(11)	9379(14)	1756(7)	94(8)
O(4)	-1118(13)	8662(15)	453(9)	108(9)
O(5)	-490(12)	5206(15)	951(8)	102(9)
O(6)	292(10)	6026(12)	2143(7)	74(7)
O(7)	1712(11)	7324(12)	2231(7)	77(7)
O(8)	-246(10)	7903(11)	2441(6)	68(6)
C(1)	1658(18)	8200(20)	1337(11)	84(12)
C(2)	819(16)	7939(18)	613(11)	71(10)
C(3)	-706(17)	8930(20)	1562(11)	83(12)
C(4)	-840(20)	8520(20)	756(13)	100(14)
C(5)	-309(15)	5808(18)	1106(9)	64(9)
C(6)	225(16)	6298(19)	1850(11)	76(11)
C(7)	1251(14)	7564(16)	2072(9)	56(9)
C(8)	11(14)	7931(17)	2194(10)	60(9)
C(9)	716(14)	9516(17)	1630(9)	60(9)
C(10)	796(14)	9051(16)	1956(9)	57(9)
C(11)	411(10)	9768(10)	828(5)	46(8)
C(12)	-104(8)	10230(12)	742(6)	67(10)
C(13)	-127(10)	10796(11)	469(7)	112(15)
C(14)	364(12)	10901(11)	280(6)	98(13)
C(15)	878(10)	10439(13)	366(6)	96(13)
C(16)	901(8)	9873(12)	639(7)	82(11)
C(17)	914(9)	10332(9)	1675(6)	48(8)
C(18)	1478(8)	10556(10)	1594(6)	68(10)
C(19)	1632(8)	11323(12)	1599(6)	71(10)
C(20)	1222(11)	11867(8)	1685(7)	78(11)
C(21)	658(10)	11644(11)	1765(7)	106(14)
C(22)	504(8)	10876(12)	1760(6)	73(10)
C(23)	1012(10)	9249(11)	2337(5)	53(8)
C(24)	1633(9)	9199(12)	2484(7)	82(11)
C(25)	1846(8)	9374(13)	2863(7)	127(17)
C(26)	1438(11)	9600(12)	3095(5)	85(12)
C(27)	817(10)	9651(11)	2948(6)	76(11)
C(28)	604(7)	9475(11)	2569(6)	64(9)
C(29)	-1314(9)	7223(12)	1734(6)	61(9)
C(30)	-1714(10)	7815(10)	1772(6)	69(10)
C(31)	-2050(9)	7803(11)	2066(7)	83(11)
C(32)	-1985(10)	7200(14)	2322(6)	87(12)
C(33)	-1585(11)	6608(11)	2283(6)	98(13)
C(34)	-1249(9)	6620(10)	1989(7)	74(10)
C(35)	-1498(11)	6861(11)	948(6)	53(8)
C(36)	-2075(13)	6663(14)	1016(7)	117(15)

C(37)	-2519(9)	6408(16)	719(10)	190(30)
C(38)	-2385(12)	6351(15)	354(8)	150(20)
C(39)	-1807(14)	6550(14)	287(5)	106(14)
C(40)	-1364(9)	6804(12)	584(7)	70(10)
C(41)	2805(8)	6193(12)	1641(6)	57(9)
C(42)	3246(12)	6751(9)	1746(7)	86(12)
C(43)	3846(10)	6543(14)	1889(7)	128(17)
C(44)	4005(8)	5778(16)	1928(7)	115(15)
C(45)	3563(11)	5220(11)	1824(7)	98(13)
C(46)	2963(10)	5428(11)	1680(6)	69(10)
C(47)	943(12)	6066(12)	728(6)	63(9)
C(48)	458(10)	6178(13)	429(8)	108(14)
C(49)	461(11)	5826(15)	81(6)	108(14)
C(50)	949(14)	5363(14)	32(6)	128(17)
C(51)	1433(11)	5251(13)	330(9)	139(18)
C(52)	1430(10)	5603(14)	678(7)	93(12)
C(53)	1513(10)	5470(10)	1722(6)	51(8)
C(54)	1125(9)	4889(13)	1564(5)	80(11)
C(55)	1020(9)	4267(11)	1785(7)	94(13)
C(56)	1302(11)	4227(11)	2163(7)	100(13)
C(57)	1689(10)	4808(13)	2321(5)	83(11)
C(58)	1795(9)	5429(10)	2101(6)	69(10)
C(59)	1607(13)	6126(15)	1484(8)	46(8)
C(60)	2157(14)	6457(17)	1469(9)	63(9)
Ir(1B)	4047(1)	4891(1)	3812(1)	52(1)
Ir(2B)	5316(1)	4446(1)	3740(1)	55(1)
Ir(3B)	4940(1)	6145(1)	3581(1)	52(1)
Ir(4B)	4455(1)	4883(1)	3134(1)	49(1)
P(1B)	3981(4)	6219(4)	3751(2)	51(2)
P(2B)	5886(4)	5546(4)	3652(3)	51(2)
P(3B)	4458(4)	3698(4)	3744(2)	51(2)
O(1B)	2785(13)	4374(15)	3447(8)	104(9)
O(2B)	4099(15)	4810(17)	4666(10)	131(11)
O(3B)	5856(12)	3368(15)	3244(8)	101(9)
O(4B)	5908(15)	4128(17)	4532(10)	138(12)
O(5B)	5455(13)	7529(16)	4012(8)	119(10)
O(6B)	4690(9)	6731(11)	2776(6)	68(6)
O(7B)	3264(11)	5429(13)	2684(7)	85(7)
O(8B)	5261(10)	4837(12)	2531(7)	72(7)
C(1B)	3293(16)	4612(18)	3617(10)	68(10)
C(2B)	4060(19)	4880(20)	4339(13)	101(14)
C(3B)	5648(15)	3787(19)	3441(10)	68(10)
C(4B)	5660(20)	4200(30)	4197(16)	136(18)
C(5B)	5242(15)	6968(19)	3864(10)	67(10)
C(6B)	4781(14)	6471(16)	3098(9)	56(9)
C(7B)	3751(16)	5251(18)	2869(10)	72(10)
C(8B)	4962(15)	4874(17)	2752(10)	62(9)
C(9B)	4214(13)	3269(16)	3296(8)	49(8)
C(10B)	4165(14)	3748(16)	2999(9)	57(9)
C(11B)	4429(11)	2988(11)	4090(6)	47(8)
C(12B)	4866(10)	2414(14)	4121(7)	105(14)
C(13B)	4845(12)	1814(12)	4372(8)	122(16)
C(14B)	4388(15)	1787(13)	4592(7)	131(17)
C(15B)	3951(12)	2361(17)	4561(7)	150(20)
C(16B)	3971(10)	2961(13)	4310(8)	98(13)
C(17B)	4029(9)	2445(8)	3260(6)	45(8)
C(18B)	3503(9)	2187(11)	3381(6)	72(10)

C(19B)	3375(8)	1412(12)	3379(6)	79(11)
C(20B)	3772(10)	895(8)	3255(6)	69(10)
C(21B)	4298(9)	1153(11)	3134(6)	87(12)
C(22B)	4426(8)	1928(12)	3136(6)	74(10)
C(23B)	3956(10)	3563(11)	2603(5)	50(8)
C(24B)	3333(9)	3576(12)	2457(6)	79(11)
C(25B)	3123(8)	3360(12)	2083(7)	93(12)
C(26B)	3536(11)	3131(11)	1854(5)	77(11)
C(27B)	4159(10)	3118(11)	2000(6)	94(13)
C(28B)	4369(7)	3334(11)	2374(6)	61(9)
C(29B)	6315(9)	5506(13)	3269(6)	60(9)
C(30B)	6708(10)	4902(10)	3238(6)	79(11)
C(31B)	7072(9)	4910(11)	2959(7)	74(10)
C(32B)	7043(10)	5522(14)	2710(6)	95(13)
C(33B)	6650(11)	6126(11)	2740(6)	93(12)
C(34B)	6286(9)	6118(10)	3020(7)	78(11)
C(35B)	6435(11)	5868(12)	4049(6)	58(9)
C(36B)	7022(13)	6070(14)	4002(7)	125(16)
C(37B)	7439(9)	6337(15)	4310(10)	138(18)
C(38B)	7269(12)	6402(15)	4665(8)	146(19)
C(39B)	6681(14)	6200(14)	4712(5)	106(14)
C(40B)	6264(9)	5933(12)	4404(7)	75(11)
C(41B)	2166(8)	6593(12)	3294(6)	51(8)
C(42B)	1751(10)	6006(9)	3188(6)	89(12)
C(43B)	1143(9)	6172(11)	3043(7)	85(11)
C(44B)	950(8)	6925(13)	3004(6)	83(11)
C(45B)	1364(10)	7512(9)	3110(7)	72(10)
C(46B)	1972(9)	7346(10)	3255(6)	93(13)
C(47B)	3989(10)	6758(11)	4210(5)	45(8)
C(48B)	4467(8)	6635(10)	4512(6)	59(9)
C(49B)	4472(10)	7008(13)	4855(5)	96(13)
C(50B)	4000(12)	7503(13)	4897(6)	117(16)
C(51B)	3523(10)	7626(11)	4595(8)	93(13)
C(52B)	3517(8)	7253(12)	4252(6)	93(12)
C(53B)	3459(10)	7323(10)	3213(6)	58(9)
C(54B)	3856(9)	7896(12)	3370(5)	69(10)
C(55B)	3979(9)	8505(10)	3146(7)	73(10)
C(56B)	3705(11)	8540(11)	2766(6)	95(13)
C(57B)	3308(11)	7966(14)	2609(5)	108(14)
C(58B)	3185(9)	7358(11)	2833(6)	70(10)
C(59B)	3327(13)	6649(15)	3433(8)	49(8)
C(60B)	2769(14)	6333(17)	3451(9)	60(9)

Tabela 3 - Comprimentos de ligação [Å] e ângulos [°] para o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhPCPh=CPh})(\mu\text{-PhPCPh=CHPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (6.3).

Ir(1)-C(2)	1,847(4)	Ir(1)-C(1)	1,85(4)
Ir(1)-P(3)	2,310(8)	Ir(1)-P(1)	2,356(7)
Ir(1)-Ir(4)	2,7314(19)	Ir(1)-Ir(2)	3,0023(19)
Ir(1)-Ir(3)	3,1523(17)	Ir(2)-C(3)	1,82(4)
Ir(2)-C(4)	1,83(5)	Ir(2)-P(3)	2,307(8)
Ir(2)-P(2)	2,353(8)	Ir(2)-Ir(4)	2,7381(19)
Ir(2)-Ir(3)	3,1371(17)	Ir(3)-C(6)	1,77(4)
Ir(3)-C(5)	1,80(3)	Ir(3)-P(1)	2,306(8)
Ir(3)-P(2)	2,327(7)	Ir(3)-Ir(4)	2,8394(17)

Ir(4)-C(7)	1,85(3)	Ir(4)-C(8)	1,86(3)
Ir(4)-C(10)	2,17(3)	P(1)-C(59)	1,81(3)
P(1)-C(47)	1,83(2)	P(2)-C(29)	1,763(18)
P(2)-C(35)	1,82(2)	P(3)-C(9)	1,74(3)
P(3)-C(11)	1,803(18)	O(1)-C(1)	1,15(4)
O(2)-C(2)	1,21(4)	O(3)-C(3)	1,19(4)
O(4)-C(4)	1,18(4)	O(5)-C(5)	1,23(3)
O(6)-C(6)	1,14(4)	O(7)-C(7)	1,16(3)
O(8)-C(8)	1,13(3)	C(9)-C(10)	1,41(4)
C(9)-C(17)	1,50(3)	C(10)-C(23)	1,41(3)
C(41)-C(60)	1,53(3)	C(53)-C(59)	1,47(3)
C(59)-C(60)	1,36(4)	Ir(1B)-C(1B)	1,77(3)
Ir(1B)-C(2B)	1,88(5)	Ir(1B)-P(3B)	2,315(8)
Ir(1B)-P(1B)	2,346(8)	Ir(1B)-Ir(4B)	2,7340(19)
Ir(1B)-Ir(2B)	2,9780(19)	Ir(1B)-Ir(3B)	3,1696(18)
Ir(2B)-C(4B)	1,73(6)	Ir(2B)-C(3B)	1,82(4)
Ir(2B)-P(3B)	2,316(8)	Ir(2B)-P(2B)	2,362(8)
Ir(2B)-Ir(4B)	2,7361(19)	Ir(2B)-Ir(3B)	3,1235(18)
Ir(3B)-C(6B)	1,79(3)	Ir(3B)-C(5B)	1,82(3)
Ir(3B)-P(1B)	2,319(8)	Ir(3B)-P(2B)	2,323(8)
Ir(3B)-Ir(4B)	2,8336(18)	Ir(4B)-C(7B)	1,80(4)
Ir(4B)-C(8B)	1,92(4)	Ir(4B)-C(10B)	2,12(3)
P(1B)-C(59B)	1,84(3)	P(1B)-C(47B)	1,890(18)
P(2B)-C(35B)	1,79(2)	P(2B)-C(29B)	1,802(18)
P(3B)-C(11B)	1,765(19)	P(3B)-C(9B)	1,77(3)
O(1B)-C(1B)	1,26(4)	O(2B)-C(2B)	1,16(5)
O(3B)-C(3B)	1,17(4)	O(4B)-C(4B)	1,23(5)
O(5B)-C(5B)	1,18(4)	O(6B)-C(6B)	1,22(3)
O(7B)-C(7B)	1,21(4)	O(8B)-C(8B)	1,12(3)
C(9B)-C(10B)	1,34(4)	C(9B)-C(17B)	1,50(3)
C(10B)-C(23B)	1,45(3)	C(41B)-C(60B)	1,43(3)
C(53B)-C(59B)	1,48(3)	C(59B)-C(60B)	1,37(4)
C(2)-Ir(1)-C(1)	106,0(16)	C(2)-Ir(1)-P(3)	96,4(10)
C(1)-Ir(1)-P(3)	94,5(11)	C(2)-Ir(1)-P(1)	96,2(10)
C(1)-Ir(1)-P(1)	102,0(11)	P(3)-Ir(1)-P(1)	155,7(3)
C(2)-Ir(1)-Ir(4)	158,5(11)	C(1)-Ir(1)-Ir(4)	93,7(12)
P(3)-Ir(1)-Ir(4)	73,1(2)	P(1)-Ir(1)-Ir(4)	87,9(2)
C(2)-Ir(1)-Ir(2)	102,0(11)	C(1)-Ir(1)-Ir(2)	136,5(11)
P(3)-Ir(1)-Ir(2)	49,4(2)	P(1)-Ir(1)-Ir(2)	107,4(2)
Ir(4)-Ir(1)-Ir(2)	56,81(5)	C(2)-Ir(1)-Ir(3)	111,7(10)
C(1)-Ir(1)-Ir(3)	132,3(11)	P(3)-Ir(1)-Ir(3)	109,0(2)
P(1)-Ir(1)-Ir(3)	46,8(2)	Ir(4)-Ir(1)-Ir(3)	57,17(4)
Ir(2)-Ir(1)-Ir(3)	61,23(4)	C(3)-Ir(2)-C(4)	106,7(17)
C(3)-Ir(2)-P(3)	94,9(12)	C(4)-Ir(2)-P(3)	98,2(13)
C(3)-Ir(2)-P(2)	97,1(12)	C(4)-Ir(2)-P(2)	97,4(13)
P(3)-Ir(2)-P(2)	156,7(3)	C(3)-Ir(2)-Ir(4)	87,6(12)
C(4)-Ir(2)-Ir(4)	164,0(13)	P(3)-Ir(2)-Ir(4)	73,0(2)
P(2)-Ir(2)-Ir(4)	87,6(2)	C(3)-Ir(2)-Ir(1)	133,3(12)
C(4)-Ir(2)-Ir(1)	107,5(13)	P(3)-Ir(2)-Ir(1)	49,48(19)
P(2)-Ir(2)-Ir(1)	108,94(19)	Ir(4)-Ir(2)-Ir(1)	56,60(5)
C(3)-Ir(2)-Ir(3)	125,9(11)	C(4)-Ir(2)-Ir(3)	116,0(12)
P(3)-Ir(2)-Ir(3)	109,55(19)	P(2)-Ir(2)-Ir(3)	47,56(18)
Ir(4)-Ir(2)-Ir(3)	57,32(4)	Ir(1)-Ir(2)-Ir(3)	61,74(4)
C(6)-Ir(3)-C(5)	105,9(15)	C(6)-Ir(3)-P(1)	100,2(12)
C(5)-Ir(3)-P(1)	96,2(10)	C(6)-Ir(3)-P(2)	105,3(12)
C(5)-Ir(3)-P(2)	92,5(10)	P(1)-Ir(3)-P(2)	149,6(3)

C(6)-Ir(3)-Ir(4)	72,6(11)	C(5)-Ir(3)-Ir(4)	177,3(10)
P(1)-Ir(3)-Ir(4)	86,3(2)	P(2)-Ir(3)-Ir(4)	85,7(2)
C(6)-Ir(3)-Ir(2)	118,5(11)	C(5)-Ir(3)-Ir(2)	125,7(10)
P(1)-Ir(3)-Ir(2)	104,57(19)	P(2)-Ir(3)-Ir(2)	48,25(19)
Ir(4)-Ir(3)-Ir(2)	54,26(4)	C(6)-Ir(3)-Ir(1)	114,8(11)
C(5)-Ir(3)-Ir(1)	128,6(10)	P(1)-Ir(3)-Ir(1)	48,13(18)
P(2)-Ir(3)-Ir(1)	104,9(2)	Ir(4)-Ir(3)-Ir(1)	53,93(4)
Ir(2)-Ir(3)-Ir(1)	57,03(4)	C(7)-Ir(4)-C(8)	104,5(14)
C(7)-Ir(4)-C(10)	87,9(12)	C(8)-Ir(4)-C(10)	89,8(12)
C(7)-Ir(4)-Ir(1)	92,4(10)	C(8)-Ir(4)-Ir(1)	162,8(10)
C(10)-Ir(4)-Ir(1)	93,9(8)	C(7)-Ir(4)-Ir(2)	159,0(10)
C(8)-Ir(4)-Ir(2)	96,4(10)	C(10)-Ir(4)-Ir(2)	94,1(8)
Ir(1)-Ir(4)-Ir(2)	66,59(5)	C(7)-Ir(4)-Ir(3)	104,3(9)
C(8)-Ir(4)-Ir(3)	103,3(9)	C(10)-Ir(4)-Ir(3)	159,0(8)
Ir(1)-Ir(4)-Ir(3)	68,89(5)	Ir(2)-Ir(4)-Ir(3)	68,42(5)
C(59)-P(1)-C(47)	102,6(13)	C(59)-P(1)-Ir(3)	120,6(10)
C(47)-P(1)-Ir(3)	114,1(9)	C(59)-P(1)-Ir(1)	120,3(9)
C(47)-P(1)-Ir(1)	114,5(8)	Ir(3)-P(1)-Ir(1)	85,1(2)
C(29)-P(2)-C(35)	104,9(11)	C(29)-P(2)-Ir(3)	122,1(8)
C(35)-P(2)-Ir(3)	113,1(8)	C(29)-P(2)-Ir(2)	116,3(8)
C(35)-P(2)-Ir(2)	116,0(8)	Ir(3)-P(2)-Ir(2)	84,2(3)
C(9)-P(3)-C(11)	107,9(13)	C(9)-P(3)-Ir(2)	112,6(11)
C(11)-P(3)-Ir(2)	120,0(8)	C(9)-P(3)-Ir(1)	113,9(11)
C(11)-P(3)-Ir(1)	119,5(8)	Ir(2)-P(3)-Ir(1)	81,1(3)
O(1)-C(1)-Ir(1)	174(3)	O(2)-C(2)-Ir(1)	174(3)
O(3)-C(3)-Ir(2)	174(3)	O(4)-C(4)-Ir(2)	180(4)
O(5)-C(5)-Ir(3)	173(3)	O(6)-C(6)-Ir(3)	171(3)
O(7)-C(7)-Ir(4)	177(3)	O(8)-C(8)-Ir(4)	173(3)
C(10)-C(9)-C(17)	118(3)	C(10)-C(9)-P(3)	116(2)
C(17)-C(9)-P(3)	125(2)	C(23)-C(10)-C(9)	129(3)
C(23)-C(10)-Ir(4)	119(2)	C(9)-C(10)-Ir(4)	112(2)
C(12)-C(11)-C(16)	120,0	C(12)-C(11)-P(3)	118,7(13)
C(16)-C(11)-P(3)	121,2(14)	C(18)-C(17)-C(9)	120,3(18)
C(22)-C(17)-C(9)	119,4(18)	C(24)-C(23)-C(10)	120(2)
C(28)-C(23)-C(10)	120(2)	C(30)-C(29)-P(2)	120,1(14)
C(34)-C(29)-P(2)	119,7(14)	C(36)-C(35)-P(2)	118,9(17)
C(40)-C(35)-P(2)	121,1(17)	C(42)-C(41)-C(60)	117,6(19)
C(46)-C(41)-C(60)	122,4(19)	C(48)-C(47)-P(1)	120,3(17)
C(52)-C(47)-P(1)	119,7(17)	C(54)-C(53)-C(59)	118,7(18)
C(58)-C(53)-C(59)	121,3(19)	C(60)-C(59)-C(53)	125(3)
C(60)-C(59)-P(1)	115(2)	C(53)-C(59)-P(1)	119,7(19)
C(59)-C(60)-C(41)	130(3)	C(1B)-Ir(1B)-C(2B)	104,0(17)
C(1B)-Ir(1B)-P(3B)	94,1(10)	C(2B)-Ir(1B)-P(3B)	99,3(12)
C(1B)-Ir(1B)-P(1B)	101,5(10)	C(2B)-Ir(1B)-P(1B)	95,2(12)
P(3B)-Ir(1B)-P(1B)	155,4(3)	C(1B)-Ir(1B)-Ir(4B)	94,9(11)
C(2B)-Ir(1B)-Ir(4B)	160,0(13)	P(3B)-Ir(1B)-Ir(4B)	72,7(2)
P(1B)-Ir(1B)-Ir(4B)	87,0(2)	C(1B)-Ir(1B)-Ir(2B)	137,6(11)
C(2B)-Ir(1B)-Ir(2B)	103,6(13)	P(3B)-Ir(1B)-Ir(2B)	50,0(2)
P(1B)-Ir(1B)-Ir(2B)	107,3(2)	Ir(4B)-Ir(1B)-Ir(2B)	57,05(5)
C(1B)-Ir(1B)-Ir(3B)	133,0(11)	C(2B)-Ir(1B)-Ir(3B)	111,5(13)
P(3B)-Ir(1B)-Ir(3B)	109,0(2)	P(1B)-Ir(1B)-Ir(3B)	46,8(2)
Ir(4B)-Ir(1B)-Ir(3B)	56,79(4)	Ir(2B)-Ir(1B)-Ir(3B)	60,98(4)
C(4B)-Ir(2B)-C(3B)	103,8(19)	C(4B)-Ir(2B)-P(3B)	94,6(17)
C(3B)-Ir(2B)-P(3B)	93,5(11)	C(4B)-Ir(2B)-P(2B)	100,0(16)
C(3B)-Ir(2B)-P(2B)	99,2(11)	P(3B)-Ir(2B)-P(2B)	157,8(3)
C(4B)-Ir(2B)-Ir(4B)	161,5(17)	C(3B)-Ir(2B)-Ir(4B)	90,6(11)
P(3B)-Ir(2B)-Ir(4B)	72,7(2)	P(2B)-Ir(2B)-Ir(4B)	88,9(2)

C(4B)-Ir(2B)-Ir(1B)	104,6(17)	C(3B)-Ir(2B)-Ir(1B)	134,9(10)
P(3B)-Ir(2B)-Ir(1B)	50,0(2)	P(2B)-Ir(2B)-Ir(1B)	109,6(2)
Ir(4B)-Ir(2B)-Ir(1B)	56,98(5)	C(4B)-Ir(2B)-Ir(3B)	118,1(16)
C(3B)-Ir(2B)-Ir(3B)	128,6(10)	P(3B)-Ir(2B)-Ir(3B)	110,5(2)
P(2B)-Ir(2B)-Ir(3B)	47,7(2)	Ir(4B)-Ir(2B)-Ir(3B)	57,38(4)
Ir(1B)-Ir(2B)-Ir(3B)	62,54(4)	C(6B)-Ir(3B)-C(5B)	105,8(14)
C(6B)-Ir(3B)-P(1B)	101,4(10)	C(5B)-Ir(3B)-P(1B)	94,3(11)
C(6B)-Ir(3B)-P(2B)	105,8(10)	C(5B)-Ir(3B)-P(2B)	93,5(10)
P(1B)-Ir(3B)-P(2B)	148,4(3)	C(6B)-Ir(3B)-Ir(4B)	73,5(9)
C(5B)-Ir(3B)-Ir(4B)	179,0(11)	P(1B)-Ir(3B)-Ir(4B)	85,2(2)
P(2B)-Ir(3B)-Ir(4B)	87,4(2)	C(6B)-Ir(3B)-Ir(2B)	118,8(9)
C(5B)-Ir(3B)-Ir(2B)	126,6(10)	P(1B)-Ir(3B)-Ir(2B)	103,54(19)
P(2B)-Ir(3B)-Ir(2B)	48,73(19)	Ir(4B)-Ir(3B)-Ir(2B)	54,42(4)
C(6B)-Ir(3B)-Ir(1B)	116,5(10)	C(5B)-Ir(3B)-Ir(1B)	126,3(11)
P(1B)-Ir(3B)-Ir(1B)	47,56(19)	P(2B)-Ir(3B)-Ir(1B)	104,6(2)
Ir(4B)-Ir(3B)-Ir(1B)	53,83(4)	Ir(2B)-Ir(3B)-Ir(1B)	56,48(4)
C(7B)-Ir(4B)-C(8B)	101,1(15)	C(7B)-Ir(4B)-C(10B)	90,9(13)
C(8B)-Ir(4B)-C(10B)	91,3(12)	C(7B)-Ir(4B)-Ir(1B)	94,2(11)
C(8B)-Ir(4B)-Ir(1B)	163,7(10)	C(10B)-Ir(4B)-Ir(1B)	94,1(9)
C(7B)-Ir(4B)-Ir(2B)	159,9(11)	C(8B)-Ir(4B)-Ir(2B)	98,4(10)
C(10B)-Ir(4B)-Ir(2B)	93,4(8)	Ir(1B)-Ir(4B)-Ir(2B)	65,97(5)
C(7B)-Ir(4B)-Ir(3B)	103,0(10)	C(8B)-Ir(4B)-Ir(3B)	101,3(9)
C(10B)-Ir(4B)-Ir(3B)	158,9(9)	Ir(1B)-Ir(4B)-Ir(3B)	69,38(5)
Ir(2B)-Ir(4B)-Ir(3B)	68,20(5)	C(59B)-P(1B)-C(47B)	102,5(12)
C(59B)-P(1B)-Ir(3B)	121,5(10)	C(47B)-P(1B)-Ir(3B)	112,7(7)
C(59B)-P(1B)-Ir(1B)	119,7(9)	C(47B)-P(1B)-Ir(1B)	115,2(7)
Ir(3B)-P(1B)-Ir(1B)	85,6(3)	C(35B)-P(2B)-C(29B)	103,8(12)
C(35B)-P(2B)-Ir(3B)	114,8(9)	C(29B)-P(2B)-Ir(3B)	121,6(8)
C(35B)-P(2B)-Ir(2B)	117,3(9)	C(29B)-P(2B)-Ir(2B)	115,9(8)
Ir(3B)-P(2B)-Ir(2B)	83,6(3)	C(11B)-P(3B)-C(9B)	106,9(12)
C(11B)-P(3B)-Ir(1B)	120,1(9)	C(9B)-P(3B)-Ir(1B)	114,7(10)
C(11B)-P(3B)-Ir(2B)	122,4(8)	C(9B)-P(3B)-Ir(2B)	111,0(10)
Ir(1B)-P(3B)-Ir(2B)	80,0(2)	O(1B)-C(1B)-Ir(1B)	173(3)
O(2B)-C(2B)-Ir(1B)	173(4)	O(3B)-C(3B)-Ir(2B)	179(3)
O(4B)-C(4B)-Ir(2B)	171(4)	O(5B)-C(5B)-Ir(3B)	173(3)
O(6B)-C(6B)-Ir(3B)	176(3)	O(7B)-C(7B)-Ir(4B)	174(3)
O(8B)-C(8B)-Ir(4B)	177(3)	C(10B)-C(9B)-C(17B)	123(3)
C(10B)-C(9B)-P(3B)	115(2)	C(17B)-C(9B)-P(3B)	122(2)
C(9B)-C(10B)-C(23B)	127(3)	C(9B)-C(10B)-Ir(4B)	115(2)
C(23B)-C(10B)-Ir(4B)	117,8(19)	C(12B)-C(11B)-C(16B)	120,0
C(12B)-C(11B)-P(3B)	117,2(16)	C(16B)-C(11B)-P(3B)	122,7(16)
C(18B)-C(17B)-C(9B)	121,2(18)	C(22B)-C(17B)-C(9B)	118,5(18)
C(24B)-C(23B)-C(10B)	119,4(19)	C(28B)-C(23B)-C(10B)	120,5(19)
C(30B)-C(29B)-P(2B)	120,8(14)	C(34B)-C(29B)-P(2B)	119,0(14)
C(36B)-C(35B)-P(2B)	120,5(17)	C(40B)-C(35B)-P(2B)	119,5(17)
C(42B)-C(41B)-C(60B)	113,6(19)	C(46B)-C(41B)-C(60B)	126,4(19)
C(48B)-C(47B)-P(1B)	119,1(13)	C(52B)-C(47B)-P(1B)	120,9(13)
C(54B)-C(53B)-C(59B)	122,4(19)	C(58B)-C(53B)-C(59B)	117,5(19)
C(60B)-C(59B)-C(53B)	128(3)	C(60B)-C(59B)-P(1B)	115(2)
C(53B)-C(59B)-P(1B)	116,6(19)	C(59B)-C(60B)-C(41B)	130(3)

ANEXO IX

Tabela 1- Dados cristalográficos e informações técnicas referentes à análise de difração de raios-X do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\eta^1\text{-PhPCPh=CPh})(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**6.5**).

Fórmula molecular	C ₅₈ H ₄₁ Ir ₄ O ₈ P ₃
Peso molecular	1757,6
Temperatura	293(2) K
Compr. de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n (No.14)
Parâmetros da cela unitária	a = 12,575 (4) Å α = 90° b = 20,875(5) Å β = 103,35(2)° c = 21,202(5) Å γ = 90°
Volume	5415(3) Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	2,12 mg/m ³
Coefficiente de absorção	9,94 mm ⁻¹
Tamanho do cristal	0,15 x 0,10 x 0,05 mm ³
variação de θ	2,0 a 22,0°
Número de reflexões coletadas	6977
Índices R [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,059, wR2 = 0,130
Índices (todos os dados)	R1 = 0,098, wR2 = 0,150
Programa de refinamento:	SHELXL-97
Programa de desenho:	ORTEP-32 for Windows

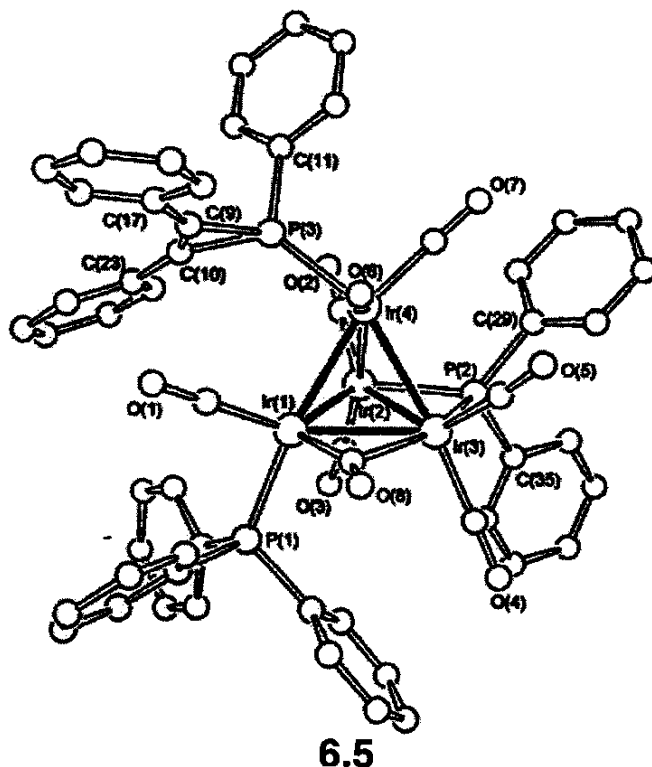


Tabela 2 - Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros vibracionais isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$), U(eq), para o cluster $[\text{Hf}_4(\text{CO})_8(\eta^1\text{-PhPCPh=CPh})(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (6.5).

	x	y	z	U(eq)
Ir(1)	5399(1)	2889(1)	1603(1)	37(1)
Ir(2)	5026(1)	1847(1)	750(1)	35(1)
Ir(3)	5477(1)	1665(1)	2096(1)	42(1)
Ir(4)	7050(1)	2092(1)	1508(1)	43(1)
P(1)	3719(5)	3370(2)	1584(3)	43(1)
P(2)	5094(5)	895(2)	1295(3)	41(1)
P(3)	7718(5)	2678(3)	754(3)	46(1)
O(1)	6483(13)	4152(7)	1564(7)	62(4)
O(2)	5846(14)	1646(8)	-443(8)	72(5)
O(3)	2644(13)	1906(7)	55(8)	64(4)
O(4)	3695(16)	1396(9)	2804(9)	85(5)
O(5)	7276(18)	1054(10)	3070(10)	101(6)
O(6)	8474(18)	2639(10)	2718(10)	104(6)
O(7)	8430(20)	912(13)	1496(13)	142(9)
O(8)	5914(14)	2822(8)	3043(9)	77(5)
C(1)	6040(15)	3658(9)	1555(9)	34(5)
C(2)	5555(17)	1724(10)	30(10)	47(5)
C(3)	3553(18)	1863(10)	361(10)	49(6)
C(4)	4400(20)	1503(11)	2553(12)	62(6)
C(5)	6560(20)	1310(13)	2734(13)	78(8)
C(6)	7890(20)	2425(13)	2217(14)	82(8)
C(7)	7840(20)	1356(14)	1454(14)	85(8)
C(8)	5690(20)	2664(12)	2491(13)	68(7)
C(9)	8115(18)	3478(10)	834(10)	48(5)
C(10)	7259(19)	3408(10)	357(11)	57(6)
C(11)	8580(20)	2341(15)	217(14)	100(30)a
C(12)	8460(20)	2547(12)	-419(14)	62(12)a
C(13)	9140(20)	2302(13)	-795(11)	81(14)a
C(14)	9930(20)	1851(14)	-535(13)	67(12)a
C(15)	10050(20)	1646(13)	102(13)	90(15)a
C(16)	9380(30)	1891(15)	477(11)	82(14)a
C(17)	8943(12)	3915(7)	1220(7)	52(6)
C(18)	9064(14)	4543(8)	1031(7)	92(9)
C(19)	9838(16)	4939(6)	1416(9)	102(10)
C(20)	10492(14)	4706(8)	1990(9)	100(10)
C(21)	10371(14)	4078(9)	2179(7)	87(9)
C(22)	9597(14)	3682(6)	1794(8)	87(8)
C(23)	6431(11)	3722(6)	-130(6)	49(6)
C(24)	6294(11)	4382(6)	-114(6)	60(6)
C(25)	5510(13)	4683(5)	-592(7)	67(7)
C(26)	4862(11)	4323(7)	-1087(6)	66(7)
C(27)	4999(12)	3663(7)	-1103(7)	79(8)
C(28)	5783(13)	3363(5)	-625(8)	73(7)
C(29)	6061(11)	258(5)	1261(7)	44(5)
C(30)	6346(12)	121(6)	680(6)	56(6)
C(31)	7011(13)	-402(7)	638(6)	77(8)
C(32)	7392(12)	-787(6)	1178(7)	64(7)
C(33)	7108(12)	-650(6)	1759(6)	72(7)
C(34)	6442(12)	-128(7)	1801(5)	49(5)
C(35)	3820(9)	447(6)	1220(7)	47(5)

C(36)	3763(11)	-207(6)	1093(7)	53(6)
C(37)	2769(13)	-525(5)	1008(8)	84(8)
C(38)	1833(10)	-190(8)	1050(8)	86(8)
C(39)	1891(10)	464(8)	1178(8)	83(8)
C(40)	2884(12)	783(5)	1263(7)	56(6)
C(41)	3846(12)	4160(6)	1951(7)	52(6)
C(42)	4706(11)	4268(7)	2484(7)	61(6)
C(43)	4869(12)	4876(8)	2757(7)	99(10)
C(44)	4174(15)	5375(6)	2498(8)	94(9)
C(45)	3314(13)	5267(6)	1965(8)	87(9)
C(46)	3151(11)	4659(7)	1691(6)	62(7)
C(47)	2850(20)	2935(11)	2016(11)	46(8)c
C(48)	2870(20)	3035(16)	2666(12)	61(10)c
C(49)	2150(30)	2703(18)	2956(10)	103(15)c
C(50)	1420(20)	2269(14)	2595(16)	119(18)c
C(51)	1400(20)	2169(14)	1945(16)	83(13)c
C(52)	2120(20)	2502(15)	1655(10)	66(11)c
C(53)	2821(13)	3517(7)	779(6)	46(5)
C(54)	3301(11)	3563(7)	253(7)	51(6)
C(55)	2655(16)	3662(8)	-366(6)	82(8)
C(56)	1527(15)	3715(10)	-458(7)	125(12)
C(57)	1047(10)	3668(10)	68(11)	133(13)
C(58)	1693(13)	3569(9)	687(9)	93(9)
C(11A)	8560(30)	2271(16)	303(19)	12(16)b
C(12A)	9190(40)	2623(14)	-30(30)	90(30)b
C(13A)	9870(40)	2310(20)	-360(30)	140(40)b
C(14A)	9930(30)	1640(20)	-350(20)	70(20)b
C(15A)	9290(40)	1292(15)	-20(20)	60(20)b
C(16A)	8610(30)	1606(16)	309(19)	60(19)b
C(47A)	2590(70)	2990(30)	1940(30)	50d
C(48A)	2460(70)	3250(30)	2520(40)	50d
C(49A)	1910(60)	2910(30)	2910(30)	50d
C(50A)	1500(60)	2310(30)	2720(30)	50d
C(51A)	1630(60)	2040(30)	2140(40)	50d
C(52A)	2180(60)	2380(30)	1750(30)	50d

Tabela 3 - Comprimentos de ligação [Å] e ângulos [°] para o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\eta^1\text{-PhPCPh=CPh})(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (6.5).

Ir(1)-C(1)	1,810(19)	Ir(1)-C(8)	1,89(3)
Ir(1)-P(1)	2,331(6)	Ir(1)-Ir(4)	2,7039(13)
Ir(1)-Ir(3)	2,7525(12)	Ir(1)-Ir(2)	2,7978(11)
Ir(2)-C(2)	1,82(2)	Ir(2)-C(3)	1,85(2)
Ir(2)-P(2)	2,291(5)	Ir(2)-Ir(4)	2,7265(14)
Ir(2)-Ir(3)	2,8040(13)	Ir(3)-C(5)	1,84(3)
Ir(3)-C(4)	1,87(3)	Ir(3)-C(8)	2,24(2)
Ir(3)-P(2)	2,308(5)	Ir(3)-Ir(4)	2,7198(14)
Ir(4)-C(6)	1,77(3)	Ir(4)-C(7)	1,85(3)
Ir(4)-P(3)	2,319(6)	P(1)-C(41)	1,814(12)
P(1)-C(47)	1,82(2)	P(1)-C(53)	1,841(13)
P(1)-C(47A)	1,92(5)	P(2)-C(29)	1,814(11)
P(2)-C(35)	1,830(12)	P(3)-C(9)	1,74(2)
P(3)-C(10)	1,77(2)	P(3)-C(11A)	1,79(3)
P(3)-C(11)	1,88(2)	O(1)-C(1)	1,17(2)

O(2)-C(2)	1,16(2)	O(3)-C(3)	1,18(2)
O(4)-C(4)	1,16(3)	O(5)-C(5)	1,14(3)
O(6)-C(6)	1,23(3)	O(7)-C(7)	1,18(3)
O(8)-C(8)	1,18(3)	C(9)-C(10)	1,30(3)
C(9)-C(17)	1,48(2)	C(10)-C(23)	1,44(2)
C(1)-Ir(1)-C(8)	106,8(9)	C(1)-Ir(1)-P(1)	91,7(6)
C(8)-Ir(1)-P(1)	95,3(8)	C(1)-Ir(1)-Ir(4)	100,5(6)
C(8)-Ir(1)-Ir(4)	86,8(8)	P(1)-Ir(1)-Ir(4)	166,48(13)
C(1)-Ir(1)-Ir(3)	150,1(6)	C(8)-Ir(1)-Ir(3)	53,9(7)
P(1)-Ir(1)-Ir(3)	111,08(13)	Ir(4)-Ir(1)-Ir(3)	59,79(3)
C(1)-Ir(1)-Ir(2)	131,5(6)	C(8)-Ir(1)-Ir(2)	114,6(7)
P(1)-Ir(1)-Ir(2)	107,95(14)	Ir(4)-Ir(1)-Ir(2)	59,39(3)
Ir(3)-Ir(1)-Ir(2)	60,68(3)	C(2)-Ir(2)-C(3)	98,7(9)
C(2)-Ir(2)-P(2)	108,8(6)	C(3)-Ir(2)-P(2)	99,1(7)
C(2)-Ir(2)-Ir(4)	92,8(7)	C(3)-Ir(2)-Ir(4)	164,5(6)
P(2)-Ir(2)-Ir(4)	86,80(14)	C(2)-Ir(2)-Ir(1)	127,9(6)
C(3)-Ir(2)-Ir(1)	106,0(6)	P(2)-Ir(2)-Ir(1)	111,55(14)
Ir(4)-Ir(2)-Ir(1)	58,59(3)	C(2)-Ir(2)-Ir(3)	143,9(7)
C(3)-Ir(2)-Ir(3)	113,8(7)	P(2)-Ir(2)-Ir(3)	52,71(13)
Ir(4)-Ir(2)-Ir(3)	58,89(3)	Ir(1)-Ir(2)-Ir(3)	58,86(3)
C(5)-Ir(3)-C(4)	92,8(11)	C(5)-Ir(3)-C(8)	95,4(11)
C(4)-Ir(3)-C(8)	90,8(10)	C(5)-Ir(3)-P(2)	104,7(8)
C(4)-Ir(3)-P(2)	101,7(7)	C(8)-Ir(3)-P(2)	155,6(7)
C(5)-Ir(3)-Ir(4)	88,5(9)	C(4)-Ir(3)-Ir(4)	171,0(7)
C(8)-Ir(3)-Ir(4)	80,1(7)	P(2)-Ir(3)-Ir(4)	86,62(14)
C(5)-Ir(3)-Ir(1)	127,4(8)	C(4)-Ir(3)-Ir(1)	113,5(7)
C(8)-Ir(3)-Ir(1)	43,0(7)	P(2)-Ir(3)-Ir(1)	112,59(13)
Ir(4)-Ir(3)-Ir(1)	59,22(3)	C(5)-Ir(3)-Ir(2)	138,0(9)
C(4)-Ir(3)-Ir(2)	123,5(7)	C(8)-Ir(3)-Ir(2)	103,5(7)
P(2)-Ir(3)-Ir(2)	52,16(13)	Ir(4)-Ir(3)-Ir(2)	59,13(3)
Ir(1)-Ir(3)-Ir(2)	60,46(3)	C(6)-Ir(4)-C(7)	99,0(13)
C(6)-Ir(4)-P(3)	97,9(9)	C(7)-Ir(4)-P(3)	96,3(9)
C(6)-Ir(4)-Ir(1)	90,8(9)	C(7)-Ir(4)-Ir(1)	161,7(9)
P(3)-Ir(4)-Ir(1)	97,65(14)	C(6)-Ir(4)-Ir(3)	95,5(9)
C(7)-Ir(4)-Ir(3)	102,4(9)	P(3)-Ir(4)-Ir(3)	154,96(14)
Ir(1)-Ir(4)-Ir(3)	60,99(3)	C(6)-Ir(4)-Ir(2)	150,3(9)
C(7)-Ir(4)-Ir(2)	104,5(9)	P(3)-Ir(4)-Ir(2)	97,45(15)
Ir(1)-Ir(4)-Ir(2)	62,02(3)	Ir(3)-Ir(4)-Ir(2)	61,97(4)
C(41)-P(1)-C(47)	103,9(9)	C(41)-P(1)-C(53)	102,8(7)
C(47)-P(1)-C(53)	103,8(10)	C(41)-P(1)-C(47A)	102(2)
C(53)-P(1)-C(47A)	95(3)	C(41)-P(1)-Ir(1)	113,2(5)
C(47)-P(1)-Ir(1)	114,9(9)	C(53)-P(1)-Ir(1)	116,6(5)
C(47A)-P(1)-Ir(1)	124(3)	C(29)-P(2)-C(35)	101,8(7)
C(29)-P(2)-Ir(2)	124,3(5)	C(35)-P(2)-Ir(2)	118,0(5)
C(29)-P(2)-Ir(3)	120,8(5)	C(35)-P(2)-Ir(3)	116,6(5)
Ir(2)-P(2)-Ir(3)	75,13(16)	C(9)-P(3)-C(10)	43,6(9)
C(9)-P(3)-C(11A)	108,4(14)	C(10)-P(3)-C(11A)	108,7(15)
C(9)-P(3)-C(11)	103,0(12)	C(10)-P(3)-C(11)	101,8(12)
C(9)-P(3)-Ir(4)	125,5(8)	C(10)-P(3)-Ir(4)	130,7(8)
C(11A)-P(3)-Ir(4)	117,9(13)	C(11)-P(3)-Ir(4)	124,8(10)
O(1)-C(1)-Ir(1)	175,8(17)	O(2)-C(2)-Ir(2)	177,2(19)
O(3)-C(3)-Ir(2)	172,6(19)	O(4)-C(4)-Ir(3)	176(2)
O(5)-C(5)-Ir(3)	172(3)	O(6)-C(6)-Ir(4)	178(2)
O(7)-C(7)-Ir(4)	171(3)	O(8)-C(8)-Ir(1)	149(2)
O(8)-C(8)-Ir(3)	127,5(19)	Ir(1)-C(8)-Ir(3)	83,0(10)
C(10)-C(9)-C(17)	148(2)	C(10)-C(9)-P(3)	69,5(14)

C(17)-C(9)-P(3)	142,6(16)	C(9)-C(10)-C(23)	146(2)
C(9)-C(10)-P(3)	66,9(13)	C(23)-C(10)-P(3)	146,4(17)
C(18)-C(17)-C(9)	122,1(14)	C(22)-C(17)-C(9)	117,9(14)
C(24)-C(23)-C(10)	120,3(13)	C(28)-C(23)-C(10)	119,6(13)
C(30)-C(29)-P(2)	119,8(8)	C(34)-C(29)-P(2)	119,9(8)
C(36)-C(35)-P(2)	121,5(8)	C(40)-C(35)-P(2)	118,4(8)
C(42)-C(41)-P(1)	118,1(9)	C(46)-C(41)-P(1)	121,8(9)
C(54)-C(53)-P(1)	117,9(10)	C(58)-C(53)-P(1)	122,1(10)
C(12)-C(11)-P(3)	121,6(17)	C(16)-C(11)-P(3)	118,4(17)
C(48)-C(47)-P(1)	123,4(16)	C(52)-C(47)-P(1)	116,6(16)
C(12A)-C(11A)-P(3)	120(2)	C(16A)-C(11A)-P(3)	120(2)
C(48A)-C(47A)-P(1)	116(4)	C(52A)-C(47A)-P(1)	122(4)

ANEXO X

Tabela 1- Dados cristalográficos e informações técnicas referentes à análise de difração de raios-X do cluster $[\text{HIr}_4(\text{CO})_7(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhPCPh=CPh})(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (6.7).

Fórmula molecular	C57 H41 Ir4 O7 P3
Peso molecular	1699,6
Temperatura	293(2) K
Compr. de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n (No.14)
Parâmetros da cela unitária	a = 15,174(6) Å α = 90° b = 20,952(5) Å β = 109,27(3)° c = 17,733(6) Å γ = 90°
Volume	5322(3) Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	2,12 mg/m ³
Coeficiente de absorção	10,11 mm ⁻¹
Tamanho do cristal	0,10 x 0,10 x 0,05 mm ³
variação de θ	2,0 a 22,0°
Número de reflexões coletadas	6770
Índices R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,079, wR2 = 0,127
Índices (todos os dados)	R1 = 0,180, wR2 = 0,161
Programa de refinamento:	SHELXL-97
Programa de desenho:	ORTEP-32 for Windows

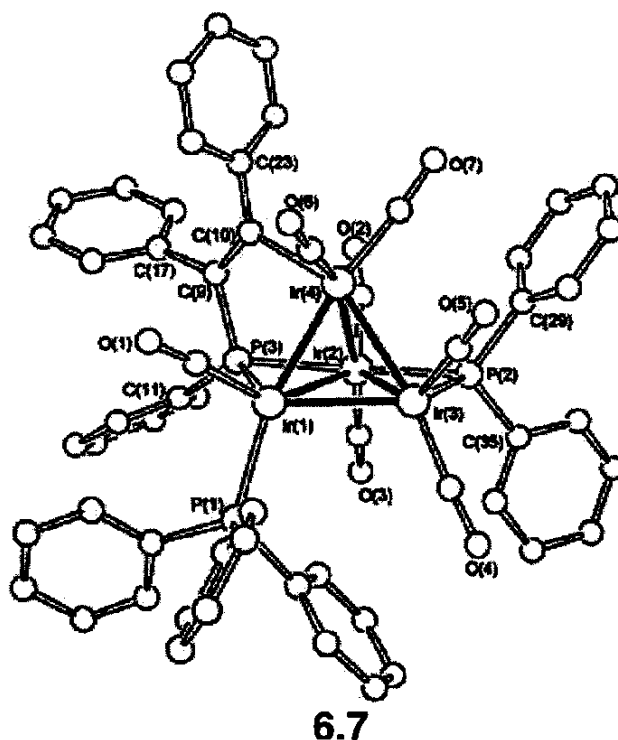


Tabela 2 - Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros vibracionais isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$), U(eq), para o cluster $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_7(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhPCPh=CPh})(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (6.7).

	x	y	z	U(eq)
Ir(1)	1645(1)	-212(1)	2343(1)	30(1)
Ir(2)	776(1)	-798(1)	3413(1)	30(1)
Ir(3)	784(1)	-1370(1)	1942(1)	34(1)
Ir(4)	-210(1)	-287(1)	1971(1)	32(1)
P(1)	3245(6)	-404(4)	2578(5)	37(2)
P(2)	147(6)	-1774(4)	2842(5)	33(2)
P(3)	1368(6)	235(4)	3397(5)	31(2)
O(1)	1523(19)	975(13)	1376(15)	77(9)
O(2)	-755(18)	-286(13)	3955(14)	66(8)
O(3)	2145(18)	-1305(12)	4963(14)	62(7)
O(4)	2110(20)	-2443(15)	1944(17)	93(10)
O(5)	-690(20)	-1557(13)	357(16)	82(9)
O(6)	-640(20)	314(14)	320(17)	84(9)
O(7)	-2280(20)	-594(13)	1690(16)	84(9)
C(1)	1540(30)	525(18)	1790(20)	51(11)
C(2)	-180(30)	-540(20)	3780(30)	83(15)
C(3)	1650(20)	-1120(15)	-4349(19)	38(9)
C(4)	1620(30)	-2010(18)	1950(20)	51(11)
C(5)	-130(20)	-1500(16)	990(20)	44(10)
C(6)	-440(30)	58(19)	950(20)	69(13)
C(7)	-1460(30)	-503(16)	1800(20)	46(10)
C(9)	400(20)	776(15)	3120(17)	35(8)
C(10)	-320(20)	641(13)	2477(15)	22(7)
C(11)	2237(14)	575(10)	4261(11)	31(8)
C(12)	2180(15)	446(10)	5013(13)	59(11)
C(13)	2795(18)	738(12)	5685(10)	76(13)
C(14)	3467(16)	1160(12)	5606(11)	72(13)
C(15)	3523(14)	1289(10)	4854(14)	65(12)
C(16)	2908(16)	997(11)	4182(10)	51(10)
C(17)	435(15)	1380(9)	3618(12)	30(8)
C(18)	1001(14)	1889(11)	3570(12)	55(11)
C(19)	1009(15)	2443(9)	4002(14)	60(11)
C(20)	450(17)	2489(9)	4483(13)	51(10)
C(21)	-116(15)	1980(11)	4531(12)	68(13)
C(22)	-123(14)	1425(9)	4099(13)	50(10)
C(23)	-1108(15)	1000(11)	2102(13)	55(11)
C(24)	-1079(15)	1440(12)	1524(14)	54(11)
C(25)	-1870(20)	1799(10)	1128(12)	77(13)
C(26)	-2683(16)	1717(12)	1311(15)	92(15)
C(27)	-2711(15)	1277(13)	1889(16)	80(14)
C(28)	-1924(19)	919(11)	2285(13)	72(13)
C(29)	-1096(12)	-1932(10)	2539(13)	32(8)
C(30)	-1635(17)	-1760(11)	3006(11)	66(12)
C(31)	-2590(16)	-1877(12)	2736(15)	82(14)
C(32)	-3006(12)	-2167(12)	1999(16)	77(14)
C(33)	-2468(16)	-2339(11)	1531(11)	69(13)
C(34)	-1513(15)	-2221(10)	1801(12)	43(10)
C(35)	649(15)	-2492(9)	3423(11)	38(9)
C(36)	89(12)	-2958(11)	3590(13)	51(10)
C(37)	493(17)	-3495(10)	4028(14)	75(13)

C(38)	1458(17)	-3566(9)	4299(13)	75(13)
C(39)	2018(12)	-3100(11)	4132(13)	54(11)
C(40)	1614(14)	-2563(9)	3694(12)	45(10)
C(41)	4045(14)	196(9)	3150(12)	33(8)
C(42)	3970(13)	808(10)	2835(10)	31(8)
C(43)	4647(16)	1263(8)	3190(13)	51(10)
C(44)	5400(14)	1104(11)	3860(13)	88(15)
C(45)	5475(14)	492(12)	4176(11)	64(12)
C(46)	4798(17)	37(9)	3821(13)	74(13)
C(47)	3716(15)	-1157(8)	3085(12)	35(9)
C(48)	3564(15)	-1306(10)	3795(12)	52(10)
C(49)	3875(16)	-1884(11)	4172(10)	62(12)
C(50)	4338(16)	-2315(8)	3839(12)	45(10)
C(51)	4490(15)	-2166(9)	3128(13)	54(11)
C(52)	4180(16)	-1587(10)	2751(10)	50(10)
C(53)	3564(16)	-438(11)	1672(11)	45(10)
C(54)	2885(12)	-497(11)	925(14)	64(12)
C(55)	3143(16)	-523(11)	243(11)	70(13)
C(56)	4080(19)	-490(12)	308(12)	83(14)
C(57)	4759(13)	-431(12)	1055(15)	68(12)
C(58)	4501(14)	-405(10)	1738(11)	54(11)

Tabela 3 - Comprimentos de ligação [Å] e ângulos [°] para o cluster $[\text{Hlr}_4(\text{CO})_7(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhPCPh=CPh})(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (6.7).

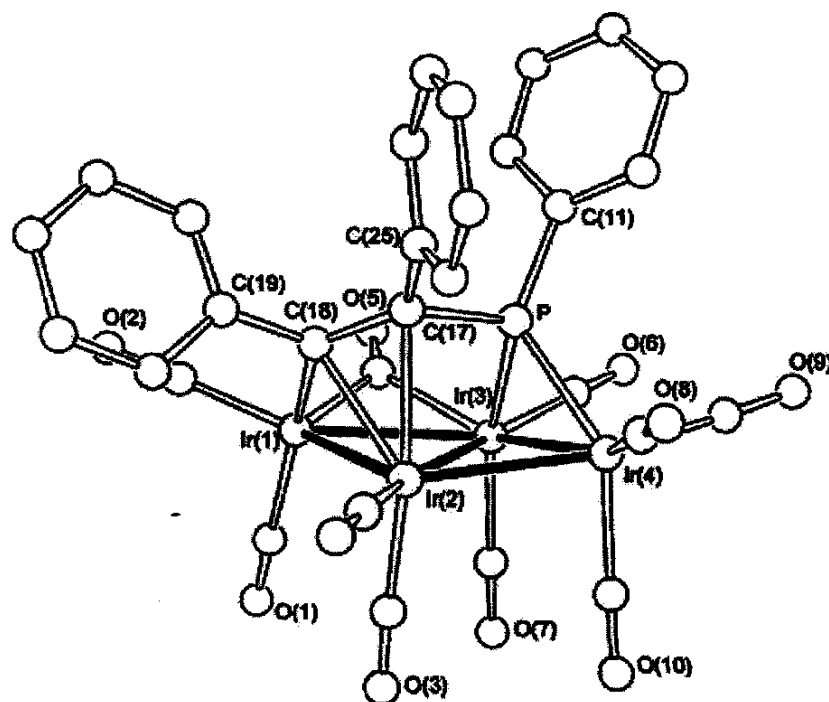
Ir(1)-C(1)	1,81(4)	Ir(1)-P(3)	2,250(8)
Ir(1)-P(1)	2,359(9)	Ir(1)-Ir(4)	2,675(2)
Ir(1)-Ir(3)	2,736(2)	Ir(1)-Ir(2)	2,915(2)
Ir(2)-C(2)	1,85(5)	Ir(2)-C(3)	1,88(3)
Ir(2)-P(2)	2,340(9)	Ir(2)-P(3)	2,347(9)
Ir(2)-Ir(4)	2,720(2)	Ir(2)-Ir(3)	2,875(2)
Ir(3)-C(5)	1,82(3)	Ir(3)-C(4)	1,84(4)
Ir(3)-P(2)	2,284(9)	Ir(3)-Ir(4)	2,736(2)
Ir(4)-C(7)	1,87(4)	Ir(4)-C(6)	1,87(4)
Ir(4)-C(10)	2,17(3)	P(1)-C(41)	1,808(18)
P(1)-C(53)	1,825(19)	P(1)-C(47)	1,839(17)
P(2)-C(29)	1,813(18)	P(2)-C(35)	1,841(18)
P(3)-C(9)	1,79(3)	P(3)-C(11)	1,806(17)
O(1)-C(1)	1,19(4)	O(2)-C(2)	1,15(5)
O(3)-C(3)	1,17(3)	O(4)-C(4)	1,18(4)
O(5)-C(5)	1,17(4)	O(6)-C(6)	1,18(4)
O(7)-C(7)	1,21(4)	C(9)-C(10)	1,32(4)
C(9)-C(17)	1,54(3)	C(10)-C(23)	1,39(3)
C(1)-Ir(1)-P(3)	95,0(11)	C(1)-Ir(1)-P(1)	98,0(12)
P(3)-Ir(1)-P(1)	112,8(3)	C(1)-Ir(1)-Ir(4)	91,3(12)
P(3)-Ir(1)-Ir(4)	76,1(2)	P(1)-Ir(1)-Ir(4)	166,3(2)
C(1)-Ir(1)-Ir(3)	132,1(11)	P(3)-Ir(1)-Ir(3)	112,4(2)
P(1)-Ir(1)-Ir(3)	105,7(2)	Ir(4)-Ir(1)-Ir(3)	60,74(5)
C(1)-Ir(1)-Ir(2)	137,4(12)	P(3)-Ir(1)-Ir(2)	52,1(2)
P(1)-Ir(1)-Ir(2)	118,3(2)	Ir(4)-Ir(1)-Ir(2)	58,04(5)
Ir(3)-Ir(1)-Ir(2)	61,07(5)	C(2)-Ir(2)-C(3)	101,8(16)
C(2)-Ir(2)-P(2)	98,8(14)	C(3)-Ir(2)-P(2)	97,9(10)
C(2)-Ir(2)-P(3)	94,5(14)	C(3)-Ir(2)-P(3)	100,4(10)

P(2)-Ir(2)-P(3)	154,6(3)	C(2)-Ir(2)-Ir(4)	87,7(13)
C(3)-Ir(2)-Ir(4)	169,3(10)	P(2)-Ir(2)-Ir(4)	85,3(2)
P(3)-Ir(2)-Ir(4)	73,7(2)	C(2)-Ir(2)-Ir(3)	132,6(13)
C(3)-Ir(2)-Ir(3)	116,1(10)	P(2)-Ir(2)-Ir(3)	50,7(2)
P(3)-Ir(2)-Ir(3)	104,9(2)	Ir(4)-Ir(2)-Ir(3)	58,48(5)
C(2)-Ir(2)-Ir(1)	132,6(13)	C(3)-Ir(2)-Ir(1)	112,8(10)
P(2)-Ir(2)-Ir(1)	107,1(2)	P(3)-Ir(2)-Ir(1)	49,2(2)
Ir(4)-Ir(2)-Ir(1)	56,55(5)	Ir(3)-Ir(2)-Ir(1)	56,40(5)
C(5)-Ir(3)-C(4)	102,2(15)	C(5)-Ir(3)-P(2)	103,2(11)
C(4)-Ir(3)-P(2)	99,9(11)	C(5)-Ir(3)-Ir(1)	121,7(11)
C(4)-Ir(3)-Ir(1)	112,1(11)	P(2)-Ir(3)-Ir(1)	115,0(2)
C(5)-Ir(3)-Ir(4)	83,5(11)	C(4)-Ir(3)-Ir(4)	170,5(11)
P(2)-Ir(3)-Ir(4)	86,0(2)	Ir(1)-Ir(3)-Ir(4)	58,52(5)
C(5)-Ir(3)-Ir(2)	132,6(11)	C(4)-Ir(3)-Ir(2)	120,2(11)
P(2)-Ir(3)-Ir(2)	52,4(2)	Ir(1)-Ir(3)-Ir(2)	62,54(5)
Ir(4)-Ir(3)-Ir(2)	57,92(5)	C(7)-Ir(4)-C(6)	94,6(16)
C(7)-Ir(4)-C(10)	94,3(13)	C(6)-Ir(4)-C(10)	92,2(14)
C(7)-Ir(4)-Ir(1)	168,5(11)	C(6)-Ir(4)-Ir(1)	93,5(13)
C(10)-Ir(4)-Ir(1)	93,5(8)	C(7)-Ir(4)-Ir(2)	105,7(10)
C(6)-Ir(4)-Ir(2)	158,5(13)	C(10)-Ir(4)-Ir(2)	93,3(7)
Ir(1)-Ir(4)-Ir(2)	65,41(6)	C(7)-Ir(4)-Ir(3)	109,3(11)
C(6)-Ir(4)-Ir(3)	103,3(12)	C(10)-Ir(4)-Ir(3)	150,2(7)
Ir(1)-Ir(4)-Ir(3)	60,74(5)	Ir(2)-Ir(4)-Ir(3)	63,60(5)
C(41)-P(1)-C(53)	101,4(11)	C(41)-P(1)-C(47)	104,0(10)
C(53)-P(1)-C(47)	102,9(11)	C(41)-P(1)-Ir(1)	116,2(8)
C(53)-P(1)-Ir(1)	114,0(8)	C(47)-P(1)-Ir(1)	116,4(8)
C(29)-P(2)-C(35)	102,4(11)	C(29)-P(2)-Ir(3)	120,0(8)
C(35)-P(2)-Ir(3)	120,1(8)	C(29)-P(2)-Ir(2)	121,6(9)
C(35)-P(2)-Ir(2)	116,0(8)	Ir(3)-P(2)-Ir(2)	76,9(3)
C(9)-P(3)-C(11)	106,5(13)	C(9)-P(3)-Ir(1)	113,3(10)
C(11)-P(3)-Ir(1)	125,8(8)	C(9)-P(3)-Ir(2)	107,8(11)
C(11)-P(3)-Ir(2)	121,9(8)	Ir(1)-P(3)-Ir(2)	78,7(3)
O(1)-C(1)-Ir(1)	173(3)	O(2)-C(2)-Ir(2)	170(4)
O(3)-C(3)-Ir(2)	174(3)	O(4)-C(4)-Ir(3)	176(3)
O(5)-C(5)-Ir(3)	176(3)	O(6)-C(6)-Ir(4)	174(4)
O(7)-C(7)-Ir(4)	175(3)	C(10)-C(9)-C(17)	122(3)
C(10)-C(9)-P(3)	118(2)	C(17)-C(9)-P(3)	120(2)
C(9)-C(10)-C(23)	129(3)	C(9)-C(10)-Ir(4)	113(2)
C(23)-C(10)-Ir(4)	117,3(18)	C(12)-C(11)-C(16)	120,0
C(12)-C(11)-P(3)	118,6(14)	C(16)-C(11)-P(3)	121,3(14)
C(18)-C(17)-C(9)	119,9(19)	C(22)-C(17)-C(9)	120,0(19)
C(10)-C(23)-C(24)	119(2)	C(10)-C(23)-C(28)	121(2)
C(30)-C(29)-P(2)	122,3(14)	C(34)-C(29)-P(2)	117,6(14)
C(36)-C(35)-P(2)	121,6(14)	C(40)-C(35)-P(2)	118,4(14)
C(42)-C(41)-P(1)	117,7(13)	C(46)-C(41)-P(1)	121,6(13)
C(48)-C(47)-P(1)	118,7(13)	C(52)-C(47)-P(1)	121,2(13)
C(54)-C(53)-P(1)	120,9(14)	C(58)-C(53)-P(1)	119,1(14)

ANEXO XI

Tabela 1 - Dados cristalográficos e informações técnicas referentes à análise de difração de raios-X do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-PhPCPh=CPh})]$ (**6.8**).

Fórmula molecular	C30 H15 Ir4 O10 P
Peso molecular	1335,19
Temperatura	293(2) K
Compr. de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n (No.14)
Parâmetros da cela unitária	$a = 11,7078(4)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 16,5744(6)$ Å $\beta = 102,370(2)^\circ$ $c = 17,0908(4)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	3239,5(2) Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	2,74 mg/m ³
Coeficiente de absorção	16,48 mm ⁻¹
Tamanho do cristal	0,15 x 0,15 x 0,10 mm ³
variação de θ	2,96 to 30,03°
Número de reflexões coletadas	25750
Índices R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,043, wR2 = 0,111
Índices (todos os dados)	R1 = 0,077, wR2 = 0,148
Programa de refinamento:	SHELXL-97
Programa de desenho:	ORTEP-32 for Windows



6.8

Tabela 2 - Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros vibracionais isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$), U(eq), para o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-PhPCPh=CPh)]}$ (6.8).

	x	y	z	U(eq)
Ir(1)	6969(1)	3732(1)	1636(1)	43(1)
Ir(2)	6733(1)	3262(1)	99(1)	38(1)
Ir(3)	8978(1)	3693(1)	971(1)	39(1)
Ir(4)	8726(1)	2939(1)	-496(1)	42(1)
P	8732(2)	2344(2)	726(1)	38(1)
O(1)	6778(12)	5566(6)	1681(7)	96(3)
O(2)	5737(11)	3519(7)	3000(7)	95(4)
O(3)	6154(8)	4971(5)	-435(5)	68(2)
O(4)	4545(10)	2747(7)	-1048(6)	92(3)
O(5)	9277(8)	3677(6)	2805(4)	70(3)
O(6)	11599(9)	3657(7)	1509(7)	88(3)
O(7)	8828(9)	5460(6)	442(6)	80(3)
O(8)	7620(13)	1723(8)	-1776(6)	117(5)
O(9)	11306(8)	2666(7)	-529(7)	85(3)
O(10)	8256(8)	4568(6)	-1354(5)	68(2)
C(1)	6844(12)	4889(7)	1668(7)	60(3)
C(2)	6216(13)	3603(8)	2482(8)	65(3)
C(3)	6372(10)	4338(7)	-236(6)	50(2)
C(4)	5382(11)	2924(7)	-604(6)	53(3)
C(5)	8688(11)	3683(7)	2174(6)	53(3)
C(6)	10629(11)	3671(7)	1322(8)	58(3)
C(7)	8902(10)	4825(7)	652(7)	55(3)
C(8)	8012(14)	2170(8)	-1303(7)	68(3)
C(9)	10358(12)	2779(8)	-523(7)	59(3)
C(10)	8411(10)	3962(7)	-1055(6)	47(2)
C(11)	9714(9)	1554(6)	1180(5)	41(2)
C(12)	10222(11)	1028(7)	732(7)	56(3)
C(13)	10916(12)	383(8)	1107(10)	78(4)
C(14)	11045(11)	289(9)	1917(9)	75(4)
C(15)	10542(12)	808(10)	2362(8)	74(4)
C(16)	9894(11)	1436(8)	1997(6)	59(3)
C(17)	7258(9)	2080(5)	783(5)	37(2)
C(18)	6603(8)	2572(6)	1215(5)	38(2)
C(19)	5521(9)	2213(6)	1406(6)	45(2)
C(20)	5645(13)	1657(8)	1994(8)	65(3)
C(21)	4692(13)	1312(9)	2249(8)	74(4)
C(22)	3605(13)	1564(10)	1916(9)	80(5)
C(23)	3428(12)	2143(11)	1316(8)	75(4)
C(24)	4386(10)	2481(8)	1084(6)	58(3)
C(25)	6922(8)	1257(6)	478(6)	39(2)
C(26)	7234(10)	601(7)	989(7)	51(2)
C(27)	7027(12)	-181(8)	711(9)	69(3)
C(28)	6478(12)	-342(7)	-55(9)	68(3)
C(29)	6168(11)	294(7)	-585(7)	59(3)
C(30)	6391(10)	1079(7)	-317(6)	52(3)

Tabela 3 - Comprimentos de ligação [Å] e ângulos [°] para o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-PhPCPh=CPh})]$ (6.8).

Ir(1)-C(2)	1,860(12)	C(28)-C(29)	1,386(19)
Ir(1)-C(1)	1,924(12)	C(29)-C(30)	1,385(16)
Ir(1)-C(5)	2,027(13)		
Ir(1)-C(18)	2,067(9)	C(2)-Ir(1)-C(1)	92,3(5)
Ir(1)-Ir(2)	2,6966(5)	C(2)-Ir(1)-C(5)	103,4(5)
Ir(1)-Ir(3)	2,8242(5)	C(1)-Ir(1)-C(5)	95,8(5)
Ir(2)-C(4)	1,856(11)	C(2)-Ir(1)-C(18)	93,8(5)
Ir(2)-C(3)	1,893(12)	C(1)-Ir(1)-C(18)	157,8(5)
Ir(2)-C(18)	2,256(9)	C(5)-Ir(1)-C(18)	103,4(4)
Ir(2)-C(17)	2,296(9)	C(2)-Ir(1)-Ir(2)	139,2(4)
Ir(2)-Ir(4)	2,7901(5)	C(1)-Ir(1)-Ir(2)	108,9(3)
Ir(2)-P	2,805(3)	C(5)-Ir(1)-Ir(2)	108,3(3)
Ir(2)-Ir(3)	2,8218(6)	C(18)-Ir(1)-Ir(2)	54,6(2)
Ir(3)-C(6)	1,897(13)	C(2)-Ir(1)-Ir(3)	152,2(5)
Ir(3)-C(7)	1,950(12)	C(1)-Ir(1)-Ir(3)	96,3(4)
Ir(3)-C(5)	2,155(10)	C(5)-Ir(1)-Ir(3)	49,5(3)
Ir(3)-P	2,281(2)	C(18)-Ir(1)-Ir(3)	88,1(2)
Ir(3)-Ir(4)	2,7595(5)	Ir(2)-Ir(1)-Ir(3)	61,426(13)
Ir(4)-C(8)	1,933(13)	C(4)-Ir(2)-C(3)	89,1(5)
Ir(4)-C(9)	1,939(13)	C(4)-Ir(2)-C(18)	101,0(4)
Ir(4)-C(10)	1,942(11)	C(3)-Ir(2)-C(18)	133,0(4)
Ir(4)-P	2,309(2)	C(4)-Ir(2)-C(17)	99,8(4)
P-C(17)	1,803(10)	C(3)-Ir(2)-C(17)	167,4(4)
P-C(11)	1,804(10)	C(18)-Ir(2)-C(17)	36,6(3)
O(1)-C(1)	1,126(15)	C(4)-Ir(2)-Ir(1)	127,8(4)
O(2)-C(2)	1,153(14)	C(3)-Ir(2)-Ir(1)	89,6(3)
O(3)-C(3)	1,116(13)	C(18)-Ir(2)-Ir(1)	48,3(2)
O(4)-C(4)	1,141(14)	C(17)-Ir(2)-Ir(1)	77,9(2)
O(5)-C(5)	1,149(13)	C(4)-Ir(2)-Ir(4)	111,7(4)
O(6)-C(6)	1,112(15)	C(3)-Ir(2)-Ir(4)	102,7(3)
O(7)-C(7)	1,111(15)	C(18)-Ir(2)-Ir(4)	115,1(2)
O(8)-C(8)	1,119(16)	C(17)-Ir(2)-Ir(4)	82,4(2)
O(9)-C(9)	1,129(15)	Ir(1)-Ir(2)-Ir(4)	119,426(17)
O(10)-C(10)	1,123(14)	C(4)-Ir(2)-P	127,5(4)
C(11)-C(12)	1,376(15)	C(3)-Ir(2)-P	137,8(4)
C(11)-C(16)	1,381(14)	C(18)-Ir(2)-P	66,7(2)
C(12)-C(13)	1,411(18)	C(17)-Ir(2)-P	39,9(2)
C(13)-C(14)	1,37(2)	Ir(1)-Ir(2)-P	83,21(5)
C(14)-C(15)	1,36(2)	Ir(4)-Ir(2)-P	48,74(4)
C(15)-C(16)	1,359(18)	C(4)-Ir(2)-Ir(3)	170,6(4)
C(17)-C(18)	1,428(12)	C(3)-Ir(2)-Ir(3)	92,5(3)
C(17)-C(25)	1,483(13)	C(18)-Ir(2)-Ir(3)	84,6(2)
C(18)-C(19)	1,497(13)	C(17)-Ir(2)-Ir(3)	80,2(2)
C(19)-C(20)	1,348(15)	Ir(1)-Ir(2)-Ir(3)	61,516(14)
C(19)-C(24)	1,397(16)	Ir(4)-Ir(2)-Ir(3)	58,905(13)
C(20)-C(21)	1,404(17)	P-Ir(2)-Ir(3)	47,83(5)
C(21)-C(22)	1,34(2)	C(6)-Ir(3)-C(7)	95,1(5)
C(22)-C(23)	1,39(2)	C(6)-Ir(3)-C(5)	93,2(5)
C(23)-C(24)	1,385(18)	C(7)-Ir(3)-C(5)	105,5(4)
C(25)-C(26)	1,392(14)	C(6)-Ir(3)-P	96,8(4)
C(25)-C(30)	1,400(14)	C(7)-Ir(3)-P	153,5(3)
C(26)-C(27)	1,383(17)	C(5)-Ir(3)-P	97,4(3)
C(27)-C(28)	1,36(2)	C(6)-Ir(3)-Ir(4)	100,5(4)

C(7)-Ir(3)-Ir(4)	101,0(3)	O(5)-C(5)-Ir(3)	135,2(10)
C(5)-Ir(3)-Ir(4)	148,8(3)	Ir(1)-C(5)-Ir(3)	84,9(4)
P-Ir(3)-Ir(4)	53,50(6)	O(6)-C(6)-Ir(3)	178,3(12)
C(6)-Ir(3)-Ir(2)	158,9(4)	O(7)-C(7)-Ir(3)	177,1(11)
C(7)-Ir(3)-Ir(2)	96,5(3)	O(8)-C(8)-Ir(4)	178,5(14)
C(5)-Ir(3)-Ir(2)	100,5(3)	O(9)-C(9)-Ir(4)	178,1(12)
P-Ir(3)-Ir(2)	65,70(7)	O(10)-C(10)-Ir(4)	177,3(11)
Ir(4)-Ir(3)-Ir(2)	59,973(13)	C(12)-C(11)-C(16)	118,8(10)
C(6)-Ir(3)-Ir(1)	138,9(4)	C(12)-C(11)-P	122,2(8)
C(7)-Ir(3)-Ir(1)	95,6(3)	C(16)-C(11)-P	118,9(8)
C(5)-Ir(3)-Ir(1)	45,6(3)	C(11)-C(12)-C(13)	120,2(11)
P-Ir(3)-Ir(1)	90,76(6)	C(14)-C(13)-C(12)	118,3(12)
Ir(4)-Ir(3)-Ir(1)	116,100(17)	C(15)-C(14)-C(13)	121,7(12)
Ir(2)-Ir(3)-Ir(1)	57,058(13)	C(16)-C(15)-C(14)	119,5(12)
C(8)-Ir(4)-C(9)	99,8(6)	C(15)-C(16)-C(11)	121,5(11)
C(8)-Ir(4)-C(10)	102,6(5)	C(18)-C(17)-C(25)	125,1(8)
C(9)-Ir(4)-C(10)	101,1(5)	C(18)-C(17)-P	121,0(7)
C(8)-Ir(4)-P	106,3(4)	C(25)-C(17)-P	112,9(7)
C(9)-Ir(4)-P	98,7(4)	C(18)-C(17)-Ir(2)	70,2(5)
C(10)-Ir(4)-P	141,4(3)	C(25)-C(17)-Ir(2)	125,8(6)
C(8)-Ir(4)-Ir(3)	153,2(4)	P-C(17)-Ir(2)	85,5(3)
C(9)-Ir(4)-Ir(3)	99,8(4)	C(17)-C(18)-C(19)	117,3(8)
C(10)-Ir(4)-Ir(3)	91,4(3)	C(17)-C(18)-Ir(1)	128,1(7)
P-Ir(4)-Ir(3)	52,58(6)	C(19)-C(18)-Ir(1)	114,6(6)
C(8)-Ir(4)-Ir(2)	96,8(4)	C(17)-C(18)-Ir(2)	73,2(5)
C(9)-Ir(4)-Ir(2)	160,1(4)	C(19)-C(18)-Ir(2)	126,8(7)
C(10)-Ir(4)-Ir(2)	85,8(3)	Ir(1)-C(18)-Ir(2)	77,0(3)
P-Ir(4)-Ir(2)	65,97(6)	C(20)-C(19)-C(24)	116,9(10)
Ir(3)-Ir(4)-Ir(2)	61,122(13)	C(20)-C(19)-C(18)	118,2(10)
C(17)-P-C(11)	109,3(4)	C(24)-C(19)-C(18)	124,5(10)
C(17)-P-Ir(3)	108,2(3)	C(19)-C(20)-C(21)	123,0(14)
C(11)-P-Ir(3)	126,1(3)	C(22)-C(21)-C(20)	119,0(14)
C(17)-P-Ir(4)	109,6(3)	C(21)-C(22)-C(23)	120,4(12)
C(11)-P-Ir(4)	125,2(3)	C(24)-C(23)-C(22)	119,3(13)
Ir(3)-P-Ir(4)	73,92(7)	C(23)-C(24)-C(19)	121,3(12)
C(17)-P-Ir(2)	54,7(3)	C(26)-C(25)-C(30)	116,5(10)
C(11)-P-Ir(2)	163,9(3)	C(26)-C(25)-C(17)	119,0(9)
Ir(3)-P-Ir(2)	66,47(6)	C(30)-C(25)-C(17)	124,3(9)
Ir(4)-P-Ir(2)	65,29(6)	C(27)-C(26)-C(25)	120,9(11)
O(1)-C(1)-Ir(1)	179,2(12)	C(28)-C(27)-C(26)	121,8(13)
O(2)-C(2)-Ir(1)	179,1(14)	C(27)-C(28)-C(29)	119,0(11)
O(3)-C(3)-Ir(2)	179,7(13)	C(30)-C(29)-C(28)	119,6(12)
O(4)-C(4)-Ir(2)	177,2(11)	C(29)-C(30)-C(25)	122,1(12)
O(5)-C(5)-Ir(1)	139,8(10)		

ANEXO XII

Tabela - Dados cristalográficos e informações técnicas referentes à análise de difração de raios-X do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-PPh}_2)(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-PhPCPh=CHPh})]$ (6.11).

Fórmula molecular	C ₄₁ H ₂₆ Ir ₄ O ₉ P ₂	
Peso molecular	1493,36	
Temperatura	293(2) K	
Compr. de onda	0,71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P ₂ /c (No.14)	
Parâmetros da cela unitária	a = 12,2575(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 18,6562(4) Å	$\beta = 107,346(2)^\circ$
	c = 19,2753(6) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	4207,4(2) Å ³	
Z	4	
Densidade (calculada)	2,36 mg/m ³	
Coeficiente de absorção	12,74 mm ⁻¹	
Tamanho do cristal	0,10 x 0,05 x 0,05 mm ³	
variação de θ	4,11 to 25,02°	
Número de reflexões coletadas	22183	
Índices R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,034, wR2 = 0,068	
Índices (todos os dados)	R1 = 0,051, wR2 = 0,074	
Programa de refinamento:	SHELXL-97	
Programa de desenho:	ORTEP-32 for Windows	

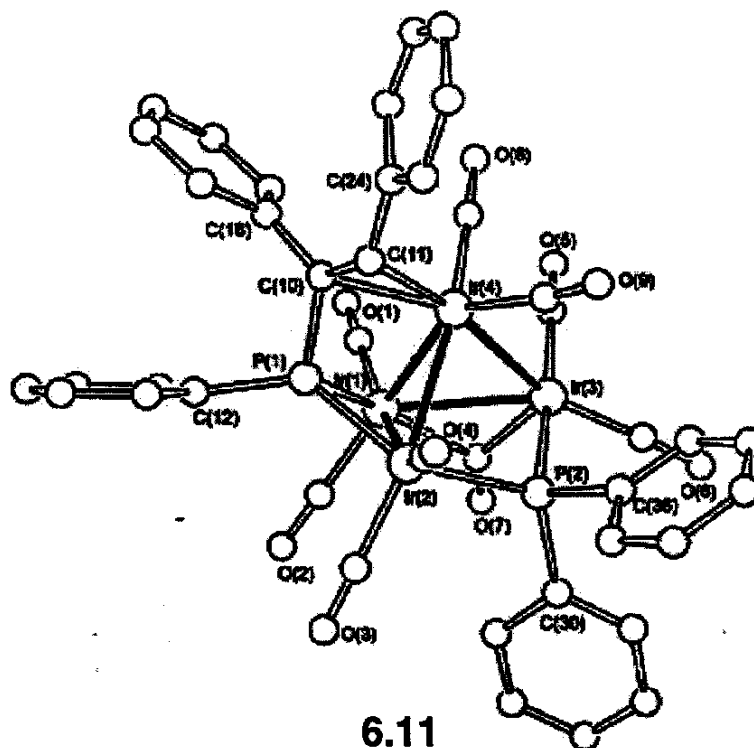


Tabela 2 - Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros vibracionais isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$), U(eq), para o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-PPh}_2)(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-PhPCPh=CHPh})]$ (6.11).

	x	y	z	U(eq)
Ir(1)	1349(1)	7911(1)	929(1)	36(1)
Ir(2)	-251(1)	6855(1)	484(1)	38(1)
Ir(3)	-146(1)	8567(1)	-353(1)	46(1)
Ir(4)	984(1)	7279(1)	-432(1)	38(1)
P(1)	1681(1)	6691(1)	931(1)	37(1)
P(2)	-1485(1)	7754(1)	-148(1)	44(1)
O(1)	3535(5)	8759(3)	1115(4)	87(2)
O(2)	1196(5)	7897(3)	2471(3)	82(2)
O(3)	-983(5)	6664(3)	1853(3)	85(2)
O(4)	-1354(5)	5550(3)	-363(4)	85(2)
O(5)	1722(6)	9431(3)	-730(5)	109(2)
O(6)	-2064(5)	9587(3)	-1001(4)	89(2)
O(7)	128(5)	9358(3)	1036(3)	72(2)
O(8)	2721(5)	7963(3)	-1058(4)	86(2)
O(9)	-723(5)	6907(4)	-1870(3)	88(2)
C(1)	2727(6)	8436(4)	1044(4)	51(2)
C(2)	1262(6)	7927(4)	1893(4)	50(2)
C(3)	-711(6)	6746(4)	1341(5)	58(2)
C(4)	-947(6)	6055(4)	-41(4)	54(2)
C(5)	1045(7)	9104(4)	-593(5)	66(2)
C(6)	-1303(7)	9201(4)	-763(5)	62(2)
C(7)	320(6)	8887(4)	687(4)	50(2)
C(8)	2053(6)	7713(4)	-826(4)	52(2)
C(9)	-134(6)	7076(4)	-1320(4)	57(2)
C(10)	2272(5)	6433(3)	219(4)	39(2)
C(11)	1568(6)	6092(3)	-404(3)	39(2)
C(18)	3551(5)	6413(3)	407(3)	41(2)
C(19)	4266(6)	7010(4)	525(4)	51(2)
C(20)	5446(7)	6925(5)	748(5)	68(2)
C(21)	5915(7)	6261(5)	855(5)	75(3)
C(22)	5235(8)	5672(5)	757(5)	80(3)
C(23)	4057(7)	5741(4)	526(5)	62(2)
C(24)	1859(6)	5827(4)	-1040(4)	48(2)
C(25)	2799(6)	6048(4)	-1260(4)	60(2)
C(26)	2972(8)	5781(5)	-1890(5)	75(3)
C(27)	2252(9)	5290(5)	-2308(5)	84(3)
(28)	1326(11)	5067(5)	-2115(5)	99(4)
C(29)	1117(8)	5337(4)	-1494(5)	75(3)
C(30)	-2405(5)	8200(4)	312(4)	47(2)
C(31)	-2039(6)	8298(4)	1077(4)	55(2)
C(32)	-2700(7)	8655(5)	1418(6)	80(3)
C(33)	-3731(7)	8925(5)	1038(5)	74(3)
C(34)	-4126(7)	8848(5)	306(6)	76(3)
C(35)	-3462(6)	8482(4)	-60(5)	63(2)
C(36)	-2577(6)	7441(4)	-963(4)	53(2)
C(37)	-2730(7)	7721(5)	-1643(5)	75(3)
C(38)	-3584(9)	7426(7)	-2221(5)	101(4)
C(39)	-4235(9)	6894(7)	-2144(6)	107(4)
C(40)	-4088(9)	6600(7)	-1470(6)	105(4)
C(41)	-3270(7)	6874(5)	-891(5)	74(3)
C(12)	2582(8)	6292(5)	1777(5)	53(5)

C(13)	3407(9)	6682(5)	2289(6)	53(4)
C(14)	4181(9)	6332(8)	2865(6)	114(10)
C(15)	4130(11)	5591(8)	2929(7)	95(6)
C(16)	3304(12)	5201(5)	2417(8)	107(7)
C(17)	2530(10)	5552(5)	1841(6)	80(5)
C(12B)	2455(8)	6255(5)	1759(5)	49(5)
C(13B)	3526(8)	6510(5)	2154(5)	52(4)
C(14B)	4086(8)	6216(6)	2829(5)	73(6)
C(15B)	3574(10)	5668(6)	3110(5)	72(5)
C(16B)	2504(10)	5414(5)	2715(6)	83(5)
C(17B)	1944(8)	5707(5)	2039(6)	56(4)

Tabela 3 - Comprimentos de ligação [Å] e ângulos [°] para o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-PPh}_2)(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-PhPCPh=CHPh})]$ (6.11).

Ir(1)-C(2)	1,892(8)	C(18)-C(19)	1,394(9)
Ir(1)-C(1)	1,908(7)	C(19)-C(20)	1,389(10)
Ir(1)-C(7)	2,186(7)	C(20)-C(21)	1,355(12)
Ir(1)-P(1)	2,3117(17)	C(21)-C(22)	1,358(13)
Ir(1)-Ir(2)	2,7305(3)	C(22)-C(23)	1,385(11)
Ir(1)-Ir(4)	2,7889(4)	C(24)-C(29)	1,398(10)
Ir(1)-Ir(3)	2,8752(4)	C(24)-C(25)	1,403(11)
Ir(2)-C(4)	1,862(7)	C(25)-C(26)	1,386(11)
Ir(2)-C(3)	1,909(9)	C(26)-C(27)	1,357(12)
Ir(2)-P(1)	2,2856(17)	C(27)-C(28)	1,360(15)
Ir(2)-P(2)	2,3423(18)	C(28)-C(29)	1,392(13)
Ir(2)-Ir(4)	2,7620(4)	C(30)-C(35)	1,384(10)
Ir(3)-C(6)	1,834(7)	C(30)-C(31)	1,418(10)
Ir(3)-C(5)	1,937(8)	C(31)-C(32)	1,360(11)
Ir(3)-C(7)	2,005(8)	C(32)-C(33)	1,355(12)
Ir(3)-P(2)	2,3539(18)	C(33)-C(34)	1,356(13)
Ir(3)-Ir(4)	2,8002(4)	C(34)-C(35)	1,403(12)
Ir(4)-C(8)	1,882(8)	C(36)-C(37)	1,371(11)
Ir(4)-C(9)	1,885(8)	C(36)-C(41)	1,389(11)
Ir(4)-C(10)	2,319(6)	C(37)-C(38)	1,395(13)
Ir(4)-C(11)	2,324(6)	C(38)-C(39)	1,309(16)
Ir(4)-P(1)	2,7382(17)	C(39)-C(40)	1,372(16)
P(1)-C(12B)	1,791(8)	C(40)-C(41)	1,358(12)
P(1)-C(10)	1,798(7)	C(12)-C(13)	1,3900
P(1)-C(12)	1,833(9)	C(12)-C(17)	1,3900
P(2)-C(30)	1,829(7)	C(13)-C(14)	1,3900
P(2)-C(36)	1,829(7)	C(14)-C(15)	1,3900
O(1)-C(1)	1,131(8)	C(15)-C(16)	1,3900
O(2)-C(2)	1,142(9)	C(16)-C(17)	1,3900
O(3)-C(3)	1,143(10)	C(12B)-C(13B)	1,3900
O(4)-C(4)	1,156(8)	C(12B)-C(17B)	1,3900
O(5)-C(5)	1,122(9)	C(13B)-C(14B)	1,3900
O(6)-C(6)	1,159(9)	C(14B)-C(15B)	1,3900
O(7)-C(7)	1,172(9)	C(15B)-C(16B)	1,3900
O(8)-C(8)	1,142(9)	C(16B)-C(17B)	1,3900
O(9)-C(9)	1,134(9)		
C(10)-C(11)	1,405(9)	C(2)-Ir(1)-C(1)	100,7(3)
C(10)-C(18)	1,500(9)	C(2)-Ir(1)-C(7)	90,0(3)
C(11)-C(24)	1,462(10)	C(1)-Ir(1)-C(7)	91,8(3)
C(18)-C(23)	1,386(10)	C(2)-Ir(1)-P(1)	94,3(2)

C(1)-Ir(1)-P(1)	110,9(2)	C(8)-Ir(4)-Ir(2)	164,0(2)
C(7)-Ir(1)-P(1)	155,64(18)	C(9)-Ir(4)-Ir(2)	97,7(2)
C(2)-Ir(1)-Ir(2)	94,3(2)	C(10)-Ir(4)-Ir(2)	82,71(17)
C(1)-Ir(1)-Ir(2)	159,2(2)	C(11)-Ir(4)-Ir(2)	86,29(17)
C(7)-Ir(1)-Ir(2)	102,68(18)	P(1)-Ir(4)-Ir(2)	49,11(4)
P(1)-Ir(1)-Ir(2)	53,12(4)	C(8)-Ir(4)-Ir(1)	105,2(2)
C(2)-Ir(1)-Ir(4)	152,9(2)	C(9)-Ir(4)-Ir(1)	144,0(2)
C(1)-Ir(1)-Ir(4)	102,4(2)	C(10)-Ir(4)-Ir(1)	83,45(16)
C(7)-Ir(1)-Ir(4)	103,3(2)	C(11)-Ir(4)-Ir(1)	114,75(16)
P(1)-Ir(1)-Ir(4)	64,14(4)	P(1)-Ir(4)-Ir(1)	49,44(4)
Ir(2)-Ir(1)-Ir(4)	60,043(9)	Ir(2)-Ir(4)-Ir(1)	58,930(9)
C(2)-Ir(1)-Ir(3)	129,0(2)	C(8)-Ir(4)-Ir(3)	93,9(2)
C(1)-Ir(1)-Ir(3)	101,3(2)	C(9)-Ir(4)-Ir(3)	89,1(2)
C(7)-Ir(1)-Ir(3)	44,1(2)	C(10)-Ir(4)-Ir(3)	145,34(16)
P(1)-Ir(1)-Ir(3)	119,14(4)	C(11)-Ir(4)-Ir(3)	166,07(17)
Ir(2)-Ir(1)-Ir(3)	79,807(10)	P(1)-Ir(4)-Ir(3)	108,03(4)
Ir(4)-Ir(1)-Ir(3)	59,233(9)	Ir(2)-Ir(4)-Ir(3)	80,603(11)
C(4)-Ir(2)-C(3)	100,3(3)	Ir(1)-Ir(4)-Ir(3)	61,919(10)
C(4)-Ir(2)-P(1)	110,7(2)	C(12B)-P(1)-C(10)	109,4(4)
C(3)-Ir(2)-P(1)	101,5(2)	C(12B)-P(1)-C(12)	5,0(5)
C(4)-Ir(2)-P(2)	99,9(2)	C(10)-P(1)-C(12)	107,3(4)
C(3)-Ir(2)-P(2)	102,4(2)	C(12B)-P(1)-Ir(2)	127,6(3)
P(1)-Ir(2)-P(2)	136,71(6)	C(10)-P(1)-Ir(2)	110,9(2)
C(4)-Ir(2)-Ir(1)	156,8(2)	C(12)-P(1)-Ir(2)	132,2(3)
C(3)-Ir(2)-Ir(1)	100,1(2)	C(12B)-P(1)-Ir(1)	119,6(3)
P(1)-Ir(2)-Ir(1)	54,00(4)	C(10)-P(1)-Ir(1)	111,9(2)
P(2)-Ir(2)-Ir(1)	86,51(4)	C(12)-P(1)-Ir(1)	117,4(3)
C(4)-Ir(2)-Ir(4)	97,6(2)	Ir(2)-P(1)-Ir(1)	72,87(5)
C(3)-Ir(2)-Ir(4)	160,7(2)	C(12B)-P(1)-Ir(4)	165,5(3)
P(1)-Ir(2)-Ir(4)	64,91(4)	C(10)-P(1)-Ir(4)	57,1(2)
P(2)-Ir(2)-Ir(4)	81,66(5)	C(12)-P(1)-Ir(4)	161,7(3)
Ir(1)-Ir(2)-Ir(4)	61,026(10)	Ir(2)-P(1)-Ir(4)	65,99(4)
C(6)-Ir(3)-C(5)	96,0(3)	Ir(1)-P(1)-Ir(4)	66,42(4)
C(6)-Ir(3)-C(7)	101,0(3)	C(30)-P(2)-C(36)	99,4(3)
C(5)-Ir(3)-C(7)	94,3(3)	C(30)-P(2)-Ir(2)	118,0(2)
C(6)-Ir(3)-P(2)	90,0(2)	C(36)-P(2)-Ir(2)	114,3(3)
C(5)-Ir(3)-P(2)	170,6(2)	C(30)-P(2)-Ir(3)	110,5(2)
C(7)-Ir(3)-P(2)	91,7(2)	C(36)-P(2)-Ir(3)	115,4(3)
C(6)-Ir(3)-Ir(4)	149,4(3)	Ir(2)-P(2)-Ir(3)	100,01(6)
C(5)-Ir(3)-Ir(4)	90,6(2)	O(1)-C(1)-Ir(1)	178,7(7)
C(7)-Ir(3)-Ir(4)	108,2(2)	O(2)-C(2)-Ir(1)	176,3(6)
P(2)-Ir(3)-Ir(4)	80,64(5)	O(3)-C(3)-Ir(2)	178,5(7)
C(6)-Ir(3)-Ir(1)	149,0(3)	O(4)-C(4)-Ir(2)	178,3(7)
C(5)-Ir(3)-Ir(1)	95,4(2)	O(5)-C(5)-Ir(3)	178,3(7)
C(7)-Ir(3)-Ir(1)	49,4(2)	O(6)-C(6)-Ir(3)	176,6(7)
P(2)-Ir(3)-Ir(1)	83,02(4)	O(7)-C(7)-Ir(3)	138,8(6)
Ir(4)-Ir(3)-Ir(1)	58,848(9)	O(7)-C(7)-Ir(1)	134,6(6)
C(8)-Ir(4)-C(9)	97,2(3)	Ir(3)-C(7)-Ir(1)	86,5(3)
C(8)-Ir(4)-C(10)	93,9(3)	O(8)-C(8)-Ir(4)	178,3(7)
C(9)-Ir(4)-C(10)	123,2(3)	O(9)-C(9)-Ir(4)	172,7(7)
C(8)-Ir(4)-C(11)	100,0(3)	C(11)-C(10)-C(18)	121,7(6)
C(9)-Ir(4)-C(11)	88,0(3)	C(11)-C(10)-P(1)	119,3(5)
C(10)-Ir(4)-C(11)	35,2(2)	C(18)-C(10)-P(1)	116,9(5)
C(8)-Ir(4)-P(1)	120,3(2)	C(11)-C(10)-Ir(4)	72,6(3)
C(9)-Ir(4)-P(1)	136,4(3)	C(18)-C(10)-Ir(4)	129,9(4)
C(10)-Ir(4)-P(1)	40,59(17)	P(1)-C(10)-Ir(4)	82,3(2)
C(11)-Ir(4)-P(1)	65,76(16)	C(10)-C(11)-C(24)	129,0(6)

C(10)-C(11)-Ir(4)	72,2(3)	C(30)-C(35)-C(34)	121,2(8)
C(24)-C(11)-Ir(4)	116,9(4)	C(37)-C(36)-C(41)	118,1(8)
C(23)-C(18)-C(19)	117,8(6)	C(37)-C(36)-P(2)	123,8(6)
C(23)-C(18)-C(10)	116,6(6)	C(41)-C(36)-P(2)	118,0(6)
C(19)-C(18)-C(10)	125,5(6)	C(36)-C(37)-C(38)	118,1(10)
C(20)-C(19)-C(18)	120,4(7)	C(39)-C(38)-C(37)	123,1(11)
C(21)-C(20)-C(19)	120,4(8)	C(38)-C(39)-C(40)	119,9(10)
C(20)-C(21)-C(22)	120,3(8)	C(41)-C(40)-C(39)	118,9(11)
C(21)-C(22)-C(23)	120,4(8)	C(40)-C(41)-C(36)	121,9(10)
C(22)-C(23)-C(18)	120,7(8)	C(13)-C(12)-C(17)	120,0
C(29)-C(24)-C(25)	116,3(8)	C(13)-C(12)-P(1)	122,5(6)
C(29)-C(24)-C(11)	118,1(7)	C(17)-C(12)-P(1)	116,8(6)
C(25)-C(24)-C(11)	125,6(6)	C(14)-C(13)-C(12)	120,0
C(26)-C(25)-C(24)	120,8(8)	C(13)-C(14)-C(15)	120,0
C(27)-C(26)-C(25)	121,4(9)	C(16)-C(15)-C(14)	120,0
C(26)-C(27)-C(28)	119,4(9)	C(15)-C(16)-C(17)	120,0
C(27)-C(28)-C(29)	120,5(10)	C(16)-C(17)-C(12)	120,0
C(28)-C(29)-C(24)	121,5(9)	C(13B)-C(12B)-C(17B)	120,0
C(35)-C(30)-C(31)	116,5(7)	C(13B)-C(12B)-P(1)	119,7(5)
C(35)-C(30)-P(2)	122,6(6)	C(17B)-C(12B)-P(1)	120,0(5)
C(31)-C(30)-P(2)	120,9(5)	C(12B)-C(13B)-C(14B)	120,0
C(32)-C(31)-C(30)	121,1(7)	C(15B)-C(14B)-C(13B)	120,0
C(33)-C(32)-C(31)	121,0(9)	C(14B)-C(15B)-C(16B)	120,0
C(32)-C(33)-C(34)	120,6(8)	C(17B)-C(16B)-C(15B)	120,0
C(33)-C(34)-C(35)	119,6(8)	C(16B)-C(17B)-C(12B)	120,0