

UFMG/ICEX.DQ.792^a
T.332^a

João André Duarte Silva

Complexos Organometálicos
Contendo Carbenos N-heterocíclicos:
Síntese, Caracterização e Reatividade

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química.

Belo Horizonte
2009

Silva, João André Duarte
Complexos organometálicos contendo carbenos N-
heterocíclicos: síntese, caracterização e reatividade.
/ João André Duarte Silva. 2009.
xi, 141 f. : il.

Orientadora: Maria Helena de Araujo.
Co-orientador: Eduardo Nicolau dos Santos.

1.1.1.1 Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.

Bibliografia: f. 117-141.

1. Química inorganica - Teses 2. Carbenos N-
heterocíclicos - Teses 3. Clusters de irídio - Teses
4. Metátase de olefinas - Teses I. Araujo, Maria
Helena de, Orientadora II. Santos, Eduardo Nicolau
dos, Co-orientador III. Título.

CDU 043



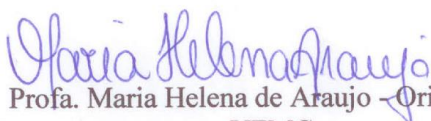
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br




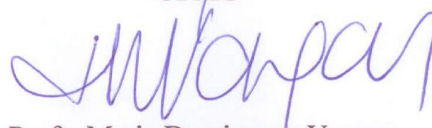
**"Complexos Organometálicos Contendo Carbenos N-heterocíclicos: Síntese,
Caracterização e Reatividade"**

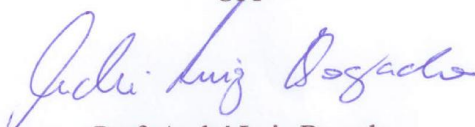
João André Duarte Silva

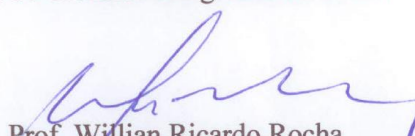
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Maria Helena de Araujo - Orientadora
UFMG


Prof. Eduardo Nicolau dos Santos - Co-Orientador
UFMG


Prof. Maria Domingues Vargas
UFF


Prof. André Luiz Bogado
Fac. de Ciências Integradas do Pontal


Prof. Willian Ricardo Rocha
UFMG


Prof. Adão Aparecido Sabino
UFMG

Belo Horizonte, 11 de dezembro de 2009.

Trabalho desenvolvido sob orientação da Professora Maria Helena Araújo e co-orientação do Professor Eduardo Nicolau dos Santos, professores do Departamento de Química – ICEX – UFMG.

*Aos meus pais,
Geraldo e Nilda*

*Ao meu irmão
Marcus*

*E especialmente
À Renata,
Pelo apoio, carinho, e paciência.*

Agradecimentos

À Maria Helena (Mari) por toda dedicação, incentivo e carinho com a qual conduziu a orientação deste trabalho. Por toda coragem de enveredar por novos caminhos do conhecimento.

Ao Eduardo Nicolau (Edu) pela enorme força e incentivo, principalmente, durante a conclusão deste trabalho.

À Renata, pelo amor, carinho, e incondicional apoio durante todos esses anos de convivência.

Aos amigos do laboratório Luis Claudio (Bituca), Marcelo Rosmaninho, Carla Leite, Fabiano Magalhães, Flavinha, Juliana Tristão, Erika, Manuela, Jamerson, Cristina, Sue elen, Otávia, Rafael, Miguel, Alex, Evelisy pela ajuda em todos os momentos, pelas discussões e pelo carinho durante tantos anos de convivência.

À Professora Deryn Fogg (University of Ottawa) pela valiosa colaboração para realização deste trabalho e pela amizade e hospitalidade com a qual me recebeu em seu laboratório.

Aos amigos Johanna Blacquiere, Ken Cammol/L, Heather Foucault, Melanie Eelman, Jenn Snelgrove, Sebastien Monfette e Jay Conrad com os quais pude debater diversos temas químicos e com os quais muito aprendi.

À R. R. Schrock (MIT) com o qual troquei algumas palavras e com essas poucas palavras me mostrou o que é ser um químico de verdade.

À professora Maria Vargas pelas grandiosas sugestões e por compartilhar seu conhecimento sobre a química de clusters.

Aos amigos Jaquinha, Keke, Bruninho, Flavia, Torinha, Flavinha, Leandro, Fabiano, Ítalo, Lorena e Marquinhos pela incondicional amizade que mesmo sendo deixada em segundo plano por tantos anos nunca deixou de existir.

Aos diversos professores do Departamento de Química aos quais devo toda minha formação química e que, sob diversos aspectos, me ajudaram a crescer, tanto quimicamente, quanto pessoalmente.

Aos funcionários do Departamento de Química sem os quais nenhuma pesquisa poderia ser realizada, em especial a Ivana Lula, Romário, Anderson, Wladimir, Rogério e Rúbio.

Aos amigos do Instituto Federal de Educação Técnica e Tecnológica Fluminense que me incentivaram e apoiaram no término deste trabalho.

Aos órgãos de fomento FAPEMIG, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro ao longo desta jornada.

Enfim, à todos aqueles que direta ou indiretamente me ajudaram na realização deste trabalho, meu muito obrigado.

Índice

Índice	<i>i</i>
Lista de abreviaturas	<i>iii</i>
Lista de figuras	<i>vi</i>
Lista de tabelas	<i>xi</i>
Sumário	<i>1</i>
Abstract	<i>3</i>
1. Introdução geral	<i>5</i>
1.1. Os carbenos	<i>5</i>
1.1.1 Os carbenos N-heterocíclicos	<i>7</i>
1.1.2 As aplicações dos carbenos N-heterocíclicos	<i>11</i>
2 Estudo do mecanismo de metátese com fechamento de anel de alquenos diolefinicos terminais com complexos de rutênio contendo carbenos N-heterocíclicos	<i>19</i>
2.1 Introdução	<i>19</i>
2.1.1 Metátase de olefinas – histórico	<i>19</i>
2.1.2 Tipos de metátese ¹⁹⁶	<i>29</i>
2.2 Objetivos	<i>34</i>
2.3 Resultados e discussão	<i>34</i>
2.4 Quantificação dos produtos de RCM de ciclos médios e grandes	<i>46</i>
2.5 Conclusões	<i>51</i>
2.6 Parte Experimental	<i>53</i>
2.6.1 Técnicas gerais e instrumentação	<i>53</i>
2.6.2 Materiais de partida	<i>55</i>
2.6.3 Procedimentos usados para reação de metátese com fechamento de anel.	<i>58</i>
2.6.4 Caracterização dos ciclos inéditos obtidos por RCM	<i>59</i>
2.6.5 Preparação dos produtos de ADMET do substrato 1a	<i>60</i>
3 Estudo da reatividade de Carbenos N-Heterocíclicos frente a clusters tetranucleados de irídio	<i>61</i>
3.1 Introdução	<i>61</i>
3.1.1 Estruturas dos clusters carbonilados	<i>63</i>
3.1.2 Classificação dos clusters	<i>69</i>
3.1.3 Clusters derivados do [Ir ₄ (CO) ₁₂] e suas principais reações	<i>70</i>
3.1.4 Principais formas de caracterização dos clusters usados neste trabalho.	<i>79</i>
3.2 Objetivo	<i>81</i>
3.3 Resultados e discussão	<i>82</i>
3.4 Conclusões	<i>98</i>
3.5 Parte Experimental	<i>99</i>

3.5.1	Materiais de partida _____	100
3.5.2	Reação entre $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4) e IPr (L1) _____	106
3.5.3	Reação entre $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4) e SIPr (L2) _____	107
3.5.4	Reação entre $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4) e IMes (L3) _____	107
3.5.5	Reação entre $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4) e SIMes (L4) _____	108
3.5.6	Reação entre $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2)]$ (6) e IPr (L1) _____	109
3.5.7	Síntese do $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{IPr}]$ _____	109
4	<i>Anexo</i> _____	111
5	<i>Referências</i> _____	117

Lista de abreviaturas

CCD	-	Cromatografía de camada delgada
atm	-	Atmosfera
DBU	-	1,8-diazobiciclo[5,4,0]undec-7-eno
DBN	-	1,5-diazobiciclo[4.3.0]non-5-eno
DCM	-	Diclorometano
h	-	Hora
min	-	Minuto
PPh ₂	-	Difenilfosfido
PPh ₃	-	Trifenilfosfina
PPh ₂ Me	-	Metil-difenil-fosfina
PMe ₂ Ph	-	Dimetil-fenil-fosfina
PEt ₃	-	Trietilfosfina
P(p-MeC ₆ H ₄) ₃	-	Tri(<i>p</i> -toluil)fosfina
P(iPr) ₃	-	Triisopropilfosfina
TPT	-	trifeniltetrazólio
IPrCl	-	1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-4,5-dicloro-imidazol-2-ilideno
SIPr	-	1,3-bis(2,6-diisopropilfenil) imidazolin-2-ilideno
SIMes	-	1,3-bis(mesitil) imidazolin-2-ilideno
IPr	-	1,3-bis(2,6-diisopropilfenil) imidazol-2-ilideno
IMes	-	1,3-bis(mesitil) imidazol-2-ilideno
t ^t Bu	-	1,3-bis(<i>tert</i> -butil) imidazol-2-ilideno
ICy	-	1,3-bis(cicloexil) imidazol-2-ilideno
IAd	-	1,3-bis(1-adamantil) imidazol-2-ilideno
PMe ₃	-	trimetilfosfina
PCy ₃	-	tricicloexilfosfina
P(OMe) ₃	-	trimetilfosfito
P(OPh) ₃	-	trifenilfosfito
Me ₃ NO	-	óxido de trimetilamina
thf	-	Tetrahidrofurano
κ	-	Constante de velocidade
t.a.	-	temperatura ambiente

TMS - tetrametilsilano
 Ref. - referencia
 CG - cromatografia à gás

MALDI-TOF Matrix-assisted laser desorption/ionization – Time-of-Flight

Ccd - cromatografia de camada delgada
 R_f fator de retenção

IV - espectroscopia na região do 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 $^{13}C\{^1H\}$ Ressonância magnética nuclear de carbono desacoplado de hidrogênio

RMN de $^{31}P\{^1H\}$ Ressonância magnética nuclear de fósforo desacoplado de hidrogênio

δ Deslocamento químico em ppm

$\Delta\delta$ Diferença de deslocamento químico entre dois núcleos em ppm

J Constante de acoplamento

s Simpleto

d Dupleto

dd Duplo dupleto

t Tripleto

m Multipleto

br Sinal alargado

HMQC Heteronuclear Multiple Quantum Coherence

HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
COSY	Homonuclear Correlation Spectroscopy
DEPT	Distortionless enhancement by polarization transfer (<i>transferencia de polarização HC</i>)
DOSY	Diffusion Ordered Spectroscopy

Lista de figuras

<i>Figura 1-1: Estrutura eletrônica simplificada do carbeno: A - estado simpleto; B - estado tripleto</i>	5
<i>Figura 1-2: A) Exemplo de um complexo contendo carbenos do tipo Fischer. B) Representação esquemática do modo de ligação dos carbenos do tipo Fischer.</i>	6
<i>Figura 1-3: Exemplo de um complexo contendo carbenos do tipo Schrock. B) Representação esquemática do modo de ligação dos carbenos do tipo Schrock.</i>	7
<i>Figura 1-4: Complexo contendo carbeno coordenado ao Cromo obtido por Öfele.</i> ⁷	7
<i>Figura 1-5: Metodologia usada por Wanzlick na tentativa de se obter um carbeno estabilizado.</i>	8
<i>Figura 1-6: Estrutura do 1,3-bis(1-adamantil)imidazol-2-ilideno (IAd).</i>	9
<i>Figura 1-7: Esquema dos efeitos que “estabilizam” os carbenos</i>	10
<i>Figura 1-8: Exemplos de carbenos que possuem substituintes aromáticos ligados ao nitrogênio e seis elétrons π no anel central.</i> ³⁶	10
<i>Figura 1-9: exemplos de carbenos com substituintes pouco volumosos e sem aromaticidade.</i>	11
<i>Figura 1-10: Estruturas de dois pré-catalisadores desenvolvidos por Grubbs. A – primeira geração; B – segunda geração.</i>	12
<i>Figura 1-11: Orbitais que, potencialmente, são capazes de realizar retroligação com o metal: (A) p_z do centro ilideno, (B) σ^* da ligação C-N do anel imidazólio, e (C) σ^* da ligação P-X (X = arila, alquila, alcóxi ou haleto).</i>	13
<i>Figura 1-12: Disponibilidade espacial do par de elétrons não ligantes nos fragmentos orgânicos: A) fosfina; B) exemplo de NHC com arranjo próximo do bidimensional e; C) exemplo de NHC cujos substituintes orto do anel aromático ligado ao nitrogênio podem influenciar na interação entre o par de elétrons não ligantes e o centro metálico.</i>	14
<i>Figura 1-13: Correlação entre a média dos ν_{CO} (cm^{-1}) e os TEP's (cm^{-1}) de diversos ligantes para complexos do tipo $[(L)Ir(CO)_2Cl]$. (●) Valores experimentais para ligantes NHC's, (■) Valores experimentais para ligantes fosfinas, e, (▲) Valores calculados a partir da regressão linear para ligantes NHC's.</i> ³⁵	17
<i>Figura 1-14: Representação esquemática da medida da influência estérica dos carbenos N-heterocíclicos.</i> ²⁷	17
<i>Figura 2-1: Mecanismo da metátese de olefinas proposto por Calderon</i>	20
<i>Figura 2-2: Produtos obtidos na reação do ciclopenteno com 1-penteno realizado por Chauvin</i>	21
<i>Figura 2-3: único produto possível da reação entre o ciclopenteno e o 2-penteno considerando-se o mecanismo de metátese de olefinas proposto por Calderon</i>	21
<i>Figura 2-4: Mecanismo proposto por Chauvin que justifica uma distribuição estatística de produtos</i>	21
<i>Figura 2-5: Mecanismo de Chauvin para uma distribuição estatística de produtos de metátese.</i>	22
<i>Figura 2-6: Carbeno de Schrock, pré-catalisador para reações de metátese</i>	23
<i>Figura 2-7: Primeiros macrociclos formados através de reações de metátese.</i>	23
<i>Figura 2-8: Primeiro complexo contendo um fragmento rutênio-carbeno ativo em reações de metátese sintetizado por Grubbs</i>	24

<i>Figura 2-9: Complexo de Grubbs (GI)</i>	25
<i>Figura 2-10: Catalisador de Grubbs de segunda geração (GII)</i>	26
<i>Figura 2-11: Terceira geração dos catalisadores de Grubbs</i>	27
<i>Figura 2-12: Impacto dos complexos de Grubbs em publicações sobre metátese de olefinas.</i> ¹⁸⁷	28
<i>Figura 2-13: Novos catalisadores ativos em reações de metátese</i> ^{116,191}	29
<i>Figura 2-14: Novos catalisadores ativos em reações de metátese ancorados em sílica</i> ^{116,191}	29
<i>Figura 2-15: Representação da reação de metátese com abertura de anel</i>	30
<i>Figura 2-16: formação do 1,9-decadieno a partir da metátese com abertura de anel do cicloocteno</i> ..	30
<i>Figura 2-17: Representação da reação de polimerização via metátese por abertura de anel</i>	30
<i>Figura 2-18: Substratos usados para obtenção de polímeros específicos através de reação de ROMP</i> ¹⁹⁶	31
<i>Figura 2-19: Polimerização via ROMP do norboneno</i> ¹⁹⁶	31
<i>Figura 2-20: Representação da reação de metátese cruzada</i>	32
<i>Figura 2-21: Obtenção da Garsubellina A através de metátese cruzada</i>	32
<i>Figura 2-22: Representação da polimerização via metátese de dienos acíclicos</i>	32
<i>Figura 2-23: Obtenção do polibutadieno através da reação de ADMET do 1,5-hexadieno</i>	33
<i>Figura 2-24: Esquema de reação de metátese com fechamento de anel</i>	33
<i>Figura 2-25: Obtenção da mevinolina apresentando, em uma de suas etapas, a reação de metátese com fechamento de anel</i> ¹⁹⁷	34
<i>Figura 2-26: Exemplo de catalisador análogo aos de Grubbs contendo pseudo-haletos no lugar dos ligantes cloretos</i> ²⁰²	35
<i>Figura 2-27: Exemplo de complexo dimérico inativo em reações de metátese</i>	35
<i>Figura 2-28: Reações de metátese com fechamento de anel originando macrolactonas e empregando, como catalisador, complexo de rutênio contendo pseudo-haletos no lugar de cloretos</i>	35
<i>Figura 2-29: Obtenção de macrolactonas através de RCM</i>	36
<i>Figura 2-30: Cromatogramas obtidos ao se fazer a análise periódica dos produtos formados da reação de ciclização do undec-10-enoato de dec-9-em-1-il (para formação da lactona de 20 membros) catalisada pelo complexo de Grubbs de segunda geração (GII)</i>	37
<i>Figura 2-31: Gráfico obtido a partir da reação de RCM para formação da macrolactona de 16 membros usando GII-IMes (5 mol%) e concentração do substrato 5 mmol/L</i>	38
<i>Figura 2-32: Espectro de MALDI-TOF do material retirado após 15 minutos de reação na síntese da lactona de 16 membros. (Matriz pireno; m/z 202.1. Sinal em 305.4 devido ao [IMes+H]⁺)</i>	39
<i>Figura 2-33: Representação normalmente usada para mostrar a reversibilidade em reações de RCM</i> ³⁹	
<i>Figura 2-34: formação de ciclos a partir da depolimerização de oligômeros</i>	40
<i>Figura 2-35: Análise periódica dos produtos formados na reação de RCM para formação da macrolactona de 16 membros usando GII-IMes (5 mol%) e concentração do substrato 100 mmol/L (15 min – t. a.) diluído para 5 mmol/L (demais tempos – refluxo)</i>	41
<i>Figura 2-36: Esquema representando a competição entre a reação intramolecular (formando macrociclo) e a reação intermolecular (formando oligômero) a partir de um substrato diolefinico terminal</i>	43
<i>Figura 2-37: Molaridade efetiva cinética</i>	43

<i>Figura 2-38: Espectros de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) das espécies orgânicas presentes durante a reação de RCM do substrato 1b. (a) Substrato 1b (b) oligômeros isolados (c) produto purificado da reação de RCM. Ao lado, os cromatogramas (CG) das respectivas soluções.</i>	47
<i>Figura 2-39: Espectros de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) das espécies orgânicas presentes durante a reação de RCM do substrato 3a. (a) Substrato 3a, (b) alíquota da mistura de reação após 30 minutos contendo mistura de oligômeros e 38% da lactona 4a (quantificado por GC), (c) Ciclodímero isolado, d) Produto purificado da reação de RCM (4a).</i>	48
<i>Figura 2-40: Espectros de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) das espécies orgânicas presentes durante a reação de RCM do substrato 11. (a) Substrato 11, (b) alíquota da mistura de reação após 15 minutos contendo oligômeros, e 5% do poliéter 11 e nenhum material de partida (ambos quantificados por CG), (c) Produto purificado da reação de RCM (12).</i>	49
<i>Figura 2-41: Espectros de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) dos oligômeros a) dímero linear e b) trímero cíclico</i>	50
<i>Figura 2-42: Espectros de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) das espécies orgânicas presentes durante a reação de RCM do substrato 7a. (a) Substrato 7a (b) alíquota da mistura de reação após 60 minutos contendo oligômeros, 38% de 8a e nenhum material de partida (ambos quantificados por CG), (c) produto purificado da reação de RCM (8a), * sinal de diclorometano residual</i>	51
<i>Figura 3-1: Exemplo de mudança no modo de interação dos ligantes no cluster de ósmio formando dois isômeros [Os₃(CO)₉{C=N(CH₂)₃}^{218,219}</i>	61
<i>Figura 3-2: Exemplos de modos de coordenação de moléculas e fragmentos frequentemente encontrados em clusters metálicos.</i>	62
<i>Figura 3-3: Exemplo de migração de ligantes entre os centros metálicos de um cluster.</i>	62
<i>Figura 3-4: (A) Estabilização eletrônica com PPh₃ e (B) Estabilização com um ligante fosfido em ponte</i>	63
<i>Figura 3-5: Exemplos de estruturas de clusters carboranos e boranos tipo closo, nido e aracno.²³¹</i>	66
<i>Figura 3-6: Orbital radial do borano.²³³</i>	67
<i>Figura 3-7: Orbitais tangenciais do borano.²³³</i>	67
<i>Figura 3-8: Orbitais moleculares ligantes radiais e tangenciais para o B₂H₆^{2-,233}</i>	67
<i>Figura 3-9: Modos de interação do ligante carbonila ao centro metálico.</i>	71
<i>Figura 3-10: Formação do cluster aniônico [Ir₄(CO)₁₁Br]⁻ (2) a partir da reação entre [Ir₄(CO)₁₂] (1) e [NBu₄]Br.</i>	71
<i>Figura 3-11: Reações entre um derivado aniônico de 1 [Ir₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)]⁻ (3) com: (a) HBF₄ formando o cluster [Ir₄H(CO)₁₀(μ-PPh₂)] (4)²³⁵ e com (b) [PPh₃Au]⁺ formando o cluster [Ir₄(CO)₁₀(μ-AuPPh₃)(μ-PPh₂)]²³⁶ (5).</i>	72
<i>Figura 3-12: Reação de desprotonação do cluster 4 usando DBU como base formando o ânion [Ir₄(CO)₁₀(μ-PPh₂)]⁻.</i>	72
<i>Figura 3-13: Exemplo de reação de adição na qual ocorre rompimento da ligação M-M²³⁷</i>	73
<i>Figura 3-14: Exemplo de reação de adição na qual ocorre rompimento da ligação insaturada M=M^{238,239}.</i>	73
<i>Figura 3-15: Exemplo de reação de substituição de ligante na qual é preservado o esqueleto metálico.⁷³</i>	

<i>Figura 3-16: Mudança na estrutura do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ provocada pela inserção de um ligante com menor característica π-acceptor.</i>	74
<i>Figura 3-17: Rota desenvolvida por Vargas para obtenção de derivados monossustituídos a partir de 1.</i>	75
<i>Figura 3-18: Reatividade do cluster 2.1 frente a diversos nucleófilos explicitando sua versatilidade.</i>	76
<i>Figura 3-19: Rota usada por Vargas para a obtenção do cluster $[\text{HDBU}][\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\mu\text{-PPh}_2)]$.</i>	77
<i>Figura 3-20: Rota para obtenção do cluster 4.</i>	77
<i>Figura 3-21: Diferentes velocidades de reação do ligante PPh_3 frente aos clusters 1 e 4.</i>	78
<i>Figura 3-22: Estrutura esquemática dos clusters 10 e 11 evidenciando o ângulo de ligação M-P-M no ligante fosfido.</i>	79
<i>Figura 3-23: Estruturas dos carbenos N-heterocíclicos empregados nas reações com os clusters de irídio descritos nesse trabalho.</i>	82
<i>Figura 3-24: Reação entre o cluster 4 e o ligante L1.</i>	83
<i>Figura 3-25: Espectro de RMN ^1H do produto da reação entre o 4 e L1 a 273K, CDCl_3. (A) Espectro completo, (B) Expansão na região onde são observados sinais.</i>	84
<i>Figura 3-26: Estrutura proposta para o produto entre L1 e o cluster 4.</i>	84
<i>Figura 3-27: Proposta de reação entre o cluster 4 e o ligante L1 com a formação de um par iônico.</i>	85
<i>Figura 3-28: Reação de desprotonação do cluster 4 com DBU.</i>	86
<i>Figura 3-29: Esquema de reação entre um aduto de NHC contendo hidreto de alumínio e um ácido orgânico formando um par iônico.</i>	87
<i>Figura 3-30: Reações de formação de cátion imidazólio. (A) Reação entre um complexo de cobre e HCl com formação do diclorocuprato de 1,3-(2,6-diisopropilfenil)imidazólio e, (B) Reação do sal cloreto de 1,3-(2,6-diisopropilfenil)imidazólio com cloreto de cobre (I) com formação do sal diclorocuprato de 1,3-(2,6-diisopropilfenil)imidazólio.</i>	87
<i>Figura 3-31: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do produto da reação entre 4 e L1 a 273K, CDCl_3. (A) Espectro completo, (B) Expansão na região onde se encontra o sinal.</i>	88
<i>Figura 3-32: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do produto da reação entre 4 e L1. CDCl_3, 273K (A) Espectro completo, (B) Expansão na região de carbonos alifáticos.</i>	89
<i>Figura 3-33: Expansão do espectro de (a) dept-135 e de (b) RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ na região de carbonos aromáticos e carbonilas. CDCl_3, 273 K.</i>	89
<i>Figura 3-34: Estrutura proposta para o produto da reação entre L1 e o $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4).</i>	90
<i>Figura 3-35: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do ligante L1 em C_6D_6 à 273K.</i>	91
<i>Figura 3-36: Espectro de absorção na região do infravermelho para o produto de reação entre 4 e L1. Nujol, KBr.</i>	91
<i>Figura 3-37: Reação entre o cluster 6 e L1 formando o mesmo produto da reação entre o cluster 4 e L1.</i>	92
<i>Figura 3-38: Principal produto isolado da reação entre 4 e L1.</i>	93
<i>Figura 3-39: Esquema de reação entre o cluster 4 e os ligantes L2, L3 e L4.</i>	93
<i>Figura 3-40: Rota usada para a obtenção do composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{IPr}]$.</i>	94
<i>Figura 3-41: Comparação entre os espectros de RMN de ^1H do ligante IPr livre e do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{IPr})]$.</i>	94

<i>Figura 3-42: Comparação entre os espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do ligante IPr livre e do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{IPr})]$.....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 3-43: Estrutura proposta para o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{IPr})]$.....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 4-1: Espectro de RMN de ^1H do glioxal-bis(2,6-diisopropilamina)imina (CDCl_3; 273K, 200 MHz) 111</i>	
<i>Figura 4-2: Espectro de RMN de ^1H do glioxal-bis(2,4,6-trimetilaamina)imina (CDCl_3; 273K, 200 MHz) 111</i>	
<i>Figura 4-3: Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 1,3-bis(2,4,6-trimetilanilina)imidazólio (CDCl_3; 273K, 200 MHz).....</i>	<i>112</i>
<i>Figura 4-4: Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 1,3-bis(2,6-diisopropilamina)imidazólio (CDCl_3; 273K, 200 MHz).....</i>	<i>112</i>
<i>Figura 4-5: Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 1,3-bis(2,4,6-trimetilanilina)imidazolinio (CDCl_3; 273K, 200 MHz).....</i>	<i>113</i>
<i>Figura 4-6: Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 1,3-bis(2,6-diisopropilamina)imidazolinio (CDCl_3; 273K, 200 MHz).....</i>	<i>113</i>
<i>Figura 4-7: Espectro de RMN de ^1H do 1,3-bis(2,6-diisopropilamina)imidazol-2-eno (C_6D_6; 273K, 200 MHz).....</i>	<i>114</i>
<i>Figura 4-8: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do 1,3-bis(2,6-diisopropilamina)imidazol-2-eno (C_6D_6; 273K, 200 MHz).....</i>	<i>114</i>
<i>Figura 4-9: Espectro de dept-135 do 1,3-bis(2,6-diisopropilamina)imidazol-2-eno (C_6D_6; 273K, 200 MHz).....</i>	<i>115</i>
<i>Figura 4-10: Espectro de RMN de ^1H do 1,3-bis(2,4,6-trimetilanilina)imidazolin-2-eno (C_6D_6; 273K, 200 MHz).....</i>	<i>115</i>
<i>Figura 4-11: Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do 1,3-bis(2,4,6-trimetilanilina)imidazolin-2-eno (C_6D_6; 273K, 200 MHz).....</i>	<i>116</i>
<i>Figura 4-12: Espectro de dept-135 do 1,3-bis(2,4,6-trimetilanilina)imidazolin-2-eno (C_6D_6; 273K, 200 MHz).....</i>	<i>116</i>

Lista de tabelas

<i>Tabela 1-1: Freqüências de estiramento de carbonila (A1) para complexos do tipo $[(L)Ir(CO)_2Cl]$...</i>	16
<i>Tabela 2-1: Reações de metátese de fechamento de anel catalisados pelo GII-IMes (5 mol %)</i>	42
<i>Tabela 2-2: Freqüências de operação (MHz) e referências usadas nas análises de Ressonância Magnética Nuclear</i>	54
<i>Tabela 2-3: Reagentes e solventes adquiridos comercialmente utilizados nos procedimentos experimentais</i>	55
<i>Tabela 3-1: Relação entre o número total de elétrons de valência e a forma geométrica do cluster. ...</i>	64
<i>Tabela 3-2: Relação entre a forma do deltaedro e o número de elétrons esqueléticos do cluster.....</i>	68
<i>Tabela 3-3: influência da carga e da coordenação nos números de onda do estiramento de CO em complexos mononucleados.....</i>	80
<i>Tabela 3-4: Relação entre o ν_{CO} e o modo de coordenação em clusters carbonílicos neutros</i>	81
<i>Tabela 3-5: Comparação entre os números de onda do estiramento de CO do produto da reação entre 4 e LI e o cluster $[HDBU]^+[Ir_4(CO)_{11}(\mu-PPPh_2)]^-$</i>	92
<i>Tabela 3-6: principais bandas de absorção na região do infravermelho do composto $[Ir_4(CO)_{11}IPr]$.</i>	97
<i>Tabela 3-7: Freqüências de operação e referências usadas nas análises de Ressonância Magnética Nuclear</i>	99
<i>Tabela 3-8: Reagentes e solventes adquiridos comercialmente utilizados nos procedimentos experimentais</i>	100

Sumário

Neste trabalho, alguns aspectos da química dos carbenos N-heterocíclicos são investigados.

No capítulo 1 está apresentada uma revisão sumária da literatura, abrangendo os aspectos históricos, a química organometálica e os parâmetros estereo-eletrônicos dos NHC, bem como as aplicações dos complexos contendo NHC como ligantes.

No capítulo 2 estão apresentados os aspectos da metátese de fechamento de anel (MFA) de α - ω -dienos empregando catalisadores de Grubbs de segunda geração (um complexo de rutênio contendo NHC como ligante). a competição entre a polimerização metatética de dienos acíclicos (AMDET) e a RCM foi estudada em detalhes. Foi determinado que, partido de precursores macrocíclicos, os oligômeros formados por ADMET são cineticamente favorecidos com respeito aos produtos de MFA, mesmo em altas diluições. Esses oligômeros são posteriormente convertidos nos produtos de RCM desejados, desde que o catalisador se mantenha ativo e o tempo de reação seja suficientemente longo, através de um mecanismo de retrodeoligomerização. O emprego de técnicas de RMN para quantificar a extensão da RCM para precursores de macrociclos ou de anéis de tamanho médio foi analisado criticamente. Foi determinado que os resultados podem ser facilmente interpretados de maneira errônea devido a similaridade entre os intermediários (oligômeros cíclicos) e o material de partida ou os produtos. Embora técnicas mais avançadas como DOSY-RMN possam ajudar na resolução de ambigüidades na atribuição dos sinais, a cromatografia à gás mostrou-se uma ferramenta auxiliar valiosa para uma quantificação confiável. Esta parte do trabalho foi desenvolvida no laboratório da Professora Deryn Fogg (Chemistry Department – University of Ottawa, Canadá). Contribuições significativas foram feitas por Jay Conrad (RCM vs. ADMET) e Sebastien Monfette (quantificação em RCM) e parte deste trabalho também integra as suas teses de doutorado.

No capítulo 3 foi estudada a complexação de vários NHC e o cluster tetranuclear de irídio $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$. Foi previsto que a introdução desses ligantes doadores de densidade eletrônica excepcionalmente bons poderia alterar significativamente as suas propriedades eletrônicas e, conseqüentemente, o escopo de aplicações desses compostos. Entretanto, ao invés da esperada troca de ligantes, o NHC promoveu a abstração do hidreto para formar o correspondente cátion imidazólico e o cluster aniônico $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]^-$. O composto iônico foi isolado para quatro tipos de NHC. Por outro lado, quando o NBu_4^+

$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]^-$ foi usado como precursor, depois de tratamento com hexafluorofosfato de prata na presença de 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno (IPr), o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{IPr}]$ pode ser isolado. As $\nu_{(\text{CO})}$ no espectro de infravermelho são deslocadas para menores números de onda quando comparadas as do cluster aniônico, o que demonstra forte caráter eletrodoador do IPr.

Abstract

In this work, some aspects of the chemistry of N-heterocyclic carbenes (NHC) are investigated.

Chapter 1 presents a brief literature review comprising the historical aspects, the synthesis, the organometallic chemistry, and the stereo-electronic parameters of NHC, as well as the applications of complexes containing NHC as ligands.

In Chapter 2, aspects of the ring closing metathesis (RCM) of α - ω -dienes employing the second-generation Grubbs catalyst (a ruthenium complex containing an NHC ligand) as studied. The competition between acyclic diene metathesis polymerization (ADMET) and RCM was studied in detail. It was found that, starting from macrocyclic precursors, oligomers formed by ADMET are kinetically favored with respect to RCM products even at high dilutions. These oligomers are further converted in the desired RCM products, provided the catalyst remains active and the reaction time is long enough, through a backbiting mechanism. The employment of NMR techniques to quantify the extension of RCM for macrocyclic and medium-ring precursors was critically analyzed. It was found that the results can be easily misinterpreted due to the similarity between the intermediates (cyclic oligomers) and the starting materials or the final products. Although more advanced techniques such as DOSY-NMR can help in resolving ambiguities in signal assignments, gas chromatography proved to be a valuable ancillary tool for reliable quantification. This part of the work was developed in the laboratory of Dr. D. Fogg (chemistry Department – University of Ottawa – Canada). Major contributions were made by J. Conrad (RCM vs. ADMET) and S. Monfette (RCM quantification) and part of this work also integrates their Ph. D. thesis.

In the Chapter 3, the complexation of various NHC and the tetranuclear iridium cluster $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ was studied. It was anticipated that the introduction of these exceptionally good electron donor ligands could significantly alter the electronic properties and, consequently, the scope of application of these compounds. Instead of the expected ligand exchange, however, the NHC promoted hydride abstraction to form the corresponding cationic imidazolium and anionic cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]^-$. The ionic compound was isolated and characterized for four kinds of NHC. On the other hand, when $\text{NBu}_4^+[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]^-$ is used as starting material, after treatment with silver hexafluorophosphate in the presence of 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene (IPr), the cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{IPr})]$ can be isolated. The $\nu_{(\text{CO})}$ in infrared spectra are displaced to

lower wavenumbers in comparison with the anionic cluster, demonstrating the strong electron-donor character of IPr.

1. Introdução geral

1.1. Os carbenos

A definição histórica para o termo carbeno é “um betume insolúvel em tetracloreto de carbono, porém solúvel em dissulfeto de carbono”.¹ Em 1956, Doering usou esse termo para designar compostos de carbono divalentes que possuem dois substituintes ligados por ligações simples e um par de elétrons não compartilhados.² Atualmente, o conceito estabelecido por Doering pouco alterou e a IUPAC define o termo “carbeno” como compostos neutros caracterizados por possuírem um átomo de carbono com apenas seis elétrons na camada de valência, sendo dois pares em duas ligações simples e um par de elétrons não ligantes.³ Esses elétrons podem estar emparelhados (estado simpleto) ou desemparelhados (estado tripleto) como apresentado na Figura 1-1.³

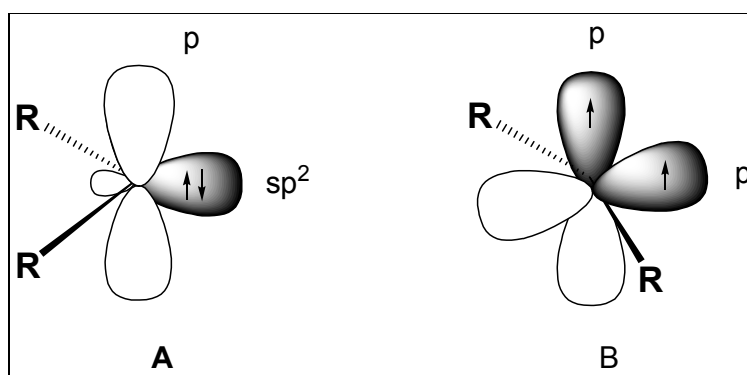


Figura 1-1: Estrutura eletrônica simplificada do carbeno: A - estado simpleto; B - estado tripleto

A nomenclatura destes compostos estabelecida pela IUPAC⁴ é formada pelo nome do composto que deu origem ao carbeno seguida do sufixo ylidene (termo em inglês), ou ilideno (termo em português). Este sufixo é usado para designar o átomo de carbono que possui o par de elétrons não ligantes. Por exemplo, o composto $CH_2=CHCH$: pode ser nomeado como prop-2-en-1-ilideno.

Apesar de conhecidos há muito tempo pela comunidade química como intermediários instáveis em reações orgânicas, as primeiras espécies de carbenos foram isoladas e caracterizadas como compostos de coordenação em trabalhos realizados por Schrock⁵ e Fisher nos anos 60 e 70. Estes autores postularam dois modelos distintos para a coordenação do grupo CR_2 ao metal de transição.

O modelo proposto por Fischer para complexos contendo carbenos do tipo $L_nM=CR_2$ é aplicável para complexos com as seguintes características:

- Metal em baixo estado de oxidação e, preferencialmente, do meio ou final da série de transição,
 - Centro metálico com alta densidade eletrônica nos orbitais d_{xz} , d_{xy} e d_{yz} .
- Ligantes bons aceptores π
 - Aumenta a estabilidade do complexo por permitirem dissipação da densidade eletrônica do centro metálico via retroligação π .
- pelo menos um dos substituintes no centro ilideno (R) seja um heteroátomo eletronegativo, tal como oxigênio ou nitrogênio
 - A eletronegatividade desse heteroátomo é responsável por reduzir a densidade eletrônica no centro ilideno. Dessa forma o orbital p do carbeno é disponibilizado para receber mais densidade eletrônica dos orbitais d do metal.

Este conjunto de características faz com que o centro ilideno apresente elétrons emparelhados e possua características nucleofílicas. Um exemplo para esse tipo de complexo é o composto apresentado na Figura 1-2 A e uma possível representação da forma de ligação desses complexos está apresentada na Figura 1-2B.

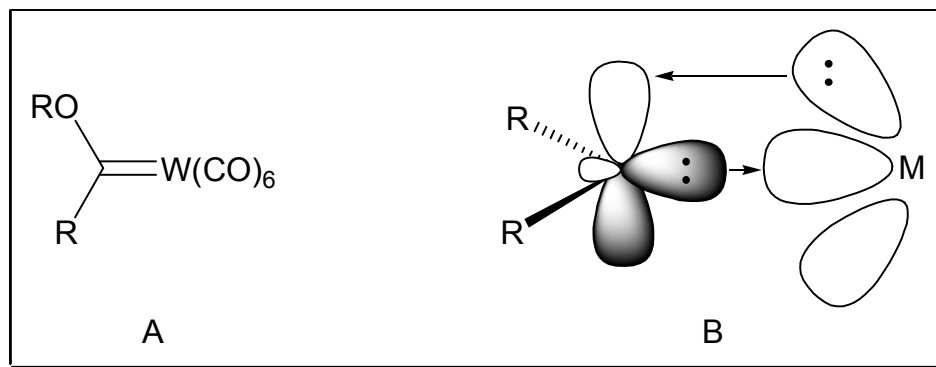


Figura 1-2: A) Exemplo de um complexo contendo carbenos do tipo Fischer. B) Representação esquemática do modo de ligação dos carbenos do tipo Fischer.

Por outro lado, o modelo desenvolvido por Schrock para complexos contendo ligantes carbenos possui as seguintes características:

- metal em alto estado de oxidação e, preferencialmente, do início da série de transição
 - Centro metálico com baixa densidade eletrônica nos orbitais d_{xz} , d_{xy} e d_{yz} .
- ligantes doadores de densidade eletrônica via ligação σ ou π e fracos aceptores π .
 - Aumenta a densidade eletrônica do centro metálico

- Substituintes no centro ilideno (R) fracos doadores π e bons doadores σ .
 - Aumenta a densidade eletrônica no centro ilideno e, conseqüentemente, aumenta o seu caráter σ doador.

Já esse conjunto de características faz com que o centro ilideno apresente elétrons desemparelhados e possua características eletrofílicas. Um exemplo para esse tipo de complexo é o composto apresentado na Figura 1-3^a e uma possível representação desse tipo de complexo está apresentada na Figura 1-3B.

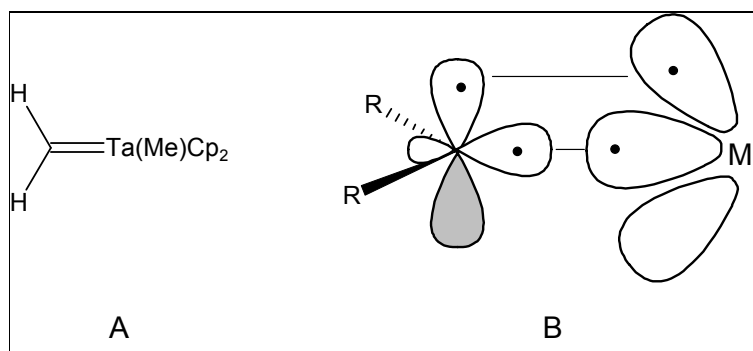


Figura 1-3: Exemplo de um complexo contendo carbenos do tipo Schrock. B) Representação esquemática do modo de ligação dos carbenos do tipo Schrock.

Em 1968, Wanzlick⁶ e Öfele⁷ isolaram dois novos complexos contendo carbono coordenado a metal de transição (Figura 1-4) a partir da fragmentação de olefinas ricas em elétrons. Por essa rota de síntese foram obtidos os primeiros complexos contendo Carbenos N-heterocíclicos (NHC's).

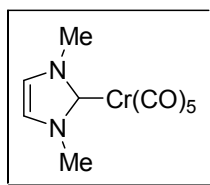


Figura 1-4: Complexo contendo carbono coordenado ao Cromo obtido por Öfele.⁷

Entretanto, os complexos com NHC's obtidos apresentaram pouquíssima reatividade frente a reações de metátese de olefinas quando comparados aos carbenos desenvolvidos por Fischer e Schrock além de limitações rígidas em sua rota de síntese.

1.1.1 Os carbenos N-heterocíclicos

Mesmo antes da obtenção do primeiro complexo contendo NHC em sua esfera de coordenação, ainda em 1962, Wanzlick tentou obter o carbene livre a partir da desprotonação

do perclorato de 1,3,4,5-tetrafenilimidazólio com *tert*-butóxido de potássio como mostrado na Figura 1-5, tendo em mente que os nitrogênios nas posições 1-3 dos sais de imidazólio eram capazes de estabilizar eletronicamente o carbeno formado a partir da desprotonação desses sais. Porém, todas as tentativas de isolar e caracterizar o carbeno livre não foram bem sucedidas sendo obtida apenas a espécie dimérica formada pela união de duas moléculas de carbeno.⁸

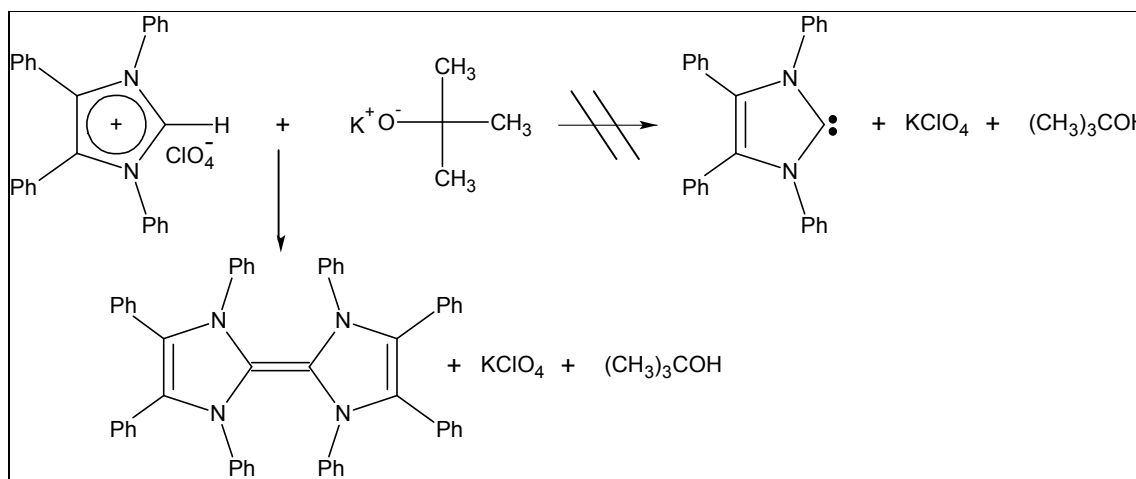


Figura 1-5: Metodologia usada por Wanzlick na tentativa de se obter um carbeno estabilizado.

Possivelmente devido à relativa inércia dos compostos de coordenação obtidos por Wanzlick e Öfele frente a reações de metátese, ciclopropanação e outras nas quais os carbenos de Fischer e Schrock são altamente reativos, e também devido a pouca flexibilidade na rota de síntese desses complexos, não houve um desenvolvimento significativo no trabalho com carbenos N-heterocíclicos por algumas décadas.

Em 1991, a idéia de Wanzlick foi retomada por Arduengo e colaboradores que conseguiram, pela primeira vez, isolar um carbeno N-heterocíclico estável. Esse carbeno, o 1,3-bis(1-adamantil)imidazol-2-ilideno (**IAd**) (Figura 1-6), foi obtido a partir da desprotonação do cloreto de 1,3-di-1-adamantil-imidazólio (**IAd.HCl**) como um composto cristalino que, devido aos grupos adamantano volumosos, não sofre dimerização se conservado sob atmosfera inerte e em estado sólido, e cuja estrutura molecular foi estabelecida por estudos de difração de raios X.⁹

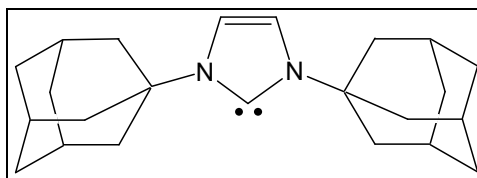


Figura 1-6: Estrutura do 1,3-bis(1-adamantil)imidazol-2-ilideno (IAd).

A estabilidade desse composto promoveu um grande avanço no campo de trabalho com carbenos N-heterocíclicos uma vez que permitiu a variação nas rotas de síntese para a obtenção de compostos de coordenação. Permitiu também estudos práticos que auxiliaram no entendimento do comportamento químico desses compostos como, por exemplo, medidas de basicidade,¹⁰⁻¹⁸ estudos de difração de raios X¹⁹⁻²⁴ e estudos teóricos.^{19,25,26}

A estabilidade dos NHC's (também chamados de carbenos de Arduengo) tem sido uma fonte de discussão no meio acadêmico e ainda não foi totalmente esclarecida.²⁷⁻³⁵ Porém, até onde se sabe, ela pode ser atribuída a dois fatores principais que atuam em sinergismo: *i*) a influência estérea dos grupos R ligados aos nitrogênios do imidazol e *ii*) a influência eletrônica (mesomérica e indutiva) dos nitrogênios ligados ao centro ilideno.

Substituintes volumosos ligados aos átomos de nitrogênio, como adamantano, oferecem um impedimento estéreo que previne a dimerização do composto preservando o par de elétrons não ligado do carbeno, o que pode ser visto como uma estabilização cinética.

A influência eletrônica mesomérica é devida a interação entre os orbitais que contém o par de elétrons não ligantes dos átomos de nitrogênio com o orbital não hibridizado p_z do átomo de carbono. A presença de substituintes volumosos ligados aos átomos de nitrogênio favorece uma melhor sobreposição desses orbitais.

Por outro lado, a estabilização eletrônica indutiva pode ser atribuída a maior eletronegatividade dos átomos de nitrogênio em relação ao átomo de carbono que possui o par de elétrons não ligante o que faz com que a ligação σ_{C-N} seja polarizada na direção dos átomos de nitrogênio.

Em conjunto, esses dois efeitos promovem um fluxo de elétrons dos átomos de nitrogênio para o átomo de carbono através da ligação π e uma “retrodoação” de elétrons através da ligação σ_{C-N} formando então um sistema π de quatro elétrons através dos três átomos como apresentado na Figura 1-7.

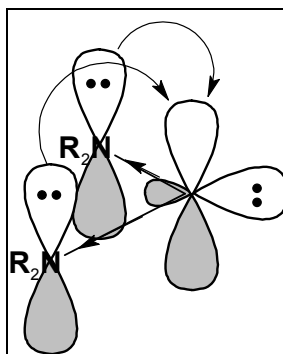


Figura 1-7: Esquema dos efeitos que “estabilizam” os carbenos

Desta forma, ambos os efeitos eletrônicos contribuem para a estabilização do carbeno uma vez que a deficiência de elétrons do centro ilideno é amenizada pela doação dos pares de elétrons não ligantes do nitrogênio, enquanto que o par de elétrons não ligante do ilideno é estabilizado pelo efeito indutivo dos dois nitrogênios mais eletronegativos.

um aumento na estabilização do carbeno pode ser observado quando os nitrogênios estão ligados a anéis aromáticos ou quando o anel imidazólico contém seis elétrons π (sendo dois pares dos nitrogênios e um par da dupla ligação). Esse incremento é devido ao efeito da extensão da extensão da conjugação eletrônica e faz com que os carbenos apresentados na Figura 1-8 (e outros carbenos com estruturas semelhantes) sejam resistentes à dimerização em estado sólido mesmo com substituintes não tão volumosos quanto ao adamantano.

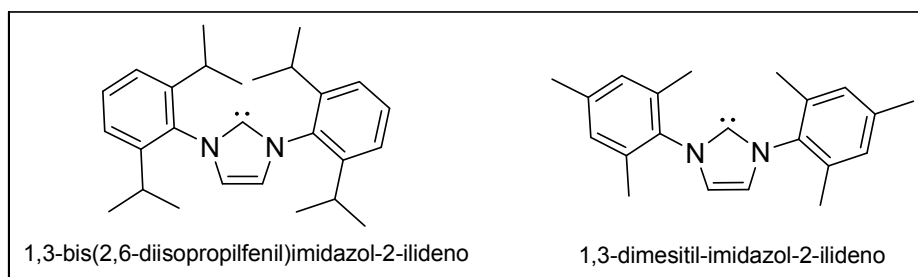


Figura 1-8: Exemplos de carbenos que possuem substituintes aromáticos ligados ao nitrogênio e seis elétrons π no anel central.³⁶

Todos esses efeitos atuam em sinergia para aumentar a estabilização do carbeno. Entretanto, tanto a aromaticidade no anel imidazólico quanto a estabilização cinética promovida por substituintes volumosos ligados aos nitrogênios não são fatores determinantes nessa estabilização enquanto que a contribuição eletrônica é fundamental.^{27,28,37-39} Este fato pode ser constatado pela observação de que compostos como o 1,3-dimetil-imidazol-2-ilideno (**IMe**) e o 1,3-dimesitil-imidazol-2-ilideno (**SIMes**) (Figura 1-9A e Figura 1-9B respectivamente) podem ser isolados e caracterizados e apresentam relativa estabilidade em estado sólido.

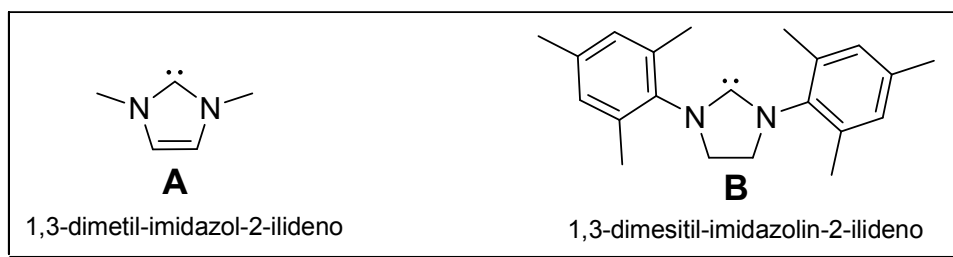


Figura 1-9: exemplos de carbenos com substituintes pouco volumosos e sem aromaticidade.

Além da estabilidade, a presença dos nitrogênios nos NHC's confere a essa classe de compostos características especiais. Os NHC's são considerados excelentes doadores de densidade eletrônica, são altamente nucleofílicos, com basicidade acentuada e com características estéricas moduláveis (uma vez pode haver uma variedade de grupos substituintes nos átomos de nitrogênio).

1.1.2 As aplicações dos carbenos N-heterocíclicos

No campo dos estudos biológicos e farmacêuticos, destacam-se o uso de compostos de coordenação de prata com NHC como antibióticos e radiofármacos,⁴⁰⁻⁴² com atividade antimicrobiana,^{43,44} com atividade contra patogenias resistentes do sistema respiratório,⁴⁵ e atividade antitumoral.⁴⁴ Já compostos de ouro com NHC podem ser usados como sondas luminescentes de distribuição intracelular,⁴⁶ estudos de permeabilidade mitocondrial,⁴⁷ além de possuírem atividade antitumoral⁴⁴, assim como em compostos com paládio que apresentam atividade antitumoral⁴⁴ dentre outros diversos exemplos.⁴⁸⁻⁵⁶

A maior aplicabilidade de carbenos N-heterocíclicos é, sem dúvida, no campo da catálise. NHC's isolados foram utilizados como catalisadores orgânicos em sínteses de gama-butirolactonas,⁵⁷ em reações de anelação,⁵⁸ polimerização,⁵⁹⁻⁶¹ reações de Michael,^{62,63} cianação, cianofosforilação e cianosililação,⁶⁴⁻⁶⁶ e reações de Staudinger.⁶⁷

Já os compostos de coordenação contendo NHC como ligante foram empregados em reações catalíticas de acoplamento de Heck,⁶⁸⁻⁷⁶ Sonogashira,⁷⁷⁻⁸⁰ Suzuki,^{70,75,81-92} aminação,^{93,94} hidroformilação,⁹⁵⁻⁹⁷ hidroarilação,⁹⁸ hidrogenação,⁹⁹⁻¹⁰³ hidrosililação,¹⁰⁴⁻¹⁰⁹ e, destacadamente, em reações de metátese.¹¹⁰⁻¹²⁴

Para que as reações de metátese sejam catalisadas por compostos organometálicos, é necessário que esses compostos possuam um grupo carbeno do tipo Schrock na esfera de coordenação. Esse carbeno coordenado pode ser formado durante a reação de catálise (*in situ*) ou pode-se empregar um pré-catalisador já contendo um carbeno de Schrock como ligante. Os primeiros são conhecidos como “sistemas mal definidos” e os segundos como “sistemas bem

definidos”. Normalmente, os pré-catalisadores com o carbeno coordenado possuem uma atividade e seletividade maior e exigem uma energia de ativação menor que aqueles gerados *in situ*. Dentre os mais notáveis pré-catalisadores com carbeno coordenado, estão aqueles desenvolvidos por Grubbs. O pré-catalisador apresentado na Figura 1-10-A é composto de um grupo benzilideno (carbeno) e de duas tricicloexilfosfinas conhecido como catalisador de Grubbs de primeira geração para a metátese de olefinas. A substituição de uma das tricicloexilfosfinas por um carbeno N-heterocíclico (Figura 1-10-B) levou à formação do catalisador de Grubbs de segunda geração.

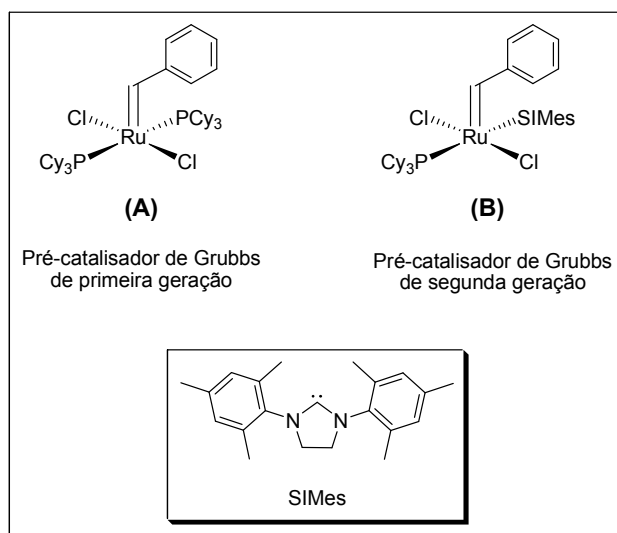


Figura 1-10: Estruturas de dois pré-catalisadores desenvolvidos por Grubbs. A – primeira geração; B – segunda geração

Esse último apresenta características de maior tolerância a grupos funcionais nos substratos que o primeiro e, conseqüentemente, um espectro mais amplo de aplicações.^{115, 125} O impacto das reações de metátese na manufatura de novos materiais foi de tamanha grandeza que levou esse tipo de reação a ser o tema principal do prêmio Nobel de 2005 em química.¹²⁶

Devido a essa importância várias pesquisas são realizadas na tentativa de entender o mecanismo das reações de metátese.^{117,127-130} Dentro desse contexto, o Capítulo 2 deste trabalho trata do estudo do mecanismo de metátese com fechamento de anel de alquenos diolefinicos terminais usando o catalisador de Grubbs de segunda geração.

Principalmente após o desenvolvimento do catalisador de Grubbs de segunda geração, tem-se observado um crescente número de publicações utilizando os NHC's como ligantes espectadores substituindo as fosfinas em reações catalíticas.¹³¹⁻¹³⁹

Apesar da semelhança entre fosfinas e carbenos N-heterocíclicos como doadores de um par de elétrons, seu uso em catálise pode ser fundamentado em suas diferenças.^{134,140} Dentre as principais diferenças destaca-se o fato de que os carbenos são, freqüentemente,

melhores σ doadores que as fosfinas.^{10,11,13,15,17,18} Experimentalmente, a constatação desse fato foi obtida a partir de experimentos similares àqueles realizados por Tolman¹⁴¹ para fosfinas, ou seja, usando um complexo carbonílico e os valores de $\nu_{(\text{CO})}$ como indicador.^{32,142} A principal justificativa para essa constatação é o fato de o orbital não hibridizado p_z do átomo de carbono do carbeno encontrar-se parcialmente preenchido pelos elétrons não ligantes dos átomos de nitrogênio adjacentes. (Figura 1-7)

Essa doação de elétrons reduz drasticamente a capacidade de retroligação via orbitais “d” do metal para o orbital p_π do centro ilideno (Figura 1-11-A), além de ocasionar um aumento na densidade eletrônica no centro ilideno. Outra possibilidade de retroligação é através da interação entre os orbitais d do metal e os orbitais antiligantes da ligação C-N do anel imidazólio (Figura 1-11-B) de maneira semelhante à interação que ocorre entre os orbitais d do metal e os orbitais antiligantes da ligação P-X em fosfinas do tipo PX_3 (Figura 1-11-C, onde, X = arila, alquila, alcóxi ou haleto). Entretanto, a capacidade de retroligação depende do metal, coligantes e com os substituintes do anel imidazólio sendo por vezes caracterizados como fracos aceptores π e, em outras vezes caracterizados como razoáveis aceptores π .¹⁴³⁻¹⁴⁵

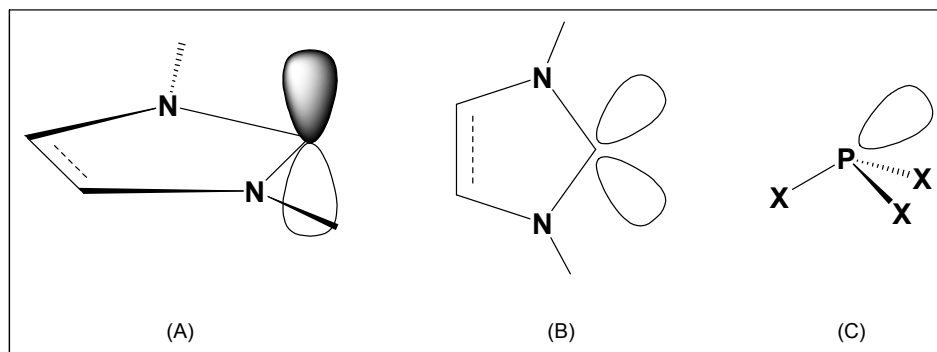


Figura 1-11: Orbitais que, potencialmente, são capazes de realizar retroligação com o metal: (A) p_z do centro ilideno, (B) σ^* da ligação C-N do anel imidazólio, e (C) σ^* da ligação P-X (X = arila, alquila, alcóxi ou haleto).

Outros estudos^{17,146-148} indicam que a interação π entre os ligantes NHC e os metais de transição não pode ser desconsiderada. Cálculos teóricos indicam que 15 a 30% da energia total envolvida na interação dos orbitais de ligação entre NHC's e metais de transição do grupo 11 é devida a interações π do tipo retroligação π .¹⁴⁶ Entretanto, a interação entre os NHC's e metais de transição eletrofílicos tais como Ir(III) e Rh(III) é diferente. Apesar de haver uma interação π entre os orbitais do NHC e desses metais de transição, a estabilização se dá através da doação de elétrons via ligação σ .¹⁴⁹

Devido a essa característica ambivalente da interação π entre os NHC's e os metais de transição que pode assumir um papel π ácido ou π básico dependendo das características do metal, coligantes e com os substituintes do anel imidazólio é difícil categorizar a natureza da interação entre essa classe de ligantes e os metais de transição. Não obstante essa dificuldade, a comprovada capacidade σ doadora dos carbenos é bem documentada e, na maior parte das vezes, os carbenos N-heterocíclicos são considerados essencialmente doadores de par de elétrons via ligação σ .

Outra diferença fundamental é que os carbenos N-heterocíclicos possuem características estereais diferentes daquelas observadas nas fosfinas. Enquanto as fosfinas possuem um arranjo essencialmente piramidal e o par de elétrons não ligantes em posição oposta a dos substituintes da fosfina (arranjo tetraédrico) (Figura 1-12-A), os NHC's podem possuir um arranjo aproximadamente plano (Figura 1-12-B) e o par de elétrons não ligantes pode estar próximo aos substituintes do anel imidazólio (Figura 1-12-C).

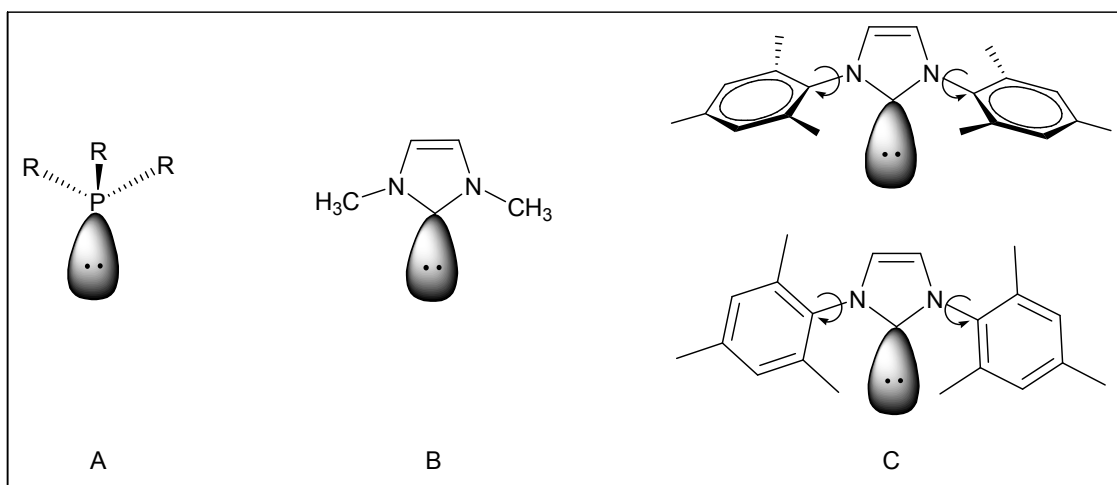


Figura 1-12: Disponibilidade espacial do par de elétrons não ligantes nos fragmentos orgânicos: A) fosfina; B) exemplo de NHC com arranjo próximo do bidimensional e; C) exemplo de NHC cujos substituintes orto do anel aromático ligado ao nitrogênio podem influenciar na interação entre o par de elétrons não ligantes e o centro metálico.

Os parâmetros de Tolman¹⁴¹ são os mais freqüentemente usados para determinação das propriedades estereais e eletrônicas de ligantes de fósforo (III).^{30,35} Para a determinação da capacidade doadora de densidade eletrônica de um ligante, sem diferenciar se um ligante doa mais via ligação sigma ou retira menos via retroligação pi, Tolman usou a freqüência de estiramento (A_1) de carbonilas em complexos de níquel do tipo $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$, (L = ligante de fósforo). Quanto maior a freqüência de estiramento A_1 da carbonila nesses complexos, menor

a capacidade de doar densidade eletrônica do ligante. Esse parâmetro foi posteriormente chamado de parâmetro eletrônico de Tolman (TEP do inglês *Tolman electronic parameter*).

Devido à grande quantidade de dados sobre fosfinas, o uso dos parâmetros de Tolman parece ser adequado para comparar os aspectos eletrônicos e estéreos dos NHC e de fosfinas.³² Entretanto, quando a metodologia proposta por Tolman é empregada a carbenos N-heterocíclicos, observa-se que, substituintes volumosos ligados ao nitrogênio geram complexo tricoordenado do tipo [(NHC)Ni(CO)₂] inadequado para comparação com os outros complexos tetracoordenados da série.³²

Uma modificação metodológica foi proposta por Kelly³⁵ a partir de estudos de espectroscopia na região do infravermelho focando a média das frequências de estiramentos dos grupos carbonila em complexos do tipo [(L)Ir(CO)₂Cl] onde L é uma série de ligantes do tipo NHC.

- Dois argumentos sustentam essa adaptação metodológica: Apesar de serem complexos diferentes, foi observado que existe uma correlação linear entre as frequências de estiramento das carbonilas no complexo [(L)Ir(CO)₂Cl] e o estiramento A₁ da carbonila no complexo [Ni(CO)₃L] quando L são fosfinas.¹⁵⁰
 - Essa observação permite estabelecer uma correlação entre os parâmetros de Tolman, inicialmente propostos considerando os valores de estiramento de carbonila em complexos do tipo [Ni(CO)₃L], com complexos do tipo [(L)Ir(CO)₂Cl].
- Além disso, pelo fato de o irídio ser consideravelmente maior que o níquel seus complexos dificilmente sofrem rearranjo provocado por impedimento estéreo dos ligantes.
 - Essa observação permite expandir o número de ligantes testados experimentalmente incluindo aqueles cujo volume estéreo provocava distorções no arranjo do complexo de níquel. Entretanto, mesmo para o irídio, alguns ligantes extremamente impedidos não coordenaram ao mesmo.

Desta forma, é possível avaliar a capacidade σ doadora de diversos NHC pela medida das frequências de estiramentos dos grupos carbonila em complexos do tipo [(NHC)Ir(CO)₂Cl] e, de maneira indireta, estabelecer uma correlação com parâmetros eletrônicos de Tolman. Estes dados são apresentados na Tabela 1-1.³⁵

Tabela 1-1: Frequências de estiramento de carbonila (A1) para complexos do tipo [(L)Ir(CO)₂Cl].

L	Solvente	$\nu_{(\text{CO})}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{(\text{CO})}$ médio (cm^{-1})	TEP (cm^{-1})
PPh ₃	CHCl ₃	2085, 2002	2043,5	2068,9
PPh ₂ Me	CHCl ₃	2085, 2003	2044,0	2067,0
PMe ₂ Ph	CHCl ₃	2084, 1999	2041,5	2065,3
PEt ₃	CHCl ₃	2081, 1994	2037,5	2061,7
P(<i>p</i> -MeC ₆ H ₄) ₃	CHCl ₃	2079, 1999	2039,0	2066,7
P(<i>i</i> Pr) ₃	CH ₂ Cl ₂	2077, 1986	2031,5	2059,2
PCy ₃	CH ₂ Cl ₂	2072, 1984	2028,0	2056,4
TPT	CH ₂ Cl ₂	2072,2 1989,3	2030,8	2057,3
IPrCl	CH ₂ Cl ₂	2071,4, 1985,1	2028,3	2055,1
SIPr	CH ₂ Cl ₂	2068,0, 1981,8	2024,9	2052,2
SIMes	CH ₂ Cl ₂	2068,0, 1981,2	2024,6	2051,5
IPr	CH ₂ Cl ₂	2066,8, 1981,0	2023,9	2051,5
IMes	CH ₂ Cl ₂	2066,4, 1979,8	2023,1	2050,7
ItBu*	CH ₂ Cl ₂	2064,6, 1980,0	2022,3	2050,1
ICy	CH ₂ Cl ₂	2064,8, 1981,2	2023,0	2049,6
IAd*	CH ₂ Cl ₂	2063,4, 1979,8	2021,6	2049,5

A representação gráfica desses dados permite observar uma correlação linear entre a média dos estiramentos das carbonilas e os TEP's de ligantes do tipo fosfina e NHC's (Figura 1-13)

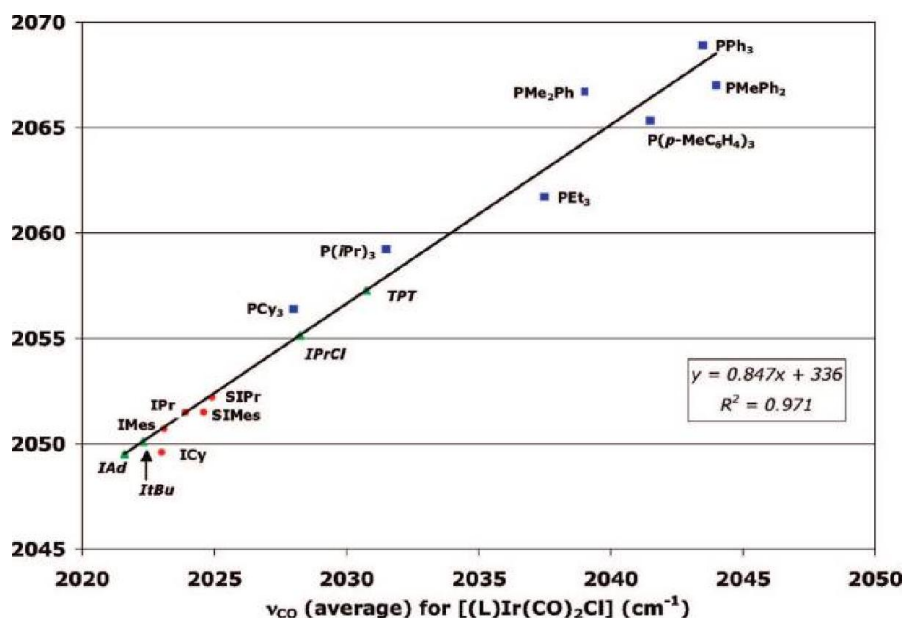


Figura 1-13: Correlação entre a média dos ν_{CO} (cm^{-1}) e os TEP's (cm^{-1}) de diversos ligantes para complexos do tipo $[(L)Ir(CO)_2Cl]$. (●) Valores experimentais para ligantes NHC's, (■) Valores experimentais para ligantes fosfinas, e, (▲) Valores calculados a partir da regressão linear para ligantes NHC's.³⁵

A partir desses dados de espectroscopia na região do infravermelho de estiramento de carbonila pode-se observar que mesmo a fosfina mais fortemente doadora de densidade eletrônica da série estudada (PCy_3) possui uma capacidade de doação inferior ao NHC mais fracamente doador ($IPrCl$).

Alguns autores sugeriram que a metodologia para a determinação do parâmetro estérico de Tolman (ângulo de cone, teta) não é a mais adequada para os NHC's uma vez que esses ligantes possuem baixa simetria devido ao fato de que a demanda estérica no plano do anel imidazol é, normalmente, diferente da demanda estérica no sentido perpendicular a esse anel.³⁰ A observação de que os parâmetros estéricos dos NHC's influenciam a energia de ligação entre o ligante NHC e metais do grupo de transição, levou Cavallo²⁷ a sugerir um novo modelo para a determinação desses parâmetros nos NHC's. (Figura 1-14)

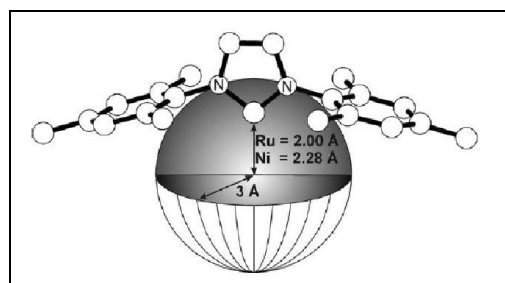


Figura 1-14: Representação esquemática da medida da influência estérica dos carbenos N-heterocíclicos.²⁷

Por esse modelo, foi avaliado o volume total do elipsóide que representa o espaço ao redor do metal a ser compartilhado pelos ligantes. A fração de volume da esfera centrada no metal que é ocupada pelo NHC é descrita como sendo o %Vbur, de tal forma que quanto maior a demanda estérea do ligante, maior será o %Vbur.

Existe, entretanto, a dificuldade de se avaliar o volume total do elipsóide uma vez que este depende da distância entre o átomo metálico e o átomo ligante. Também é difícil aferir a forma exata do elipsóide formado uma vez que esta depende de outros ligantes. Assim, esse modelo é ainda pouco usado para a avaliação das propriedades estéreas dos NHC's.

Apesar do grande número de estudos sobre as propriedades estéreas e eletrônicas dos NHC's, muito ainda falta para elucidar. É inequívoca a característica doadora de densidade eletrônica via ligação σ dos carbenos enquanto que as características π ceptoras e π doadoras são dependentes do metal no qual o carbeno encontra-se coordenado, assim como dos outros ligantes na esfera de coordenação. Além disso, ainda não foi construído um modelo que contemplasse as características estéreas dos NHC's devido a sua baixa simetria e grande variação na demanda estérea.

A falta de parâmetros confiáveis para sistematizar o comportamento dos NHC não constituiu empecilho para que esses ligantes fossem amplamente empregados. É crescente o número de artigos científicos usando NHC's como ligantes em compostos organometálicos mononucleados.^{3,151,152} São raros, entretanto, os estudos que envolvem o uso de NHC's como ligantes em esfera de coordenação de clusters metálicos.¹⁵³⁻¹⁵⁷ Alguns trabalhos já foram descritos para compostos de rutênio, ródio e ósmio.^{155,156} No entanto, nenhum exemplo de NHC's coordenados a clusters de irídio foi observado durante a pesquisa bibliográfica. O uso de NHC's como ligantes na esfera de coordenação de clusters tetranucleados de irídio altera não somente as propriedades físico-químicas dos clusters tais como, a solubilidade e a estabilidade termodinâmica, como também suas propriedades eletrônicas. Como os NHC's são melhores doadores de densidade eletrônica do que as fosfinas, o cluster assim obtido deverá possuir maior densidade eletrônica e, conseqüentemente, maior reatividade frente a compostos que sofrem adição oxidativa tais como H_2 e I_2 . Desta forma, o Capítulo 3 desta tese trata da interação de carbenos N-heterocíclicos com clusters carbonilados tetranucleados de irídio.

2 Estudo do mecanismo de metátese com fechamento de anel de alquenos diolefinicos terminais com complexos de rutênio contendo carbenos N-heterocíclicos

2.1 Introdução

2.1.1 Metátase de olefinas – histórico

A palavra metátese é originária da palavra em grego *metathesis* que por sua vez pode ser decomposta no prefixo *meta* (que significa troca) e *tithemi* (que significa lugar) significando então troca de lugar.¹⁵⁸ Em química, a palavra metátese remete a reações nas quais existe a troca de átomos ou grupos entre duas moléculas^{140,159}.

A importância desse tipo de reação, em particular na metátese de olefinas, pode ser constatada pelo grande desenvolvimento na química de polímeros, fármacos e de produtos naturais utilizando este tipo de reação.^{3,116,160,161}

A história da metátese de olefinas teve seu início no século passado, com o desenvolvimento da indústria petroquímica e com a crescente demanda por polímeros derivados do petróleo. Já em 1931, químicos da Du Pont, Standart Oil e Phillips Petroleum observaram a formação de eteno e 2-buteno quando aqueciam o propeno em presença de molibdênio (em forma de metal, óxido ou $\text{Mo}(\text{CO})_6$) suportado em alumina.¹⁶² Vários métodos de síntese desses compostos foram desenvolvidos e, até 1950, o principal era via ativação térmica de diolefinas o que requer altas temperaturas e pressões.

Em 1955, Ziegler¹⁶³ desenvolveu um método para obtenção de polímeros derivados do eteno. O catalisador desenvolvido por esse pesquisador, conhecido posteriormente como “catalisador de Ziegler-Natta” é formado por uma mistura de compostos de alquilalumínio e complexos de metais do início da série de transição com elevado estado de oxidação.¹⁴⁰ Em contraste com o método de síntese de polímeros fundamentado na ativação térmica de diolefinas, que normalmente trabalha com temperaturas em torno de 200 a 800°C e pressões em torno de 500 a 1000 atm, o método desenvolvido por Ziegler é extremamente mais econômico, pois trabalha em temperatura e pressões muito mais baixas, além de produzirem um polímero linear. Esse método é usado atualmente nas sínteses de mais de 15 milhões de toneladas/ano de polietileno e polipropileno e seu desenvolvimento laureou Ziegler com o prêmio Nobel em 1963.¹⁶⁴

Em 1960, pesquisadores da Dupont investigavam a polimerização do norboneno usando catalisadores de titânio do tipo Ziegler objetivando polímeros de adição.^{163,164} Durante

a análise dos resultados esses pesquisadores identificaram polímeros com alto grau de insaturação derivados da abertura do anel do norboneno.¹⁶⁵ Essa descoberta abriu campo para que outros pesquisadores desenvolvessem técnicas experimentais para obtenção de polímeros insaturados. Essas pesquisas eram focadas em derivados de cicloalquenos com alta tensão anelar, pois, acreditava-se que o ganho extra de energia proveniente da abertura do anel seria de fundamental importância para a obtenção de polímeros insaturados. Em 1964, Natta obteve um polímero insaturado derivado do ciclopenteno o que provou que não era necessário um ciclo com alta tensão anelar para que essa classe de polímeros fosse obtida.¹⁶⁶ No mesmo trabalho, Natta descobriu que a natureza do sistema polimérico pode determinar a estereoquímica do polímero resultante. Desta forma, ao se empregar um sistema catalítico formado por $\text{MoCl}_6/\text{Et}_3\text{Al}$ para obtenção de polímeros insaturados derivados do ciclopentano obteve-se, essencialmente, o polímero com estereoquímica *cis* para a dupla ligação, enquanto que ao se empregar $\text{WCl}_6/\text{Et}_3\text{Al}$, alto índice de configuração *trans* foi obtido no polímero formado. A possibilidade de obtenção de um composto análogo à borracha natural (formada basicamente por polímeros insaturados com alto grau de configuração *trans*) incentivou o desenvolvimento da área.

Focado no desenvolvimento da química de polímeros, Calderon, na época pesquisador da Goodyear, descobriu que o processo químico para obtenção de polímeros insaturados a partir de olefinas era o mesmo para olefinas cíclicas ou acíclicas.¹⁶⁷ Em outro estudo ele propôs que essa reação era fundamentada na clivagem e reformação das ligações duplas.¹⁶⁸ Com esses estudos em mente, ele propôs o primeiro mecanismo para formação de polímeros insaturados a partir de olefinas além de propor o nome metátese *de olefinas* para esse tipo de reação química.(Figura 2-1)

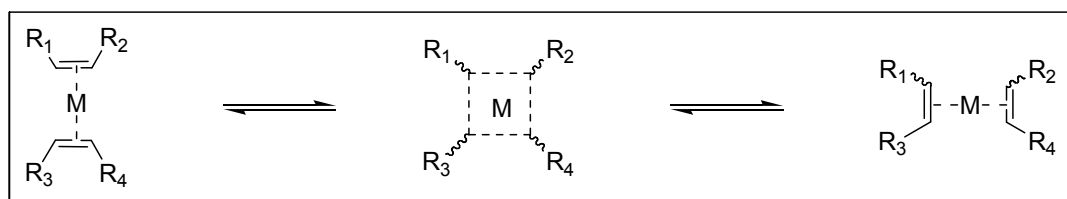


Figura 2-1: Mecanismo da metátese de olefinas proposto por Calderon

Pode-se observar que por esse mecanismo na primeira etapa ocorre a coordenação de duas olefinas ao centro metálico, em seqüência a formação de um sistema complexo “*quasi-ciclobutano*”, e a formação do produto obtido pela troca dos pares de alquilídenos.

Pouco tempo depois Chauvin e seu aluno Hérison, observaram que, na reação de ciclopenteno com 2-penteno eram obtidos olefinas contendo 9, 10 e 11 carbonos com uma proporção de 1:2:1, respectivamente.¹⁶⁹ (Figura 2-2)

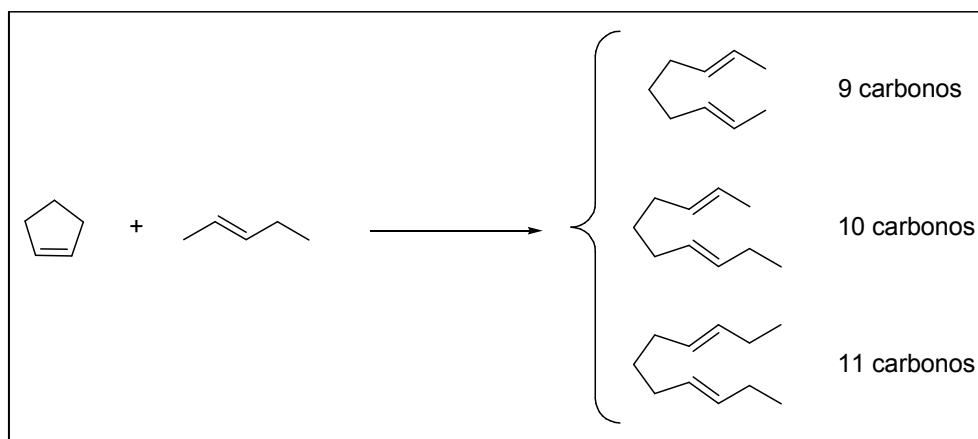


Figura 2-2: Produtos obtidos na reação do ciclopenteno com 1-penteno realizado por Chauvin

Usando o mecanismo proposto por Calderon, vigente na época, não era possível explicar essa distribuição de produtos, pois apenas a olefina com 10 átomos de carbono poderia ser obtida como apresentado na Figura 2-3, abaixo.

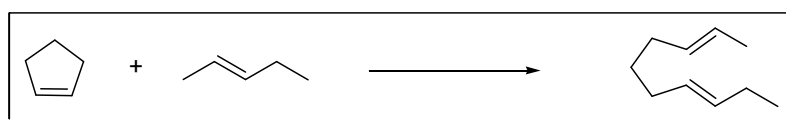


Figura 2-3: único produto possível da reação entre o ciclopenteno e o 1-penteno considerando-se o mecanismo de metátese de olefinas proposto por Calderon

Possivelmente inspirado pelo recente relato feito por Fischer de um complexo de tungstênio ligado a um fragmento carbeno,¹⁷⁰ Chauvin postulou que um fragmento da olefina acíclica deveria ser desconectado da molécula formando um alquilideno (carbeno) durante a reação, tal qual apresentado na Figura 2-4.

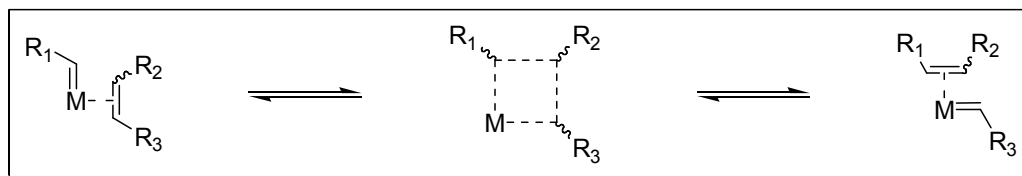


Figura 2-4: Mecanismo proposto por Chauvin que justifica uma distribuição estatística de produtos

Por esse mecanismo, uma olefina coordena-se ao centro metálico de um complexo metal-carbeno e, em seguida, forma-se um metalacilobutano, a partir do qual os fragmentos de olefina podem se recombinar para formar duas novas olefinas.

Esse mecanismo consegue justificar uma distribuição estatística de produtos cineticamente favoráveis como demonstrado na Figura 2-5 abaixo, assim como justificar a

existência de produtos secundários que foram observados na reação, tais como o 2-buteno e o 3-hexeno.ⁱ

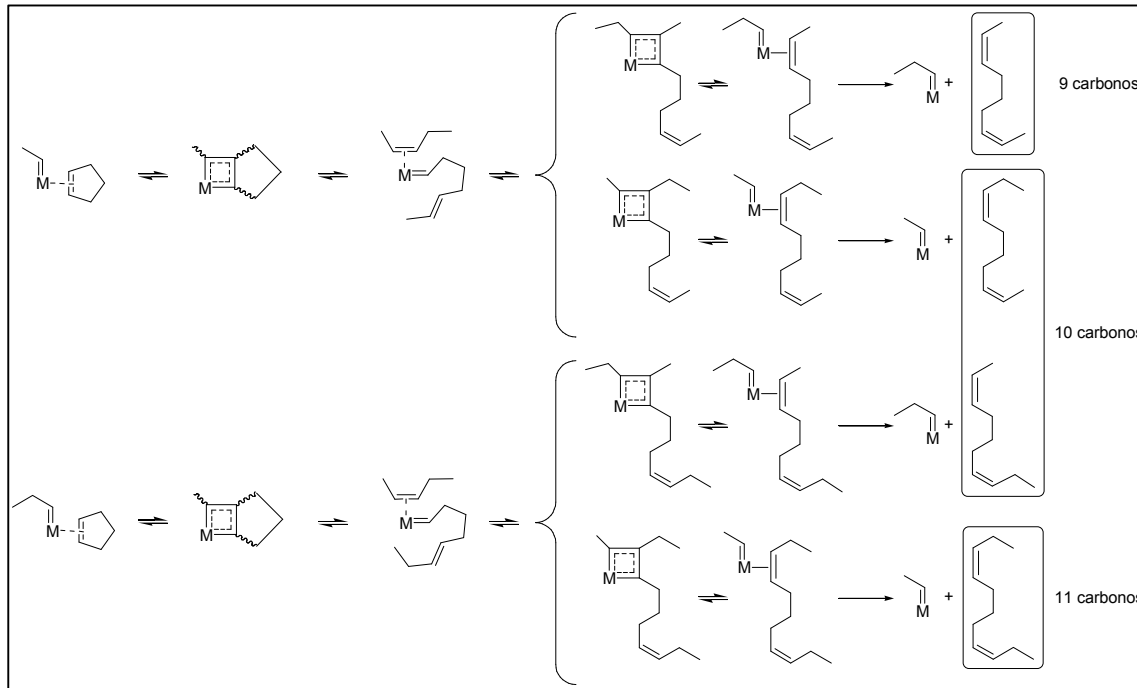


Figura 2-5: Mecanismo de Chauvin para uma distribuição estatística de produtos de metátese

Outros mecanismos foram sugeridos na época para essa classe de reações. Dentre os quais, chama a atenção aquele proposto por Grubbs¹⁷¹ no qual o estado intermediário da reação passa pela formação de um metalaciclopentano. Todavia, em elegantes estudos do comportamento cinético dessas reações utilizando técnica de ressonância magnética nuclear a baixas temperaturas, pesquisadores como Tebbe¹⁷² e Kress¹⁷³ conseguiram identificar o intermediário metalaciclobutano e a troca do grupo alquilideno previsto por Chauvin. Ainda hoje esse mecanismo é o mais aceito para as reações de metátese de olefinas.

A principal idéia implícita no mecanismo proposto por Chauvin é a presença de um complexo metal-carbeno como iniciador da reação catalítica de metátese. Esta idéia levou Katz,¹⁷⁴ em 1976, sugerir que complexos contendo grupo alquilideno coordenado ao metal (carbeno) poderiam ser sintetizados e utilizados como catalisadores da reação de metátese.

No entanto, naquele momento, os únicos carbenos conhecidos eram os carbenos de Fischer que, hoje se sabe, não catalisam reações de metátese facilmente, mas sim a ciclopropanação de olefinas a partir da eliminação redutiva envolvendo um intermediário metalaciclobutano.¹⁶² Tendo em vista a importância econômica e química das reações de

ⁱ O 2-buteno e o 3-hexeno são formados quando, na primeira etapa de reação, coordena-se ao rutênio outra molécula de 2-penteno ao invés de uma molécula de ciclopenteno.

metátase muitos pesquisadores focaram seus trabalhos nesta linha de pesquisa aberta por Chauvin, ou seja, a busca de um composto de coordenação contendo um grupo alquilideno e capaz de catalisar reações de metátase. Em 1974 Schrock⁵ descreveu, pela primeira vez, um complexo contendo um carbeno diferente daquele descrito por Fischer, e em 1980 o mesmo grupo¹⁷⁵ simultaneamente com o grupo de Osborn¹⁷³ isolaram e caracterizaram pela primeira vez um complexo de tungstênio contendo um grupo alquilideno coordenado ao metal estabilizado grupos elétron-retiradores que é extremamente ativo em reações de metátase catalisadas por metais de transição. Essa classe de catalisadores ficou conhecida como carbenos de Schrock sendo o mais conhecido deles representado na Figura 2-6.

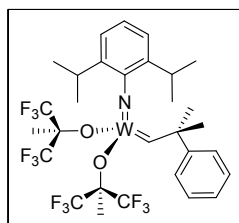


Figura 2-6: Carbeno de Schrock, pré-catalisador para reações de metátase

A presença do grupo alquilideno em complexos cataliticamente ativos foi um grande avanço na química de metátase de olefinas e promoveu uma diferenciação entre os catalisadores cujo grupo alquilideno é gerado *in situ*, descritos como catalisadores “*mal definidos*”, daqueles que já possuem o grupo alquilideno coordenado ao metal antes da reação catalítica, denominados “*catalisadores bem definidos*”. No entanto, o sistema catalítico desenvolvido por Schrock exige refinada técnica laboratorial, pois o sistema é inativado na presença de traços de água ou oxigênio.

Um grande avanço na área foi dado, independentemente e simultaneamente, por Villemin¹⁷⁶ e Tsuji¹⁷⁷. Ambos identificaram a formação de macrociclos a partir de diolefinas usando catalisadores mal definidos de tungstênio conforme mostrado na Figura 2-7.

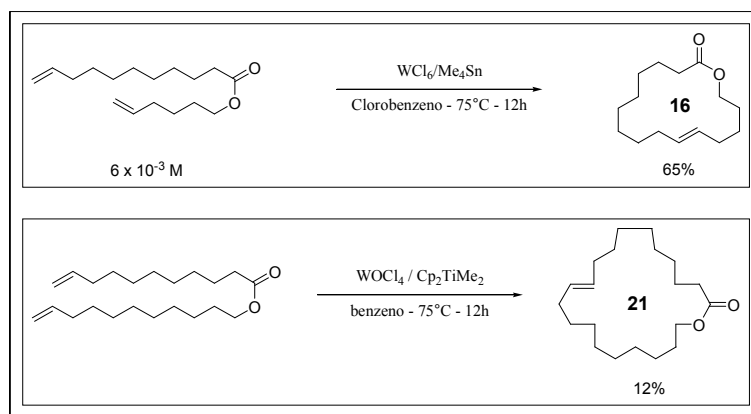


Figura 2-7: Primeiros macrociclos formados através de reações de metátase

Essa pesquisa foi de grande importância, pois mostrou que reações de metátese podem ser empregadas em sínteses de compostos mais complexos do que polímeros. No entanto, os sistemas catalíticos empregados na época eram inativos em moléculas contendo grupos funcionais reativos tais como alcoóis, aldeídos, cetonas, e outros. Em seu artigo Tsuji instigou os pesquisadores com a seguinte observação:

“In order to exploit the metathesis reaction as a truly useful synthetic methodology, it is essential to discover a new catalyst system which can tolerate the presence of functional groups in olefin molecules”

Ou seja:

“A fim de explorar a reação de metátese como uma metodologia sintética verdadeiramente útil, é essencial que se descubra um novo sistema catalítico que possa tolerar a presença de grupos funcionais nas moléculas olefinicas.”

Essa observação gerou uma nova fronteira na química de metátese de olefinas e em 1992 Grubbs¹⁷⁸ sintetizou um complexo de rutênio contendo um grupo carbeno ativo em reações de metátese. (Figura 2-8)

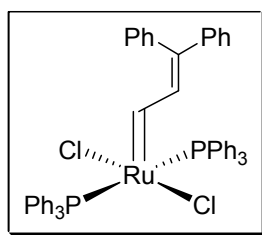


Figura 2-8: Primeiro complexo contendo um fragmento rutênio-carbeno ativo em reações de metátese sintetizado por Grubbs

Apesar de o catalisador ser ativo em alguns sistemas de polimerização de metátese por abertura de anel, ROMP (página 30), apresentava baixa atividade frente substratos não favoráveis a esse tipo de reação, ou seja, cíclicos com baixa tensão anelar ou acíclicos.¹⁷⁹ Para investigar as características do complexo que permitiam aumentar a atividade para esses substratos, Grubbs promoveu a substituição das trifenílfosfinas por outras fosfinas com diferentes propriedades eletrônicas e estéricas e determinou que:¹⁷⁹

- Complexos com fosfinas melhores σ doadores, tais como, PCy_3 e P^iPr_3 apresentaram maior atividade do que ligantes piores σ doadores, tais como, $\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$.
- Ligantes com maior impedimento estérico não necessariamente possuíam atividade maior que, uma vez que o complexo contendo $\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ (ângulo de cone = 165°)

como ligante apresentou atividade menor que o complexo original que continha PPh_3 como ligante ($\text{ângulo de cone} = 145^\circ$)

A substituição por fosfinas melhores σ doadores lograram sucesso para as reações de metátese testadas e determinou que o fator chave para ativação dos complexos em reações de metátese era a influência eletrônica e não a estérea.

No entanto, a síntese desse complexo com um radical vinilalquilideno é bastante laboriosa, uma vez que um dos precursores necessários é o ciclopropeno, material não comercial que necessita de várias etapas para ser sintetizado.¹⁸⁰ Uma alternativa engenhosa surgiu alguns anos depois quando Schwab¹⁸⁰ promoveu a substituição do radical vinilalquilideno pelo radical benzilideno. Os processos de síntese para esse composto são bem menos trabalhosos envolvendo um complexo inicial de rutênio ($\text{RuCl}_2(\text{PPh})_3$) um diazocomposto (PhCHN_2) e uma fosfina (PCy_3). Além disso, o complexo contendo o benzilideno possui maior estabilidade frente a oxigênio e umidade, e maior atividade catalítica (ROMP) do que aquele contendo vinilalquilideno.¹⁸⁰ Esse novo composto é apresentado na Figura 2-9.

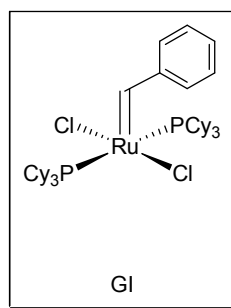


Figura 2-9: Complexo de Grubbs (GI)

Esse complexo apresenta excelente tolerância a grupos funcionais além de não exigir técnicas laboratoriais avançadas tais como o trabalho em atmosfera estritamente inerte e é menos oxofílico do que os catalisadores de tungstênio e molibdênio descritos por Schrock apesar de esses últimos apresentarem maior atividade frente a reações de metátese.

A constante evolução na pesquisa e desenvolvimento de novos catalisadores para reações de metátese estimulou estudos mais detalhados dessa reação. Ao estudar o mecanismo de atuação desse catalisador em reações de metátese^{181,182} o grupo de Grubbs determinou que a primeira etapa do mecanismo envolvia a dissociação de uma fosfina para gerar o intermediário de rutênio contendo 14 elétrons e era a etapa determinante da velocidade global da reação. .

A evolução da estratégia sintética de um catalisador mais ativo para reações de metátese envolvia a busca por um ligantes capaz de acelerar a dissociação de uma fosfina, ou

seja, um bom doador σ . Possivelmente instigados pelo recente desenvolvimento na química de carbenos N-heterocíclicos (NHC) desenvolvida por Arduengo,⁹ na época já conhecidos como excelentes doadores σ , e com a finalidade de acelerar esta etapa dissociativa, vários pesquisadores, dentre eles Grubbs,^{179,180} Nolan³² e Hermann,¹⁸³⁻¹⁸⁵ relataram, quase simultaneamente, a substituição da fosfina por um carbeno N-heterocíclico obtendo novos complexos como, por exemplo, o apresentado na Figura 2-10.

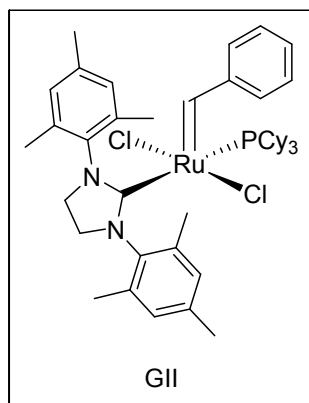


Figura 2-10: Catalisador de Grubbs de segunda geração (GII)

O novo catalisador assim obtido passou a ser chamado de catalisador de Grubbs de segunda geração (GII), enquanto que o primeiro catalisador passou a ser descrito como catalisador de Grubbs de primeira geração (GI). Inicialmente imaginava-se que a presença de uma molécula de carbeno N-heterocíclico (NHC) aumentaria a densidade eletrônica do átomo de rutênio e, como conseqüência, reduziria a susceptibilidade do complexo à coordenação com olefinas. No entanto, esse efeito seria minimizado, pois a influência *trans* promovida pela presença do carbeno N-heterocíclicosⁱⁱ labializaria a ligação rutênio-fosfina, favorecendo a dissociação da fosfina e conseqüentemente aumentando a velocidade da reação. Entretanto, sabe-se atualmente que a coordenação do NHC reduz a taxa de dissociação da fosfina (duas vezes menor em relação ao GI) e aumenta a taxa de coordenação da olefina (cerca de quatro vezes mais em relação ao GI). Este efeito é devido à menor taxa de compressão estérea promovida pelo NHC no complexo de GII quando comparado à PCy₃ existente no complexo de GI.

Atualmente o GII é o catalisador mais utilizado para metátese, apesar de não ser tolerante a aminas e nitrilas. Esta nova classe de catalisadores é ainda mais ativa e termicamente mais estável que os de primeira geração, além de mais tolerantes à presença de ar e água.

ⁱⁱ Os carbenos N-herocíclicos são conhecidos por serem excepcionais doadores σ e possuírem negligenciável retrodoação π .

Finalmente, com o intuito de aumentar ainda mais a eficiência do sistema catalítico, Grubbs sintetizou dois compostos nos quais a fosfina foi substituída, respectivamente, por bromo piridina (denominado complexo de Grubbs de terceira geração ou GIII) e por piridina (denominado GIIPy₂) tal qual apresentado na Figura 2-11 abaixo.

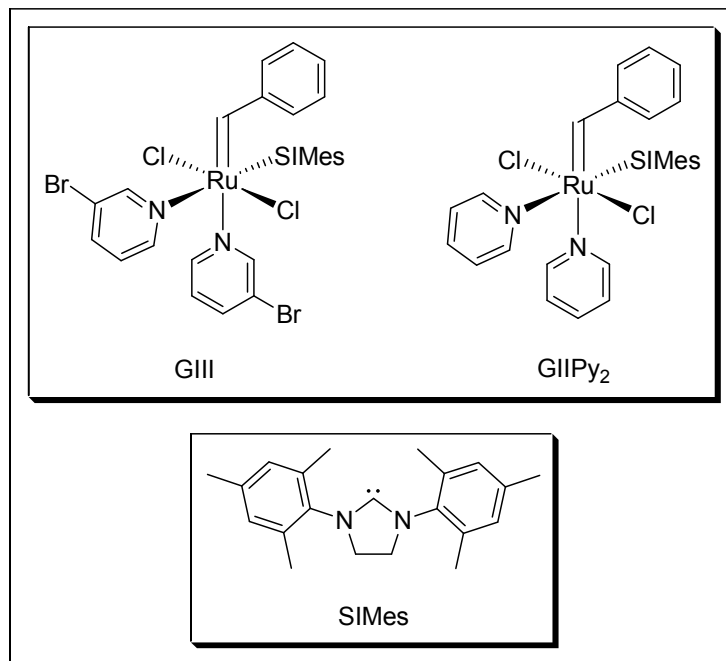


Figura 2-11: Terceira geração dos catalisadores de Grubbs

De acordo com o trabalho de Grubbs,¹⁸⁶ a ligação entre o rutênio e a piridina e seus derivados é ainda mais facilmente labilizada pelo NHC do que a ligação entre o rutênio e a triciclohexilfosfina. Entretanto, poucos trabalhos são descritos na literatura usando essa classe de catalisadores em comparação com aqueles que usam o complexo de Grubbs de segunda geração. Essa constatação pode ser argumentada, talvez, pelo fato de que os complexos de segunda geração sejam suficientemente adequados para a maior parte das aplicações sintéticas de tal forma que o custo de síntese dos complexos de terceira geração não compense o benefício que o uso desse complexo acarreta.

O impacto na pesquisa de metátese de olefinas produzido pela pesquisa de Grubbs pode ser facilmente observado no histograma da Figura 2-12 ao se observar o aumento no número de publicações na área (patentes e periódicos) a partir do ano de 1995 que foi quando se iniciou a comercialização dos complexos de Grubbs.

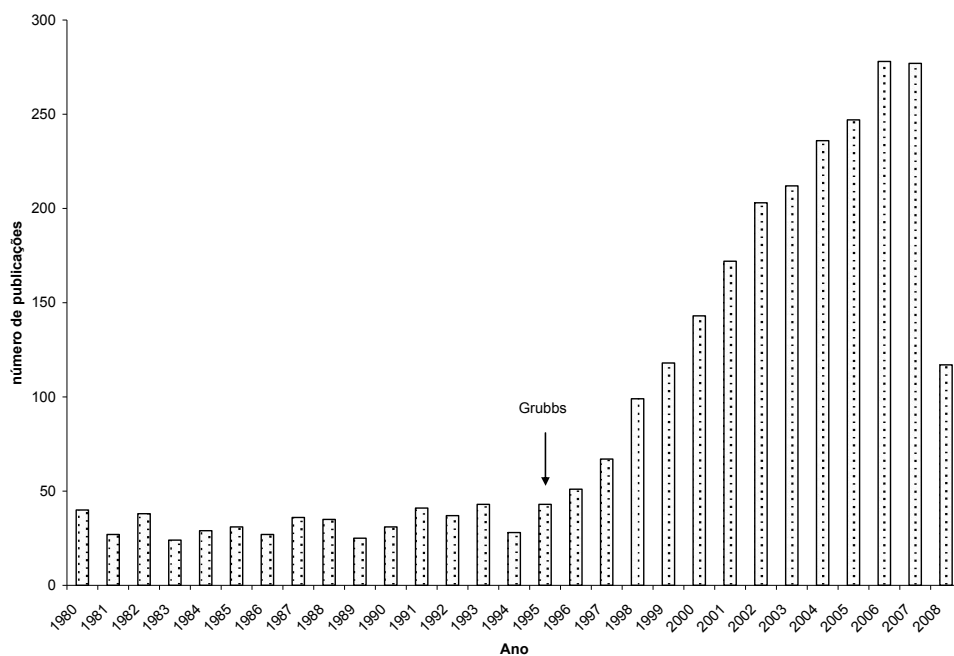


Figura 2-12: Impacto dos complexos de Grubbs em publicações sobre metátese de olefinas.¹⁸⁷

O Prêmio Nobel de Química de 2005 foi concedido a Yves Chauvin (Institut Français du Pétrole), Robert H. Grubbs (California Institute of Technology - CalTech) e Richard R. Schrock (Massachusetts Institute of Technology – MIT) pelos avanços proporcionados pelas pesquisas dos mesmos na utilização da metátese em síntese orgânica.¹²⁶

As descobertas dos laureados propiciaram que a metátese de olefinas se tornasse uma reação amplamente utilizada na indústria química devido à sua maior eficiência e menores impactos ambientais para a produção de fármacos, combustíveis, fibras sintéticas e diversos outros produtos.¹⁸⁸⁻¹⁹⁰ Enquanto Chauvin foi o responsável por propor o mecanismo atualmente aceito para as reações de metátese, Schrock preparou os primeiros catalisadores contendo o grupo metal-alquilideno ativos para metátese e Grubbs revolucionou a área com a síntese de catalisadores ativos, que podem ser manuseados sem a necessidade de atmosferas estritamente inertes e tolerantes a vários grupos funcionais presentes nas olefinas tais como ésteres, amidas, cetonas, aldeídos e mesmo grupos próticos como alcoóis, águas e ácidos.

Ainda hoje, existe uma busca constante em síntese de novos catalisadores que sejam mais ativos ou implementem novas propriedades em reações de metátese. Dentre os complexos que mais se destacam nessa finalidade encontram-se aqueles sintetizados por Hoveyda¹⁹¹ e seus derivados sintetizados por Grela¹⁹² e Blechert¹⁹³; catalisadores quirais sintetizados pelo grupo de Grubbs¹⁹⁴ e catalisadores ancorados em diversos suportes poliméricos como, por exemplo, os sintetizados por Hoveyda¹⁹¹ (ancorado em PEG) e

Buchmeiser¹⁹⁵ (ancorado em sílica). Alguns exemplos podem ser vistos na Figura 2-13 e Figura 2-14.

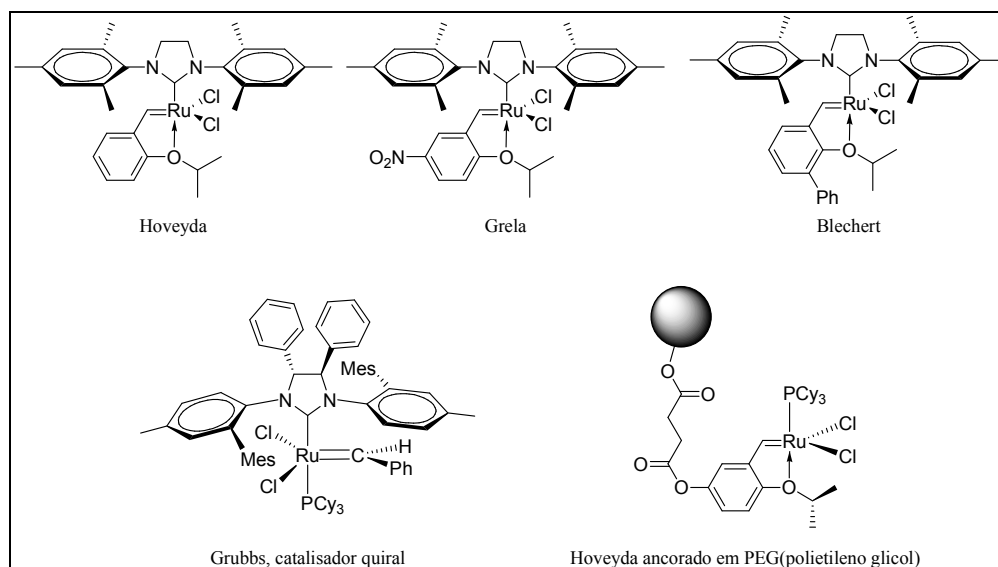


Figura 2-13: Novos catalisadores ativos em reações de metátese^{116,191}

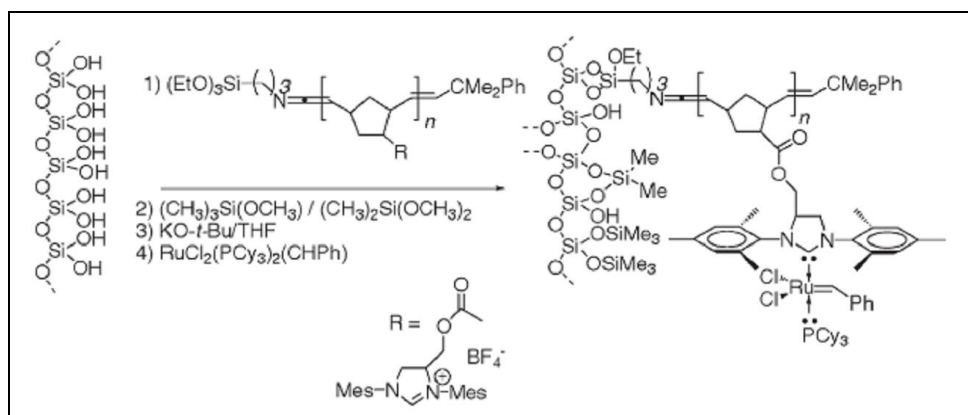


Figura 2-14: Novos catalisadores ativos em reações de metátese ancorados em sílica^{116,191}.

2.1.2 Tipos de metátese¹⁹⁶

Existem cinco tipos reações de metátese de olefinas que se destacam entre as demais. Essas reações são, normalmente, referenciadas através dos acrônimos de seus nomes escritos na língua inglesa, a saber:

- ROM – *ring-opening metathesis* – metátese com abertura de anel;
- ROMP – *ring opening metathesis polimerization* – polimerização via metátese por abertura do anel;

- CM – *cross metathesis* – metátese cruzada;ⁱⁱⁱ
- ADMET - *Acyclic Diene Metathesis (Polymerization)* – polimerização via metátese de dienos acíclicos;
- RCM – *ring-closing metathesis* – metátese com fechamento de anel.

Uma descrição detalhada dos tipos de reação de metátese, assim como algumas aplicações principais é apresentada a seguir.

ROM – ring-opening metathesis – metátese com abertura de anel

Nesse tipo de metátese ocorre a abertura de um ciclo insaturado com a incorporação de um fragmento de outra olefina como apresentado na Figura 2-15 abaixo:

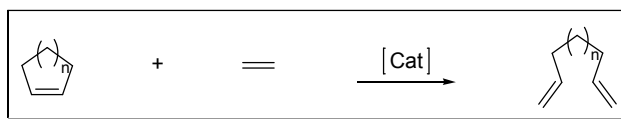


Figura 2-15: Representação da reação de metátese com abertura de anel

A grande utilidade dessa reação é na síntese de α,ω -dienos a partir de cicloolefinas facilmente obtidas a partir do processamento do petróleo tais como ciclooctenos. Um dos exemplos mais notáveis de aplicação industrial desta reação é no processo Shell FEAST mostrado na Figura 2-16. O equilíbrio da reação pode ser direcionado no sentido da formação do 1,9- decadieno pela adição de excesso de eteno.

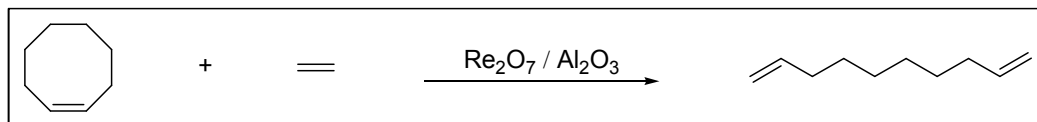


Figura 2-16: formação do 1,9-decadieno a partir da metátese com abertura de anel do cicloocteno

ROMP – ring opening metathesis polymerization – polimerização via metátese por abertura do anel

Nesse tipo de metátese ocorre a abertura de um ciclo insaturado, funcionalizado ou não, com a propagação da cadeia polimérica tal qual apresentado na Figura 2-17.

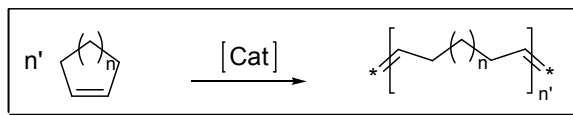


Figura 2-17: Representação da reação de polimerização via metátese por abertura de anel

ⁱⁱⁱ A metátese cruzada pode ocorrer entre duas olefinas distintas ou entre uma única olefina caso em que recebe o nome especial de auto metátese.

A Polimerização via metátese por Abertura do Anel é uma ferramenta sintética muito útil atualmente para a obtenção de polímeros a partir de alquenos cíclicos, funcionalizados ou não. Uma grande variedade de monômeros pode ser utilizada o que permite de certa forma modelar as propriedades físico-químicas desejadas nos polímeros. A Figura 2-18 mostra alguns dos monômeros já estudados na reação de polimerização via metátese com abertura do anel.¹⁹⁶

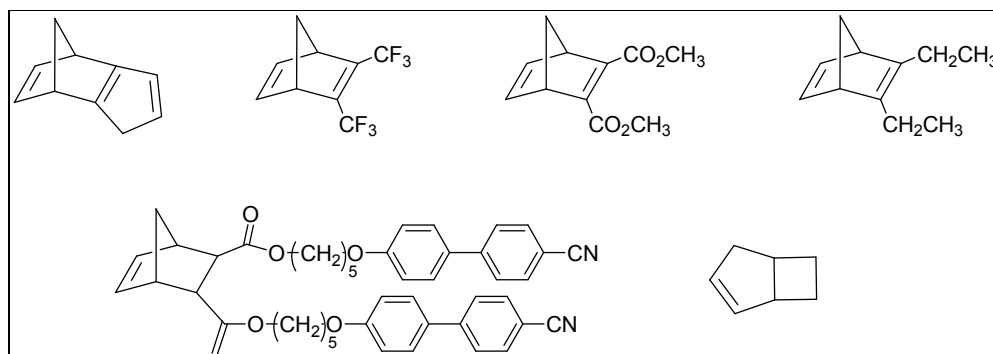


Figura 2-18: Substratos usados para obtenção de polímeros específicos através de reação de ROMP¹⁹⁶

As aplicações são as mais diversas e vão desde polímeros para proteção balística até polímeros biocompatíveis. Além disto, com a escolha apropriada das condições de reação, é possível criar sistemas onde ocorre polimerização ativa. Isto significa que, como o catalisador permanece ligado à parte terminal da cadeia polimérica mesmo após o substrato ser completamente consumido, é possível adicionar mais monômero e dar continuidade ao crescimento da cadeia. Este sistema permite ainda a adição de um monômero diferente do primeiro, possibilitando a formação de copolímeros de bloco, o que abre ainda mais a possibilidade para variação das propriedades dos polímeros. Como exemplo de aplicação desta reação pode-se citar a polimerização via metátese por abertura do anel do norboneno mostrado na Figura 2-19.¹⁹⁶

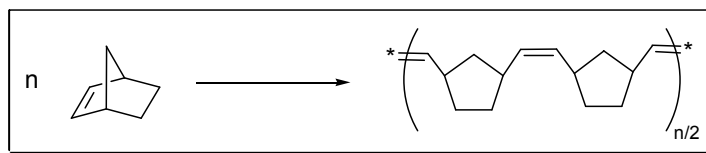


Figura 2-19: Polimerização via ROMP do norboneno¹⁹⁶

CM – cross metathesis – metátese cruzada

Na metátese cruzada acontece o acoplamento de duas olefinas através da ligação dupla o que promove a obtenção de olefinas com cadeias maiores. Quando a reação ocorre entre

duas olefinas iguais essa reação recebe o nome de auto metátese. A Figura 2-20 abaixo representa essas reações.

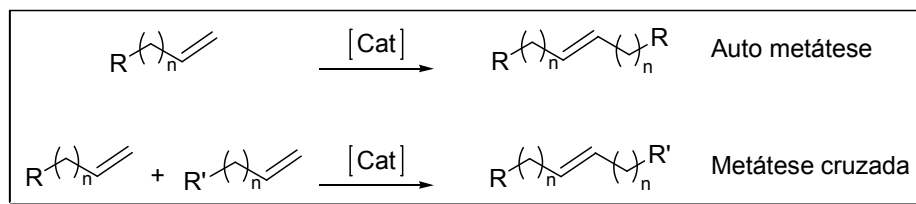


Figura 2-20: Representação da reação de metátese cruzada

Esse tipo de reação é uma rota única para a obtenção de olefinas funcionalizadas de cadeias maiores a partir da formação de ligações duplas intermoleculares carbono-carbono. Na Figura 2-21 é mostrado um exemplo de aplicação para a obtenção da Garsubellina A, uma substância extraída de alguns tipos de madeira e que vem sendo testada com sucesso para o tratamento da doença de Alzheimer.

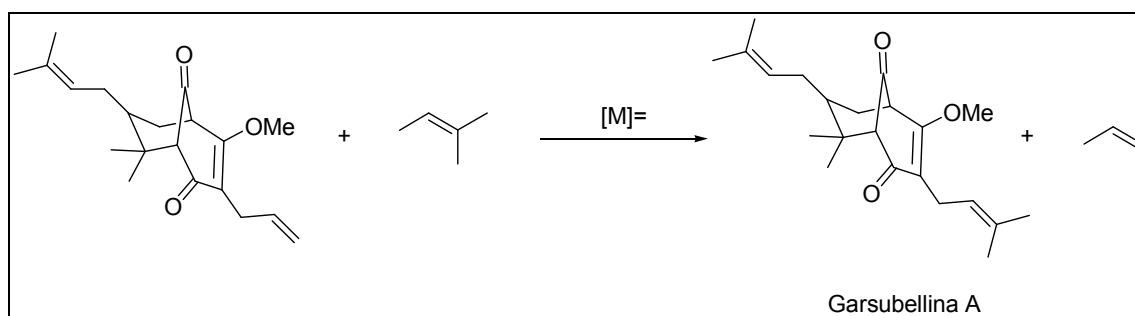


Figura 2-21: Obtenção da Garsubellina A através de metátese cruzada

ADMET - Acyclic Diene Metathesis (Polymerization) – polimerização via metátese de dienos acíclicos

Na polimerização via metátese de dienos acíclicos acontece o acoplamento de duas diolefinas através da ligação dupla de tal maneira que o metal permanece acoplado ao final da cadeia orgânica, o que possibilita a propagação polimérica. Em outras palavras, essa reação pode ser definida como a polimerização de um α,ω -dieno e ocorre com a perda de eteno. (Figura 2-22)

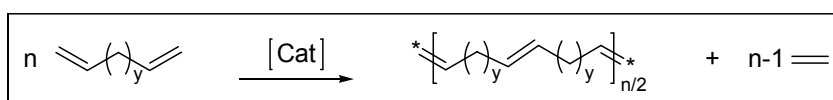


Figura 2-22: Representação da polimerização via metátese de dienos acíclicos

A Figura 2-23 mostra a reação de ADMET do 1,5-hexadieno.

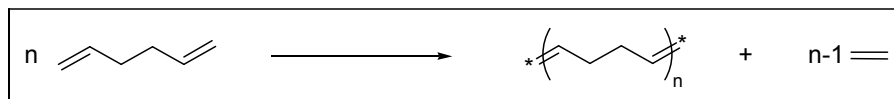


Figura 2-23: Obtenção do polibutadieno através da reação de ADMET do 1,5-hexadieno

Nesta reação o produto obtido é o 1,4-polibutadieno, uma borracha sintética amplamente utilizada. Esta reação abre ainda mais a gama de polímeros que podem ser obtidos em reações de polimerização via metátese de dienos acíclicos, pois permite a formação de polímeros distintos daqueles obtidos via ROMP ou outros métodos de preparação. É possível obter polímeros singulares e de composição bem definida a partir da escolha apropriada do monômero. Por exemplo, a polimerização de vários dienos ramificados com aminoácidos protegidos ou peptídeos leva à formação de polímeros com propriedades físicas desejadas para várias aplicações nobres. Tais polímeros podem ser aplicados em membranas, meios de separação quiral e superfícies para implantes artificiais.¹⁹⁶

RCM – ring-closing metathesis – metátese com fechamento de anel.

Nesse tipo de reação o catalisador promove o acoplamento intramolecular entre as duplas ligações de um α,ω -dieno promovendo a formação de um ciclo. O esquema de reação de metátese com fechamento de anel é representada a seguir na Figura 2-24.

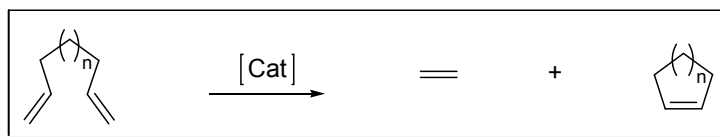


Figura 2-24: Esquema de reação de metátese com fechamento de anel

A metátese com fechamento de anel é uma reação bastante útil na qual é possível obter um alqueno cíclico a partir de um dieno acíclico. Quando as duas duplas são terminais, a reação ocorre com liberação de eteno que, se removido da reação, favorece a formação dos produtos. Um conceito amplamente divulgado na literatura que precisa ser revisto (vide resultados e discussão) é que “as reações de oligomerização e polimerização são reações laterais importantes que podem reduzir a seletividade para o produto desejado”. A metátese de olefinas com fechamento de anel é o método mais confiável e poderoso para a obtenção de produtos cíclicos. Devido a isto é, entre os tipos de reação de metátese, o mais utilizado para síntese orgânica. Muitas vezes é utilizada tão rotineiramente em sínteses complexas, envolvendo múltiplas etapas que fica difícil ao observar a molécula alvo estabelecer em qual ponto ocorreu a etapa de metátese. Por exemplo, na síntese de um intermediário da (+)-Mevinolina mostrada na Figura 2-25, a metátese de fechamento de anel é empregada na

formação do éster cíclico utilizando o catalisador de Grubbs de primeira geração. A Mevinolina é uma substância de ocorrência natural com alta capacidade de inibir uma enzima relacionada à biossíntese do colesterol.¹⁹⁷

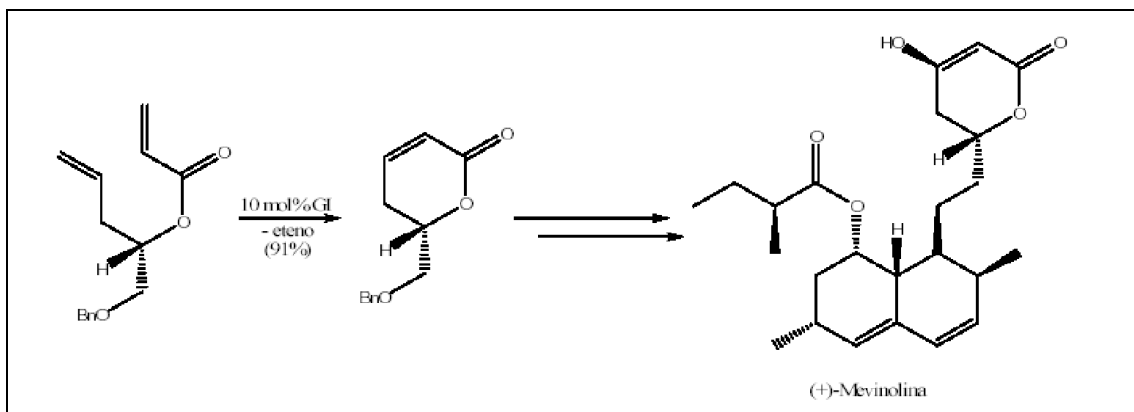


Figura 2-25: Obtenção da mevinolina apresentando, em uma de suas etapas, a reação de metátese com fechamento de anel¹⁹⁷

2.2 Objetivos

O principal objetivo deste capítulo é analisar mais detalhadamente os mecanismos envolvidos em sistemas catalíticos de RCM através da análise (quantificação e caracterização) dos produtos formados em diversos momentos da reação.

Além disso, pretende-se estabelecer as relações entre as condições experimentais e a proporção de produtos formados em reações de RCM de ADMET.

2.3 Resultados e discussão

Os ésteres α,ω dienos são substratos interessantes para reações de metátese de fechamento de anel, pois formam macrolactonas, uma importante classe de produtos com potencial aplicação em química medicinal.^{195,198} Atualmente, a via sintética mais eficiente para essa classe de compostos é a metátese de fechamento de anel. No entanto, para muitos substratos as reações apresentam baixo rendimento e há uma busca constante de catalisadores mais eficientes para o processo.^{192-195,199,200} Dentro desta perspectiva, uma das estratégias empregadas para melhorar o rendimento de reações de RCM fundamenta-se no uso de catalisadores análogos aos de Grubbs contendo pseudo-haletos no lugar dos ligantes cloretos.²⁰¹⁻²⁰⁵ (Figura 2-26)

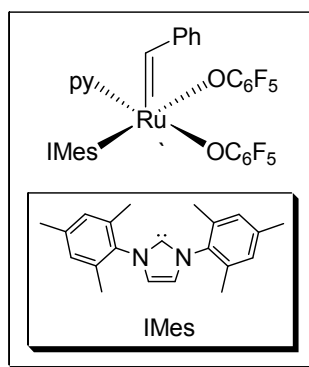


Figura 2-26: Exemplo de catalisador análogo aos de Grubbs contendo pseudo-haletos no lugar dos ligantes cloretos ²⁰².

Essa nova estratégia se fundamenta no fato de que ligantes Hal etos são capazes de formar ponte entre dois núcleos metálicos, o que pode gerar espécies diméricas saturadas inativas em reações de metátese de olefinas como a apresentada na Figura 2-27.²⁰¹

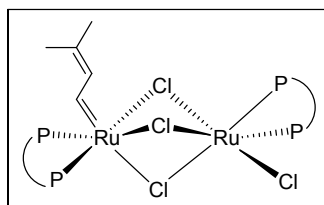


Figura 2-27: Exemplo de complexo dimérico inativo em reações de metátese.

Na expectativa de um melhor desempenho catalítico do complexo apresentado na Figura 2-26 em relação aos catalisadores de Grubbs, foram realizados testes catalíticos de reações de metátese com fechamento de anel de diversos substratos, dentre os quais se encontram os apresentados na Figura 2-28.

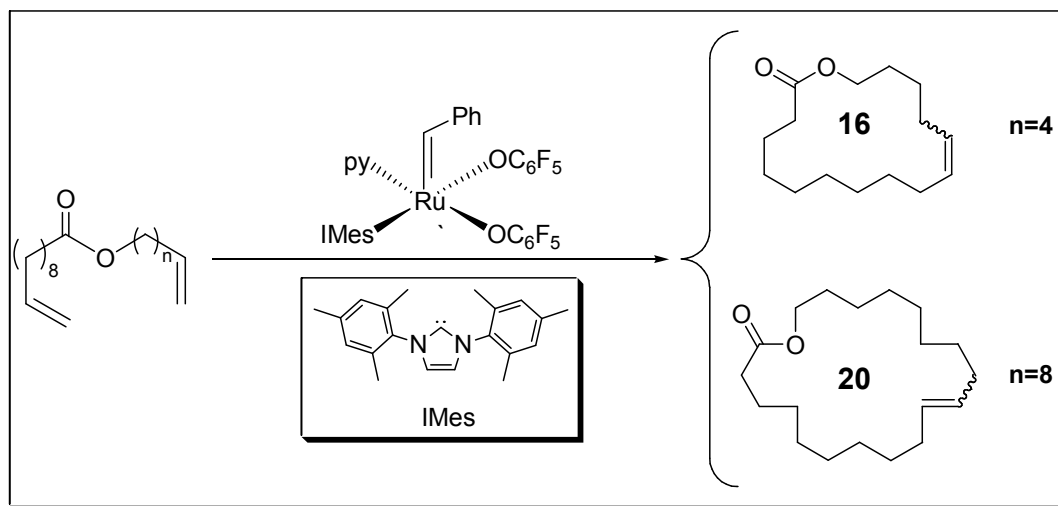


Figura 2-28: Reações de metátese com fechamento de anel originando macrolactonas e empregando, como catalisador, complexo de rutênio contendo pseudo-haletos no lugar de cloretos.

Durante esses testes foi observado que, nos primeiros trinta minutos de reação, o consumo do substrato não correspondia a formação do produto de RCM. Entretanto, após duas horas de reação a conversão para produtos de RCM era quase completa.²⁰² Essa observação sugere que a formação de produtos de RCM ocorre através de processos mais complexos do que a simples formação de um intermediário metalociclobutano envolvendo apenas uma diolefina terminal. Assim, optou-se por investigar, mais detalhadamente, a evolução dessa reação química através da análise sistemática dos produtos formados em diversos momentos da mesma até a formação completa do produto de RCM.

Para esse estudo empregou-se um catalisador análogo ao catalisador de Grubbs em reações de RCM de diolefinas terminais. Dentre os substratos estudados estão ésteres de cadeias laterais longas contendo duplas terminais que dão origem a macrolactonas quando submetidas a reação de RCM tal qual apresentadas na Figura 2-29.

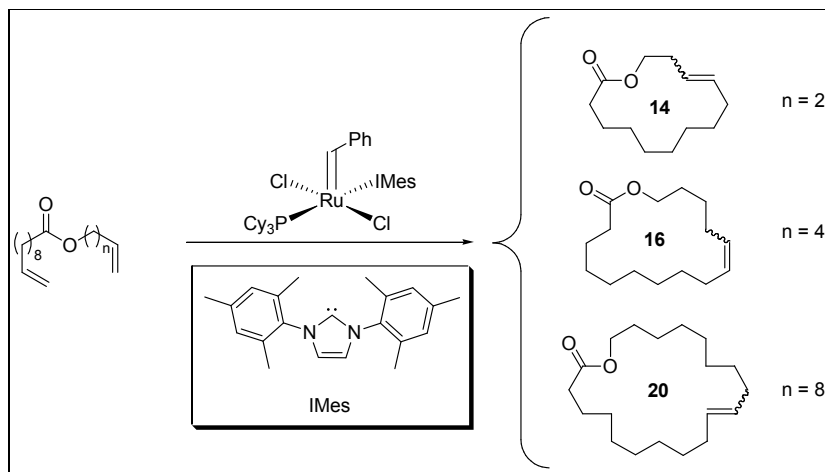


Figura 2-29: Obtenção de macrolactonas através de RCM

Nessas reações, o substrato (concentração de 5mmol/L), a tetralina (usada como padrão interno) e o catalisador (GII-IMes com concentração 5 mol%) eram dissolvidos em diclorometano. A solução assim resultante era dividida em 10 frascos e agitadas vigorosamente por 15 minutos à temperatura ambiente. Após esse período os frascos eram colocados em banho de óleo à 43°C para refluxo. Foram retiradas alíquotas nos tempos 0 (composta apenas por tetralina e material de partida, ou seja, antes da adição do catalisador), 15 (reação à temperatura ambiente) e 30 (15 minutos a temperatura ambiente e outros 15 de refluxo), 45 (15 minutos a temperatura ambiente e outros 30 de refluxo sendo esse padrão seguido nos tempos posteriores), 60, 90, 120, 180 minutos e analisadas por cromatografia à

gás. Os cromatogramas típicos obtidos a partir da análise periódica dos produtos formados são apresentados a seguir na Figura 2-30.

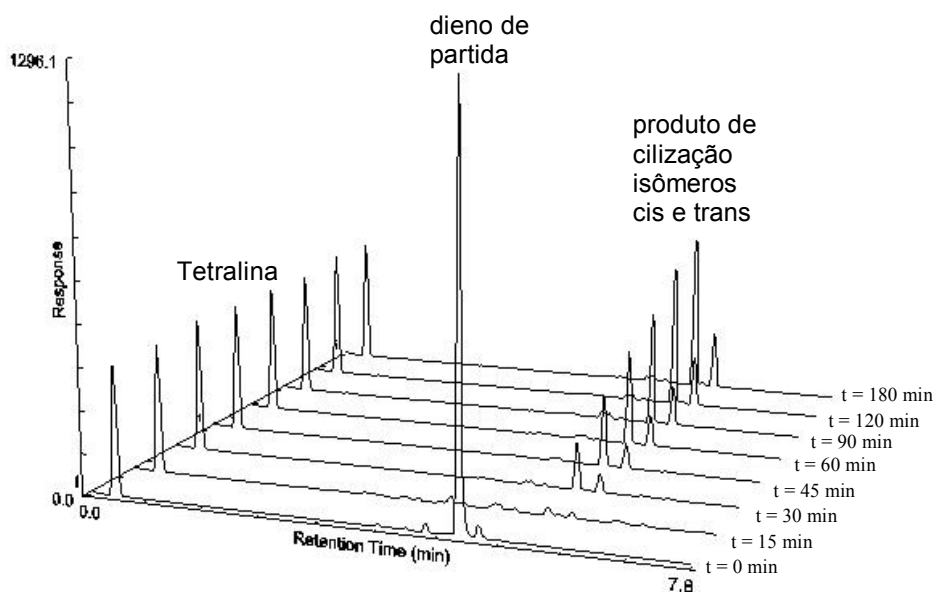


Figura 2-30: Cromatogramas obtidos ao se fazer a análise periódica dos produtos formados da reação de ciclização do undec-10-enoato de dec-9-em-1-il (para formação da lactona de 20 membros) catalisada pelo complexo de Grubbs de segunda geração (GII)

Cromatogramas muito semelhantes foram obtidos a partir da análise periódica dos produtos formados na reação de RCM para formação de lactonas de 14 e 16 membros. A partir dos cromatogramas obtidos foram construídos gráficos de acompanhamento de formação de produtos tal qual o gráfico apresentado a seguir obtido a partir dos dados da reação de obtenção da lactona de 16 membros. (Figura 2-31)

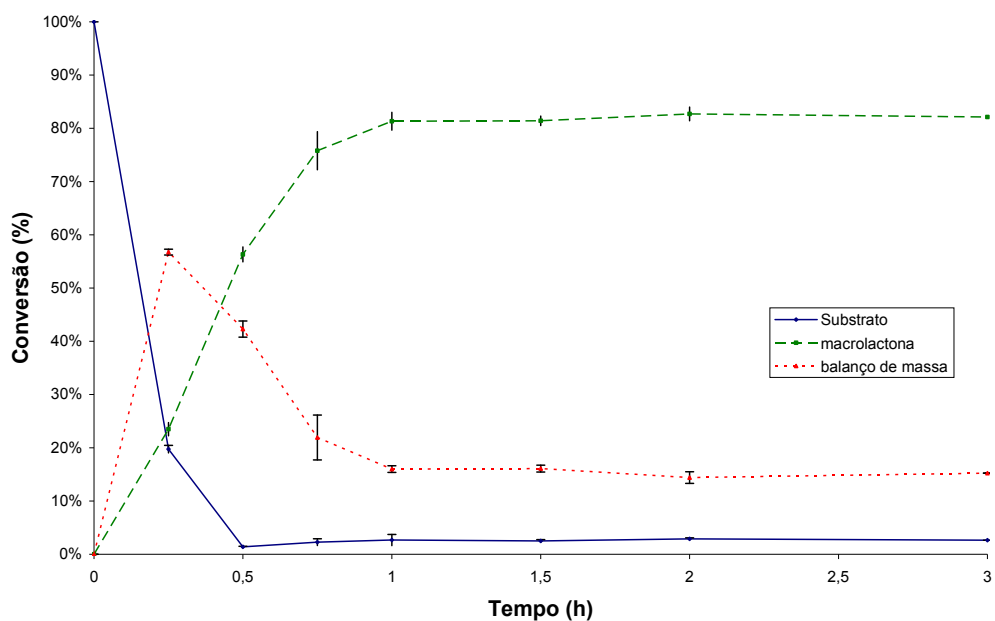


Figura 2-31: Gráfico obtido a partir da reação de RCM para formação da macrolactona de 16 membros usando GII-IMes (5 mol%) e concentração do substrato 5 mmol/L

Através desse gráfico observa-se que nos primeiros 30 minutos de reação praticamente todo o substrato é consumido e aproximadamente 56 % de produto de RCM é formado. No entanto, a quantidade de produtos de RCM continua aumentando com o tempo (para 82 %) mesmo sem a presença do substrato de partida.

Além disso, na análise de MALDI-TOF da alíquota retirada em 15 minutos para a lactona de 16 membros pode ser observada a formação de diversos fragmentos de oligômeros derivados do material de partida tal qual apresentado na Figura 2-32.

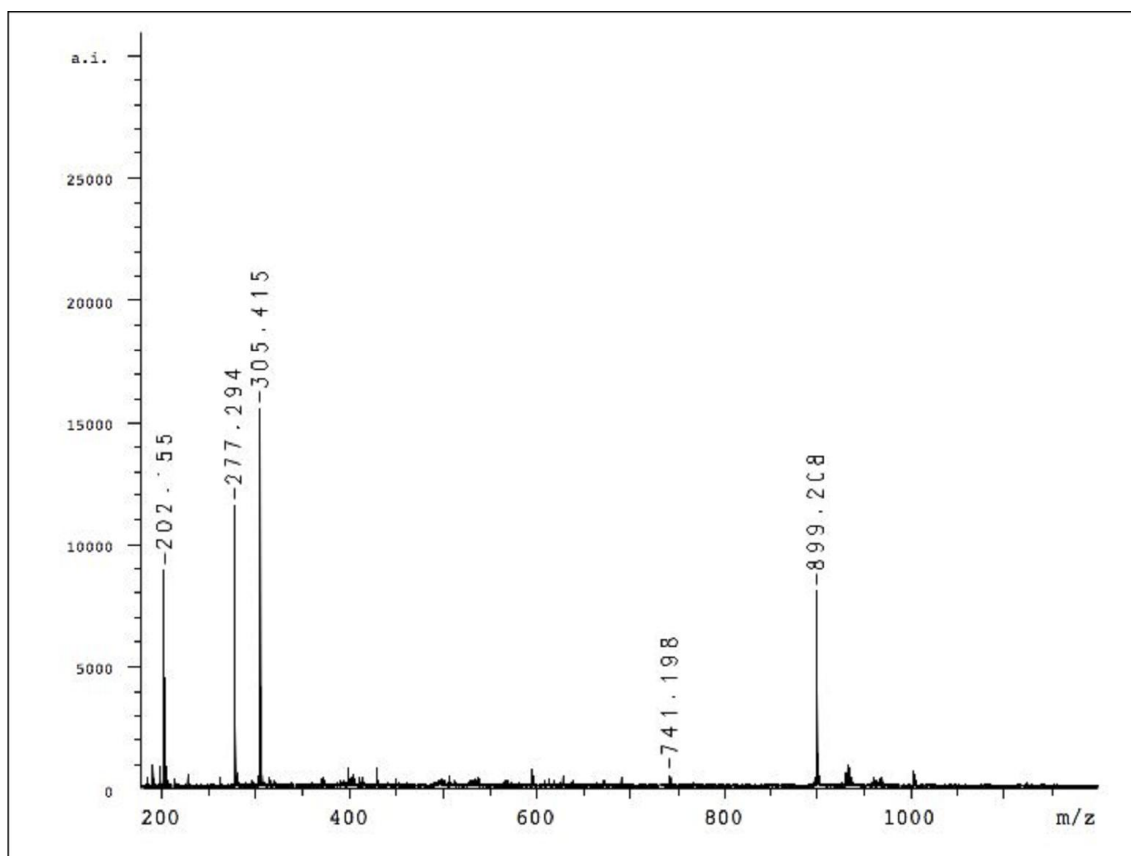


Figura 2-32: Espectro de MALDI-TOF do material retirado após 15 minutos de reação na síntese da lactona de 16 membros. (Matriz pireno; m/z 202.1. Sinal em 305.4 devido ao $[IMes+H]^+$)

Essas observações nos levou a rever o conceito de reversibilidade e de competitividade entre as reações de ADMET e de RCM. Esse conceito é estabelecido na literatura e pode ser representado como na Figura 2-33.¹¹⁷

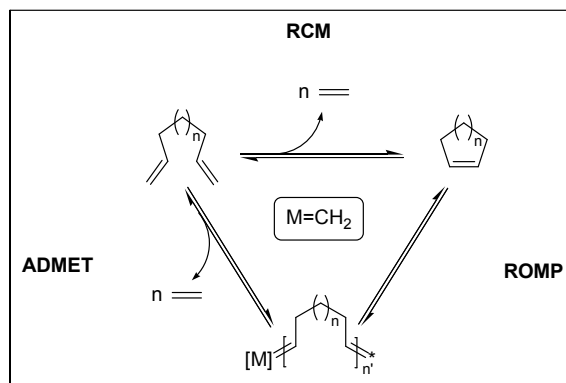


Figura 2-33: Representação normalmente usada para mostrar a reversibilidade em reações de RCM

Através desse esquema e do conceito de reversibilidade nele implícito, é fundamental a presença de eteno para que a reação inversa ocorra. Entretanto, a baixa solubilidade do eteno

em solventes orgânicos²⁰⁶ faz com que a reação inversa entre os oligômeros formados e o eteno seja dificultada.

Para se comprovar essa teoria, foi realizado um experimento no qual o eteno era forçado a sair do meio de reação através de borbulhamento de argônio para reduzir a chance de etenólise. A análise periódica dos produtos formados nesse experimento é praticamente idêntico ao realizado em sistema fechado, ou seja, primeiramente foi observada a formação de oligômeros provenientes da reação de ADMET, e, após duas horas de reação a conversão, quase quantitativa, para a macrolactona desejada.

A provável explicação para essas observações é a formação de ciclos a partir da depolimerização dos oligômeros formados como apresentado a seguir na Figura 2-34.

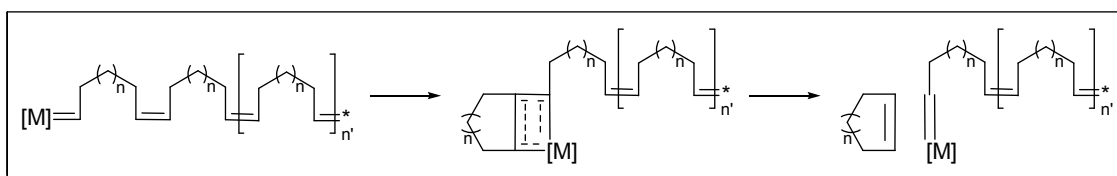


Figura 2-34: formação de ciclos a partir da depolimerização de oligômeros

A degradação de oligômeros em produtos cíclicos, através de reações de polimerização-ciclopolimerização, é a base do equilíbrio entre cadeia acíclica vs cíclica e é bastante discutida em trabalhos de ROMP.^{207,208} No trabalho descrito por Thorn-Csani,²⁰⁷ por exemplo, onde é promovido o ROMP do cicloocteno, oligômeros são formados quando a concentração do substrato é 1,8 mol/L, enquanto que anéis com 12 átomos de carbono são observados quando a concentração do substrato é 0,13 mol/L. Outra observação foi feita por Hodge²⁰⁹ na reação de ROMP do macrociclos insaturados de 21 membros onde apenas oligômeros são formados em concentração de 0,7 M do substrato. Todavia, ao se usar concentração de substrato de 20 mmol/L, ciclomonômero e decrescentes quantidades de ciclo-dímeros, -trímeros e -tetrâmeros são obtidos.

Fortes indícios da ocorrência desse mecanismo foram obtidos ao se fazer a reação de ciclização do substrato **1b** (Tabela 2-1 página 42) para obter a macrolactona cíclica de 16 membros **2b** (Tabela 2-1 página 42), usando uma concentração inicial de substrato de 100 mmol/L e decorridos 15 minutos de reação o sistema foi diluído para 5 mmol/L e mantido sob refluxo por duas horas. O gráfico que representa a análise periódica dos produtos formados nessa reação é apresentado a seguir.

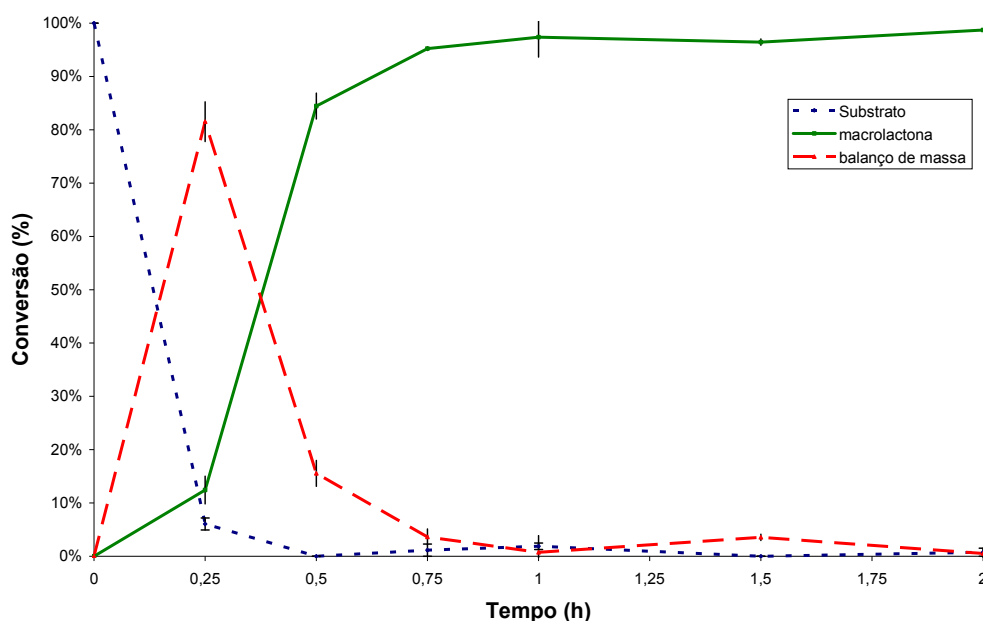


Figura 2-35: Análise periódica dos produtos formados na reação de RCM para formação da macrolactona de 16 membros usando GII-IMes (5 mol%) e concentração do substrato 100 mmol/L (15 min – t. a.) diluído para 5 mmol/L (demais tempos – refluxo)

Em comparação com o experimento realizado com concentração constante do substrato em 5 mmol/L (apresentado na Figura 2-31, página 38), a Figura 2-35 mostra nos primeiros 15 minutos de reação uma maior quantidade de oligômeros formados (em torno de 83%) enquanto que no primeiro experimento (Figura 2-31) foram formados 57% de oligômeros. Independente da alta concentração de oligômeros obtidos há a formação quase completa (97%) de produtos de metátese de fechamento de anel após uma hora de reação.

Essas observações induziram-nos a investigar as etapas de desenvolvimento da reação de metátese por fechamento de anel de outros substratos diolefinicos que incluem, além daqueles apresentados anteriormente (Figura 2-29, página 36) outros precursores de lactonas de tamanho médio (ciclos de 7, 8 e 10 átomos), derivados do catecol e do resorcinol e poliéter. Esses substratos, assim como os produtos de reação e alguns dados selecionados são apresentados na Tabela 2-1 a seguir.

Tabela 2-1: Reações de metátese de fechamento de anel catalisados pelo GII-IMes (5 mol %)¹

Substrato	Produto alvo	n	C ₂	EM _{ke} ³	[S] ⁴	condições da reação				T/h ⁵
						Em 15 minutos		Em equilíbrio		
						% oligômeros ⁶	% de ciclos	% oligômeros	% de ciclos	
		2(a)	14	24	5	32	19	0	94	3
		4(b)	16	29	5	57	24	16	82	3
		8(c)	20	-	5	85	10	85	10	0,25
		1(a)	7	55	5	20	80	54	29	0,75
		2(b)	8	0,57	2,5	41	59	37	63	0,5
		4(c)	10	1,9	0,5	28	71	15	78	3
		1(a)	5	2,1 x 10 ⁶	100	0	100	0	100	0,25
		2(b)	7	23	0,5	45	38	51	49	0,75
		1(a)	8	750	5	0	63	0	99	0,5
		2(b)	10	28	100	18	59	38	61	0,75
					5	44	11	59	41	1
					2,5	54	16	50	50	0,75
		1(a)	11	<2	0,5	29	0	100	0	3
		3(b)	13	2	0,5	42	0	100	0	3
					5	95	4	96	4	0,5
			14	-	2,5	39	16	31	66	0,75
					0,5	24	1	8	92	3

¹ O dieno e o catalisador foram misturados em CH₂Cl₂ à temperatura ambiente e aquecidos sob refluxo após 15 minutos de reação;

² Tamanho do ciclo formado;

³ Molaridade efetiva cinética em mM;²¹⁰

⁴ Concentração do substrato em mmol/L;

⁵ Tempo necessário para o sistema entrar em equilíbrio;

⁶ Obtido através do balanço de massa dos cromatogramas.

Convencionalmente, a distribuição de produtos entre produtos cíclicos e produtos lineares pode ser previsto em termos da “competição” entre a ciclização e a oligomerização de substratos bifuncionais tal qual apresentado na Figura 2-36.

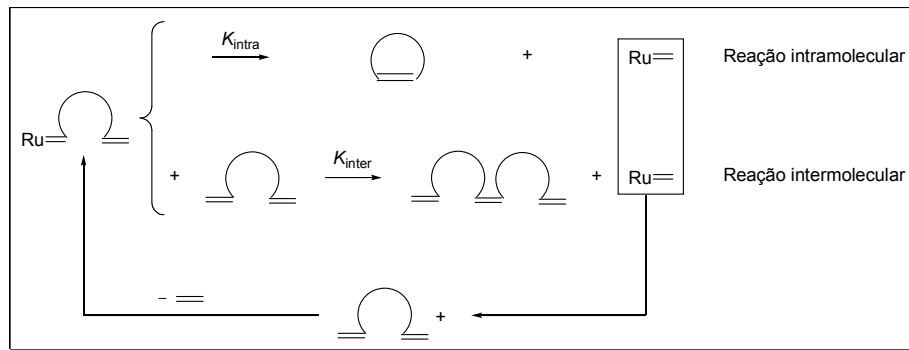


Figura 2-36: Esquema representando a competição entre a reação intramolecular (formando macrociclo) e a reação intermolecular (formando oligômero) a partir de um substrato diolefinico terminal.

Pode-se realizar esta previsão a partir da análise cinética e/ou termodinâmica do sistema.

A cinética das reações intra e intermoleculares correspondem a processos de primeira e segunda ordem respectivamente; uma vez que as primeiras dependem exclusivamente da concentração do complexo ativo enquanto que as segundas além da concentração do complexo ativo dependem também da concentração do substrato. Conseqüentemente, não estão sujeitas à comparação direta.

Entretanto, uma relação entre as constantes de velocidade para a reação intramolecular (k_{intra}) e intermolecular (k_{inter}) pode ser estabelecida gerando um termo conhecido como Molaridade Efetiva cinética (EM_k) (Figura 2-37).²¹¹

$$EM_k = \frac{K_{Intramolecular} (s^{-1})}{K_{Intermolecular} (M^{-1})(s^{-1})}$$

Figura 2-37: Molaridade efetiva cinética

Em termos deste trabalho, molaridade efetiva cinética pode ser definida como sendo a concentração do substrato na reação intermolecular necessária para que esta e a reação intramolecular tenham velocidades equivalentes e possui unidade mols/litro.

A observação dos valores de molaridade efetiva cinética de diversos substratos pode ser usada para prever a susceptibilidade desses substratos para a formação de oligômeros ou ciclos, ou seja, quanto maior o valor da molaridade efetiva do substrato menor é a susceptibilidade para formação de oligômeros, enquanto que quanto menor o valor da molaridade efetiva maior a tendência de formação de oligômeros.

Outra forma de realizar a previsão é a partir análise termodinâmica do sistema. De maneira semelhante à análise cinética pode-se obter o termo molaridade efetiva

termodinâmica que pode ser definida como sendo a razão entre a constante de equilíbrio da reação intramolecular e a constante de equilíbrio entre a reação intermolecular.

$$EM_T = \frac{K_{Intramolecular} (s^{-1})}{K_{Intermolecular} (M^{-1})(s^{-1})}$$

Entretanto, os valores de EM_T para macrolactonas tendem a acompanhar os valores de EM_k , sendo os últimos mais usuais, este trabalho, salvo quando dito ao contrario, trata apenas de molaridade efetiva cinética.¹¹⁷

Os valores de EM_k normalmente independem da natureza dos grupos reagentes, do meio de reação ou do mecanismo mas são, com boa aproximação, determinado pelo número e natureza das ligações formadas durante o estado de transição da ciclização.²¹² Devido a isso, os valores de EM_k podem ser considerados como um guia eficaz para estabelecer as requeridas diluições que maximizem a ciclização. Isto é feito a partir do uso de concentrações de substrato inferiores aos valores de EM_k o que minimiza a reação intermolecular (formação de oligômeros) e favorece a ciclização direta. Entretanto, o uso de concentrações de substrato muito baixas pode ser problemático em reações de RCM catalisadas por complexos de rutênio, uma vez que reduz a probabilidade da interação entre o catalisador e o substrato e não altera a probabilidade de reação unimolecular de decomposição do catalisador ativo $[Ru]=CH_2$.²¹³

O favorecimento cinético observado para a formação de oligômeros, nos primeiros 15 minutos de reação para as macrolactonas (**1a-c**), sugere que outros macrociclos ou compostos com ciclos de tamanho médio que possuem valores de molaridade efetiva similar aos das lactonas devem também ciclizar via mecanismo de ciclodepolimerização. Desta forma, ao se observar o comportamento dos substratos **3a-c**, (lactonas de ciclos de tamanho médio), **5b**, (derivado do catecol com ciclo de 10 membros) **7b**, (derivado do malonato com ciclo de 7 membros) e **11** (poliéter de 14 membros) em concentrações de 5 mmol/L frente a reações de RCM, todos apresentam nos primeiros 15 minutos de reação a formação de oligômeros. Não obstante, em períodos maiores de reação os produtos de ciclização são obtidos com bom rendimento.

No caso do dietil dialimalonato, **5a** ($EM > 10^6$), os efeitos de gem-dimetil ou Thorpo-Ingold favorecem a coordenação de ambas as ligações duplas no mesmo centro metálico, o que promove a ciclização direta, mesmo quando a concentração do substrato é de 100 mmol/L. Tal comportamento é também observado para o catecolato **7a** onde a baixa tensão anelar do ciclo formado (8 membros) e a rigidez do fragmento catecolato favorecem a

ciclização direta. Porém, neste caso, oligômeros são observados quando a concentração do substrato é igual a 100 mmol/L.

Os valores de molaridade efetiva cinética são bem mais úteis do que os valores de molaridade efetiva em termos de equilíbrio, porque os primeiros servem de referência para as relativas diluições para maximizar a ciclodepolimerização. Uma rara exceção é no caso de hexalactona²¹¹, cujo EM_{eq} é cerca de dez vezes mais baixo que o EM_k . Por isso, grandes diluições são necessárias para aumentar o rendimento de ciclização dos substratos **3a** e **5b** que formam ciclos de 7 membros.

A existência de dois ciclos conjugados presentes na espécie intermediária das reações de RCM (um formando um metalacíclo e outro constituído apenas por matéria orgânica, vide Figura 2-34, página 40) pode aumentar a tensão anular desses substratos. Assim, quando a tensão de anel é muito alta, ou a possibilidade das duas duplas se coordenarem simultaneamente ao centro metálico é muito baixa, a ciclização não acontece, mesmo em soluções muito diluídas. Devido a esses fatores os oligômeros obtidos dos substratos **9a,b** e **3b** não ciclizam em concentrações de substratos de 0,5 mmol/L e 0,05 mmol/L, respectivamente.

2.4 Quantificação dos produtos de RCM de ciclos médios e grandes

A observação da formação de oligômeros no início da reação de metátese de fechamento de anel só foi possível com a conjugação das técnicas de cromatografia à gás (CG) com ressonância magnética nuclear (RMN).

A quantificação em CG é freqüentemente realizada pelo método da normalização de áreas, ou seja, assumindo-se que todos os reagentes e produtos têm a mesma resposta frente ao detector e a porcentagem em área de um pico cromatográfico corresponde a sua porcentagem em massa na mistura. Como esses fatores de resposta podem ter variações significativas, essa metodologia não dá mais que uma resposta semi-quantitativa. Erros ainda mais grosseiros podem ser cometidos se parte dos produtos formados não forem suficientemente voláteis para eluírem nas condições cromatográficas empregadas, pois a somatória das áreas cromatográficas não corresponderão ao total dos produtos. Para uma análise quantitativa rigorosa em CG deve-se construir curvas de calibração para o material de partida e para o produto da reação para mensurar o fator de resposta do detector. A utilização de um padrão interno ajuda a verificar o balanço de massas e eventualmente detectar o desaparecimento de reagentes sem a correspondente formação de produtos.

Em vários laboratórios, a análise quantitativa dos parâmetros de catálise (conversão, seletividade, freqüência de rotações) é baseada na análise da mistura bruta de reagentes e produtos por RMN de ^1H . Com esta técnica, em princípio, pode-se observar todos os produtos orgânicos, inclusive os não-voláteis e pode-se fazer uma análise qualitativa dos produtos formados. Podendo-se identificar os deslocamentos químicos dos reagentes e produtos e sabendo-se a quantidade de núcleos relacionados a estes deslocamentos, é possível proceder a análise quantitativa sem a construção de curvas de calibração.

Entretanto, neste trabalho, foram observadas grandes inconsistências do resultado da quantificação de produtos de RCM de ciclos médios e grandes usando a técnica de RMN em relação ao resultado da quantificação dos mesmos compostos usando a técnica de CG. Essa discrepância levou-nos a analisar mais detalhadamente a viabilidade do uso de RMN de ^1H para o acompanhamento de reação de RCM. Para tal, foram isolados os produtos oligoméricos dos substratos **1b**, **1c**, **3a**, **7a** e **11** sendo, em seguida analisados por RMN ^1H . A Figura 2-38 abaixo apresenta os espectros de RMN de ^1H do substrato **1b(a)**, de seus respectivos oligômeros isolados (b) e do produto de RCM (c). Ao lado, as respectivas análises de CG.

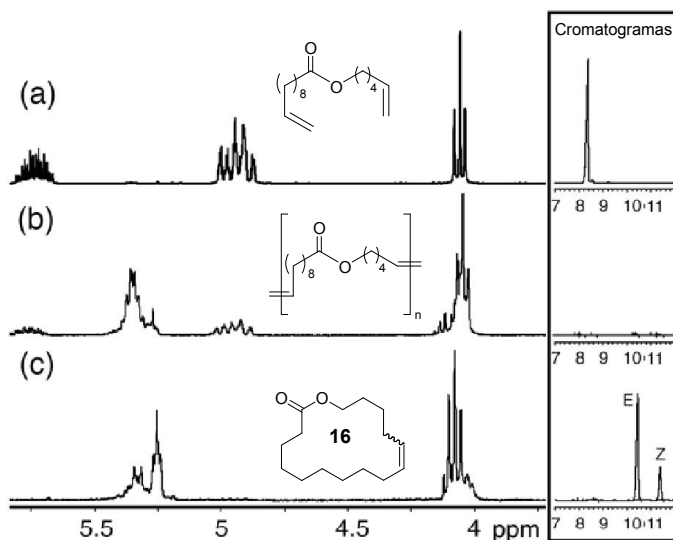


Figura 2-38: Espectros de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) das espécies orgânicas presentes durante a reação de RCM do substrato **1b**. (a) Substrato **1b** (b) oligômeros isolados (c) produto purificado da reação de RCM. Ao lado, os cromatogramas (CG) das respectivas soluções.

O acompanhamento da reação de RCM via RMN de ¹H é, normalmente, feita através do acompanhamento do desaparecimento dos sinais relativos aos hidrogênios olefinicos terminais e surgimento dos sinais relativos à olefina interna. No caso específico, cada grupo vinila apresenta-se com sistema de spins do tipo ABX sendo o multipletto referente a X (=CH) centrado em 5,80 ppm e o multipletto referente a AB (=CH₂) centrado em 4,98 ppm. Os multiplettos da dupla interna dos produtos de ciclização aparecem entre os dois multiplettos originais.

A primeira vista, não é claro que o espectro **b** da Figura 2-38 refere-se a um conjunto de oligômeros. Pelo contrário, se assemelha mais a uma composição dos espectros **a** e **c**. O espectro **b** pode facilmente ser interpretado como sendo uma mistura do substrato de partida **1b** e de seu respectivo produto de RCM **2b** e o qual a razão entre os sinais olefinicos internos e terminais (CH=CH₂) sugerem uma conversão de aproximadamente 70%. Apesar da coincidência nos deslocamentos químicos dos sinais há uma nítida diferença nas intensidades dos mesmos. Essa diferença, entretanto pode ser interpretada como uma maior proporção de isômeros *cis* no meio de reação, e pode ser argumentado por duas formas:

- as razões entre os isômeros *cis* e *trans* em uma reação de RCM podem variar no decorrer da reação, além de depender da seletividade do catalisador usado na reação, sendo que um ou outro isômero pode ser favorecido;

- a intensidade dos sinais terminais dos oligômeros diminui drasticamente com o aumento da formação do produto de RCM, ou com o aumento da cadeia oligomérica, e dependendo dessas proporções, pode ficar com concentração abaixo do limite de detecção do RMN.

Espectros semelhantes podem ser observados para os substratos **1a** e **1c**. Devido a essa coincidência nos deslocamentos químicos, a técnica de RMN de ^1H para ciclos grandes (14, 16 e 20 átomos) visando quantificar os produtos de RCM, taxa de oligomerização ou de ciclodepolimerização é insuficiente.

Visando estender esse conhecimento a ciclos de tamanho menor, promoveu-se uma análise semelhante com pró-lactonas de tamanho menor. A Figura 2-39 abaixo apresenta os espectros referentes ao substrato **3a**.

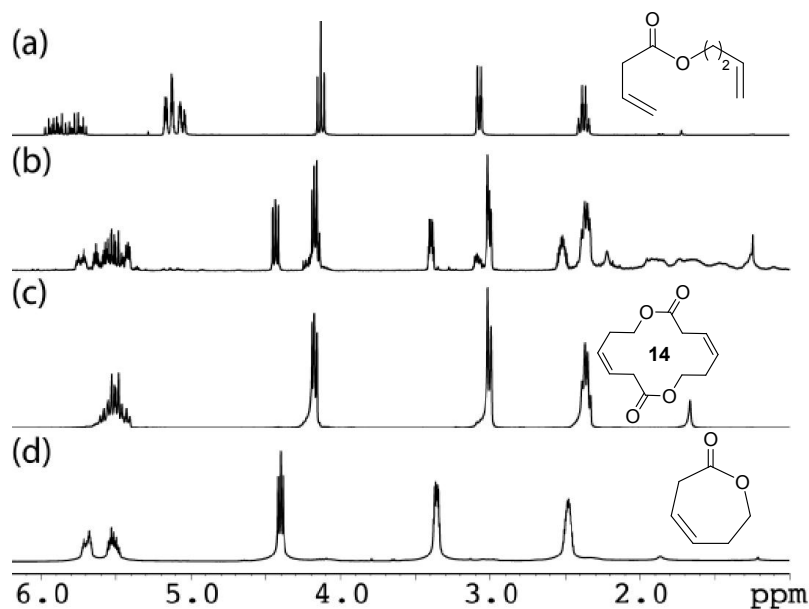


Figura 2-39: Espectros de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) das espécies orgânicas presentes durante a reação de RCM do substrato **3a**. (a) Substrato **3a**, (b) alíquota da mistura de reação após 30 minutos contendo mistura de oligômeros e 38% da lactona **4a** (quantificado por GC), (c) Ciclodímero isolado, (d) Produto purificado da reação de RCM (**4a**).

A análise dos espectros acima mostra que, em sistemas de tamanho de ciclo menor é plenamente plausível o uso da técnica de RMN de ^1H para quantificar os produtos da reação. Isto é possível porque os constituintes oligoméricos são compostos cíclicos que apresentam um padrão bem definido de deslocamentos químicos não coincidentes nem com os sinais do substrato de origem nem com os sinais do produto monocíclico da RCM.

Entretanto, pode ser observado no espectro (b) da Figura 2-39 que a análise do meio de reação pode não ser tão óbvia. Além dos sinais relativos ao substrato de partida **3a** aos ciclooligômeros e ao produto monocíclico **4a** vários sinais podem ser observados entre 1 e 2

ppm. Esses sinais podem ser atribuídos a produtos de isomerização do substrato **3a** frequentemente observados em reações catalisadas por complexos NHC-Ru. Estes sinais desaparecem ao longo da reação o que sugere que a formação de produtos de RCM¹ desloca o equilíbrio de isomerização em favor do α,ω -diene **3a**.

A mesma análise foi realizada para poliéter alílico **11**. A abaixo apresenta os espectros referentes a esse substrato.

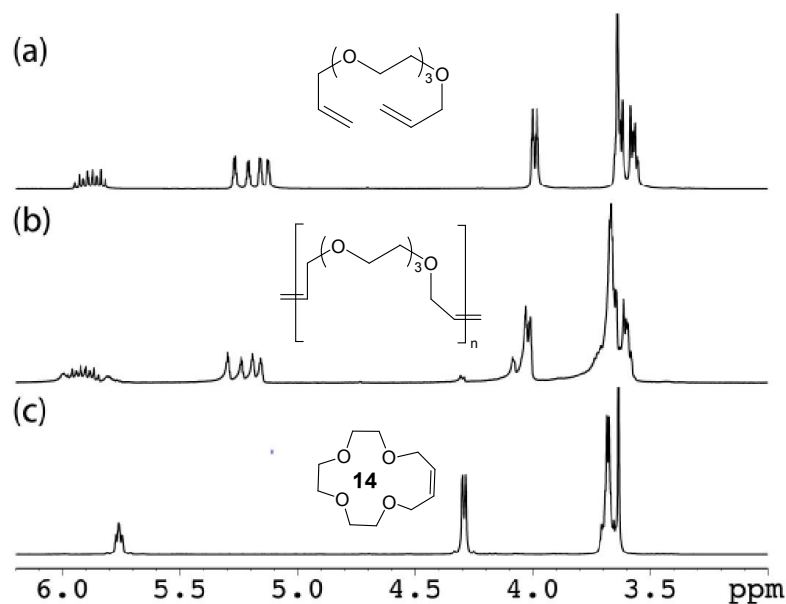


Figura 2-40: Espectros de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) das espécies orgânicas presentes durante a reação de RCM do substrato **11**. (a) Substrato **11**, (b) alíquota da mistura de reação após 15 minutos contendo oligômeros, e 5% do poliéter **11** e nenhum material de partida (ambos quantificados por CG), (c) Produto purificado da reação de RCM (**12**)

Neste caso, é notável a semelhança entre os espectros do diene inicial e de seus oligômeros. Os sinais referentes a esses compostos aparecem no espectro com semelhante deslocamento químico e não podem ser integrados separadamente. Entretanto, a análise do espectro de RMN de ^1H do produto de RCM revela a presença de um duplete em 4,3 ppm que pode ser atribuído aos hidrogênios $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{}$ presentes no ciclo. Esse duplete aparece isolado em uma região no espectro a aproximadamente 0,3 ppm de seu análogo nos oligômeros e/ou éter de partida.

Desta forma, o acompanhamento das reações de RCM desse composto por RMN de ^1H deve ser feito a partir do acompanhamento desse duplete, uma vez que os dados relativos ao consumo do substrato não são confiáveis. Ou seja, a redução dos sinais referentes ao

¹ A formação de produtos de RCM consome, principalmente, substratos contendo olefina terminal.

substrato podem estar camuflados pelo aumento dos sinais referentes a formação de oligômeros

Uma análise diferenciada pode ser feita para o caso do substrato **7a**. Como discutido anteriormente, o dialil catecol é um substrato que favorece a ciclização direta e não há evidências de formação de oligômeros em baixas concentrações. Entretanto, quando a reação de RCM é realizada a uma concentração de substrato igual a 100 mmol/L um equilíbrio pode ser observado entre oligômeros e o produto **8a**. As mais abundantes espécies presentes na fração oligomérica incluem dímeros e trímeros lineares e cíclicos além de tetrâmeros e pentâmeros lineares. Essas espécies puderam ser isoladas através de cromatografia de camada delgada preparativa e foram analisadas por RMN de ^1H e EI-MS. A Figura 2-41 apresenta duas dessas estruturas isoladas.

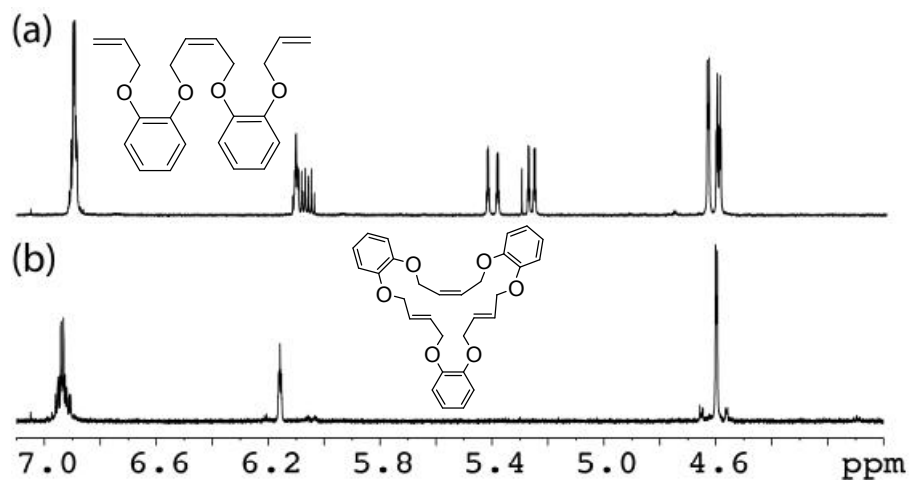


Figura 2-41: Espectros de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) dos oligômeros a) dímero linear e b) trímero cíclico

A Figura 2-42 apresenta os espectros relativos ao substrato **7a**, ao meio de reação de RCM desse substrato e seu produto de RCM.

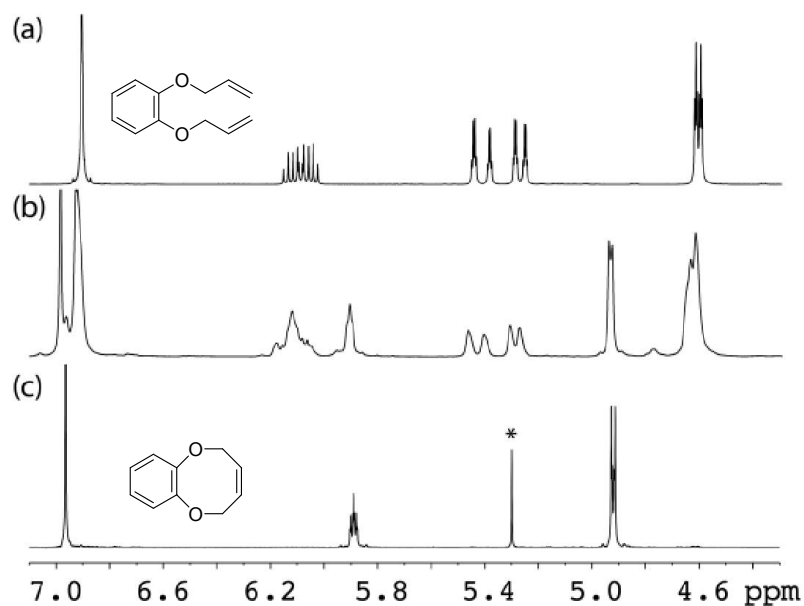


Figura 2-42: Espectros de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) das espécies orgânicas presentes durante a reação de RCM do substrato **7a**. (a) Substrato **7a** (b) alíquota da mistura de reação após 60 minutos contendo oligômeros, 38% de **8a** e nenhum material de partida (ambos quantificados por CG), (c) produto purificado da reação de RCM (**8a**), * sinal de diclorometano residual

De maneira semelhante ao substrato **11**, os sinais referentes ao dieno de partida (Figura 2-42a) não podem ser identificados de forma inequívoca no meio de reação (Figura 2-42b).

Ao se comparar os espectros dos oligômeros isolados (Figura 2-41) com o espectro do substrato **7a** (Figura 2-42a) é possível sinalizar que, em aproximadamente 6,1 ppm os sinais referentes aos hidrogênios olefínicos internos tanto do dímero linear (Figura 2-41a) quanto do trímero cíclico (Figura 2-41b) sobrepõe com os sinais referentes aos hidrogênios vinílicos do substrato.

Em contrapartida, os sinais dos hidrogênios olefínicos do produto de RCM podem ser observados em 5,9 ppm onde não são observados sinais dos outros compostos. Desta forma, a taxa de oligomerização não pode ser calculada, mas, o monitoramento da reação pode ser feito acompanhando o surgimento do produto de RCM.

2.5 Conclusões

Oligômeros são amplamente conhecidos como produtos secundários indesejados em reações de metátese com fechamento de anel, apesar dos trabalhos descritos que refletem a formação de ciclos a partir de espécies oligoméricas.^{208, 209} No entanto, como foi

demonstrado, o principal mecanismo para formação de ciclos médios e largos, sob condições de diluição compatíveis com as reações de metátese, tipicamente envolve a formação dos ciclos a partir dos oligômeros e não diretamente a partir da RCM dos dienos de partida.

As condições de Ziegler são rotineiramente empregadas para obtenção de ciclos médios e largos, nas quais a “diluição infinita” é obtida através da adição lenta do precursor acíclico. Esses protocolos são aplicáveis para ciclizações orgânicas irreversíveis do tipo S_N2 , não sendo, entretanto aplicáveis para reações de RCM catalisadas pelo complexo de Grubbs. A adição lenta de substratos com baixos valores de EM_k retarda, mas não impede a formação de oligômeros, que é cineticamente favorecida em relação a formação do ciclo, mesmo em concentrações milimolares. Considerando o fato de que oligômeros são convertidos em produtos cíclicos retardar o processo de oligomerização, a adição lenta dos substratos apenas aumenta o tempo de reação, e, potencialmente reduz a eficiência do processo catalítico pela desativação do complexo ativo de rutênio $[Ru]=CH_2$. A adição simultânea de catalisador e substrato em curto período de tempo produz rápida oligomerização (mesmo de concentrações muito diluídas) minimizando a decomposição do catalisador.

O fator chave para maximizar os produtos cíclicos é que o equilíbrio entre o ciclo e o oligômero é dependente da concentração. Desta forma, em lactonas macrocíclicas, os derivados cíclicos do catecol e o éter polimetileno são eficientemente obtidos quando a concentração do substrato é 5 mmol/L enquanto que ciclos médios exigem uma concentração bem mais diluída, consistente com as tendências previstas pelos valores termodinâmicos de EM_I . Essas grandes diluições não apenas favorecem a formação do produto cíclico como também maximiza a seletividade para o menor ciclo possível.

As exceções a essa regra são os substratos que possuem as duplas ligações com grandes probabilidades de se coordenarem simultaneamente ao centro metálico e cujos produtos, normalmente, possuem baixa tensão anelar, dos quais se espera a ciclização sem a etapa de formação de oligômeros. Por outro lado, quando a tensão anelar é muito grande, a ciclodepolimerização é termodinamicamente desfavorecida e, apenas oligômeros são obtidos. Na prática, observa-se oligomerização apenas quando a molaridade efetiva possui valores menores que 0,1 mol/L.

A partir dos resultados obtidos nesse capítulo pode-se inferir que o rendimento de alguns importantes compostos relatados na literatura através da síntese via RCM catalisado por complexos de rutênio pode ser mais promissor do que originalmente relatado. O comportamento natural, ao se observar oligomerização em reações de RCM, é aumentar a diluição, ou, as vezes, encerrar a reação caso o material de partida tenha sido completamente consumido. Porém, esses comportamentos podem minimizar o rendimento da ciclização

desejada. No primeiro caso, aumentando a diluição indiscriminadamente, pode-se promover a decomposição do catalisador via mecanismo unimolecular.²¹² Já no segundo caso, a ausência do material de partida no meio de reação, não implica que a reação tenha terminado. Um tempo maior é muitas vezes necessário para se atingir o equilíbrio oligomerização-ciclopolimerização como demonstrado no texto.

O acompanhamento e as quantificações das reações de metátese com fechamento de anel através de RMN de ¹H devem ser realizados com extremo cuidado. Somente no caso do substrato **3a** esse acompanhamento pode ser feito a partir do desaparecimento dos sinais relativos ao substrato, uma vez que, para esse caso, somente oligômeros cíclicos foram obtidos.

Em contrapartida, o surgimento do sinal referente ao produto de RCM pode, em certos casos, ser referenciado para o acompanhamento das reações. A condição fundamental para isso é que o produto apresente pelo menos um sinal distinto dos sinais dos oligômeros lineares e cíclicos. Essa condição pode ser observada nos ciclos médios (7 e 8 átomos) e não foi observada nos macrociclos (14-20 átomos) estudados. Isso é devido, provavelmente, à tensão anelar presente nesses ciclos que promove uma variação nos deslocamentos químicos quando comparados aos substratos lineares.

2.6 Parte Experimental

2.6.1 Técnicas gerais e instrumentação

Todos os experimentos descritos, a menos quando especificado, foram realizados sob atmosfera de argônio e/ou nitrogênio usando-se linha de vácuo-gás e vidraria tipo Schlenk ou usando caixa seca marca MBraun equipados com freezer, analisadores de oxigênio e água e sistema de purificação de solventes (acoplado).

Os solventes utilizados foram purificados utilizando sistema desenvolvido pela empresa Glass Contour que elimina a necessidade de destilação.

Todos os solventes deuterados utilizados foram destilados sob atmosfera de nitrogênio imediatamente antes do uso e o oxigênio dissolvido removido através de borbulhamento com gás argônio ou congelamento com nitrogênio líquido.

A evolução de algumas reações foi acompanhada por cromatografia em camada delgada (CCD) analítica usando-se como fase estacionária sílica gel (Fluka 60) e revelada com vapor de iodo e eluídas com uma mistura de hexano:acetato de etila (95:5).

Nas cromatografias em coluna foi usada sílica gel marca Fluka G e eluidas com uma mistura de hexano:acetato de etila (97:3).

As análises de infravermelho foram realizadas em espectrômetro Bomem MB100 utilizando filme fino de suspensão da amostra em nujol sob placa de NaCl.

As análises de cromatografia a gás (CG) foram realizadas em cromatógrafo Agilent 6890 equipado com detector tipo FID e coluna Varian de sílica fundida CP WAX 52CB.

As áreas dos sinais dos cromatogramas foram referenciadas usando THN (1,2,3,4-tetraidronaftaleno) (tetralina) como padrão interno, e interpoladas em curvas de calibração adequadas as concentrações do material monitorado. A concordância entre as triplicatas dos acompanhamentos de reação de metátese com fechamento de anel para um mesmo substrato foi de, no máximo, 3%.

A análise de MALDI-TOF foi realizada no espectrômetro de massas Bruker OmniFlex MALDI-TOF equipado com laser de nitrogênio (337 nm) interfaceado com uma caixa seca MBraun. Os dados foram coletados no modo reflectron positivo, com voltagem de aceleração de 20 KV. Pireno foi utilizado como matriz. Ambas as soluções, matriz e analito, foram preparados em DCM em concentrações de 20 mg/mL e 1 mg/mL respectivamente. As amostras foram misturadas em uma proporção de matriz:analito de 20:1.

As análises elementares foram realizadas utilizando o equipamento PERKIN ELMER 2400 CHN.

Os espectros de RMN foram obtidos utilizando-se os aparelhos Brucker *AVANCE* 300, Brucker *AVANCE* 400 e/ou Brucker *AVANCE* 500. Todos os deslocamentos químicos foram medidos à temperatura ambiente, salvo quando relatado o contrário. As frequências de operação dos aparelhos e as referências utilizadas para cada núcleo são apresentadas na Tabela 2-2.

Tabela 2-2: Frequências de operação (MHz) e referências usadas nas análises de Ressonância Magnética Nuclear

Núcleo	Frequências de operação			Referência
	<i>AVANCE 300</i>	<i>AVANCE 400</i>	<i>AVANCE 500</i>	
³¹ P	120	160	200	Solvente/TMS
¹ H	300	400	500	Solvente/TMS
¹³ C	75	100	125	Solvente/TMS

2.6.2 Materiais de partida

2.6.2.1 Reagentes adquiridos comercialmente

Os reagentes e solventes adquiridos comercialmente e se encontram listados na Tabela 2-3.

Tabela 2-3: Reagentes e solventes adquiridos comercialmente utilizados nos procedimentos experimentais

Reagente/solvente	Pureza	Marca/Fabricante
Tetrahidrofurano (THF) *	P.A.	Fluka
Diclorometano *	P.A.	Fluka
Hexano *	P.A.	Fluka
Benzeno *	P.A.	Fluka
Clorofórmio*	P.A.	Fluka
Tolueno*	P.A.	Fluka
Dibromometano*	P.A.	Fluka
Sódio metálico	P.A.	Fluka
Hidreto de cálcio	P.A.	Fluka
Hidreto de sódio	P.A.	Fluka
Benzofenona	P.A.	Fluka
2,4,6-trimetilanilina	P.A.	Fluka
1-propanol (n-propanol)	P.A.	Fluka
acetato de etila	P.A.	Fluka
paraformaldeído	P.A.	Merck
Ácido clorídrico (HCl)	P.A.	Vetec
Dioxano	P.A.	Sigma-Aldrich
Bicarbonato de sódio	P.A.	Vetec
Éter etílico	P.A.	Vetec

Os solventes marcados com asterisco (*) foram tratados segundo os procedimentos descritos na literatura²¹⁴ sendo:

- Tetrahidrofurano, benzeno, tolueno e hexano, dessecados através de refluxo com sódio metálico usando benzofenona como indicador e o material destilado estocado sobre atmosfera de nitrogênio.
- Diclorometano, clorofórmio dessecados através de refluxo com pentóxido de fósforo e o material destilado estocado sobre atmosfera de nitrogênio.
- Glioxal, caso de coloração levemente amarelada, tratado com carvão ativado à quente.

Os demais reagentes e solventes foram usados sem nenhum tratamento prévio.

2.6.2.2 Síntese completa do catalisador GII-IMes

2.6.2.3 Síntese dos ligantes carbenos N-heterocíclicos^{36,215-217}

Síntese do glioxal-bis(2,4,6-trimetilfenil)imina

A uma solução de 2,4,6-trimetilanilina (60,5 g; 0,448 mmol) em n-propanol (320 mL) foi adicionado uma solução de glioxal (40% em água, 29,5 g; 0,203 mmol) dissolvido em 32 mL de n-propanol e 80 mL de água, sob agitação à temperatura ambiente. Imediatamente a mistura reacional tornou-se amarelo intenso. A mistura foi aquecida à 70° C em banho de silicone por uma hora. Após esse período foi adicionado 320 mL de água pré aquecida a 70° C e o sistema retirado do aquecimento, esfriado naturalmente à temperatura ambiente e em seguida posto em banho de gelo. Os cristais amarelos formados foram coletados por filtração a vácuo, lavados com água gelada e recristalizados usando o mínimo de n-propanol quente. (59,4g, 92%)

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 8,12 (s, 2H, HC=N), 6,92 (s, 4H, Ar-HC), 2,13 (s, 6H, Ar-*p*-CH₃), 2,18 (s, 12H, Ar-*o*-CH₃); RMN de ¹³C {¹H} (CDCl₃, 125 MHz): δ 18,2 (s, Ar-*o*-CH₃), 20,7 (s, Ar-*p*-CH₃), 126,5 (s, Ar-*o*-C), 128,9 (s, Ar-*m*-C), 134,1 (s, Ar-*p*-C), 147,4 [s, ipso-C], 163,0 [s, HC=N].

Síntese do cloreto de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazólio

Em um frasco de 500 mL o glioxal-bis(2,4,6-trimetilfenil)imina (10g, 34,2 mmol) foi dissolvido em 200 mL de acetato de etila. Após a completa dissolução, o sistema foi esfriado a 3° C (banho de gelo) e deixado sob agitação por, pelo menos 20 minutos para equilíbrio da temperatura. (solução A)

Em outro frasco, foi adicionado paraformaldeído (1,34g, 44,5 mmol) e HCl (4N em dioxano, 13,7 mL, 54,8 mmol) e agitado até a dissolução do paraformaldeído. (solução B)

A solução B foi adicionada, gota a gota, sob a solução A em banho de gelo. Após o termino da adição, o frasco foi removido do banho de gelo e agitado à temperatura ambiente por adicionais 150 minutos (duas horas e trinta minutos). O sólido formado foi filtrado e seco ao ar e dissolvido em DCM (10 mL). A essa solução foi adicionado bicarbonato de sódio para neutralização do HCl residual. O cloreto de sódio formado foi filtrado e à solução residual foi adicionado éter etílico que levou a precipitação do produto.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ 10,54 (s, 1H, N-HC=N), 7,67 (s, 2H, N-HC=CH-N), 6,97 (s, 4H, Ar-HC), 2,30 (s, 6H, Ar-*p*-CH₃), 2,12 (s, 12H, Ar-*o*-CH₃);

Síntese do tetrafluoroborato de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazólio

À solução de cloreto de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazólio (1,0 g; 2,93 mmol) em água (10 mL) preparada em Schlenk munido de barra de agitação magnética, foi adicionado, gota a gota, HBF₄ (0,309g; 3,52 mmol). Imediatamente formou-se um sólido branco e o sistema agitado por 15 minutos adicionais. Transcorrido esse tempo o solvente foi removido por filtração e o solvente residual evaporado à pressão reduzida. O sólido foi dissolvido em diclorometano e então hexano (5 mL) foi adicionado e o sistema resfriado à -30°C. Transcorridas 24 horas, os cristais obtidos foram filtrados e o solvente residual evaporado à pressão reduzida. O sólido branco obtido foi caracterizado por RMN como sendo o tetrafluoroborato de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazólio. Rendimento 1,12 g (2,85 mmol).

Síntese do 1,3-bis(mesitil)imidazol-2-ilideno

Em um schlenk munido de barra de agitação magnética o tetrafluoroboreto de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazólio (500 mg; 1,275 mmol) foi dissolvido em 5,0 mL de thf. À suspensão obtida, 143 mg (1,275 mmol) de tertbutóxido de potássio sólido foi adicionado e o sistema agitado por duas horas à temperatura ambiente. Após esse período, a solução se tornou clara e o solvente foi removido sob vácuo. O sólido obtido foi redissolvido em benzeno (duas porções de 2 mL) e filtrado através de Celite. A solução incolor e translúcida obtida foi submetida a redução de pressão para eliminação do solvente. Obteve-se um sólido branco caracterizado por RMN como 1,3-bis(mesitil)imidazol-2-ilideno. Rendimento 82% (389 mg, 1,05 mmol)

RMN ^1H (C_6D_6 , 300 MHz): δ 6,79 (s, 4H, Ar-HC); 6,47 (s, 2H, N-HC=CH-N); 2,14 (s, 18H, Ar-CH₃);

Síntese do GII-IMes

Ao GI (1,0g; 0,12 mmol) dissolvido em tolueno (20 mL) foi adicionado o IMes (407 mg;) dissolvido em 20 mL de tolueno. O sistema foi agitado à temperatura ambiente por duas horas e então o solvente foi removido mediante redução de pressão. O resíduo rosa foi suspenso em 40 mL de pentano e esfriado à -78°C durante uma noite quando então o solvente foi removido por filtração. Esse procedimento foi repetido uma vez mais para garantir a completa remoção do PCy₃ livre. Após a última lavagem o sólido rosa obtido foi seco sob vácuo durante 4 horas e caracterizado por RMN como sendo o

RMN ¹H (C₆D₆, 300 MHz): δ 19,92(s, 1H, =CH-Ar); 7,15(m, 5H, =CH-C₆H₅); 6,98 (m, 2H, N-Ar-H); 6,91 (s, 2H, N-HC=CH-N); 6,18 (m, 2H, N-Ar-H); 2,78-0,98 (m, 48H, Ar-CH₃ + Cy);

2.6.3 Procedimentos usados para reação de metátese com fechamento de anel.

2.6.3.1 Método de Ziegler – adição lenta

Diclorometano (10 mL) foi adicionado em um balão tritubulado previamente acoplado a um condensador e dois funis de adição com equalizadores de pressão e colocado sob refluxo de argônio. Soluções do dieno **1b** (35 mg, 0,13 mmol/L) e do derivado do complexo de Grubbs de segunda geração (GII-Imes) (5 mg, 0,0064 mmol/L), ambos em 10 mL de diclorometano e acondicionados cada um em seu respectivo funil de adição, foram adicionados, gota a gota, na solução de diclorometano em refluxo, num período de 15 minutos. Após esse período alíquotas foram retiradas a cada 15 minutos e a quantificação dos produtos determinada por cromatografia à gás e espectroscopia de massas usando MALDI-TOF.

2.6.3.2 Método da Adição direta

(a) *Alta diluição de substrato;*

Uma solução do dieno **1b** (14 mg, 0,052 mmol/L) e de tetralina (10 mg, 0,07 mmol/L) em 7,5 mL de DCM foi vigorosamente agitada. 100 µL dessa solução foram removidos para análise periódica dos produtos formados. Em seguida foi preparada uma solução de GII-IMes (9 mg, 0,011 mmol/L) e 2,5 mL dessa solução foi rapidamente adicionada, sob forte agitação, na solução contendo o dieno e a tetralina. Essa solução foi dividida em porções de 1 mL em frascos com tampa de teflon e hermeticamente fechados. Decorridos 15 minutos de agitação à temperatura ambiente, os frascos foram transferidos para um banho de óleo previamente

aquecido a 43°C e vigorosamente agitados à exceção de um que serviu para monitorar o tempo de 15 minutos de reação. Os frascos foram retirados do aquecimento, um a um, em períodos previamente estipulados (30, 45, 60, 90, 120 e 180 minutos) e esfriados antes da abertura dos mesmos. As conversões foram monitoradas periodicamente, através dessas alíquotas, por cromatografia à gás.

(b) *Alta concentração do substrato*

Uma solução de GII-IMes (4 mg, 0,005 mmol/L) em 0,5 mL de DMC foi adicionada rapidamente em uma solução de **1b** (27 mg, 0,100 mmol/L) e tetralina (14 mg, 0,100 mmol/L) em 0,5 mL. Esse procedimento foi repetido para as diversas alíquotas necessárias para realização da análise periódica dos produtos formados e as etapas subseqüentes são as mesmas descritas em (a), ou seja, agitação a temperatura ambiente por 15 minutos e transferência para banho de óleo.

(c) *Alta concentração de substrato seguido de diluição*

O procedimento descrito no item (b) foi realizado e após os 15 minutos de agitação à temperatura ambiente, 19 mL de DCM foi adicionado à reação ([substrato] = 5 mmol/L). O meio de reação foi, rapidamente, dividido em porções de 1 mL e, em seqüência foram realizadas as mesmas etapas as descritas em (a).

Para reações diluídas para 2,5 mmol/L, o procedimento descrito em (a) foi realizado e decorridos os 15 minutos de agitação à temperatura ambiente, 10 mL de DCM foi adicionado ao meio de reação. Para reações diluídas para 0,5 mmol/L, a 1 mL da reação de concentração de substrato igual a 5 mmol/L foi adicionado em 9 mL de DCM. Os procedimentos de amostragem e análise são os mesmos descritos em (a).

2.6.4 Caracterização dos ciclos inéditos obtidos por RCM

4c: RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ 5,68 (m, 1H, -HC=), 5,53 (m, 1H, -HC=), 4,39 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5,58$ Hz, 2H, - $\text{H}_2\text{C-CO-}$), 3,35 (br, 2H, - $\text{CH}_2\text{-C=O}$), 2,47 (br, 2H, - $\text{H}_2\text{C-CH=}$); RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 125 MHz): δ 173,5 (s, C=O), 129,33 (s), 118,82 (s), 65,79 (s), 33,68 (s), 30,18 (s). HR-MS ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$, M^+) calculado m/z 112,05243, encontrado m/z 112,05341.

4b: RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ 5,45 (m, 2H, -HC=), 4,12 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5,5$ Hz, 2H, - $\text{H}_2\text{C-O-}$), 2,28 (m, 4H, - $\text{CH}_2\text{-C=O}$ e - $\text{H}_2\text{C-CH=}$), 2,09 (m, 2H, - $\text{H}_2\text{C-CH=}$), 1,76 (m, 2H, - $\text{CH}_2\text{-}$), 1,62 (m, 2H, - $\text{CH}_2\text{-}$); RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 125 MHz): δ 174,77 (s,

C=O), 134,40 (s), 124,74 (s), 61,72 (s), 35,47 (s), 28,56 (s), 25,2 (s), 24,8 (s), 22,86 (s). HR-MS ($C_9H_{14}O_2$, M^+) calculado 154,09938, encontrado 154,09972.

2.6.5 Preparação dos produtos de ADMET do substrato 1a

Uma solução do GII-IMes (17 mg, 0,02 mmol/L) em 2 mL de DCM foi adicionado em uma só porção a uma solução de **1a** (106 mg, 0,4 mmol/L) em 2 mL de DCM. A solução resultante foi vigorosamente agitada à temperatura ambiente por 15 minutos e então colocada sob refluxo por adicionais 45 minutos (1 hora de reação). O volume da solução foi reduzido sob vácuo para 0,5 mL e esse material submetido à cromatografia em coluna (sílica gel; Acetato de etila:hexano, 1:9). As diversas tentativas de isolar os componentes dessa mistura não lograram sucesso, pois, os valores de R_f dos produtos obtidos nesse sistema eram muito próximos. Após a remoção do solvente sob vácuo, a mistura de produtos foi obtida como um líquido incolor com rendimento de 85mg. (80% com base na quantidade empregada de substrato). A análise de RMN não é consistente com um único oligômero e, alguns desses oligômeros foram observados na espectroscopia de massas (vide Figura 2-32, página 39).

RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 5,77 (m, 3H, $H_2C=$), 5,37 (m, 15H, $-HC=CH-$), 5,28 (m, 4H, $-HC=CH_2$), 4,03 (m, 16H, $-H_2CO-$), 2,26 (m, 3H, $-H_2CC=O$), 1,99 (br, 29H, $-CH_2-$), 1,59 (br, 32H, $-H_2CH=$), 1,25 (m, 96H, $-CH_2-$); RMN de $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 125 MHz): δ 173,9 (s, CO_2), 137,1 (s), 129,1 (s), 125,3 (s), 64,2 (s), 63,7 (s), 34,3 (s), 32,5 (s), 32,1 (s), 29,3 (m), 28,1 (s), 25,9 (m), 25,0 (s), 23,2 (s).

3 Estudo da reatividade de Carbenos N-Heterocíclicos frente a clusters tetranucleados de irídio

3.1 Introdução

A primeira definição de clusters metálicos foi elaborada por Cotton como sendo compostos moleculares que contém dois ou mais átomos metálicos e que possui pelo menos uma ligação direta metal-metal.^{218,219} Em outras palavras, cluster metálico é definido como sendo um composto em que dois ou mais átomos metálicos se encontram ligados diretamente e cujas ligações metal-metal contribuem de modo significativo para sua entalpia de formação.²²⁰

A motivação principal para pesquisa com clusters metálicos surgiu a partir dos anos setenta, em especial com a crise do petróleo. Essas pesquisas eram fundamentadas na possibilidade de um comportamento dual dessa classe de compostos frente a reações catalíticas. Um primeiro comportamento esperado é uma alta seletividade (característica encontrada mais freqüentemente em sistemas catalíticos homogêneos) devido ao fato do composto estar em uma mesma fase que o substrato. Por outro lado, a presença de ligações entre metais conferiria a esses compostos uma alta atividade catalítica (característica encontrada mais freqüentemente em sistemas catalíticos heterogêneos).²²⁰

Além dessas expectativas alguns outros argumentos podem ser usados para justificar o uso de clusters em sistemas catalíticos, tais como:

- Diferente dos complexos com um centro metálico, os clusters metálicos permitem uma variedade de modos de coordenação dos ligantes ao poliedro metálico tal qual apresentado nas Figura 3-1 e Figura 3-2 abaixo:

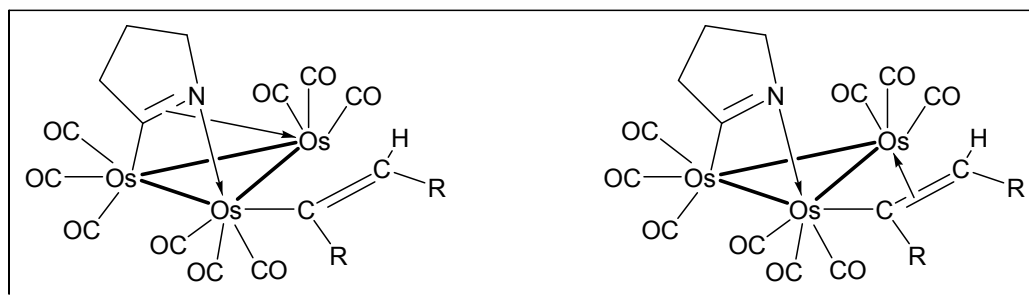


Figura 3-1: Exemplo de mudança no modo de interação dos ligantes no cluster de ósmio formando dois isômeros $[\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_3\}]$ ^{221,222}

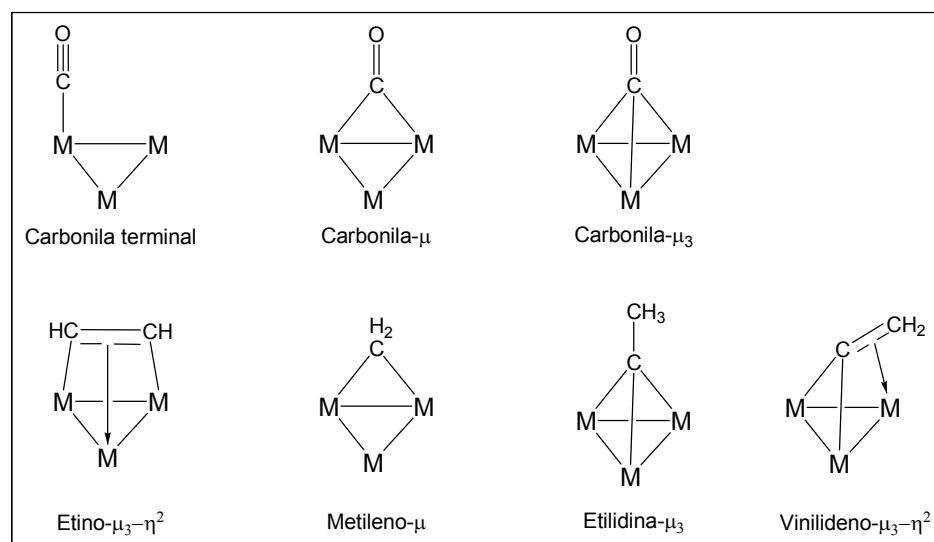


Figura 3-2: Exemplos de modos de coordenação de moléculas e fragmentos frequentemente encontrados em clusters metálicos.

- Devido à proximidade dos centros metálicos, os ligantes teriam a oportunidade de migrar de um centro metálico para outro. Como apresentado na Figura 3-3.

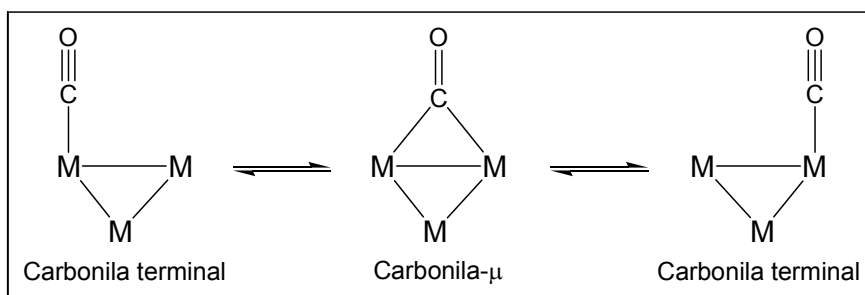


Figura 3-3: Exemplo de migração de ligantes entre os centros metálicos de um cluster.

Entretanto, atualmente, há poucos exemplos bem documentados de reações catalisadas por clusters metálicos^{221,223} apesar de existirem vários trabalhos nos quais o cluster é usado como pré-catalisador.²²⁴ A principal razão para este fato é que, frequentemente, durante a reação catalítica, ocorre a fragmentação do cluster, resultando em complexos mononucleares que podem ser as espécies ativas nas reações de catálise.

Uma das alternativas para se tentar evitar a fragmentação do cluster é o uso de ligantes orgânicos que estabilizem o esqueleto metálico do cluster durante o processo catalítico. Essa estabilização pode ser de caráter eletrônico ou ainda estrutural, através de um ligante em ponte entre dois ou mais centros metálicos forçando-os a permanecerem juntos durante a reação. Os ligantes fosforados tais como as fosfinas e fosfidos são os mais usados para promover essa estabilização nos clusters metálicos, seja devido as suas características

eletrônicas (Figura 3-4A) ou pela possibilidade de coordenar-se em ponte entre dois centros metálicos (Figura 3-4B).

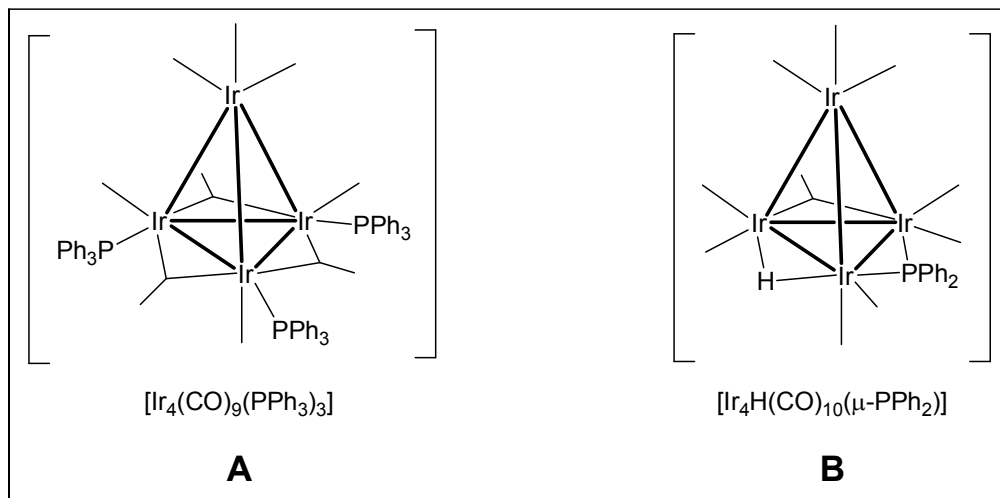


Figura 3-4: (A) Estabilização eletrônica com PPh_3 e (B) Estabilização com um ligante fosfido em ponte

3.1.1 Estruturas dos clusters carbonilados

As estruturas dos clusters carbonilados podem ser descritas em termos de um conjunto de regras de contagem de elétrons análogas àquelas desenvolvidas por Sidgwick e Powell²²⁵ e por Nyholm e Gillespie^{226,227} para moléculas simples dos elementos representativos, fundamentados em ligações localizadas entre os núcleos metálicos.

Entretanto, no caso de clusters deficientes em elétrons, tais como os boranos ou clusters carbonilados de nuclearidade maior que cinco, não era possível racionalizar a contagem de elétrons através da analogia por moléculas simples dos elementos representativos. Desta forma, foi necessário o desenvolvimento de modelos fundamentados em ligações deslocalizadas para que essa classe de estruturas fosse mais bem descrita.

3.1.1.1 Modelos das ligações localizadas

*Regra dos 18 elétrons*²²⁸

A regra dos 18 elétrons pode ser aplicada para sistemas simples e de baixa nuclearidade e considera as ligações metal-metal localizadas nas arestas do poliedro metálico, do tipo dois centros e dois elétrons. Os elétrons das ligações metal-metal e metal-ligante (δ e π) são acomodados nos nove orbitais atômicos do metal (um s + três p + cinco d), o que leva a configuração estável de 18 elétrons.

No caso mais simples do $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ a contagem de elétrons pode ser realizada analisando o fragmento $[\text{Ir}(\text{CO})_3]$. Por esse fragmento pode-se inferir que a cada centro metálico (Ir^0 , d^9) estão associados três ligantes CO doadores de um par de elétrons cada um

perfazendo um total de 15 elétrons por fragmento. Os três elétrons faltantes podem ser atribuídos através da ligação entre este centro metálico e outros três centros metálicos perfazendo um total de 18 elétrons de valência. Ou seja, a presença de três ligações metal-metal permite que cada átomo de irídio obedeça, formalmente, a regra dos 18 elétrons.

*Regra do número atômico efetivo.*²²⁹

Entretanto, quando aplicada em sistemas mais complexos, com diversos tipos de ligantes, a regra dos 18 elétrons produz resultados insatisfatórios uma vez que em muitos casos os centros metálicos apresentam ligantes doadores de diferentes números de elétrons o que torna a contagem de elétrons diferente para cada fragmento metálico. Para solucionar esta questão é necessário que efetue a contagem de elétrons total do cluster ao invés da contagem de elétrons a partir dos fragmentos do cluster.

O número total de elétrons de valência no cluster, N pode ser calculado a partir da seguinte fórmula:

$$N = 18n - 2E$$

Conseqüentemente,

$$E = \frac{(18n - N)}{2}$$

Onde, n é o número de centros metálicos e E o número de ligações metal-metal que pode ser interpretado como o número de arestas do anel ou do poliedro metálico. Em outras palavras, pode-se dizer que um cluster metálico formado por n centros metálicos e com E ligações metal-metal, necessita de $18n - 2E$ elétrons de valência.

O número de elétrons de valência do cluster pode ser associado à forma geométrica do cluster. (Tabela 3-1)

Tabela 3-1: Relação entre o número total de elétrons de valência e a forma geométrica do cluster.

Número de elétrons de valência	Forma geométrica do cluster
34	Dímero
48	Triângulo
60	Tetraedro
72	Bipirâmide trigonal
86	Octaedro

Desta forma pode-se inferir o poliedro associado ao cluster. No caso de clusters do tipo $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ ou $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12-x}(\text{L})_x]$ (onde L é um ligante doador de um par de elétrons) que possuem 60 elétrons de valência tem-se $E = (18 \times 4 - 60)/2 = 6$ ligações metal-metal ou arestas correspondente a um tetraedro.

Entretanto, a regra do número atômico efetivo não é eficaz para diversos clusters com nuclearidade 6 ou maior uma vez que as arestas do poliedro metálico não representam, necessariamente, ligações formais entre dois centros metálicos e dois elétrons. Além disso, devido à capacidade de oxidação e redução dos metais, ou seja, à capacidade de doar ou receber elétrons quando o cluster recebe elétrons ocorre a ruptura de uma ligação metal-metal e quando doa elétrons, freqüentemente, há a formação de uma ligação dupla entre metais.

3.1.1.2 Modelos de ligações deslocalizadas

Para casos de clusters de nuclearidade 6 ou superior pode ser aplicada a regra desenvolvida por Wade²³⁰ para racionalização da geometria de boranos (clusters de hidretos e boro) e aperfeiçoada por Mingos e Lauher^{231,232} para ser aplicada para clusters metálicos.

Por serem deficientes em elétrons as ligações entre os hidretos e os boros nos boranos não podem ser interpretados como a ligação entre dois átomos e dois elétrons, como ocorre no caso dos hidrocarbonetos. Devido a essa dificuldade Wade desenvolveu um modelo denominado ligações multicêntricas que podem ser aplicadas a uma classe de poliedros denominados deltaedros (poliedros formados por faces triangulares que se assemelham a letra grega delta Δ). Por esse modelo um par de elétrons pode ser usado para compor a ligação de dois ou três átomos.^{230,233-235}

Como as estruturas dos clusters metálicos carbonilados se assemelham às dos boranos, foi proposta uma analogia entre boranos e os clusters metálicos carbonilados de mesma nuclearidade.²³⁰ Essas regras de wade podem ser resumidas em:

- Somente três orbitais híbridos podem ser usados para ligações metal-metal por fragmento metálico. Os outros seis orbitais remanescentes serão usados para as ligações entre os centros metálicos e as carbonilas através de ligações σ e π .
- Os seis orbitais remanescentes são preenchidos primeiramente o que requer $6n$ elétrons do cluster, sendo n o número de centros metálicos presentes.
- A geometria do cluster pode ser estabelecida a partir da seguinte fórmula: $S = (N - 12n)/2$, onde, S é o número de pares de elétrons envolvidos em ligações metal-metal; N o número de elétrons de valência do cluster; e n o número de vértices do decaedro metálico.

Para clusters metálicos em que o número de pares de elétrons envolvidos em ligações metal-metal (S) é maior que o número de vértices do poliedro metálico (n) estabeleceu-se a mesma nomenclatura utilizada para os boranos (Figura 3-5).²³⁴ Assim, quando o $S = n+1$ o cluster é possuem estrutura *closo*, um nome derivado do grego para gaiola, com um átomo metálico em cada vértice de um deltaedro fechado e nenhuma ligação M–L–M. Quando $S = n + 2$, a estrutura é denominada como *nido*, derivado da palavra em latim para ninho e pode ser vista como uma estrutura derivada do *closo* que perdeu um vértice, mas que possui tanto ligações M-M quanto ligações M–L–M. Quando $S = n + 3$ a estrutura é denominada *arcano*, derivado da palavra grega para aranha. Essa estrutura pode ser vista como um derivado da estrutura *closo* sem dois de seus vértices e, da mesma forma que na estrutura *nido* possui ligações do tipo M-M e M–L–M.

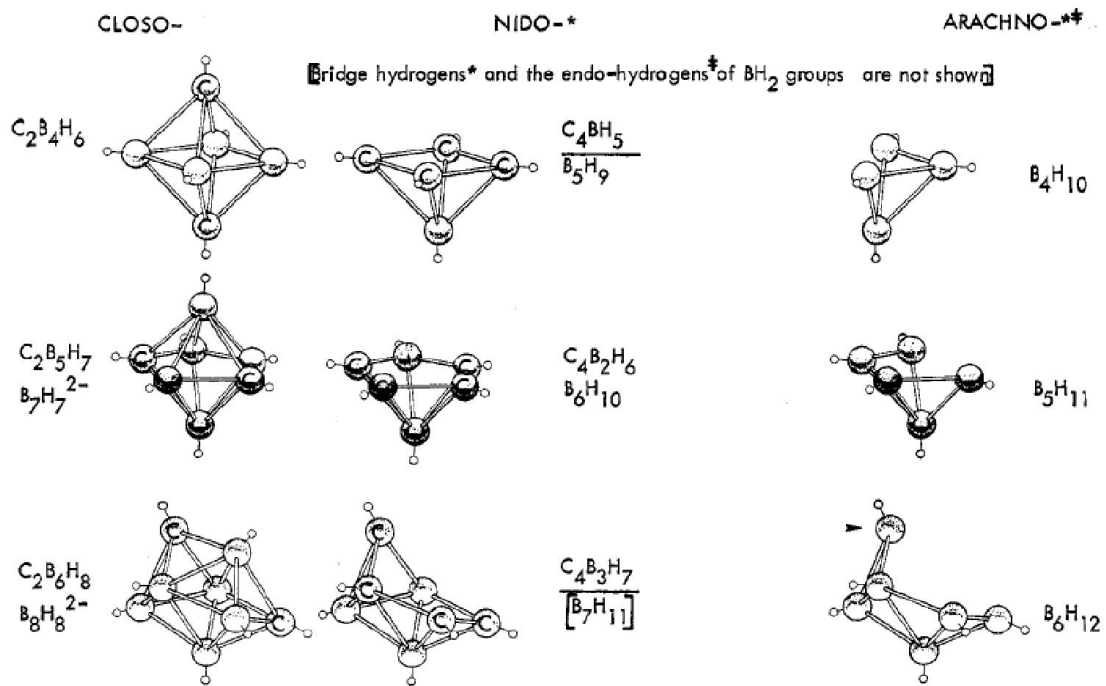


Figura 3-5: Exemplos de estruturas de clusters carboranos e boranos tipo *closo*, *nido* e *arcano*.²³⁴

A argumentação teórica para as regras de Wade²³⁶ pode ser estabelecida a partir de cálculos teóricos dos orbitais moleculares do borano. Para exemplificar pode-se trabalhar com o composto de estrutura do tipo *closo* onde $S = n + 1$, como, por exemplo o composto $[B_6H_6]^{2-}$

Uma ligação B-H utiliza um orbital e um elétron do átomo de Boro e os três orbitais restantes assim como os dois elétrons restantes para formação do esqueleto. O orbital híbrido *sp*, denominado orbital radial, apresenta-se apontado para o interior da estrutura.(Figura 3-6)



Figura 3-6: Orbital radial do borano.²³⁶

Os outros dois orbitais *p* do boro são chamados de orbitais tangenciais e são perpendiculares ao orbital radial. (Figura 3-7)

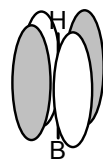


Figura 3-7: Orbitais tangenciais do borano.²³⁶

Considerando a estrutura $[B_6H_6]^{2-}$ contendo seis átomos de boro tem-se 18 orbitais atômicos. A partir da combinação linear desses 18 orbitais atômicos do átomo de Boro podem-se obter os 18 orbitais moleculares para o cluster octaédrico B_6H_6 sendo aqueles com caráter ligante apresentados na Figura 3-8 abaixo:

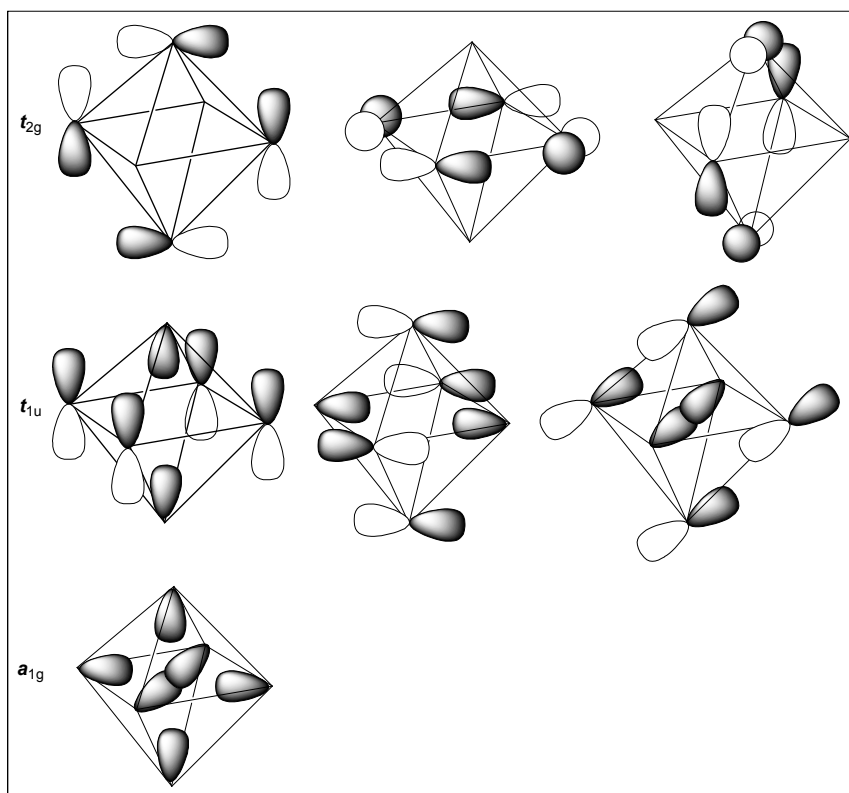


Figura 3-8: Orbitais moleculares ligantes radiais e tangenciais para o $B_6H_6^{2-}$.²³⁶

O orbital molecular de menor energia (a_{1g}) é totalmente simétrico e obtido a partir das contribuições em fase de todos os orbitais radiais. Em seqüência, com maior energia, estão os orbitais moleculares triplamente degenerados (t_{1u}) formados a partir da combinação de quatro

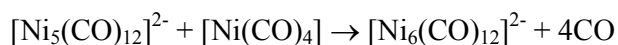
orbitais tangenciais e dois radiais. Com energia acima desses três orbitais degenerados encontram-se outros três orbitais (t_{2g}) de caráter tangencial obtendo assim um total de sete orbitais ligantes. Desta forma, para o composto $[B_6H_6]^{2-}$, há sete pares de elétrons para serem acomodados (seis pares relativos aos seis átomos de boro e um par relativo à carga do composto) que preenchem os sete orbitais ligantes do esqueleto metálico e conseqüentemente originam um composto estável de acordo com a regra $S = n + 1$. De maneira análoga, a molécula neutra $[B_6H_6]$ não existe devido à deficiência de elétrons para se preencher todos os orbitais moleculares ligantes do composto.²³⁶

A partir das regras de Wade podem-se prever os deltaedros formados para um determinado número de pares de elétrons esqueletais, ou seja, envolvidos em ligações B-B nos boranos. Analogamente, as regras de Wade podem ser aplicadas para clusters organometálicos carbonilados considerando-se, ao invés dos elétrons envolvidos em ligações B-B, àqueles envolvidos em ligações Metal-Metal. A Tabela 3-2 a seguir relaciona a forma do deltaedro com o número de elétrons esqueletais.

Tabela 3-2: Relação entre a forma do deltaedro e o número de elétrons esqueletais do cluster

S	Deltaedro de referencia	Número de átomos no esqueleto do deltraedro (n)		
		Closo ($S = n + 1$)	Nido ($S = n + 2$)	Arcano ($S = n + 3$)
5	Tetraedro	4	3	2
6	Bipiramide trigonal	5	4	3
7	Octaedro	6	5	4
8	Bipiramide pentagonal	7	6	5

A prática aplicação para clusters carbonilados pode ser observada como se segue para a seguinte reação:



No caso do $[Ni_5(CO)_{12}]^{2-}$ por exemplo, tem-se a configuração $3d^8, 4s^2$ possuindo, portanto, 10 elétrons de valência por centro metálico. Considerando que cada carbonila contribui com 2 elétrons e ainda 2 elétrons que compõe a carga negativa do composto, o número total de elétrons é $N = \{(10 \times 5) + (12 \times 2) + 2\} = 76$ elétrons. Pela primeira regra de Wade “Somente três orbitais híbridos podem ser usados para ligações metal-metal por fragmento metálico. Os outros seis orbitais remanescentes serão usados para as ligações entre os centros metálicos e as carbonilas através de ligações σ e π ” restando 7 orbitais. O

preenchimento dos 6 orbitais restantes requer 6×2 elétrons para cada centro metálico o que totaliza 60 elétrons para o referido cluster. Desta forma tem-se

$$S = \{76 - (6 \times 2 \times 5)\} : 2 = 8$$

A estrutura é então uma derivação do bipirâmide pentagonal. Entretanto, como $S = n + 3$ $8 = n + 3$ a estrutura é do tipo arcano em que dois dos vértices do poliedro estão ausentes donde origina uma estrutura bipirâmide trigonal.

De maneira análoga, no caso do $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ tem-se um número total de elétrons de valência de $N = \{(10 \times 6) + (12 \times 2) + 2\} = 86$. Aplicando-se a primeira regra de Wade observa-se que o número de elétrons envolvidos em ligações entre os centros metálicos e as carbonilas é $6 \times 6 \times 2 = 72$. Desta forma tem-se

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

A estrutura é então um octaedro com uma nomenclatura closo ($S = n + 1$ $7 = 6 + 1$).

A partir do mesmo raciocínio podemos inferir que para os clusters carbonílicos tetranucleados da série $[\text{M}_4(\text{CO})_{12}]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$ e Ir) tem-se $S = \{(9 \times 4) + (6 \times 2 \times 4)\} / 2 = 6$. A estrutura desses compostos deriva de um bipirâmide trigonal com um vértice a menos ($S = n + 2$), sendo, neste caso, um tetraedro.

3.1.2 Classificação dos clusters

Uma das classificações mais empregadas é a de clusters homonucleares, que são clusters que contém apenas um tipo de átomo metálico e heteronucleares que são aqueles que contém pelo menos dois tipos diferentes de átomos metálicos.²³⁷

Outra classificação importante é relacionada ao tipo de ligante que predomina na esfera de coordenação do cluster. Clusters de metais de transição do início da série de transição são deficientes em elétrons e coordenam-se, preferencialmente, a ligantes π -doadores (ou π -básicos) tais como Cl^- , Br^- , I^- e OR^- . Enquanto que clusters de metais do final da série de transição com baixo estado de oxidação coordenam-se, preferencialmente, a ligantes π -aceptores (ou π -ácidos) tais como CO , NO e CNR . Dentre os ligantes π -aceptores, a carbonila é, sem dúvida, a mais empregada. Isto é devido à versatilidade de coordenação, que pode ser de modo terminal, em ponte (μ -CO) ou triplamente em ponte (μ_3 -CO) (Figura 3-2, página 62). Desta forma, os clusters que contém carbonila em sua esfera de coordenação são conhecidos como *clusters carbonílicos*.

3.1.2.1 Clusters carbonílicos homonucleares

Os clusters carbonílicos de rutênio e os de ródio foram os mais utilizados como catalisadores enquanto que os clusters de ósmio serviram de modelo na analogia entre clusters e superfícies metálicas, uma vez que as ligações entre Os-Os e Os-ligante são bastante robustas. O interesse em se investigar a reatividade dos clusters de rutênio e ródio em sistemas catalíticos deve-se, principalmente, a grande reatividade dos compostos mononucleares desses metais como catalisadores. O número de trabalhos publicados com clusters de ósmio, rutênio e ródio contrasta com a escassez daqueles publicados com o irídio, apesar da versatilidade da química dos compostos mononucleados de irídio(I). Essa observação deve-se, principalmente, à baixa solubilidade do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (**1**) em solventes orgânicos convencionais usados em síntese e catálise, além de sua relativa inércia frente a reagentes de caráter nucleofílico ou eletrofílico.

Uma das alternativas interessantes para investigar a atividade catalítica de clusters de irídio é a substituição de carbonilas por ligantes orgânicos na esfera de coordenação do cluster **1** que altera não somente a solubilidade como também a reatividade desse cluster.

3.1.3 Clusters derivados do $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ e suas principais reações

Dentre os principais tipos de reações envolvendo o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (**1**) e seus derivados destacam-se as reações de adição de agentes eletrofílicos e as reações com agentes nucleofílicos.

3.1.3.1 Reações de clusters derivados do $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (**1**) com eletrófilos

A densidade eletrônica no esqueleto metálico do cluster **1** não é suficientemente grande para promover uma interação eficaz entre compostos que possuem características eletrofílicas e o poliedro metálico. Isso é devido ao grande número de carbonilas coordenadas que possuem forte caráter π -acceptor, associado ao fraco caráter σ -doador e, portanto, torna o poliedro metálico deficiente em elétrons (Figura 3-9). Devido a essa característica, o cluster **1** é praticamente inerte frente a eletrófilos.

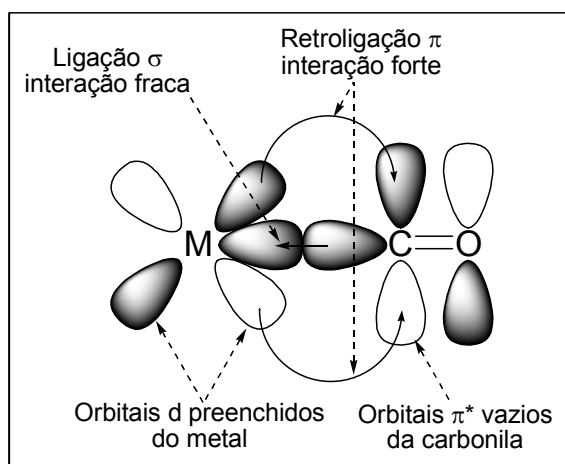


Figura 3-9: Modos de interação do ligante carbonila ao centro metálico.

O aumento da densidade eletrônica no poliedro metálico pode ser obtido a partir da substituição de uma carbonila por um halogênio (normalmente bromo) formando um cluster aniônico tal qual apresentado na Figura 3-10.

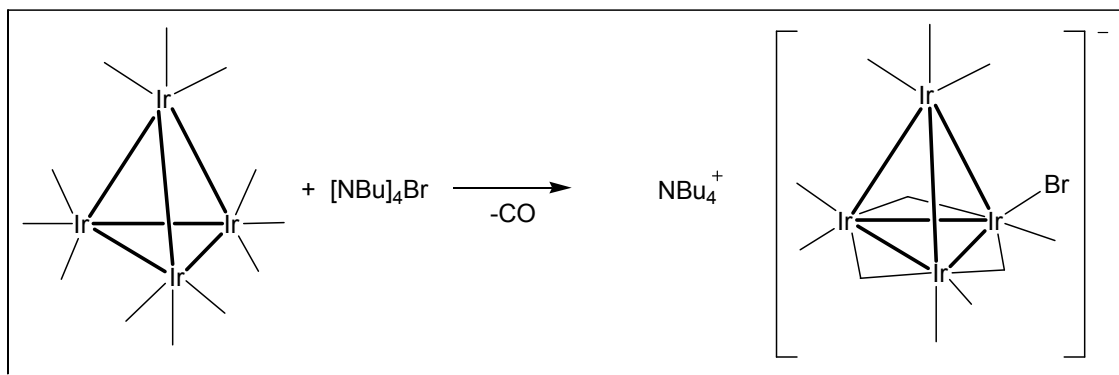


Figura 3-10: Formação do cluster aniônico $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]^-$ (2) a partir da reação entre $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (1) e $[\text{NBu}_4]\text{Br}$.

O aumento da densidade eletrônica faz com que os clusters aniônicos derivados de 1 interajam bem com agentes eletrofílicos. Dentre esses agentes destacam-se os ácidos, tais como HBF_4 , CF_3COOH ou HX ($\text{X}=\text{haletos}$) e os compostos catiônicos tais como $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ e $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]^+$. (Figura 3-11)

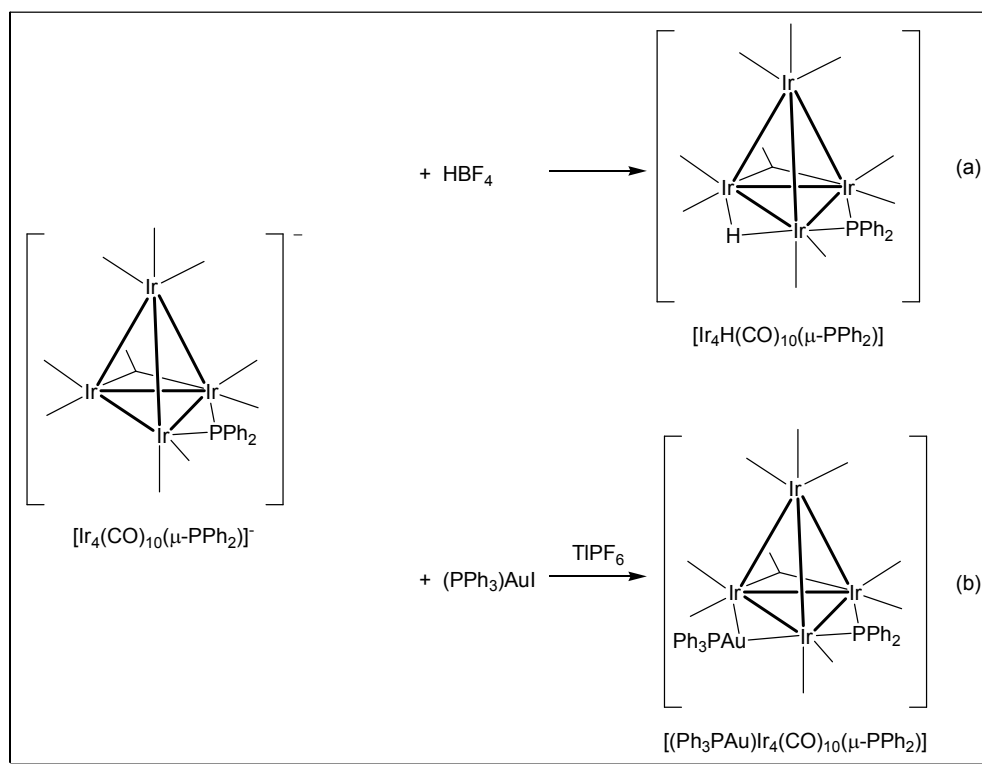


Figura 3-11: Reações entre um derivado aniônico de 1 $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]^-$ (3) com: (a) HBF_4 formando o cluster $[\text{Ir}_4\text{H}(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4)²³⁸ e com (b) $[\text{PPh}_3\text{Au}]^+$ formando o cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (5).

A reação de protonação é, normalmente, reversível e o cluster pode ser desprotonado com haletos ou bases não coordenantes como, por exemplo, DBU, em solventes apropriados formando novamente um cluster aniônico. (Figura 3-12)

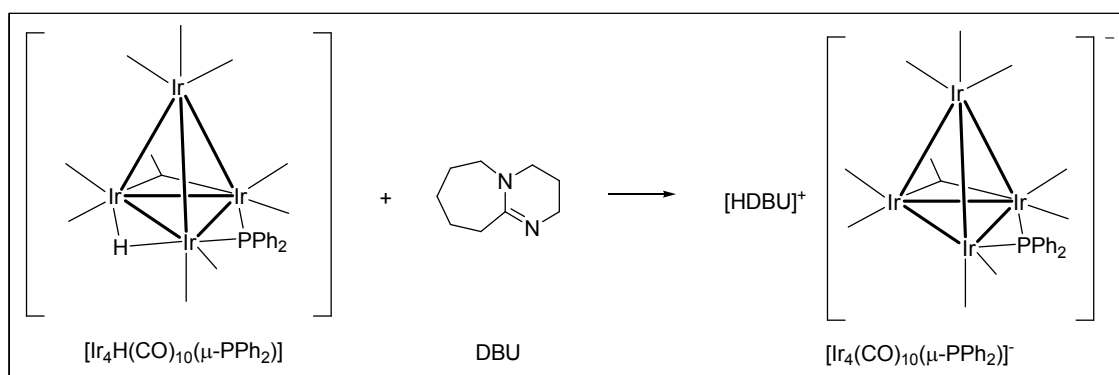


Figura 3-12: Reação de desprotonação do cluster 4 usando DBU como base formando o ânion $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]^-$.

3.1.3.2 Reações de clusters derivados do $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ com nucleófilos

De maneira geral, as reações de clusters com agentes nucleofílicos podem ocorrer de duas formas distintas: através do rompimento das ligações metal-metal gerando produtos de adição e alterando a estrutura dos clusters ou através da substituição de ligantes.²³⁷

- As reações de adição normalmente ocorrem em clusters de metais de transição do primeiro e segundo períodos com rompimento da ligação M-M, (Figura 3-13) uma vez que nesses compostos, as ligações metal-metal são freqüentemente mais fracas que as ligações metal-ligante ou através do rompimento da ligação π em caso de clusters que possuem ligações insaturadas entre metais (Figura 3-14).

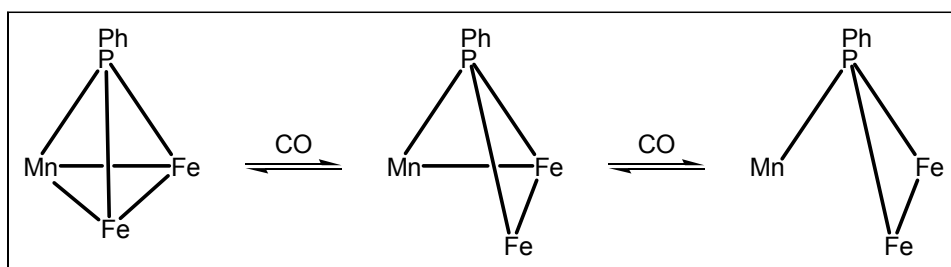


Figura 3-13: Exemplo de reação de adição na qual ocorre rompimento da ligação M-M²⁴⁰.

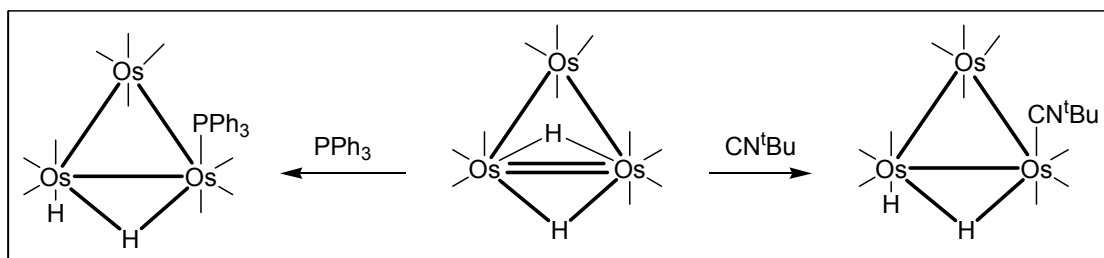


Figura 3-14: Exemplo de reação de adição na qual ocorre rompimento da ligação insaturada $\text{M}=\text{M}$ ^{241,242}.

- Para os clusters formados com metais do terceiro período as reações ocorrem normalmente através da substituição de ligantes (Figura 3-15).^{243,244}

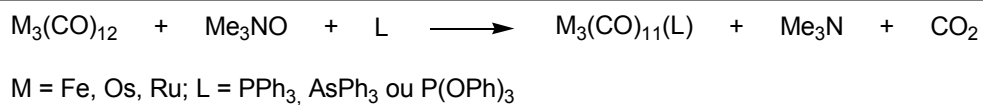


Figura 3-15: Exemplo de reação de substituição de ligante na qual é preservado o esqueleto metálico.

3.1.3.3 Reações de substituição de ligantes

Normalmente, esse tipo de reação ocorre com clusters de metais do meio/final da série de transição e que possuem ligações saturadas que é o caso específico do cluster **1** e seus derivados.

Para **1**, a substituição das carbonilas pode ser realizada através de dois processos: ativação térmica ou ativação química.

Na ativação térmica, o cluster carbonílico original é aquecido na presença do ligante. O aquecimento pode promover o rompimento da ligação carbonila-metal formando então um sítio vago na esfera de coordenação do metal, que é ocupado pelo ligante (mecanismo dissociativo), ou ainda promover a coordenação do ligante ao centro metálico com subsequente rompimento da ligação carbonila-metal (mecanismo associativo). Porém, o uso da ativação térmica para reações de substituição de carbonilas por fosfinas e outros ligantes é pouco seletiva, obtendo-se, normalmente, uma mistura de produtos derivados de mono-, di-, e tri-substituição além de compostos com diferentes nuclearidades. Isso se deve ao fato de que a alta temperatura necessária para solubilizar **1** também favorece a substituição múltipla e, potencialmente, a fragmentação do esqueleto metálico do cluster uma vez que as entalpias das ligações metal-metal e das ligações metal-ligante possuem magnitude comparáveis.

Uma argumentação para a obtenção preferencial de derivados polissubstituídos em relação a derivados monossubstituídos é que a primeira substituição de carbonilas por ligantes com menor característica π -aceptora provoca uma mudança na estrutura do cluster gerando carbonilas em ponte tal qual apresentado na Figura 3-16.

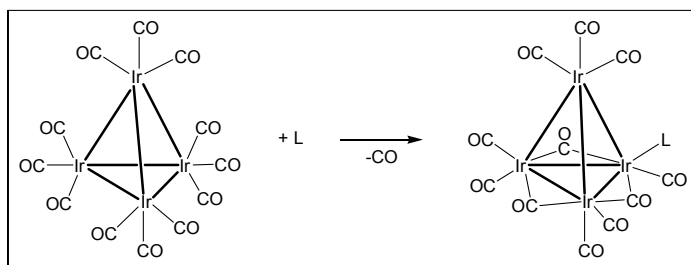


Figura 3-16: Mudança na estrutura do cluster [Ir₄(CO)₁₂] provocada pela inserção de um ligante com menor característica π -aceptor.

Essas carbonilas em ponte transferem densidade eletrônica do átomo de irídio substituído por L para aqueles ainda não substituídos. O aumento da densidade eletrônica nos átomos de irídio não substituídos facilita a perda de carbonila via mecanismo dissociativo gerando então um sítio vago na esfera de coordenação do metal que pode ser preenchido pelos ligantes presentes no meio de reação.

Uma forma mais seletiva de se obter produtos de substituição é através da ativação química do cluster. Um dos reagentes mais utilizados para esse fim é o Me_3NO , que promove a oxidação de uma carbonila a dióxido de carbono, e este se dissocia formando um sítio vago na esfera de coordenação do metal tal qual apresentado na Figura 3-15.²⁴⁴

Infelizmente, devido a alta temperatura necessária para solubilizar **1**, o uso de Me_3NO como agente descarbonilante em conjunto com um agente nucleofílico não é eficaz para síntese de derivados mono e dissustituídos desse cluster.

A rota mais eficaz e seletiva para síntese de derivados monossustituídos de **1** foi desenvolvida por Vargas²⁴⁵ usando um cluster aniônico sintetizado por Chini.²⁴⁶

Chini observou que a reação entre **1** e $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ em thf sob refluxo produz um único produto caracterizado como $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$ (**2.1**) mesmo em excesso de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$. Por outro lado, Vargas observou que neste cluster, o haleto encontra-se fracamente ligado ao centro metálico e pode ser facilmente substituído por nucleófilos fortes como as fosfinas e fosfitos terciários, arsinas e CO .²³⁸ (Figura 3-17)

No caso de fosfinas primárias e secundárias, e de nucleófilos mais fracos torna-se necessária a utilização de um reagente auxiliar para a remoção do haleto, normalmente, empregam-se sais de prata como o AgSbF_6 ou tálio para esse fim. Além disso, a remoção de haletos do meio de reação é importante uma vez que o mesmo é uma base suficientemente forte para promover a desprotonação das fosfinas primárias e secundárias coordenadas ao centro metálico. Neste caso a reação é feita a uma temperatura baixa para reduzir a reatividade do intermediário $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}]$ deficiente em elétrons.

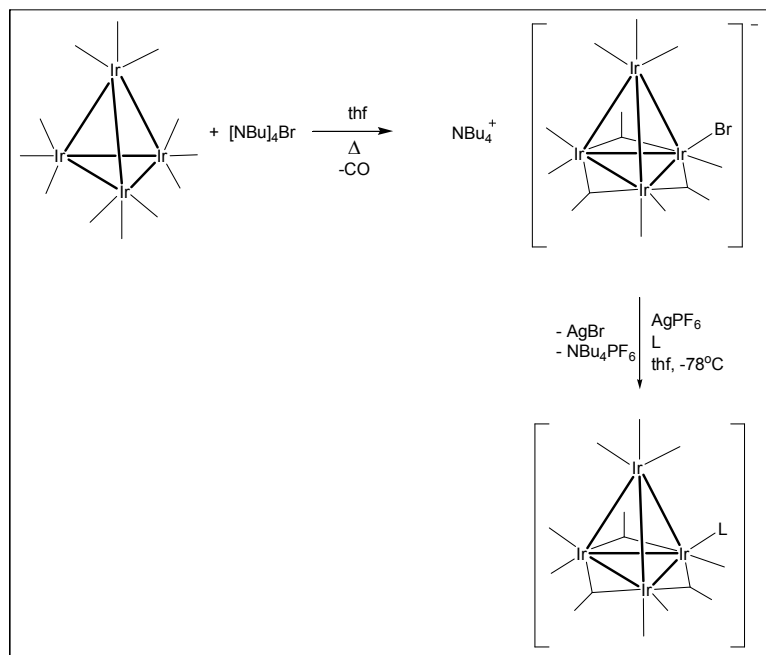


Figura 3-17: Rota desenvolvida por Vargas para obtenção de derivados monossustituídos a partir de **1**.

O cluster **2.1** apresenta grande versatilidade para reações de obtenção de clusters monossustituídos sendo algumas dessas representadas na Figura 3-18.

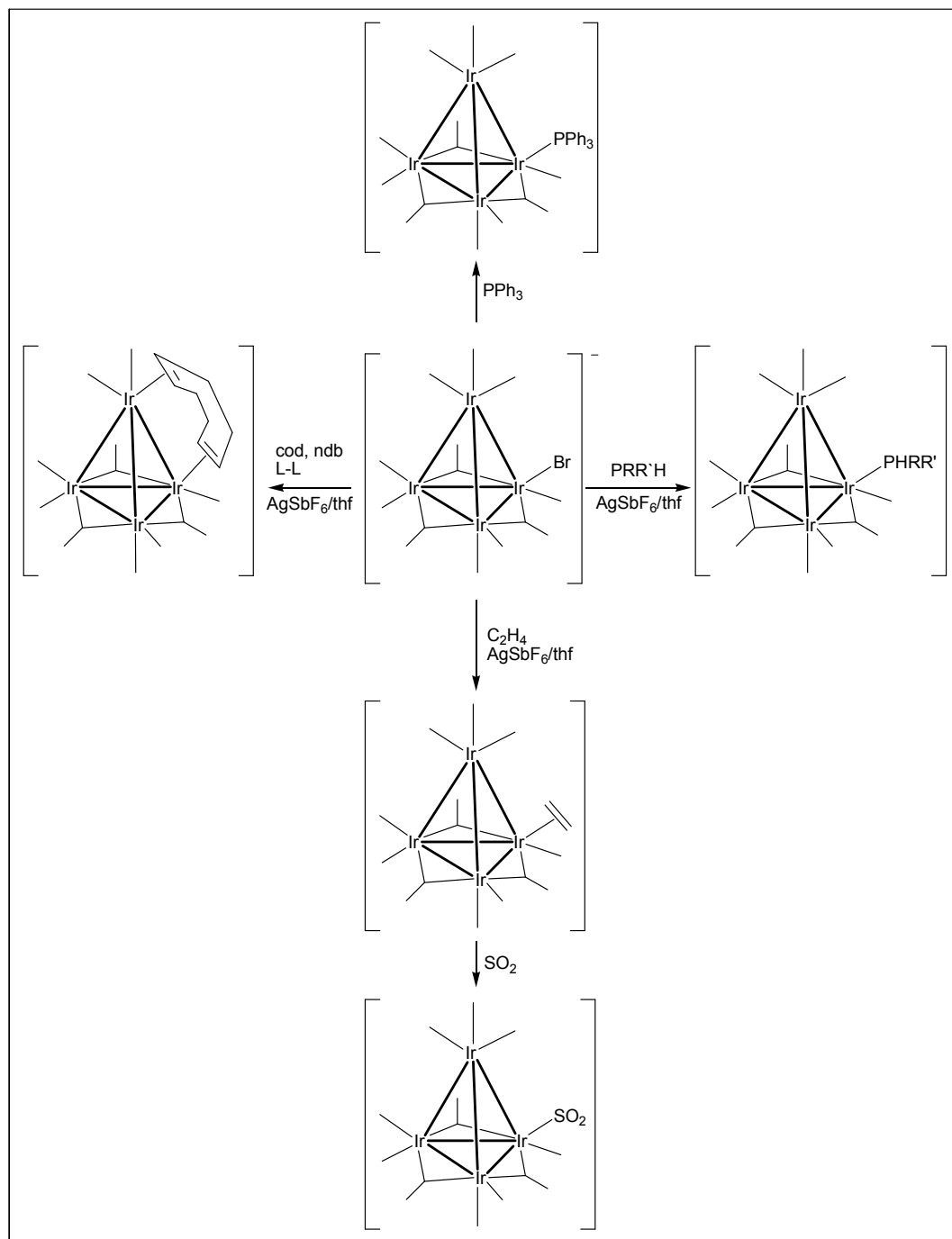


Figura 3-18: Reatividade do cluster 2.1 frente a diversos nucleófilos explicitando sua versatilidade

O cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2)]$ (**6**) é obtido em alto rendimento (*ca* 90%), seguindo a rota descrita na Figura 3-17, onde L é PPh_2 ²³⁸. A partir da desprotonação do cluster **6** usando, por exemplo, uma base não coordenante como o DBU, obteve-se o cluster aniônico $[\text{HDBU}][\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**3.1**). (Figura 3-19)

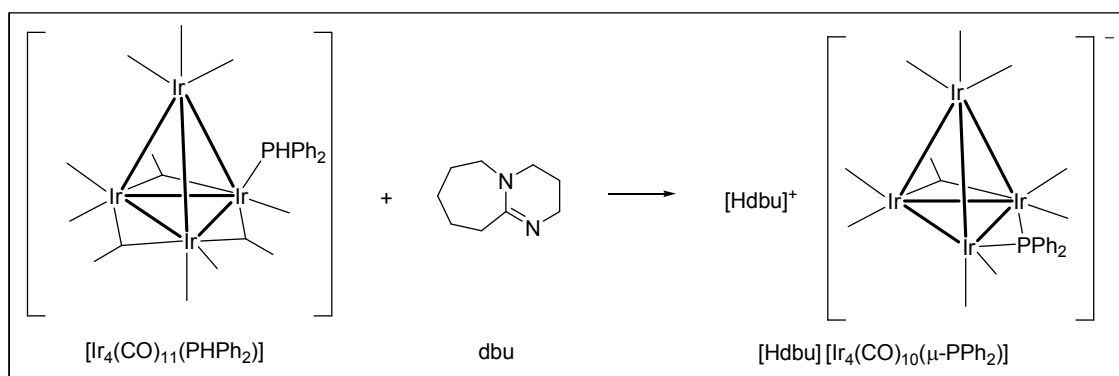


Figura 3-19 : Rota usada por Vargas para a obtenção do cluster $[\text{HDBU}][\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\mu\text{-PPh}_2)]$.

A subsequente protonação desse cluster aniônico usando CF_3COOH levou a formação do mais versátil cluster tetranucleado de irídio descrito até o momento $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**4**).²³⁸ (Figura 3-20)

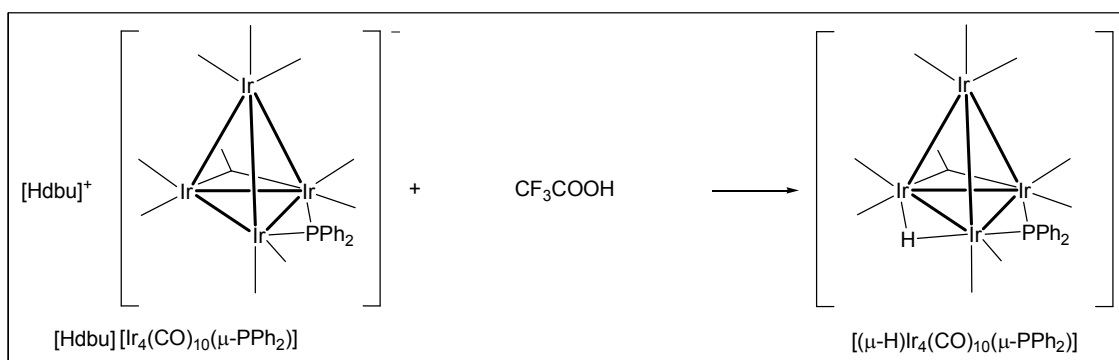


Figura 3-20: Rota para obtenção do cluster **4**

Essa versatilidade pode ser observada, por exemplo, em reações do cluster **4** com fosfinas e fosfitos volumosos, como, por exemplo, PPh_3 , PCy_3 e P^tBu_3 . Essas reações produzem exclusivamente clusters de fórmula geral $[\text{Ir}_4\text{H}(\text{CO})_9(\text{L})(\mu\text{-PPh}_2)]$, mesmo quando excesso de ligante é empregado na síntese. Entretanto, para fosfinas menos impedidas tal como PMe_3 obtém-se uma mistura de produtos mono e dissustituídos.

Além disso, estudos cinéticos de reação do cluster **4** com fosfinas com ângulos de cone de Tolman¹⁴¹ semelhantes permitiram racionalizar que a velocidade de reação depende diretamente da capacidade σ -doadora da fosfina. Entretanto, devido ao volume ocupado pelo ligante fosfido ($\mu\text{-PPh}_2$), as velocidades de reação de **4** com fosfinas com diferentes ângulos de Tolman são inversamente proporcionais ao impedimento estérico por elas produzido.

De modo geral, os ligantes fosfido e hidreto ativam consideravelmente o cluster em reações de substituição nucleofílica e favorecem um mecanismo do tipo associativo o que pode ser comprovado pela observação de que a reação de **4** com PPh_3 é cerca de 10^7 vezes mais rápida que a reação de **1** com o mesmo ligante.²³⁸ (Figura 3-21)

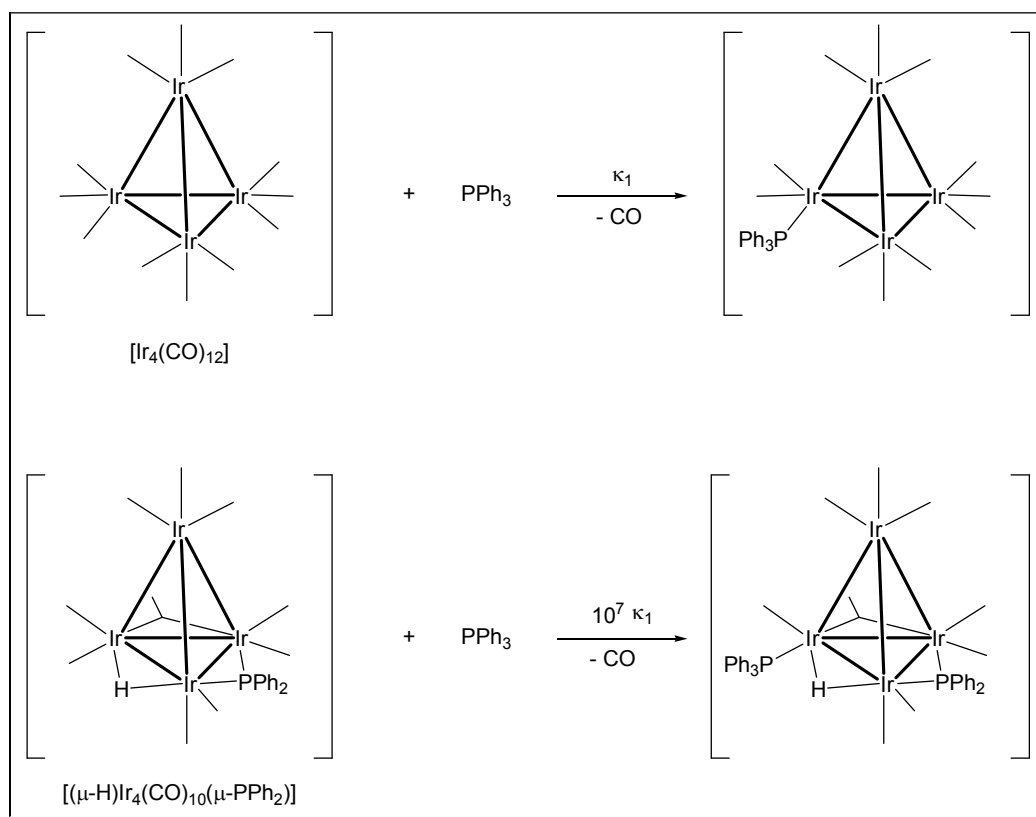


Figura 3-21: Diferentes velocidades de reação do ligante PPh₃ frente aos clusters 1 e 4.

Essa ativação se deve a uma sinergia entre os dois ligantes em ponte, hidreto e fosfido, que atuam como retiradores de densidade eletrônica do esqueleto metálico o que promove a um aumento no estado de oxidação formal, originalmente zero para meio, dos centros metálicos do cluster, facilitando assim a ação de um agente nucleofílico.

Devido a sua baixa densidade eletrônica, o cluster **4** não reage com H₂. Porém, a substituição de carbonilas, receptores de densidade eletrônica via ligação π , por fosfinas que são doadoras de densidade eletrônica via ligação σ , na esfera de coordenação do cluster, promovem um aumento na densidade eletrônica do poliedro metálico e conseqüentemente um aumento na reatividade desses derivados frente a H₂.²⁴⁷ No estudo realizado por Ziglio²⁴⁷ ficou demonstrado que, tanto o aumento da rapidez da adição oxidativa de H₂ na esfera de coordenação do cluster de irídio quanto a estabilidade do cluster formado são proporcionais ao aumento da basicidade e número de fosfinas coordenadas no cluster original. Desta forma as propriedades eletrônicas do cluster podem ser modeladas utilizando diferentes ligantes doadores σ para objetivos específicos de reatividade. A riqueza da química de **4** pode ainda ser demonstrada pela reação dos derivados $[\text{Ir}_4\text{H}(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**7**) e $[\text{Ir}_4\text{H}(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**8**) com iodo.²⁴⁸ A adição oxidativa de iodo a clusters metálicos

leva, freqüentemente, à ruptura das ligações metal-metal. Todavia, em reações com os compostos **7** e **8** levou a formação do mesmo produto $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-I})_2]$ (**9**) com a quebra de apenas uma ligação metal-metal. A presença de uma única molécula de PPh_3 é suficiente para estabilizar o produto formado e ilustra o quão sensível é o balanço eletrônico nestes clusters.

3.1.4 Principais formas de caracterização dos clusters usados neste trabalho.

3.1.4.1 Ressonância magnética nuclear de fósforo desacoplado de hidrogênio

O deslocamento químico do fósforo coordenado a clusters pode ser bastante útil na elucidação da estrutura dos mesmos. No caso de ligantes do tipo fosfido, $\mu\text{-PPh}_2$, coordenados a clusters, o deslocamento químico reflete o ângulo de ligação M-P-M o que permite racionalizar a respeito da existência e/ou da força de interação entre os metais unidos por esse ligante.²⁴⁹

Uma interação formal entre os metais favorece um menor ângulo de ligação M-P-M e o deslocamento químico do átomo de fósforo do grupo fosfido ($\mu\text{-PPh}_2$), aparece, normalmente, em freqüências mais altas. Em contrapartida, um maior ângulo de ligação M-P-M reflete uma fraca interação entre os metais e o deslocamento químico aparece em freqüência mais baixa.²⁴⁸⁻²⁵⁰

Vários trabalhos são descritos na literatura que ilustram essa constatação, como por exemplo, os clusters $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-PPh}_2\text{C}_2\text{Ph})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**10**) e $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_2\text{CCPh}_2)(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**11**) ambos com estruturas determinadas por análises de difração de raios X e ilustrados pela Figura 3-22 abaixo.^{248,251}

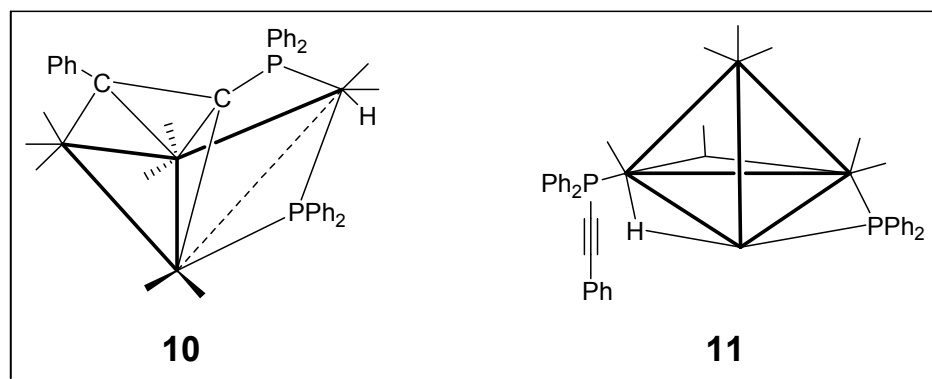


Figura 3-22: Estrutura esquemática dos clusters **10** e **11** evidenciando o ângulo de ligação M-P-M no ligante fosfido.

No caso do composto **10**, o sinal do fósforo do grupo fosfido no espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ aparece δ -2,30 ppm devido a ausência de uma ligação formal entre os átomos de

irídio (comprimento da ligação Ir – Ir = 3,686(2) Å).²⁴⁸ No caso do composto **11**, o sinal de fósforo aparece em $\delta = 283,0$, na região de frequência alta característica de fosfido ligado a átomos metálicos que possuem interação formal entre si (comprimento médio da ligação Ir – Ir = 2,853(2) Å).²⁴⁸

3.1.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho nas faixas de estiramento do grupo carbonila é uma ferramenta importante na determinação do arranjo e da força de ligação dos ligantes em compostos organometálicos carbonilados.²⁵²⁻²⁵⁴ Sua importância é devido ao fato de que a banda referente ao estiramento de CO é freqüentemente forte e normalmente separada das demais absorções, além de extremamente sensível a densidade eletrônica do metal. A ligação entre carbonila e metal ocorre através da formação de uma ligação σ envolvendo o par de elétrons do orbital molecular 3σ (HOMO) do ligante e um orbital d do metal agindo em sinergia com a retroligação entre os orbitais $2\pi^*$ do ligante (LUMO) com os orbitais d ocupados do metal (que possuem simetria local π). A interação π conduz à deslocalização dos elétrons dos orbitais d ocupados do átomo metálico para os orbitais π^* vazios do ligante CO, o que aumenta sua densidade eletrônica e, conseqüentemente, aumenta a capacidade do CO de fazer uma ligação σ com o átomo metálico.

Quanto mais forte a ligação M-C, mais fraca a ligação C \equiv O uma vez que a densidade eletrônica se desloca para orbital antiligante do CO. Em extremos, as ligações da carbonila ao centro metálico podem ser representadas como M=C=O (retroligação forte) ou M-C \equiv O (ausência de retroligação). Assim, um aumento na densidade eletrônica do centro metálico promove um aumento na retroligação π que implica em uma redução na ordem de ligação CO e, portanto, no deslocamento das bandas de estiramento do CO para números de onda mais baixos.

A Tabela 3-3 abaixo apresenta a relação entre o número de onda do estiramento de CO em alguns complexos carbonílicos mononucleados e a densidade eletrônica nesses complexos.

Tabela 3-3: influência da carga e da coordenação nos números de onda do estiramento de CO em complexos mononucleados

Composto	/cm ⁻¹
[Mn(CO) ₆] ⁺	2090
[Cr(CO) ₆]	2000
[V(CO) ₆] ⁻	1860
[Ti(CO) ₆] ²⁻	1750

Da mesma maneira que em compostos mononucleados, o aumento da densidade eletrônica no cluster como consequência da substituição de carbonila por fosfinas, arsinas, fosfitos assim como outros ligantes melhores doadores σ e piores doadores π , ou da redução eletroquímica, resulta nos deslocamentos dos números de onda do estiramento de CO para frequências mais baixas.

Além disso, a espectroscopia na região do infravermelho nas faixas de estiramento do grupo carbonila permite determinar os modos de coordenação dos ligantes CO nos clusters carbonílicos. A Tabela 3-4 abaixo relaciona a faixa característica de frequência de estiramento de carbonilas coordenadas a clusters neutros com os modos de coordenação.

Tabela 3-4: Relação entre o ν_{CO} e o modo de coordenação em clusters carbonílicos neutros

<i>Modos de coordenação da carbonila</i>	$\nu_{CO} \text{ cm}^{-1}$
CO terminal	2150-1900
μ -CO	1850-1750
μ^3 -CO	1800-1600

A ordem da frequência de estiramento de CO é: CO terminal > μ -CO > μ^3 -CO. Essa sequência pode ser justificada pelo aumento da ocupação do orbital π^* à medida que a molécula de CO se liga a um maior número de átomos metálicos e mais densidade eletrônica é transferida dos metais para os orbitais π^* da carbonila.

Uma variação mínima, tanto na densidade eletrônica, quanto na simetria do cluster acarreta em uma variação no número e na intensidade das bandas relativas ao estiramento de CO. Por isso, os espectros de IV na região de ν_{CO} funcionam como verdadeiras impressões digitais de clusters carbonílicos. Permitem assim, identificar compostos conhecidos e, também, por analogia, caracterizar novos compostos pertencentes a uma mesma família.^{237,247,255}

3.2 Objetivo

O objetivo principal deste capítulo é o estudo da reatividade de clusters tetranucleares de irídio frente a carbenos N-heterocíclicos.

3.3 Resultados e discussão

O uso de ligantes doadores de densidade eletrônica com vistas a aumentar a reatividade destes clusters frente a agentes eletrofílicos é bem documentada.^{247,255-257}

Entretanto, apesar de serem reconhecidamente excepcionais doadores de densidade eletrônica, os NHC's raramente foram empregados como ligantes em esfera de coordenação de clusters metálicos. Alguns destes trabalhos envolvem clusters de rutênio,¹⁵⁷ ródio e ósmio.^{155,156} Além do que, apenas dois exemplos contendo ligante dioxicarbeno^{157,258} e nenhum exemplo de NHC's coordenados a clusters de irídio foram observados durante a pesquisa bibliográfica.

Para investigar a reatividade dos clusters tetranucleados de irídio frente aos carbenos N-heterocíclicos, como nucleófilos, foi escolhido o cluster **4** devido a sua alta reatividade frente a ligantes nucleofílicos, tais como, fosfinas, fosfidos, arsinas, quando comparado, por exemplo ao cluster **1**.

Os NHC's utilizados foram sintetizados segundo procedimentos descritos na literatura³⁶ e suas estruturas são apresentadas na Figura 3-23.

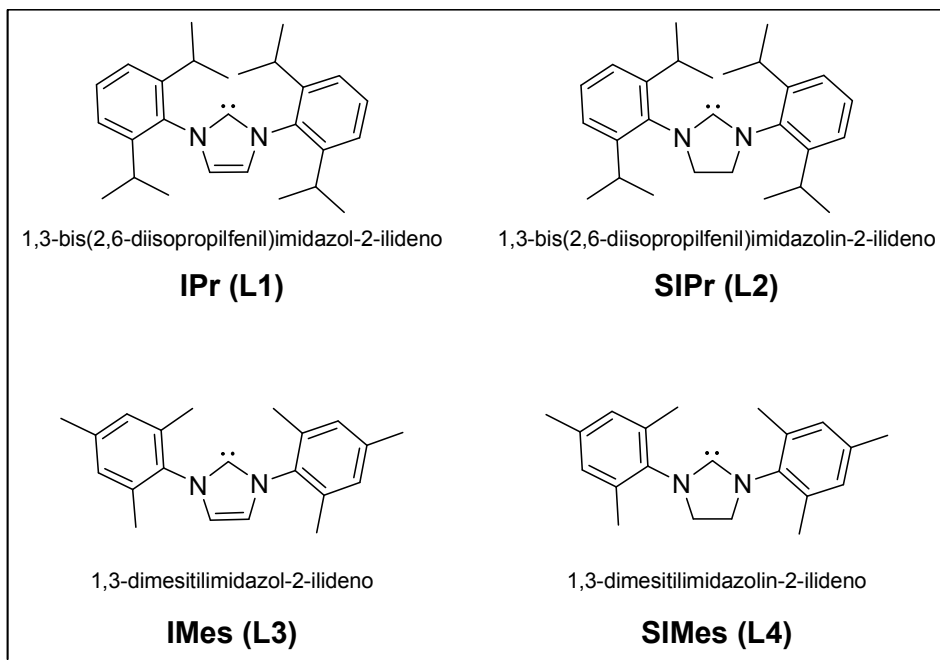


Figura 3-23: Estruturas dos carbenos N-heterocíclicos empregados nas reações com os clusters de irídio descritos nesse trabalho.

As reações entre o cluster **4** e os ligantes L1 a L4 foram realizadas seguindo o procedimento padrão já descrito para reação desse cluster com fosfinas e seguem, hipoteticamente, a Figura 3-24.²³⁸

Por esse procedimento, foi adicionado gota a gota e a temperatura ambiente uma solução do ligante L1 em tolueno (1,05 mmol) em uma solução do cluster 4 (1 mmol) também em tolueno). A solução, originalmente laranja, tornou-se vermelha escura imediatamente. Transcorridos trinta minutos, um sólido cristalino vermelho precipitou e foi separado do sobrenadante amarelo pálido por filtração. (Figura 3-24)

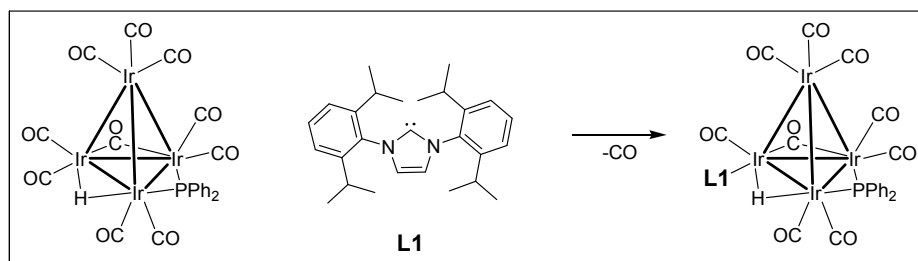


Figura 3-24: Reação entre o cluster 4 e o ligante L1

O sólido cristalino vermelho foi purificado a partir da redissolução do mesmo em DCM e reprecipitação usando hexano. Após 3 ciclos de dissolução e reprecipitação o produto foi filtrado e o solvente residual removido sob vácuo. O produto assim obtido apresentou-se na forma de um pó vermelho bastante solúvel em solventes polares tais como diclorometano e thf e insolúvel em solventes apolares tais como hexano, tolueno e benzeno. O produto é estável em forma sólida e pode ser manuseado em presença de oxigênio e umidade. Entretanto, em solução, decompõe-se rapidamente em presença de oxigênio e umidade produzindo um sólido preto insolúvel na maioria dos solventes orgânicos.

Desta forma foi necessário o tratamento do solvente deuterado para a análise do produto assim como cuidados especiais na preparação da amostra para análise de ressonância magnética nuclear. O produto foi caracterizado por RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, dept-135, cosy, HMQC e HSQC além de espectroscopia de infravermelho.

O espectro de RMN de ^1H desse material é apresentado na Figura 3-25.

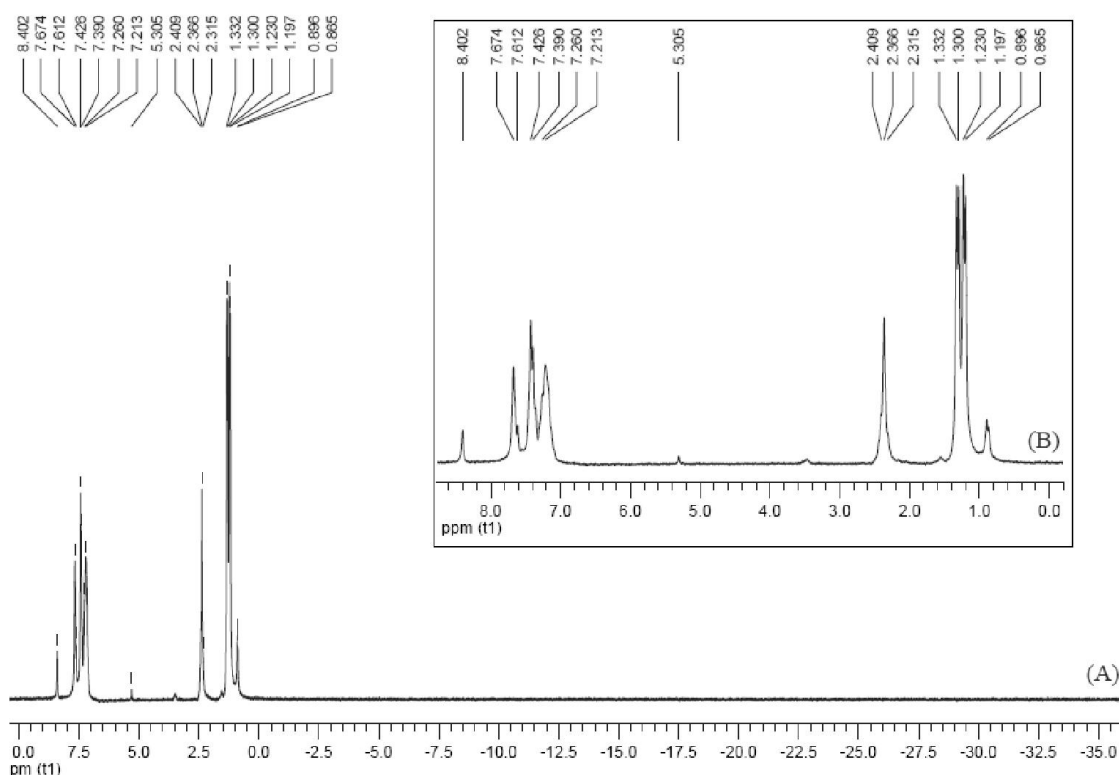


Figura 3-25: Espectro de RMN ^1H do produto da reação entre o 4 e L1 a 273K, CDCl_3 . (A) Espectro completo, (B) Expansão na região onde são observados sinais.

Considerando a estrutura proposta para o produto (Figura 3-26) foi realizada a seguinte análise.

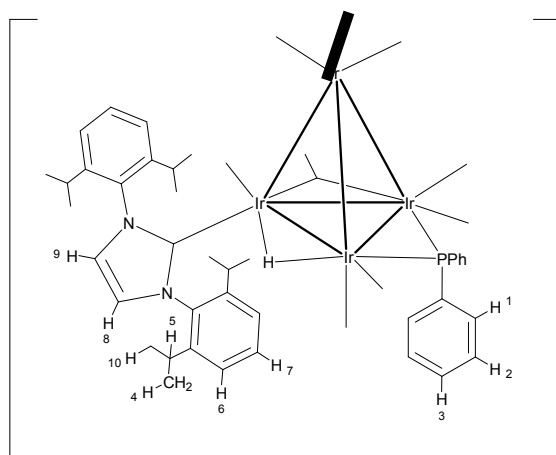


Figura 3-26: Estrutura proposta para o produto entre L1 e o cluster 4

A análise de RMN de ^1H revela em δ 1,21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,56$ Hz) e em 1,31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,57$ Hz) dois dupletos com integrações relativas a doze hidrogênios cada, referentes aos hidrogênios numerados como 4 e 10. Um multipletto centrado em δ 2,36 (δ 2,43-2,30) com

integral relativa a quatro hidrogênios pode ser atribuído aos hidrogênios numerados como **5**. Entre δ 7,31 e δ 7,05 um multipletto de sinais largos que após processamento dividiu em três sinais sendo o primeiro em δ 7,12 (t, $^3J_{HH} = 7,07$ Hz) um triplete com integral relativa a dois hidrogênios referentes aos hidrogênios **3**, o sinal do solvente e outro triplete em δ 7,21 (t, $^3J_{HH} = 7,32$ Hz) com integral relativa a quatro hidrogênios referente aos **1**. Centrado em δ 7,42 (δ 7,44-7,35) um multipletto com integral relativa a 10 hidrogênios que foram atribuídos sobreposição de sinais de hidrogênios números **2**, **6**, **8** e **9**. Finalmente um triplete em δ 7,65 (t, $^3J_{HH} = 7,80$ Hz) com integral relativa a dois hidrogênios **7**.

Surpreendentemente, não foi observado o dupletto referente ao hidreto em ponte, que, no cluster **4** apresentava $\delta = -12,2$. A possibilidade de fluxionalidade deste ligante causada pelo aumento da densidade eletrônica do cluster em função da coordenação de L1 foi considerada. Para constatar essa proposta foram realizados vários experimentos de RMN de ^1H à baixa temperatura (a partir da temperatura ambiente 20°C , reduziu-se de 5 em 5 graus até atingir a marca de -40°C). Porém, não houve alteração significativa no formato do espectro, ou seja, não houve surgimento de sinais na região de deslocamento químico esperada para o ligante hidreto em ponte (entre δ 5 e δ -30) e nenhuma mudança significativa nos deslocamentos químicos foi observada. O resultado desse experimento aliado à presença do simpleto em δ 8,40 referente a um hidrogênio que pode ser observado tanto à temperatura ambiente quanto à baixa temperatura, levou-nos a propor a desprotonação do cluster **1** por **L1**, que é uma base de Brønsted forte. (Figura 3-27)

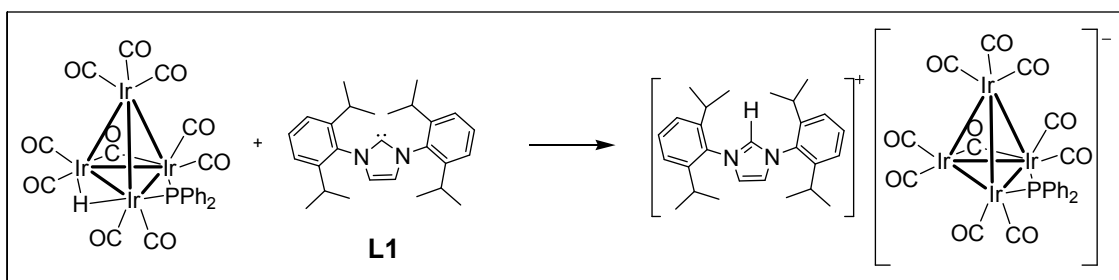


Figura 3-27: Proposta de reação entre o cluster 4 e o ligante L1 com a formação de um par iônico.

Se for considerada a ação do carbeno como uma base ao invés de um ligante, tanto o desaparecimento do sinal relativo ao hidreto quanto o surgimento do sinal referente ao cátion imidazólio são justificáveis. O desaparecimento do sinal referente ao hidreto em ponte é devido à migração desse hidrogênio para o carbono C₂ do grupo imidazol cujo sinal pode ser observado em δ 8,40.

Apesar de teoricamente previsto a ação dos NHC's como bases ainda é pouco estudada. Destacam-se os estudos realizados:

- por Alder¹⁰ que mediu o pK_a do 1,3-diisopropil-4,5-dimetilimidazol-2-ilideno em solução de DMSO encontrando o valor de $pK_a = 24$ para esse carbeno;
- por Kim¹⁸ que mediu o pK_a do 1,3-di-tert-butil-imidazol-2-ilideno em solução de thf ($pK_a=14,9$) evidenciando também seu caráter básico;
- Chen¹³ que comparou os valores de afinidade por prótons (PA) em fase à gás do 1-etil-3-metil -imidazol-2-ilideno (PA= 251,3 kcal/mol) com conhecidas bases nitrogenadas tais como DBN (PA= 248,16 kcal/mol) e DBU (PA= 250,45 kcal/mol) demonstrando, de outra forma, que o 1-etil-3-metil-imidazol-2-ilideno é mais básico que as bases nitrogenadas estudadas.

Apesar dos valores de pK_a do hidreto do cluster **4** ainda não ter sido documentado, sabe-se que bases fortes tal como DBU são capazes de promover sua desprotonação formando um par iônico tal qual apresentado na Figura 3-28.²³⁸

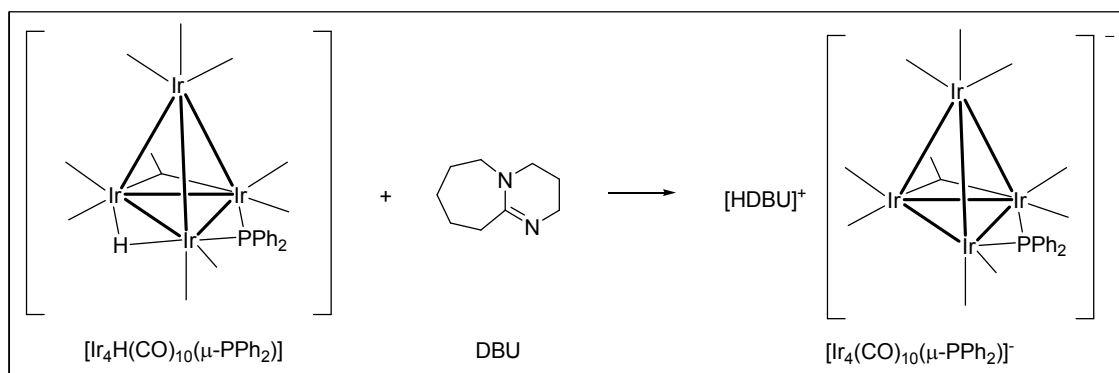


Figura 3-28: Reação de desprotonação do cluster **4** com DBU

Levando em consideração que os NHC são mais básicos que a base nitrogenada DBU, pode-se esperar que a reação entre o **4** e NHC produza um par iônico análogo ao apresentado na Figura 3-28 acima.

Outros aspectos da basicidade dos carbenos N-heterocíclicos são relatados nos artigos de Cole e Bue.^{14,259}

A reação entre adutos de NHC com tri-hidretos do grupo 13 e ácidos orgânicos forma pares iônicos contendo imidazólio como cátion.¹⁴ Em um dos exemplos citados no artigo, ocorre a reação entre o aduto de NHC contendo hidreto de índio e uma β dicetona contendo um hidrogênio ácido ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$). Como produto dessa reação obtém-se o par iônico formado pelo cátion imidazólio e o ânion proveniente da desprotonação da β dicetona e a decomposição do composto de índio. Em contrapartida, a reação entre o aduto de NHC contendo hidreto de alumínio com o fenol, que possui um hidrogênio ácido, leva a formação de um tetrafenoxialuminato de imidazólio. (Figura 3-29)

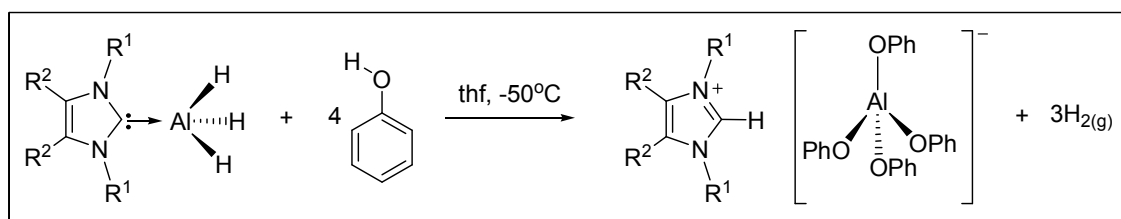


Figura 3-29: Esquema de reação entre um aduto de NHC contendo hidreto de alumínio e um ácido orgânico formando um par iônico.

Outro exemplo interessante é a reação entre complexos de NHC contendo cobre e ácidos inorgânicos. Novamente, o NHC atua como base capturando o hidrogênio do ácido e formando um par iônico de diclorocuprato de imidazólio. (Figura 3-30A) O mesmo produto pode ser observado a partir da reação do sal de imidazólio e cloreto de cobre (Figura 3-30B).²⁵⁹

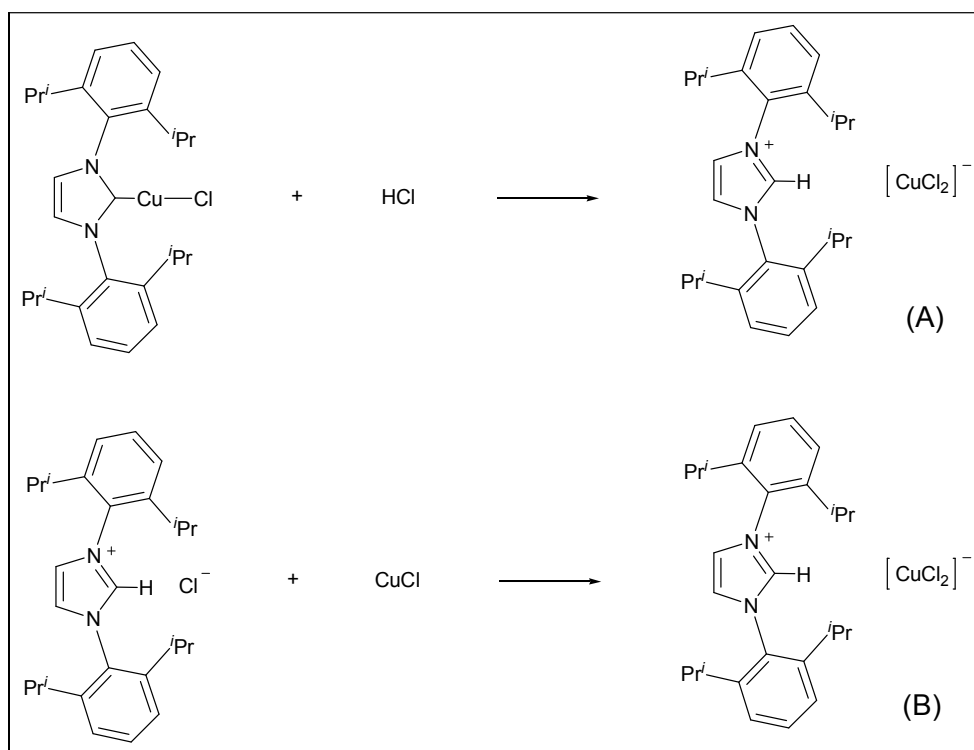


Figura 3-30: Reações de formação de cátion imidazólio. (A) Reação entre um complexo de cobre e HCl com formação do diclorocuprato de 1,3-(2,6-diisopropilfenil) imidazólio e, (B) Reação do sal cloreto de 1,3-(2,6-diisopropilfenil) imidazólio com cloreto de cobre (I) com formação do sal diclorocuprato de 1,3-(2,6-diisopropilfenil) imidazólio

Além dessas observações, outros indícios da formulação proposta podem ser observados nas outras análises que foram realizadas no produto.

Na análise de RMN de $^31\text{P}\{^1\text{H}\}$, como esperado, um único sinal foi observado como apresentado no Figura 3-31.

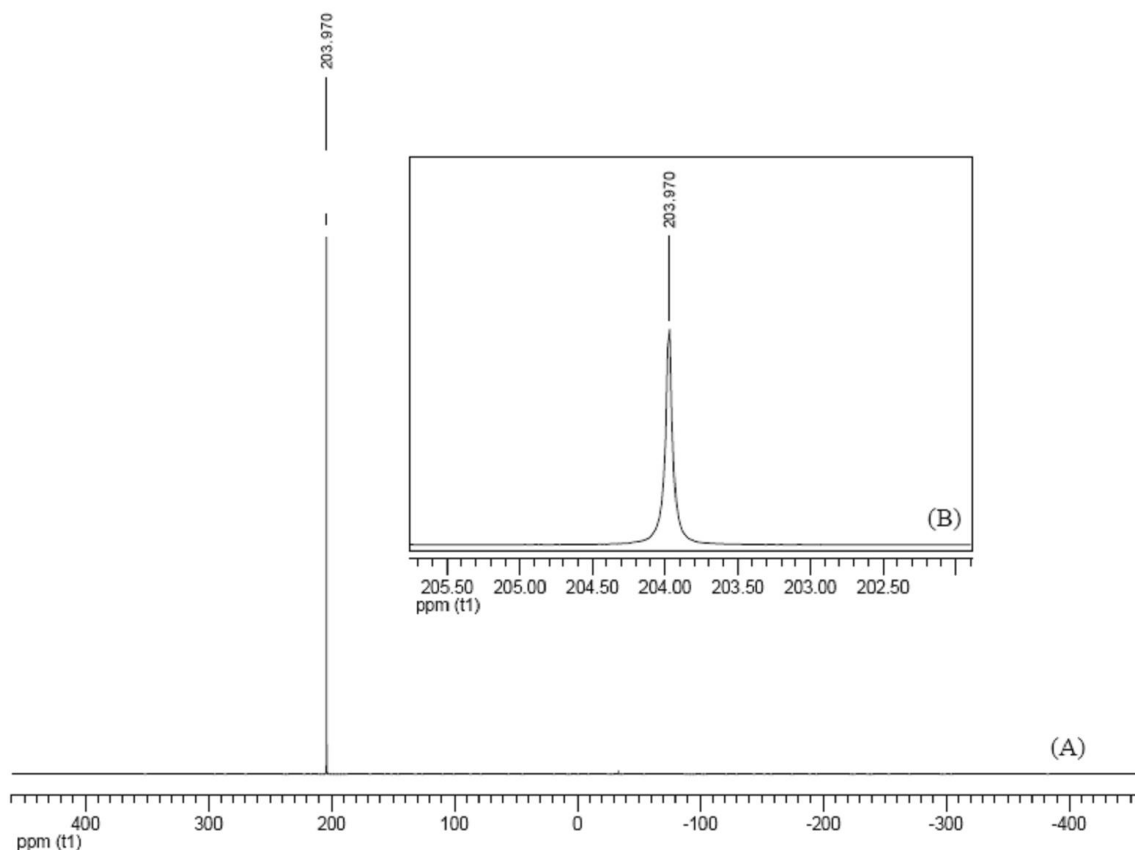


Figura 3-31: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do produto da reação entre 4 e L1 a 273K, CDCl_3 . (A) Espectro completo, (B) Expansão na região onde se encontra o sinal.

No cluster de partida (4) o deslocamento químico do átomo de fósforo é em δ 286,9 ppm²³⁸, enquanto que no produto da reação desse cluster com o ligante L1, em δ 203,9 ppm.

A variação do deslocamento químico para frequência mais baixa reflete um alongamento da ligação entre os metais. Esse alongamento pode ser ocasionado pela acomodação de uma carga negativa distribuída sobre o esqueleto metálico e por extensão ao átomo de fósforo.

Uma observação importante é que o deslocamento químico observado para esse composto (δ 203,9) é bastante similar ao deslocamento químico observado para o fósforo no composto $[\text{HDBU}]^+[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\mu\text{-PPh}_2)]^-$ (3.1) que é δ 205,5.²³⁸ Uma vez que o deslocamento químico do fósforo é influenciado, quase exclusivamente, pelo ânion, a semelhança entre os ânions é refletida na semelhança entre os deslocamentos químicos desses dois compostos. A pequena diferença entre os deslocamentos químicos (1,6 ppm) se deve, provavelmente, à interação entre os diferentes cátions com o ânion em questão.

Os espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 3-32) e a análise de dept-135 (Figura 3-33) são apresentados a seguir.

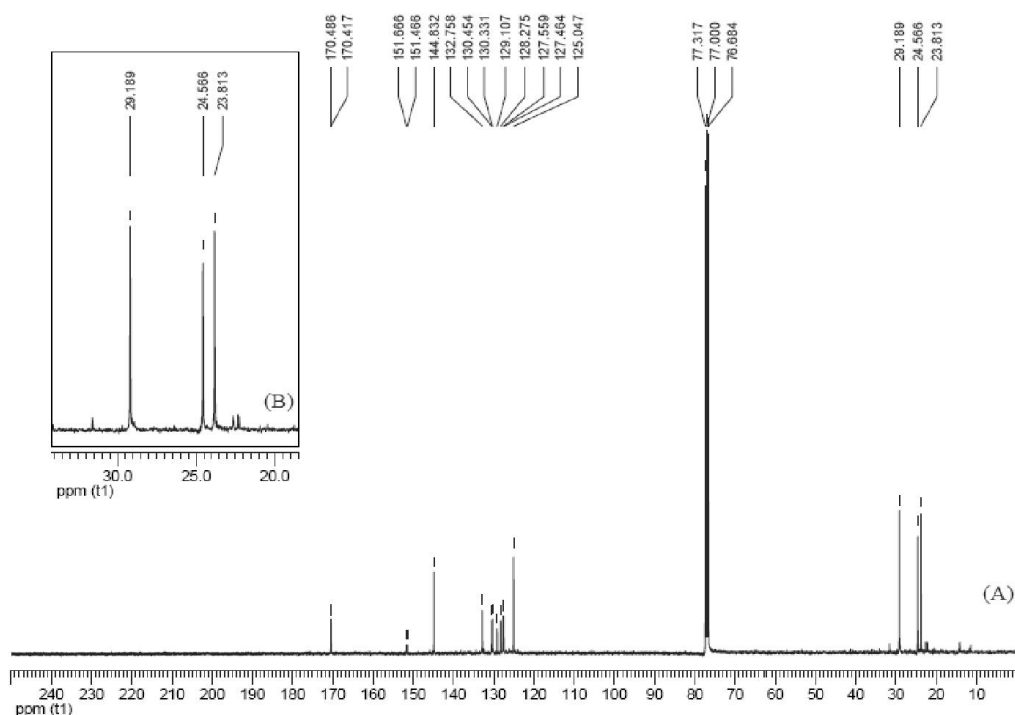


Figura 3-32: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do produto da reação entre 4 e L1. CDCl_3 , 273K (A) Espectro completo, (B) Expansão na região de carbonos alifáticos

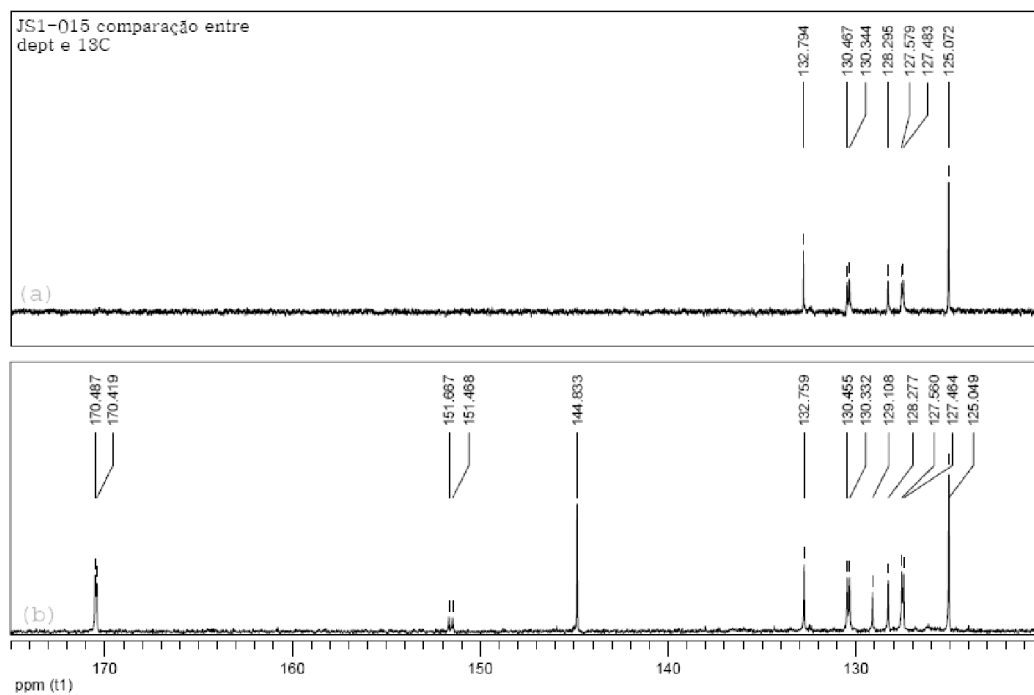


Figura 3-33: Expansão do espectro de (a) dept-135 e de (b) RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ na região de carbonos aromáticos e carbonilas. CDCl_3 , 273 K

Considerando a estrutura proposta apresentada na Figura 3-34 abaixo foi realizada a seguinte análise:

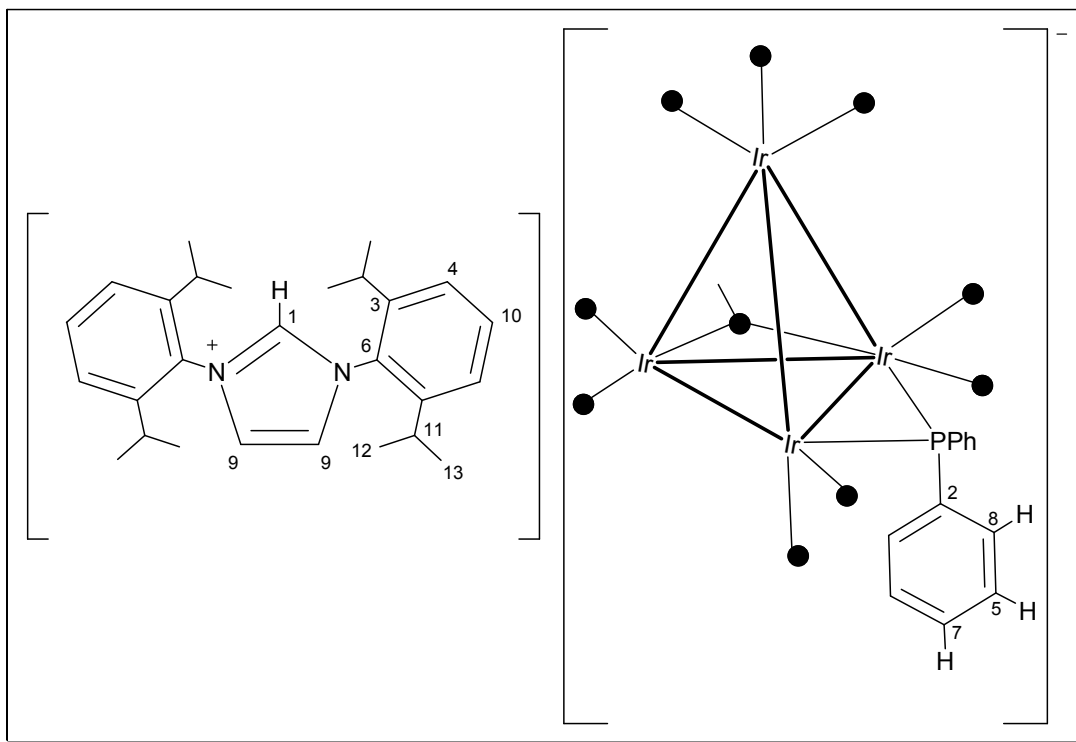


Figura 3-34: Estrutura proposta para o produto da reação entre L1 e o $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4).

A análise do espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ revela em δ 170,49 e 170,42 sinais largos e não resolvidos referentes às carbonilas e ao carbono **1** do grupo imidazol, em δ 151,57 ($^1J_{\text{CP}} = 20,13$ Hz) um duplete referente ao carbono **2**, em δ 144,83 (s, IPr *o*-C), um simpleto referente ao carbono **3**, em δ 132,76, um simpleto referente ao carbono **4**, em δ 130,39 ($^3J_{\text{CP}} = 12,39$ Hz), um duplete referente ao carbono **5**, em δ 129,11, um simpleto referente ao carbono **6**, em δ 128,28, um simpleto referente ao carbono **7**, em δ 127,51 ($^2J_{\text{CP}} = 9,66$ Hz), um duplete referente ao carbono **8**, em δ 125,05²⁶⁰, um simpleto largo referente a coalescência dos sinais relativos aos carbonos **9** e **10**, em δ 29,19 um simpleto referente ao carbono **11** e em δ 24,57 e δ 23,81 os sinais referentes aos carbonos **12** e **13**, respectivamente.

A Figura 3-35 abaixo se refere ao espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do ligante livre. Nesse espectro, pode ser observado em δ 220,5 o sinal relativo ao centro ilideno. A ausência desse sinal, assim como a ausência do sinal relativo à coordenação do carbono ao átomo de irídio corrobora a proposição de formação do ânion.

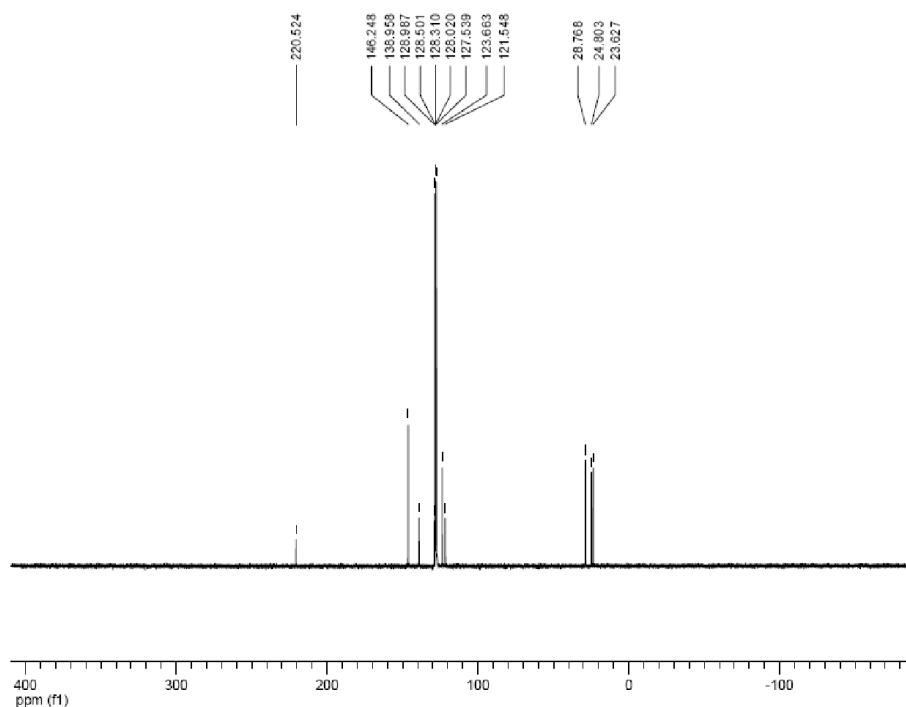


Figura 3-35: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do ligante L1 em C_6D_6 à 273K.

O espectro de absorção na região do infravermelho foi de extrema importância para a caracterização do cluster obtido da reação entre 4 e L1 (Figura 3-36).

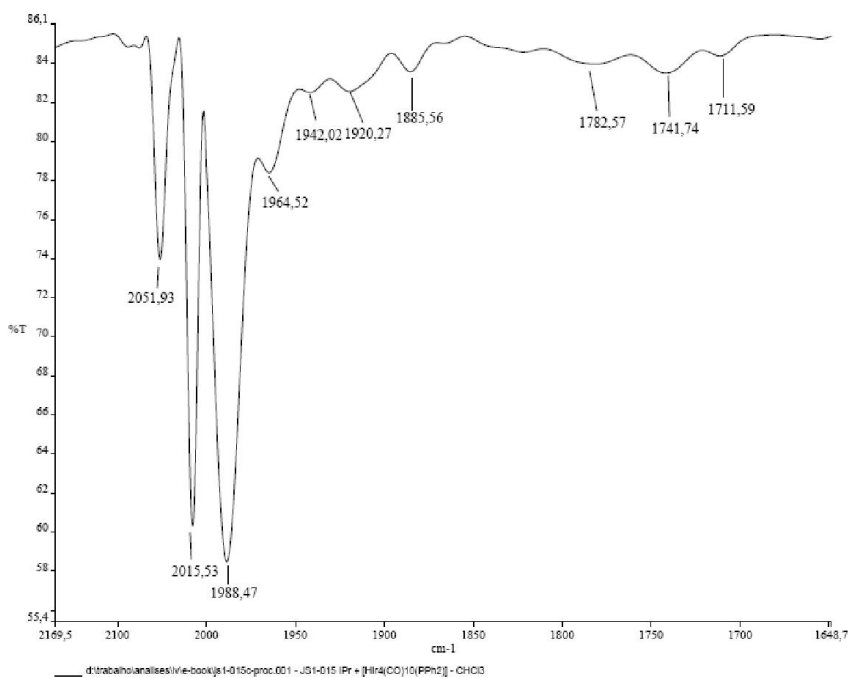


Figura 3-36: Espectro de absorção na região do infravermelho para o produto de reação entre 4 e L1. Nujol, KBr.

Por analogia ao cluster²³⁸ $[\text{HDBU}]^+[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]^-$ (**3.1**), pode-se observar uma enorme semelhança nos deslocamentos e nas intensidades das bandas de absorção relativas ao estiramento de CO, explicitada na Tabela 3-5..

Tabela 3-5: Comparação entre os números de onda do estiramento de CO do produto da reação entre 4 e L1 e o cluster $[\text{HDBU}]^+[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\mu\text{-PPh}_2)]^-$

Produto da Reação entre 4 e L1		Cluster 3.1 ²³⁸	
Números de onda ⁱ de $\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	Intensidade das bandas	Números de onda ⁱⁱ de $\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	Intensidade das bandas ⁱⁱⁱ
2051,6	m	2052	m
2015,6	s	2015	s
1988,3	vs	1988	vs (sh)
1965,5	vw (br)	-	-
1920,6	vw (br)	-	-
1885,7	vw (br)	-	-
1783,3	vw (br)	1785	vw (br)
1741,6	vw (br)	-	-
1712,2	vw (br)	-	-

ⁱ Obtidos em CHCl_3 .

ⁱⁱ Obtidos em hexano

ⁱⁱⁱ vs banda muito forte, s banda forte, m banda média, w banda fraca, vw banda muito fraca, br banda alargada, sh ombro

As diferenças encontradas, assim como o surgimento de bandas podem ser atribuídas ao efeito de interação do ânion com o solvente CHCl_3 que teve de ser utilizado devido a baixíssima solubilidade do produto em hexano.

Na tentativa de confirmar que o produto da reação era formado através da abstração do hidrogênio em ponte pelo ligante propôs-se a desprotonação do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2)]$ (**6**) usando o ligante L1 como base. (Figura 3-37)

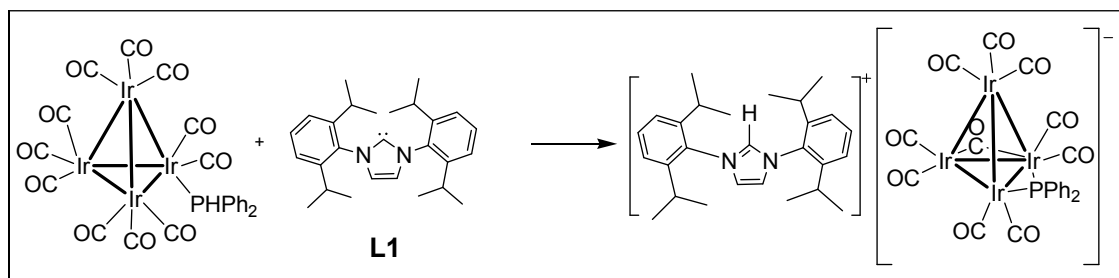


Figura 3-37: Reação entre o cluster 6 e L1 formando o mesmo produto da reação entre o cluster 4 e L1

Os dados espectroscópicos obtidos pelas técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN de ^1H , de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, dept-135, cosy-90, HMQC e HSQC) e de absorção na região do infravermelho para o produto dessa reação foram similares aos obtidos para a reação entre **4** e L1.

Com base nesses dados e nos dados complementares de HMQC, HSQC, cosy podemos caracterizar o produto da reação entre **4** e L1 como sendo o par iônico apresentado na Figura 3-38 abaixo.

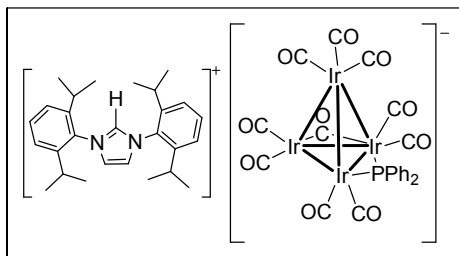


Figura 3-38: Principal produto isolado da reação entre **4** e L1

O mesmo comportamento químico pode ser observado nas reações entre **4** e os demais ligantes testados L2, L3 e L4, cujos produtos foram caracterizados usando as técnicas de ressonância magnética nuclear de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, dept-135, HMQC, HSQC, cosy além de espectroscopia na região do infravermelho. A partir dessas análises pode-se concluir que em todos os casos obtiveram-se pares iônicos similares àquele apresentado na Figura 3-38 e apresentados na Figura 3-39.

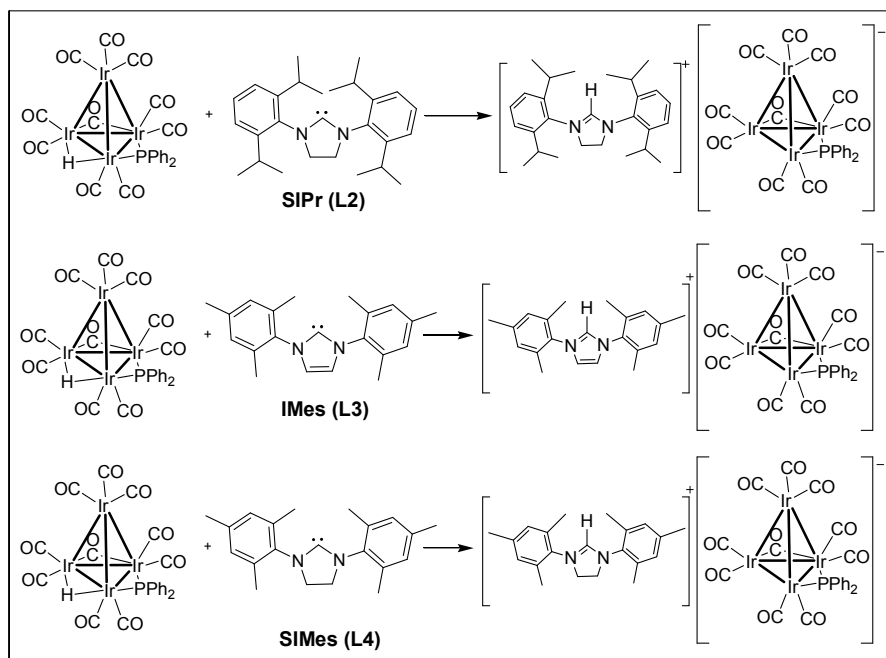


Figura 3-39: Esquema de reação entre o cluster **4** e os ligantes L2, L3 e L4.

Em contrapartida, a coordenação do ligante L1 a um cluster tetranucleado de irídio foi realizada a partir da sua reação com o cluster **2.1** em thf. O subsequente emprego do hexafluorofosfato de prata (AgPF₆) para remoção do haleto levou a formação de um composto amarelo que foi caracterizado por RMN de ¹H, ¹³C{¹H}, dept-135, cosy, HMQC e HSQC além de espectroscopia de infravermelho como sendo [Ir₄(CO)₁₁(IPr)] (**12**). (Figura 3-40)

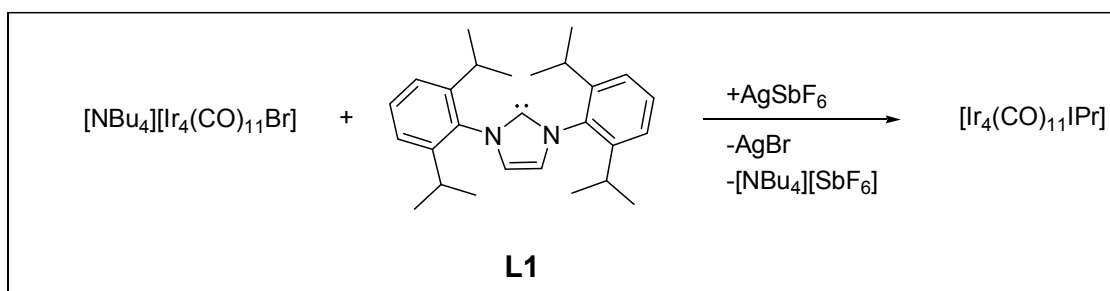


Figura 3-40: Rota usada para a obtenção do composto [Ir₄(CO)₁₁(IPr)].

A comparação entre os espectros de RMN de ¹H do ligante livre e do complexo obtido é apresentado na Figura 3-41 a seguir.

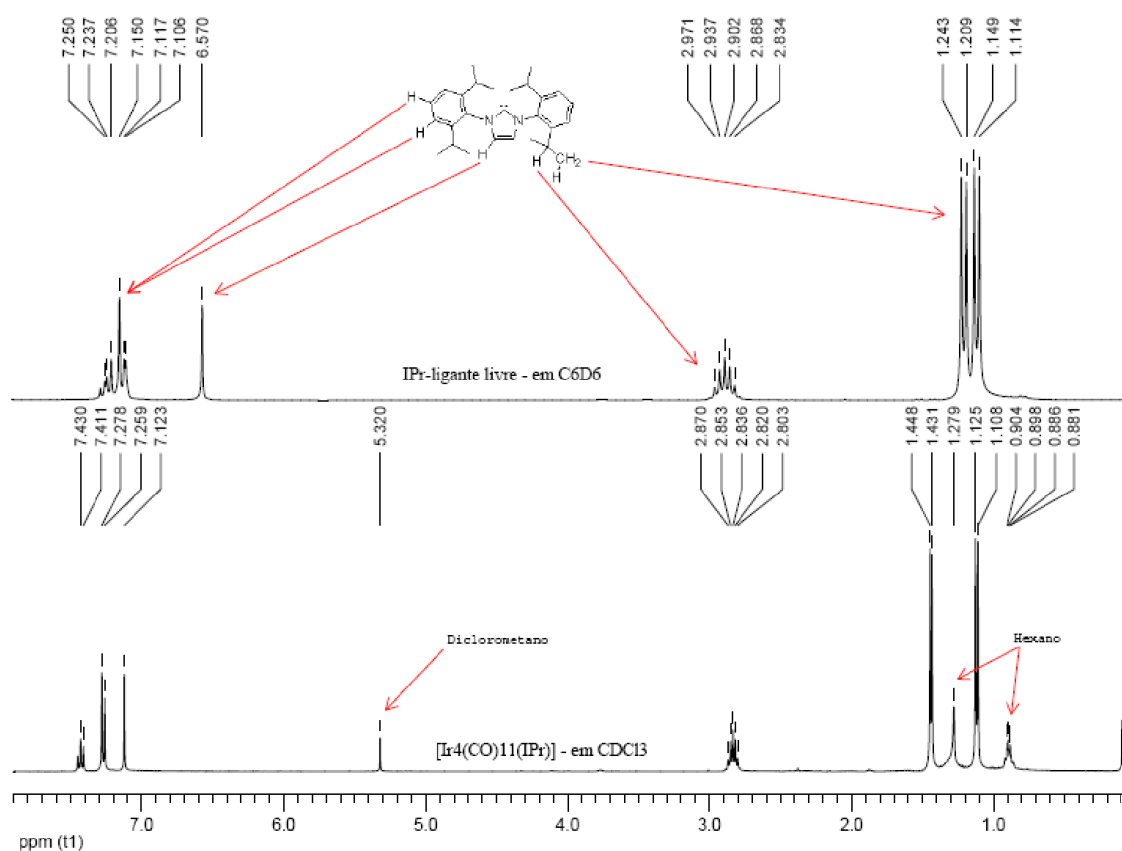


Figura 3-41: Comparação entre os espectros de RMN de ¹H do ligante IPr livre e do cluster [Ir₄(CO)₁₁(IPr)].

A análise de RMN de ^1H revela, em δ 1,12 ($^3J_{HH} = 6,81$ Hz) e em δ 1,44 ($^3J_{HH} = 6,71$ Hz) dois dupletos com integrações relativas a seis hidrogênios cada um referente aos hidrogênios metílicos dos grupos isopropilas adjacentes ao grupo fenólico do ligante. Um multipletto centrado em δ 2,83 ($\delta 2,90 - \delta 2,76$) com integral relativa a dois hidrogênios pode ser atribuído aos hidrogênios do carbono terciário do grupo isopropila. Em δ 7,12 um simpleto com integral relativa a um hidrogênio referente aos hidrogênios do anel imidazólico; em δ 7,27 ($^3J_{HH} = 7,83$ Hz) um dupletto com integral relativa a dois hidrogênios referentes aos hidrogênios em posição *meta* do grupo fenila do ligante e em δ 7,43 ($^3J_{HH} = 7,78$ Hz) um tripleto com integral relativa a um hidrogênio referente aos hidrogênios em posição *para* do mesmo grupo. Esse espectro apresenta grandes diferenças em comparação com o espectro de RMN de ^1H do ligante livre.

A comparação entre os espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do ligante livre e do complexo obtido é apresentada na a seguir.

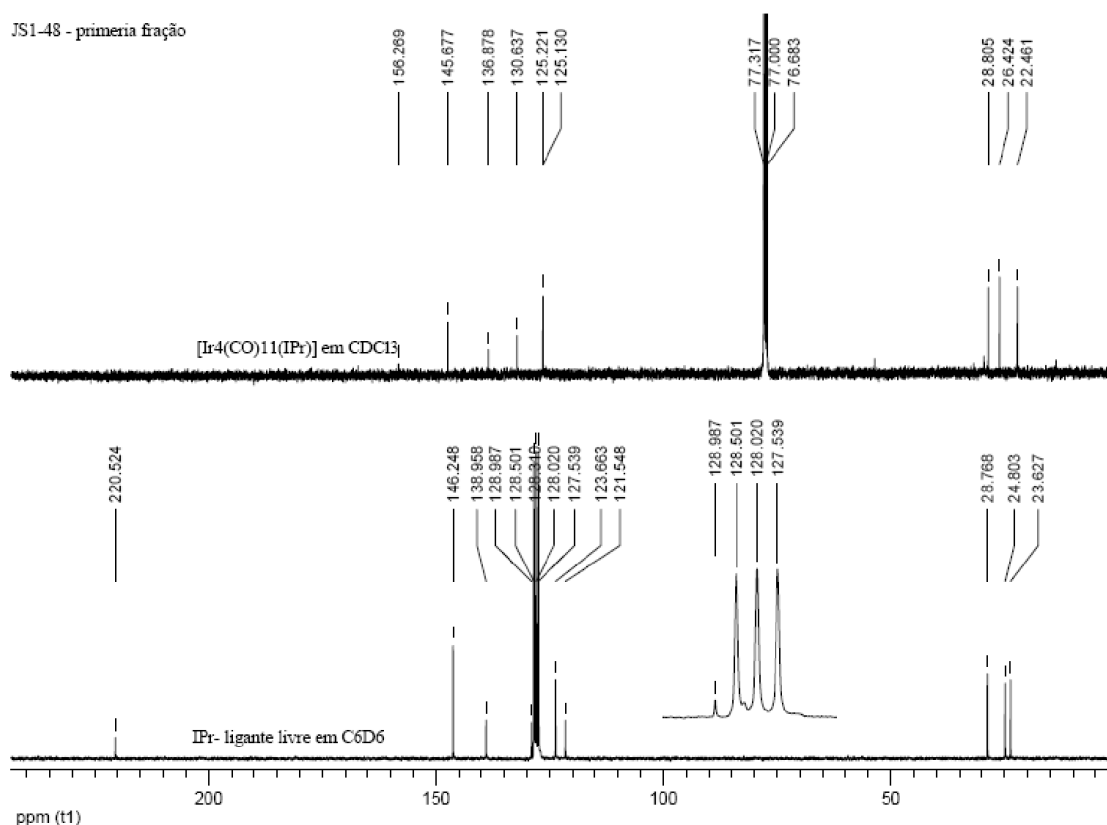


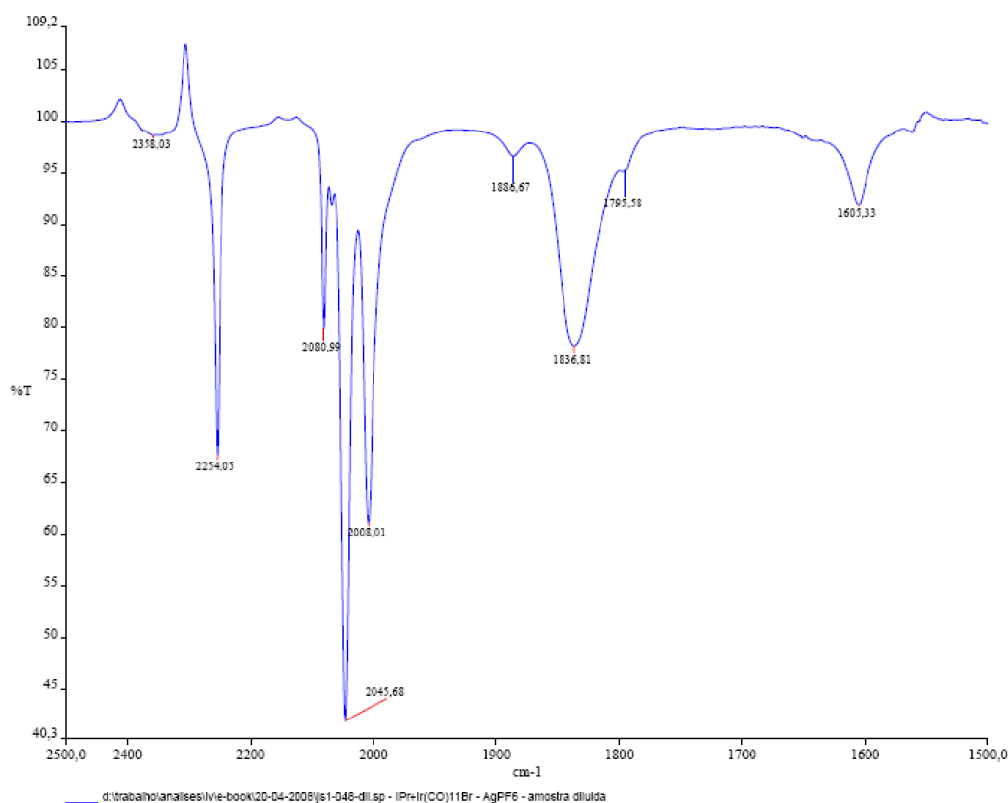
Figura 3-42: Comparação entre os espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do ligante IPr livre e do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{IPr})]$.

Já a análise de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ em conjunto com a análise dept-135 e HSQC revela em δ 26,42, δ 22,46 e δ 28,81 simpletos referentes aos carbonos do grupo isopropil do ligante

e em δ 130,64 um simpleto relativo ao carbono em posição *para* do grupo fenólico e em δ 125,13 e em δ 125,22 dois simpletos referentes aos carbonos do grupo imidazólico e àqueles em posição *meta* do grupo fenólico, respectivamente. Esse espectro apresenta ainda três simpletos referentes aos carbonos quaternários do ligante: pela análise de HMBC pode-se atribuir ao simpleto em δ 145,63 os carbonos em posição *orto* do grupo fenólico enquanto que ao simpleto em δ 136,88 os carbonos em posição *ipso*. O simpleto em δ 156,27 pode ser atribuído ao carbeno coordenado ao centro metálico enquanto que o simpleto largo em δ 165,02, às carbonilas presentes no complexo.

A grande diferença entre os deslocamentos químicos do carbeno no ligante livre (δ 220,25) e coordenado ao átomo de irídio (δ 156,27) evidencia a coordenação do ligante ao centro metálico e é característico para compostos organometálicos de irídio coordenados com IPr.^{261,262}

Outros dados importantes foram obtidos a partir da análise do espectro de absorção na região do infravermelho do produto que é apresentado a seguir.



Espectro 3-1: Espectro de absorção na região do infravermelho do cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{IPr}]$

Os valores das principais bandas de absorção dos clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{IPr}]$ (**12**) e $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{P}^t\text{Bu}_3)]$ ¹⁵⁷ (**13**) são apresentados na Tabela 3-6.

Tabela 3-6: principais bandas de absorção na região do infravermelho do composto $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{IPr}]$

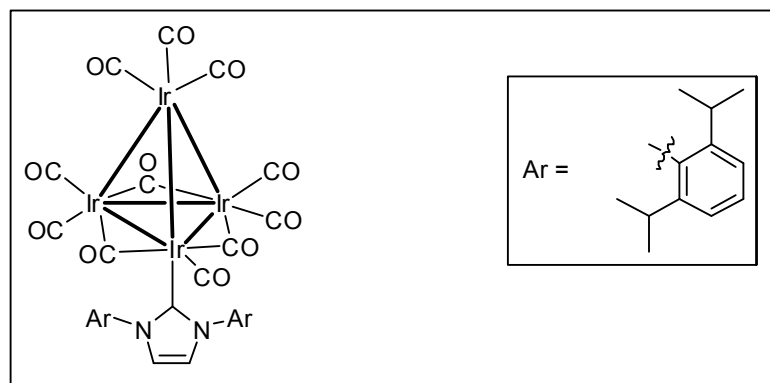
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{IPr}]$		$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{P}^t\text{Bu}_3)]$	
Números de onda ^{xiv} de $\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	Intensidade das bandas	Números de onda ^{xv} de $\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	Intensidade das bandas
2254,0	m		
2080,1	m	2089	s
2045,7	vs	2055	vs,
2008,0	m	2016	vs
1886,7	vw (br)	1880	w
1836,8	m (br)	1840	s
1795,6	vw (br)	1812	s
1605,3	w (br)		

^{xiv} Obtidos em CHCl_3 .

^{xv} Obtidos em thf.

A banda referente ao estiramento de CO em 2254 cm^{-1} , deslocada para frequências mais altas de absorção, reflete um aumento da densidade eletrônica no esqueleto metálico reflexo, devido, provavelmente, ao grande poder nucleofílico do ligante empregado na síntese.

A partir dessas análises e dos dados complementares de HMQC, HSQC, COSY pode-



se propor a seguinte estrutura para o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{IPr})]$ (**12**) na Figura 3-43 abaixo.

Figura 3-43: Estrutura proposta para o cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{IPr})]$

3.4 Conclusões

O uso do cluster $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (**4**) como material de partida para promover substituições de carbonilas por agentes nucleofílicos no esqueleto metálico é amplamente utilizado na química de clusters.^{158,221,245,247,248,250,251,255-257,263-281} Como consequência, essas substituições podem alterar significativamente a densidade eletrônica no cluster formado e, assim, alterar suas propriedades físico-químicas e sua reatividade.

Devido ao fato de serem excepcionais doadores de densidade eletrônica,²⁷⁻³⁵ os Carbenos N-heterocíclicos podem alterar significativamente o escopo de aplicações dos clusters tetranucleados de irídio. Entretanto, o uso do cluster **4** em reação direta com os NHC estudados não produziu o composto de substituição e sim o de abstração do ligante H^+ da esfera de coordenação do cluster gerando um composto iônico.

O comportamento semelhante entre os NHC utilizados nas sínteses nos faz concluir que a diferença de impedimento estereo e basicidade entre os ligantes utilizados não foi suficientemente grande para alterar o comportamento dos mesmos frente ao composto **4**.

A coordenação do NHC pode ser alcançada, entretanto, a partir da reação entre o $\text{NBu}_4^+[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]^-$ e o IPr em thf mediante emprego do hexafluorofosfato de prata (AgPF_6) para remoção do haleto. As análises de infravermelho na região do estiramento das carbonilas indicam que este NHC doa mais densidade eletrônica ao esqueleto metálico que fosfinas básicas tal como $\text{P}(\text{tBu})_3$.

3.5 Parte Experimental

Todos os experimentos descritos, a menos quando especificado, foram realizados sob atmosfera de argônio e/ou nitrogênio usando-se linha de vácuo-gás e vidraria tipo Schlenk ou usando caixa seca marca MBraun equipados com miniantecamera, freezer, analisadores de oxigênio e água e sistema de purificação de solventes (acoplado).

Os solventes utilizados foram secos de acordo com métodos padrões e estocados com agentes secantes apropriados, a saber:

- THF, tolueno, benzeno e hexano sob sódio metálico e benzofenona;
- Diclorometano e clorofórmio sob hidreto de cálcio ou pentóxido de fósforo;

Todos os solventes utilizados foram destilados sob atmosfera de nitrogênio imediatamente antes do uso e o oxigênio dissolvido removido através de borbulhamento com gás argônio ou congelamento com nitrogênio líquido.

A evolução de algumas reações foi acompanhada por cromatografia em camada delgada (ccd) analítica usando-se como fase estacionária sílica gel (Fluka) e revelada com vapor de iodo.

Nas cromatografias em coluna foi usada sílica gel

As análises elementares foram realizadas utilizando o equipamento PERKIN ELMER 2400 CHN.

Os espectros de RMN foram obtidos utilizando-se os aparelhos Brucker *AVANCE* DRX 400 e/ou Brucker *AVANCE* DRX 200. Todos os deslocamentos químicos foram medidos à temperatura ambiente, salvo quando relatado o contrário. As frequências de operação dos aparelhos e as referências utilizadas para cada núcleo são apresentadas na Tabela 2-2.

Tabela 3-7: Frequências de operação e referências usadas nas análises de Ressonância Magnética Nuclear

Núcleo	DRX200	DRX400	Referência
¹ H	200,1	400,1	Solvente/TMS
¹³ C	50,3	100,6	Solvente/TMS

3.5.1 Materiais de partida

3.5.1.1 Reagentes adquiridos comercialmente

Os reagentes e solventes adquiridos comercialmente e se encontram listados na Tabela 2-3.

Tabela 3-8: Reagentes e solventes adquiridos comercialmente utilizados nos procedimentos experimentais

Reagente/solvente	Pureza	Marca/Fabricante
Tetrahidrofurano (THF) *	P.A.	Fluka
Diclorometano *	P.A.	Fluka
Hexano *	P.A.	Fluka
Benzeno *	P.A.	Fluka
Clorofórmio*	P.A.	Fluka
Tolueno*	P.A.	Fluka
Dibromometano*	P.A.	Fluka
Sódio metálico	P.A.	Fluka
Hidreto de cálcio	P.A.	Fluka
Hidreto de sódio	P.A.	Fluka
Benzofenona	P.A.	Fluka
2,4,6-trimetilanilina	P.A.	Fluka
1-propanol (n-propanol)	P.A.	Fluka
acetato de etila	P.A.	Fluka
paraformaldeído	P.A.	Merck
Ácido clorídrico (HCl)	P.A.	Vetec
Dioxano	P.A.	Sigma-Aldrich
Bicarbonato de sódio	P.A.	Vetec
Éter etílico	P.A.	Vetec
Dodecarbonil irídio	P.A.	Strem
Brometo de tetrabutilamônio (DBU)	P.A.	Vetec
Hexafluoroantimoneto de prata	P.A.	Strem

Os solventes marcados com asterisco (*) foram tratados segundo os procedimentos descritos no item 2.6.1. Os demais reagentes e solventes foram usados sem nenhum tratamento prévio.

Os complexos **4** e **6** foram sintetizados de acordo com os métodos descritos na literatura^{238,248}

3.5.1.2 Síntese dos ligantes carbenos N-heterocíclicos^{36,215-217}

Os sais de imidazólio precursores dos carbenos N-heterocíclicos foram sintetizados seguindo o seguinte esquema:

Síntese do glioxal-bis(2,6-diisopropilamina)imina

A uma solução de 2,6-diisopropilamina (79,5 g; 0,448 mmol) em n-propanol (320 mL) foi adicionado glioxal (11,81 g; 0,203 mmol; 29,5 g de solução 40% de glioxal em água) em 32 mL de n-propanol e 70 mL de água. A mistura foi aquecida à 70°C por uma hora. Neste período foi observada a mudança de coloração da mistura de reação de um amarelo pálido para um amarelo intenso. Transcorrido esse tempo, foi adicionado 320 mL de água à 70°C e a mistura esfriada a temperatura ambiente e em seguida em banho de gelo. Os cristais amarelos foram coletados por filtração e recristalizados com n-propanol à 70°C. Rendimento: 71,8 g; 85%. Anexo Figura 4-1.

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ ppm 8,17 (s, 2H, HC=N), 7,24 (m, 6H, *m* e *p*-Ar), 3,08 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 2,18 (d, ³J_{HH} = 7,40 Hz, 24H, CH(CH₃)₂).

Síntese do glioxal-bis(2,4,6-trimetilamina)imina

A uma solução de 2,4,6-trimetilamina (60,4 g, 447 mmol) em n-propanol (320 mL) foi adicionado glioxal (11,78 g; 0,203 mmol; 29,5 g de solução 40% de glioxal em água) em 32 mL de n-propanol e 70 mL de água. A mistura foi aquecida à 70°C por uma hora. Neste período foi observada a mudança de coloração da mistura de reação de um amarelo pálido para um amarelo intenso. Transcorrido esse tempo, foi adicionado 320 mL de água à 70°C e a mistura esfriada a temperatura ambiente e em seguida em banho de gelo. Os cristais amarelos foram coletados por filtração e recristalizados com n-propanol à 70°C. Rendimento: 59,4 g, 92%. Anexo Figura 4-2.

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ ppm 8,12 (s, 2H, HC=N), 6,93 (s, 4H, *m*-Ar), 2,31 (s, 6H, *p*-Ar-CH₃), 2,18 (s, 12H, *o*-Ar-CH₃).

Síntese do cloreto de 1,3-bis(2,4,6-trimetilanilina)imidazólio

Em um frasco de 500 mL o glioxal-bis(2,4,6-trimetilamina)imina (10g, 34,2mmol) foi dissolvido em 200 mL de acetato de etila. Após a dissolução completa o frasco foi esfriado à temperatura de gelo (aprox. 3°C).

Em outro recipiente, foi adicionado paraformaldeído (1,34 g, 44,5 mmol) e HCl (solução 4N em dioxano; 13,7 mL, 54,8 mmol) e agitado até a completa dissolução do paraformaldeído. Esta solução foi adicionada à solução de glioxal-bis(2,4,6-trimetilamina)imina gota a gota à temperatura de banho de gelo durante 30 minutos. A mistura resultante foi retirada do banho de gelo e agitada por adicionais 2 horas e 30 minutos. O sólido formado foi filtrado, seco ao ar por aproximadamente 2 horas, e dissolvido em diclorometano. Nesta solução foi adicionado sulfato de sódio anidro para completar a secagem do material. Após remoção do sulfato de sódio por filtração o HCl residual foi neutralizado com NaHCO₃ até parar o borbulhamento de CO₂. O cloreto de sódio foi removido por filtração e o produto foi precipitado da solução a partir da adição de hexano. O produto foi purificado a partir da cristalização usando diclorometano como solvente e éter etílico como agente precipitante. Rendimento: 9,30 g, 89%.

Anexo Figura 4-3

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ ppm 10,54 (s, 1H, N-HC=N), 7,66 (s, 2H, N-CH=C), 6,97 (s, 4H, *m*-Ar), 2,29 (s, 6H, *p*-Ar-CH₃), 2,12 (s, 12H, *o*-Ar-CH₃).

Síntese do cloreto de 1,3-bis(2,6-diisopropilamina)imidazólio

Em um frasco de 500 mL o glioxal-bis(2,6-diisopropilamina)imina (13g, 34,5mmol) foi dissolvido em 200 mL de acetato de etila. Após a dissolução completa o frasco foi esfriado à temperatura de gelo (aprox. 3°C).

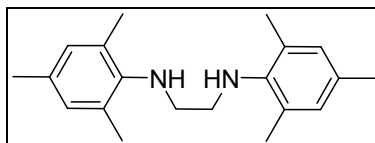
Em outro recipiente, foi adicionado paraformaldeído (1,34 g, 44,5 mmol) e HCl (solução 4N em dioxano; 13,7 mL, 54,8 mmol) e agitado até a completa dissolução do paraformaldeído. Esta solução foi adicionada à solução de glioxal-bis(2,6-diisopropilamina)imina gota a gota à temperatura de banho de gelo durante 30 minutos. A mistura resultante foi retirada do banho de gelo e agitada por adicionais 2 horas e 30 minutos. O sólido formado foi filtrado, seco ao ar por aproximadamente 2 horas, e dissolvido em diclorometano. Nesta solução foi adicionado sulfato de sódio anidro para completar a secagem do material. Após remoção do sulfato de sódio por filtração o HCl residual foi neutralizado com NaHCO₃ até parar o borbulhamento de CO₂. O cloreto de sódio foi removido por

filtração e o produto foi precipitado da solução a partir da adição de hexano. O produto foi purificado a partir da cristalização usando diclorometano como solvente e éter etílico como agente precipitante. Rendimento: 12,03 g, 82%.

Anexo Figura 4-4.

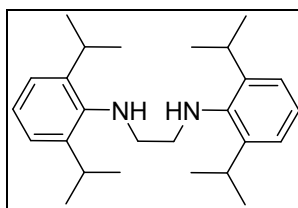
RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ ppm 9,96 (s, 1H, N-HC=N), 8,12 (s, 2H, N-CH=C), 7,57 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,68$ Hz, 2H, *p*-Ar), 7,34 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,68$ Hz, 4H, *m*-Ar), 2,43 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

Síntese do N^1, N^2 -dimesitiletano-1,2-diamina



Ao glioxal-bis(2,4,6-trimetilamina)imina (5 g, 17,1 mmol) dissolvido em THF () foi adicionado em porções de 0,5 g, sob agitação, Boridreto de sódio (2,6 g, 68 mmol). O sistema foi retirado da glovebox e refluxado por 18 horas. Em seguida foi adicionado HCl (solução 1:1 em água) até que um precipitado branco formou (aproximadamente 50 mL). Esse precipitado foi filtrado e lavado com água gelada. Rendimento: 4,2 g, 67%.

Síntese do N^1, N^2 -bis(2,6-diisopropilfenil)etano-1,2-diamina



Ao glioxal-bis(2,6-diisopropilamina)imina (5 g, 13,3 mmol) dissolvido em THF (50 mL) foi adicionado em porções de 0,4 g, sob agitação, Boridreto de sódio (2,0 g, 53 mmol). O sistema foi retirado da glovebox e refluxado por 18 horas. Em seguida foi adicionado HCl (solução 1:1 em água) até que um precipitado branco formou (aproximadamente 50 mL). Esse precipitado foi filtrado e lavado com água. Rendimento: 4,34g, 72%

Síntese do cloreto de 1,3-bis(2,4,6-trimetilanilina)imidazolinio

Ao N^1, N^2 -dimesitiletano-1,2-diamina (2,0 g, 6,7 mmol) e ao cloreto de amônio (0,6 g, 11,2 mmol) em um schlenk foi adicionado 15 mL de trietilortoformiato. Um condensador foi acoplado ao schlenk e a mistura foi aquecida com fluxo de nitrogênio entrando através do schlenk. Pequenas porções de trietilortoformiato (3 mL) foram adicionadas durante o aquecimento para evitar secar a mistura de reação. Transcorridas duas horas a mistura foi removida do aquecimento, esfriada à temperatura ambiente e então diclorometano (25 mL) foi adicionado e a mistura filtrada. O volume da solução foi reduzido à 4 mL usando vácuo e então éter etílico foi adicionado cuidadosamente sobre o diclorometano evitando, ao máximo, misturar os solventes. O sistema foi tampado e deixado em repouso por aproximadamente 14 horas. Os cristais brancos obtidos foram coletados em um filtro de placa porosa (n° 4) e lavados com éter etílico. Rendimento: 1,64 g, 64%.

Anexo Figura 4-5

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ ppm 9,23 (s, 1H, N-HC=N), , 6,91 (s, 4H, *m*-Ar), 4,54 (s, 4H, N-CH₂-CH₂), 2,35 (s, 12H, *o*-Ar-CH₃), 2,26 (s, 6H, *p*-Ar-CH₃),.

Síntese do cloreto de 1,3-bis(2,6-diisopropilamina)imidazolinio

Ao N^1, N^2 -bis(2,6-diisopropilfenil)etano-1,2-diamina (2,0 g, 5,3 mmol) e ao cloreto de amônio (0,6 g, 11,2 mmol) em um schlenk foi adicionado 15 mL de trietilortoformiato. Um condensador foi acoplado ao schlenk e a mistura foi aquecida com fluxo de nitrogênio entrando através do schlenk. Pequenas porções de trietilortoformiato (3 mL) foram adicionadas durante o aquecimento para evitar secar a mistura de reação. Transcorridas duas horas a mistura foi removida do aquecimento, esfriada à temperatura ambiente e então diclorometano (25 mL) foi adicionado e a mistura filtrada. O volume da solução foi reduzido à 4 mL usando vácuo e então éter etílico foi adicionado cuidadosamente sobre o diclorometano evitando, ao máximo, misturar os solventes. O sistema foi tampado e deixado em repouso por aproximadamente 14 horas. Os cristais brancos obtidos foram coletados em um filtro de placa porosa (n° 4) e lavados com éter etílico. Rendimento: 1,0 g, 45 %.

Anexo Figura 4-6

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ ppm 8,40 (s, 1H, N-HC=N), 7,48 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,33$ Hz, 2H, *p*-Ar), 7,28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,33$ Hz, 4H, *m*-Ar), 4,83 (s, 4H, N-CH₂=CH₂), 3,02 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 1,39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1,26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 24H, CH(CH₃)₂).

Síntese do tetrafluoroborato de 1,3-bis(2,6-diisopropilamina)imidazólio

Ao cloreto de 1,3-bis(2,6-diisopropilamina)imidazólio (0,95 g, 2,235 mmol) dissolvido em 20 mL de água foi adicionado, gota a gota, sob forte agitação magnética, o NaBF₄ (0,270 g, 2,459 mmol). Um precipitado branco forma-se imediatamente ao se adicionar o NaBF₄. A mistura de reação ficou sobre agitação por 30 minutos e então foi filtrada à vácuo. O precipitado foi lavado com água destilada (5x10 mL) e então seca à vácuo por 24 horas. O produto foi obtido como um material branco e caracterizado por RMN como sendo tetrafluoroborato de 1,3-bis(2,6-diisopropilamina)imidazólio. Rendimento: 1,02 g, 96 %.

Síntese do 1,3-bis(2,6-diisopropilamina)imidazol-2-eno – em glovebox

Ao tetrafluoroborato de 1,3-bis(2,6-diisopropilamina)imidazólio (1,00 g, 2,099 mmol) em THF (20 mL), sob agitação e à temperatura ambiente, foi adicionado NaH (0,201 g, 8,40 mmol) e em seguida KOtBu (0,012 g, 0,105 mmol). A mistura permaneceu sob agitação por 17 horas e então foi realizada uma filtração sobre celite. O solvente removido à vácuo e o sólido obtido tratado com tolueno. A suspensão formada foi submetida a nova filtração sobre celite, e, após evaporação do solvente à vácuo, obteve-se um sólido branco caracterizado por RMN de H como sendo IPr (0,75 g, 1,930 mmol, 92 % yield).

Anexos Figura 4-7, Figura 4-8, Figura 4-9

RMN ^1H (200 MHz, C_6D_6) δ ppm 7,26 (m, 6H, aromáticos), 6,6 (s, 2H, N-CH=C), 2,96 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 1,28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1,18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 24H, CH(CH₃)₂). RMN ^{13}C { ^1H } (50 MHz, C_6D_6) δ ppm 220,5 (s, N-C-N), 145,2 (s, *ipso*-Ar), 138,9 (s, *o*-Ar), 128,9 (s, N-C=C-N), 123,7 (s, *m*-Ar), 121,5 (s, *p*-Ar), 28,8 (s, CH(CH₃)₂), 24,8 (s, CH(CH₃)₂), 23,6 (s, CH(CH₃)₂).

Síntese do 1,3-bis(2,4,6-trimetilanilina)imidazolin-2-eno – em glovebox

Ao cloreto de 1,3-bis(2,4,6-trimetilanilina)imidazolinio (0,550 g, 1,604 mmol) em THF (10 mL), sob agitação e à temperatura ambiente, foi adicionado NaH (0,154 g, 6,42 mmol) e em seguida KOtBu (9,00 mg, 0,080 mmol). A mistura permaneceu sob agitação por 17 horas e então foi realizada uma filtração sobre celite. O solvente removido à vacuo e o sólido obtido tratado com tolueno. A suspensão formada foi submetida a nova filtração sobre celite, e, após evaporação do solvente à vácuo, obteve-se um sólido amarelo claro caracterizado por RMN de H como sendo 1,3-bis(2,4,6-trimetilanilina)imidazolin-2-eno espectroscopicamente puro.

Anexos Figura 4-10, Figura 4-11, Figura 4-12

RMN ^1H (200 MHz, C_6D_6) δ ppm 6,8 (s, 4H, *m*-Ar), 3,3 (s, 4H, N-CH₂-CH₂-N), 2,3 (s, 12H, *o*-Ar-CH₃), 2,2 (s, 6H, *p*-Ar-CH₃). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (50 MHz, C_6D_6) δ ppm 243,9 (s, N-C-N), 139,7 (s, *ipso*-Ar), 136,3 (s, *o*-Ar), 136,2 (s, *p*-Ar), 129,4 (s, *m*-Ar), 50,8 (s, N-CH₂=CH₂-N), 20,0 (s, *o*-Ar-CH₃), 18,3 (s, *p*-Ar-CH₃).

3.5.2 Reação entre $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4) e IPr (L1)

Uma solução de L1 (13,21 mg, 34,0 μmol) dissolvida em 1 mL de tolueno foi adicionada, gota a gota, a uma solução de 4 (40 mg, 32,4 μmol) dissolvido em 10 mL de tolueno, sob agitação magnética e à temperatura ambiente. A solução foi agitada por duas horas e durante esse tempo tornou-se vermelha. O solvente foi removido a vácuo e o sólido vermelho obtido lavado com hexano (3x5mL) e seco sob vácuo. O composto foi obtido como um sólido microcristalino vermelho. (52 mg; 99%)

RMN ^1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm 7,65 (t, $^3J_{HH} = 7,80$ Hz, 2H, IPr *p*-CH), 7,44-7,35 (m, 10H, PPh₂ *m*-CH + N-CH=CH-N + IPr *m*-CH), 7,21 (t, $^3J_{HH} = 7,32$ Hz, 4H, PPh₂ *o*-CH), 7,12 (t, $^3J_{HH} = 7,07$ Hz, 2H, PPh₂ *p*-CH), 2,43-2,30 (m, 4H, ^iPr CH), 1,31 (d, $^3J_{HH} = 6,67$ Hz, 12H, ^iPr CH₃), 1,20 (d, $^3J_{HH} = 6,75$ Hz, 12H, ^iPr CH₃); RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, $CDCl_3$) δ ppm 170,49 (s, CO), 170,42 (s, CO), 151,57 (d, $^1J_{CP} = 20,13$ Hz, PPh₂ *ipso* C-P), 144,83 (s, IPr *o*-C), 132,76 (s, IPr *p*-CH), 130,39 (d, $^3J_{CP} = 12,39$ Hz, PPh₂ *m*-CH), 129,11 (s, IPr *ipso* C-N), 128,28 (s, PPh₂ *p*-CH), 127,51 (d, $^2J_{CP} = 9,66$ Hz, PPh₂ *o*-CH), 125,05 (s, IPr *m*-CH + N-CH=CH-N), 272 29,19 (s, ^iPr CH), 24,57 (s, ^iPr CH₃), 23,81 (s, ^iPr CH₃); RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

(162 MHz, $CDCl_3$) δ 203,97 IV ν_{CO} 2051,6 (m); 2015,6 (s); 1988,3 (vs); 1965,5 (vw, br); 1920,6 (vw, br); 1885,7 (vw, br); 1783,3 (vw, br); 1741,6 (vw, br); 1712,2 (vw, br).

3.5.3 Reação entre $[(\mu-H)Ir_4(CO)_{10}(\mu-PPh_2)]$ (4) e SIPr (L2)

Uma solução de L2 (9,96 mg, 25,5 μ mol) dissolvida em 1 mL de tolueno foi adicionada, gota a gota, a uma solução de 4 (30 mg, 24,29 μ mol) dissolvido em 10 mL de tolueno, sob agitação magnética e à temperatura ambiente. A solução foi agitada por duas horas e durante esse tempo tornou-se vermelha. O solvente foi removido a vácuo e o sólido vermelho obtido lavado com hexano (3x5mL) e seco sob vácuo. O composto foi obtido como um sólido microcristalino vermelho. (38 mg; 96%)

RMN 1H (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ ppm 7,61 (s, 1H, N-CH-N), 7,54 (t, $^3J_{HH} = 7,80$ Hz, 2H, IPr *p*-CH), 7,40 (dd, $^3J_{HH} = 10,70$, $^3J_{HH} = 8,12$ Hz, 4H, PPh₂ *m*-CH), 7,33 (d, $^3J_{HH} = 7,86$ Hz, 4H, IPr *m*-CH), 7,21 (t, $^3J_{HH} = 7,39$ Hz, 4H, PPh₂ *o*-CH), 7,12 (t, $^3J_{HH} = 7,42$ Hz, 2H, PPh₂ *p*-CH), 4,50 (s, 4H, N-CH₂-CH₂-N), 3,00-2,87 (m, 4H, ^{*i*}Pr CH), 1,43 (d, $^3J_{HH} = 6,77$ Hz, 12H, ^{*i*}Pr CH₃), 1,26 (d, $^3J_{HH} = 6,87$ Hz, 12H, ^{*i*}Pr CH₃), RMN de ^{13}C (101 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ ppm 170,66 (s, CO), 170,59 (s, CO), 151,57 (d, $^1J_{CP} = 20,88$ Hz, PPh₂ *ipso* C-P), 145,98 (s, IPr *o*-C), 132,11 (s, IPr *p*-CH), 130,40 (d, $^3J_{CP} = 12,57$ Hz, PPh₂ *m*-CH), 128,54 (s, IPr *ipso* C-N), 128,32 (s, PPh₂ *p*-CH), 127,53 (d, $^2J_{CP} = 9,79$ Hz, PPh₂ *o*-CH), 125,31 (s, IPr *m*-CH), 54,23 (s, N-CH₂-CH₂-N), 29,33 (s, ^{*i*}Pr CH), 25,24 (s, ^{*i*}Pr CH₃), 23,85 (s, ^{*i*}Pr CH₃); RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (162 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ ppm 204,73 (s). IV ν_{CO} 2052,1 (m); 2015,2 (s); 1988,5 (vs); 1921,7 (vw, br); 1885,7 (vw, br); 1785,4 (vw, br); 1634,3 (vw, br).

3.5.4 Reação entre $[(\mu-H)Ir_4(CO)_{10}(\mu-PPh_2)]$ (4) e IMes (L3)

Uma solução de L3 (10,84 mg, 35,6 μ mol) dissolvida em 1 mL de tolueno foi adicionada, gota a gota, a uma solução de 4 (40 mg, 32,4 μ mol) dissolvido em 10 mL de tolueno, sob agitação magnética e à temperatura ambiente. A solução foi agitada por duas horas e durante esse tempo tornou-se vermelha. O solvente foi removido a vácuo e o sólido vermelho obtido lavado com hexano (3x5mL) e seco sob vácuo. O composto foi obtido como um sólido microcristalino vermelho. (44 mg; 88%)

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 7,76 (s, 1H, IMes N-C-N), 7,45 (dd, $^3J_{HH} = 10,59$, $^3J_{HH} = 8,27$ Hz, 4H, PPh_2 *m*-CH), 7,35-7,14 (m, 6H, PPh_2 *o*-CH e *p*-CH), 7,08 (s, 4H, Mes CH), 4,41 (s, 4H, N- CH_2 - CH_2 -N), 2,39 (s, 6H, Mes *p*- CH_3), 2,38 (s, 12H, Mes *o*- CH_3); RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, CDCl_3) δ ppm 170,47 (s, CO), 170,40 (s, CO), 151,58 (d, $^1J_{CP} = 20,18$ Hz, PPh_2 *ipso* C-P), 142,18 (s, Mes *ipso* C-N), 137,86 (s, Mes *p*-C), 133,81 (s, Mes *o*-C), 130,20 (s, Mes, *m*-CH), 130,42 (d, $^2J_{CP} = 12,01$ Hz, PPh_2 *o*-CH), 129,02 (s), 128,21 (s, PPh_2 *p*-CH), 127,54 (d, $^3J_{CP} = 9,53$ Hz, PPh_2 *m*-CH), 125,28 (s, IMes N-CH=CH-N), 249 (s, Mes CH_3), 17,33 (s, Mes CH_3); RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, CDCl_3) δ ppm 205,23; IV ν_{CO} 2052,1 (m); 2015,2 (s); 1988,5 (vs); 1921,7 (vw, br); 1885,7 (vw, br); 1785,4 (vw, br); 1634,3 (vw, br),

3.5.5 Reação entre $[(\mu\text{-H})\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (4) e SIMes (L4)

Uma solução de L4 (7,82 mg, 25,5 μmol) dissolvida em 1 mL de tolueno foi adicionada, gota a gota, a uma solução de 4 (30 mg, 24,29 μmol) dissolvido em 10 mL de tolueno, sob agitação magnética e à temperatura ambiente. A solução foi agitada por duas horas e durante esse tempo tornou-se vermelha. O solvente foi removido a vácuo e o sólido vermelho obtido lavado com hexano (3x5mL) e seco sob vácuo. O composto foi obtido como um sólido microcristalino vermelho. (33 mg; 82%)

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 7,76 (s, 1H, IMes N-C-N), 7,45 (dd, $^3J_{HH} = 10,59$, $^3J_{HH} = 8,27$ Hz, 4H, PPh_2 *m*-CH), 7,35-7,14 (m, 6H, PPh_2 *o*-CH e *p*-CH), 7,08 (s, 4H, Mes CH), 4,41 (s, 4H, N- CH_2 - CH_2 -N), 2,39 (s, 6H, Mes *p*- CH_3), 2,38 (s, 12H, Mes *o*- CH_3); RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 170,45 (s, CO), 170,38 (s, CO), 151,57 (d, $^1J_{CP} = 20,92$ Hz, PPh_2 *ipso* C-P), 141,47 (s, Mes *ipso* C-N), 137,86 (s, Mes *p*-C), 134,59 (s, Mes *o*-C), 130,38 (d, $^2J_{CP} = 12,38$ Hz, PPh_2 *o*-CH), 130,39 (s, Mes, *m*-CH), 129,01 (s), 128,20 (s, PPh_2 *p*-CH), 127,55 (d, $^3J_{CP} = 9,79$ Hz, PPh_2 *m*-CH), 125,27 (s), 51,61 (s, IMes N- CH_2 - CH_2 -N), 21,08 (s, Mes CH_3), 17,63 (s, Mes CH_3); RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz; CDCl_3) δ ppm 204,54; IV ν_{CO} 2052,2 (m); 2014,7 (s); 1988,9 (vs); 1963,9 (sh); 1924,1 (sh); 1770,5 (vw, br).

3.5.6 Reação entre $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2)]$ (6) e IPr (L1)

A uma solução de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2)]$ (6) (30 mg, 23,75 μmol) dissolvido em 10 mL de tolueno foi adicionado, sob agitação, à temperatura ambiente, gota a gota, uma solução de L1 (10 mg, 25,7 μmol) dissolvido em 1 mL de tolueno. Após duas horas o solvente foi removido à vácuo e o sólido laranja-avermelhado lavado com hexano (3x5mL) e seco sob vácuo. O material foi obtido na forma de um sólido vermelho.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 7.65 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.80$ Hz, 2H, IPr *p*-CH), 7.44-7.35 (m, 10H, PPh_2 *m*-CH + N-CH=CH-N + IPr *m*-CH), 7.21 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.32$ Hz, 4H, PPh_2 *o*-CH), 7.12 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.07$ Hz, 2H, PPh_2 *p*-CH), 2.43-2.30 (m, 4H, ^iPr CH), 1.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.67$ Hz, 12H, ^iPr CH_3), 1.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.75$ Hz, 12H, ^iPr CH_3); RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, CDCl_3) δ ppm 170.49 (s, CO), 170.42 (s, CO), 151.57 (d, $^1J_{\text{CP}} = 20.13$ Hz, PPh_2 *ipso* C-P), 144.83 (s, IPr *o*-C), 132.76 (s, IPr *p*-CH), 130.39 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.39$ Hz, PPh_2 *m*-CH), 129.11 (s, IPr *ipso* C-N), 128.28 (s, PPh_2 *p*-CH), 127.51 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.66$ Hz, PPh_2 *o*-CH), 125.05 (s, IPr *m*-CH + N-CH=CH-N),²⁷³ 29.19 (s, ^iPr CH), 24.57 (s, ^iPr CH_3), 23.81 (s, ^iPr CH_3); RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, CDCl_3) δ 203.97 IV ν_{CO} 2051,6 (m); 2015,6 (s); 1988,3 (vs); 1965,5 (vw, br); 1920,6 (vw, br); 1885,7 (vw, br); 1783,3 (vw, br); 1741,6 (vw, br); 1712,2 (vw, br).

3.5.7 Síntese do $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{IPr}]$

O cluster **1** (40 mg, 36,2 μmol) e o Brometo de tetrabutilamônio (13,3 mg, 41,3 μmol) foram dissolvidos em 15 mL de THF e o sistema foi refluxado por 90 minutos. Após esse período o sistema foi resfriado à temperatura de nitrogênio líquido e etanol (-80°C) quando o L1 (14,07 mg, 36,2 μmol) dissolvido em 2 mL de THF foi adicionado. O sistema permaneceu sob agitação por 2 minutos e então foi adicionado o Hexafluoroantimoneto de prata (14,18 mg, 41,3 μmol) sólido em uma única porção. Observou-se uma alteração imediata na cor do sistema originalmente amarelo para marrom. O sistema permaneceu sob agitação por 1 hora e depois foi transferido para o banho frio a -30C e o solvente removido sob vácuo nessa temperatura. O sólido escuro obtido foi então submetido à CCD (silicagel, hexano:diclorometano 70:30) obtendo-se como produto final, um sólido amarelo com RF= 0,59. (13 mg; 24,5%)

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 7,43 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,78$ Hz, 2H, IPr *p*-CH), 7,27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,83$ Hz, 4H, IPr *m*-CH), 7,12 (s, 1C, 2H, N-CH=CH-N), 2,90 - 2,76 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,44 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,71$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 42 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,81$ Hz, 12 H,

CH(CH₃)₂); RMN de ¹³C{¹H} (101 MHz, CDCl₃) δ ppm 156,30 (s, N-C-N), 145,67 (s, IPr *o*-C), 136,88 (s, IPr *ipso*-C), 130,64 (s, IPr *p*-CH), 125,22 (s, IPr *m*-CH), 125,13 (s, N-CH=CH-N), 28,80 (s, ⁱPr CH), 26,42 (s, ⁱPr CH₃), 22,46 (s, ⁱPr CH₃), IV ν_{CO} 2254,0 (m); 2080,1 (m); 2045,7 (vs); 2008,0 (m); 1886,7 (vw, br); 1836,8 (m, br); 1795,6 (vw, br); 1605,3 (w, br)

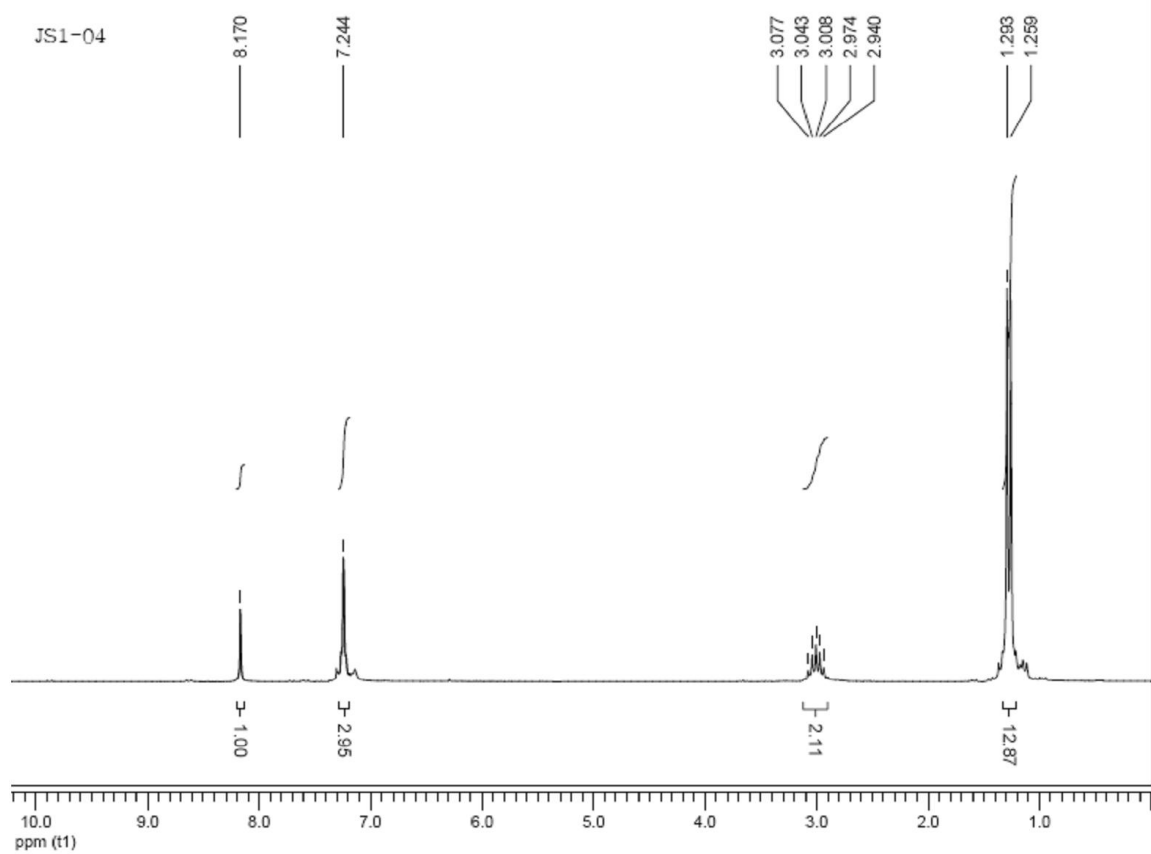
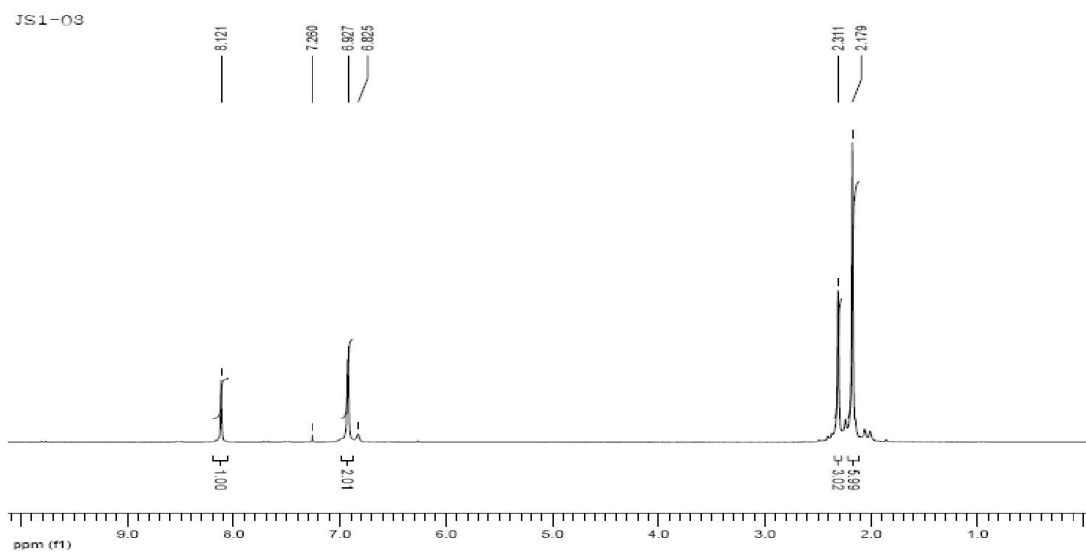


Figura 4-1: Espectro de RMN de ^1H do glioxal-bis(2,6-diisopropilamina)imina (CDCl_3 ; 273K, 200 MHz)



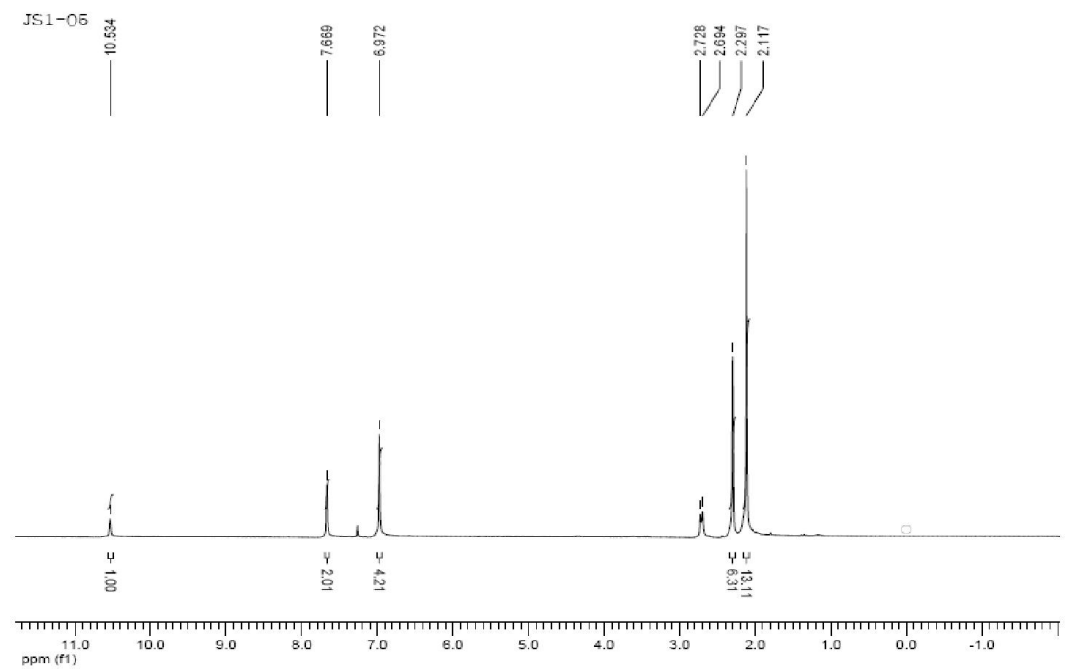
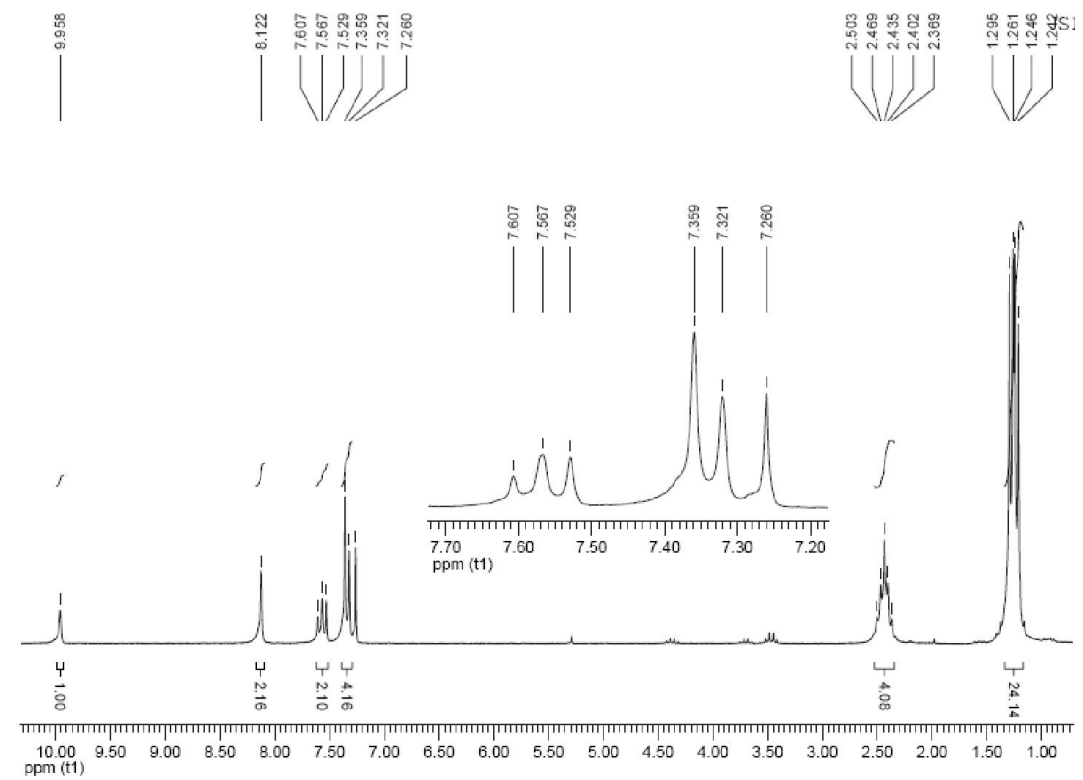


Figura 4-3: Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 1,3-bis(2,4,6-trimetilanilina)imidazólio (CDCl_3 ; 273K, 200 MHz)



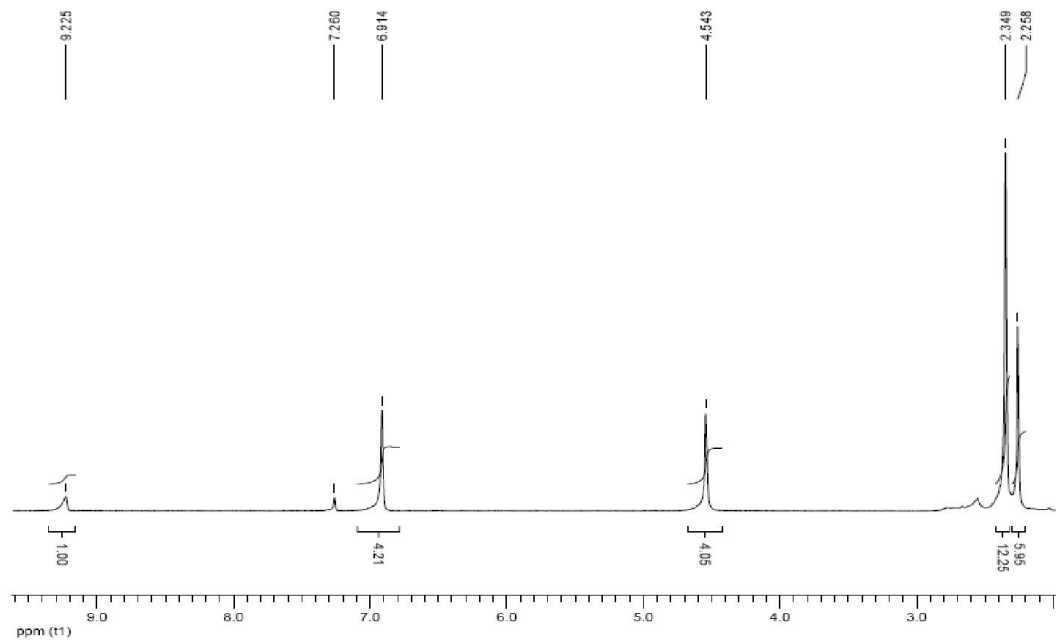
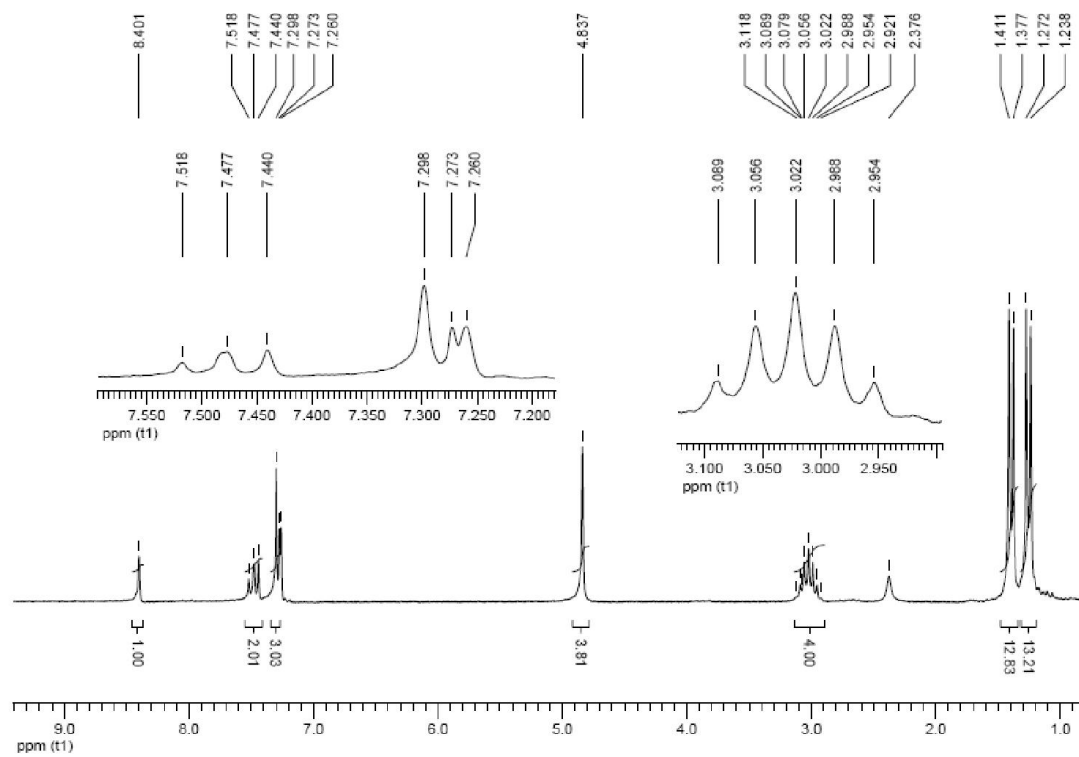


Figura 4-5: Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 1,3-bis(2,4,6-trimetilanilina)imidazolinio (CDCl_3 ; 273K, 200 MHz)



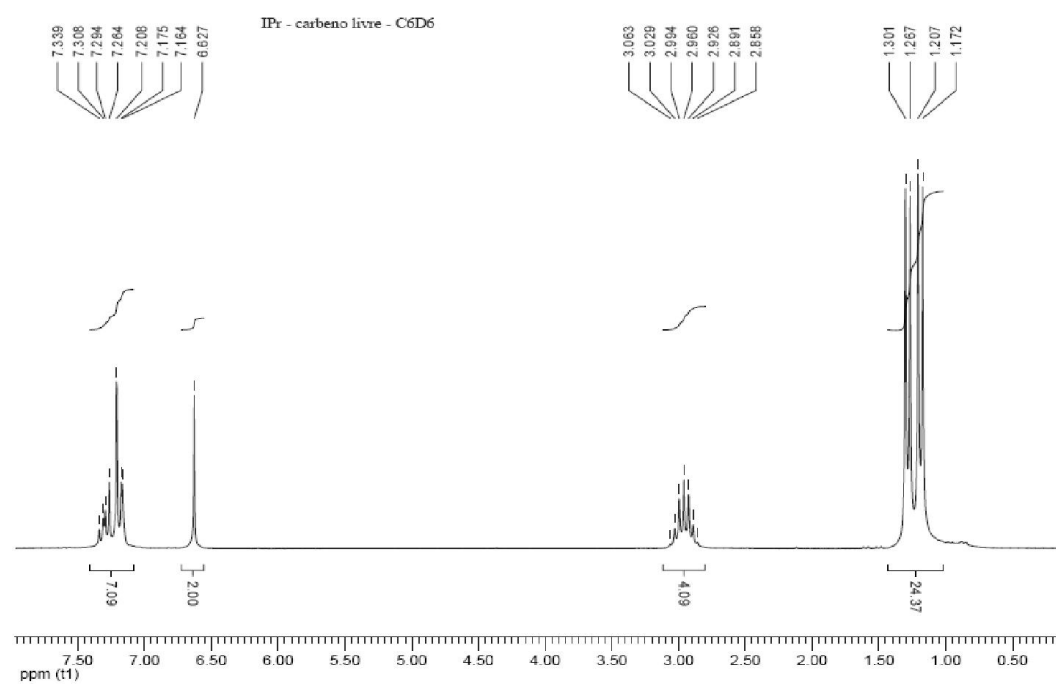
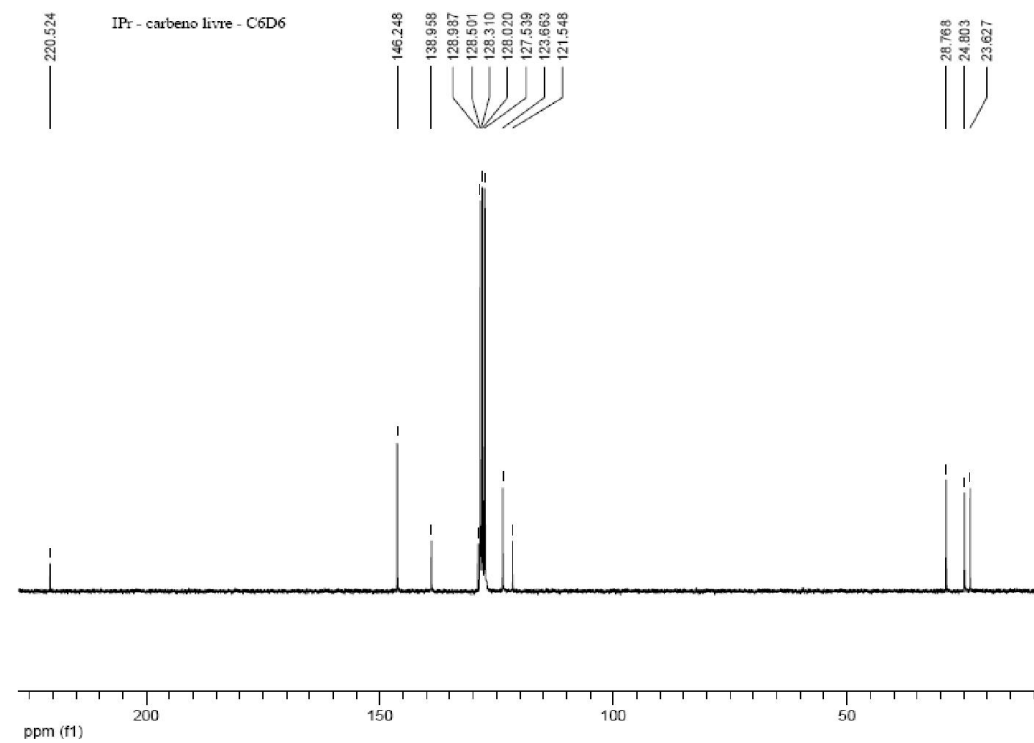


Figura 4-7: Espectro de RMN de ^1H do 1,3-bis(2,6-diisopropilamina)imidazol-2-eno (C_6D_6 ; 273K, 200 MHz)



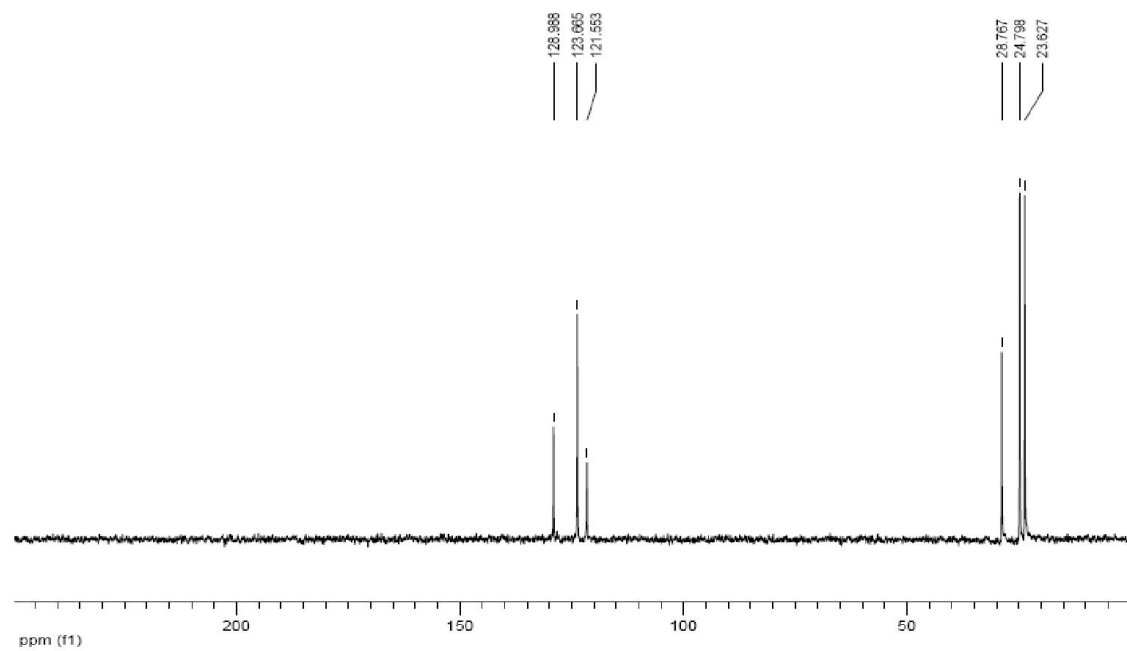
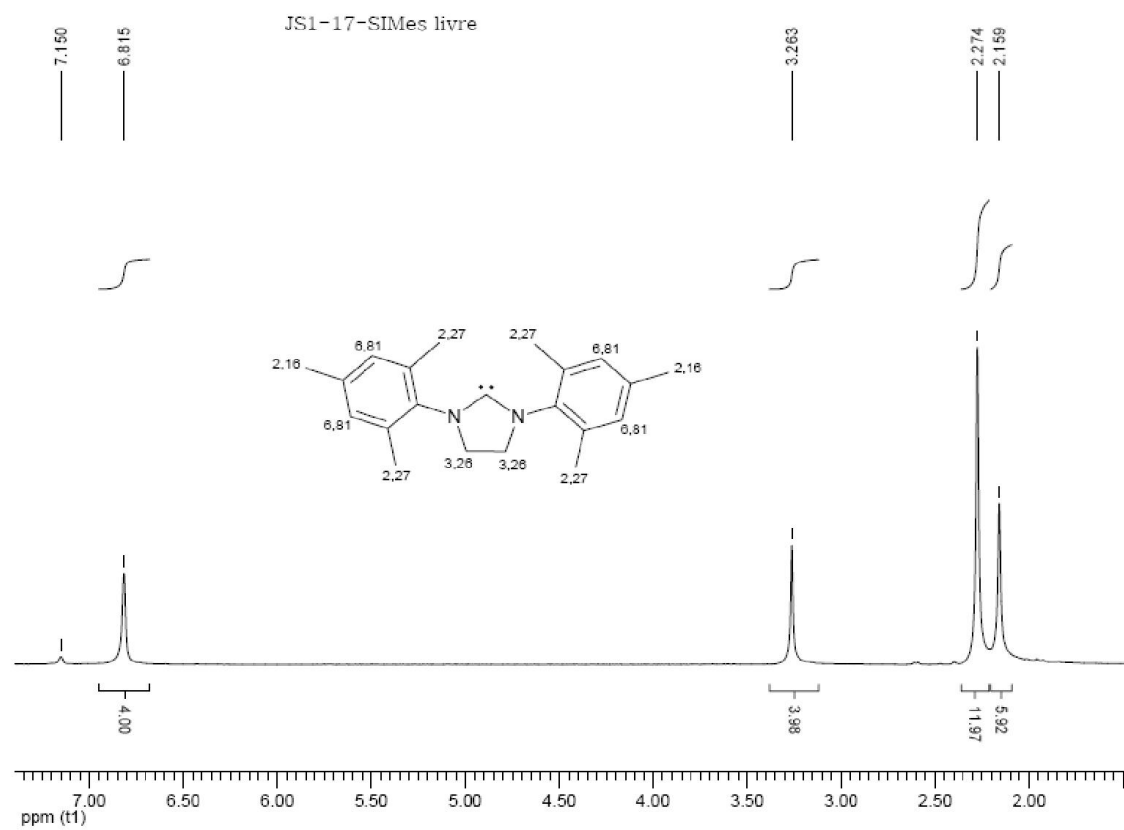


Figura 4-9: Espectro de dept-135 do 1,3-bis(2,6-diisopropilamina)imidazol-2-eno (C_6D_6 ; 273K, 200 MHz)



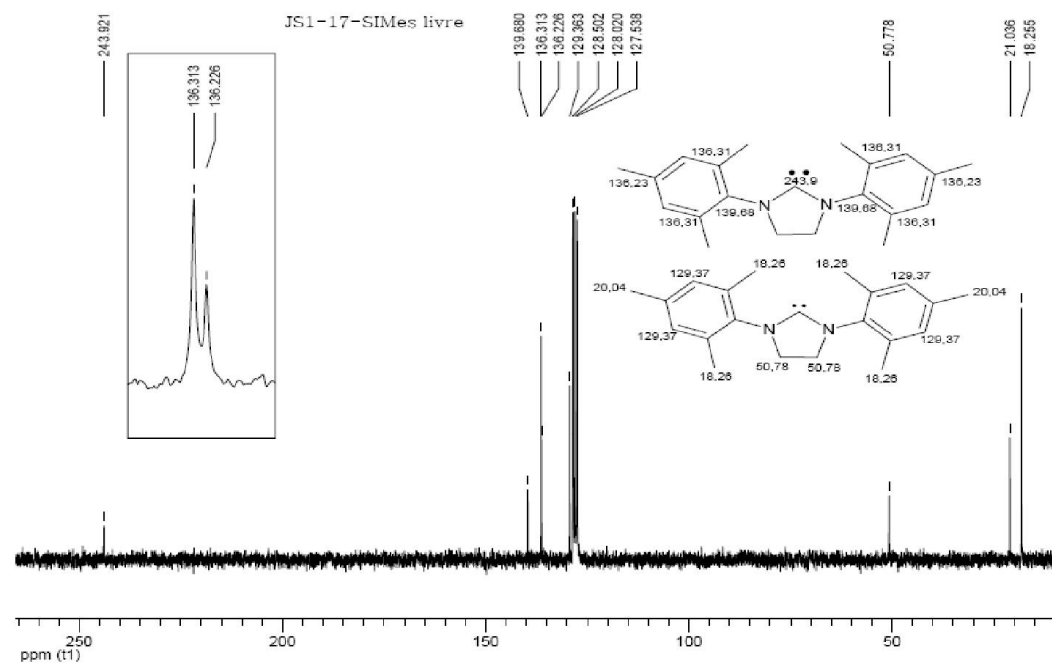
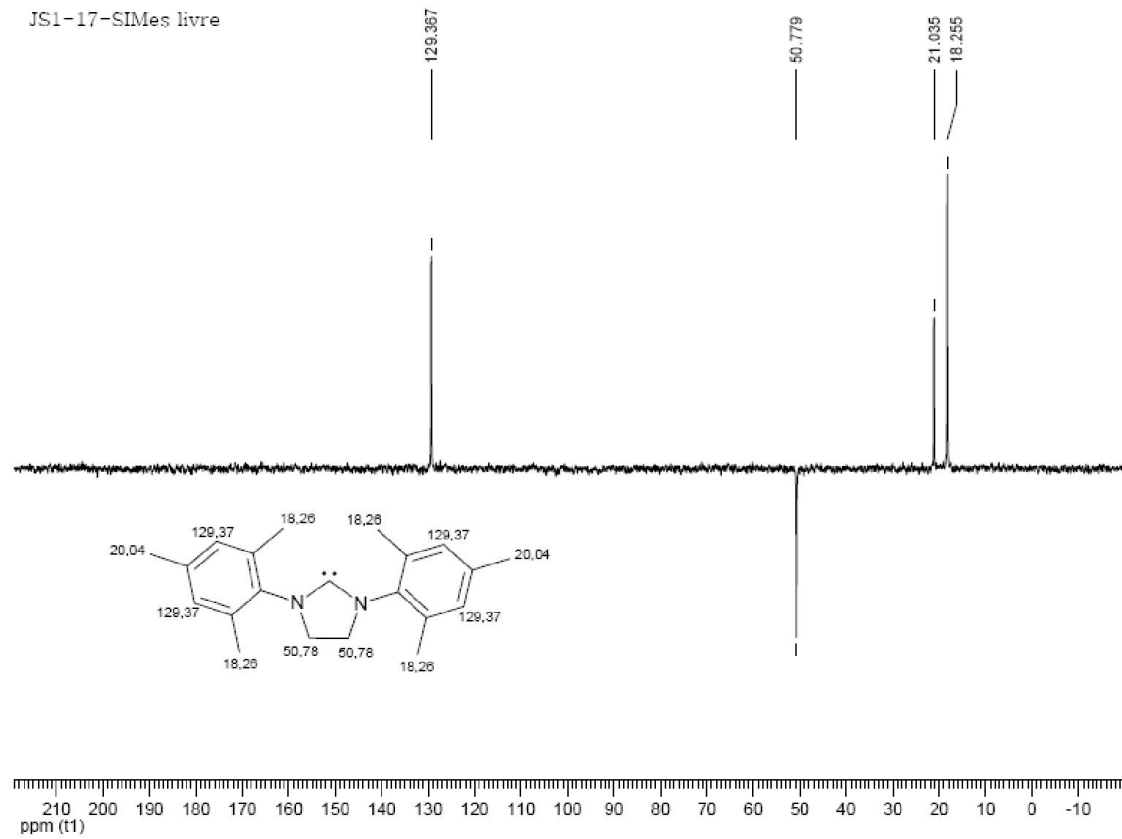


Figura 4-11: Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do 1,3-bis(2,4,6-trimetilanilina)imidazolin-2-eno (C_6D_6 ; 273K, 200 MHz)



5 Referências

1. Webster's New International Dictionary; 2 ed.; Merriman, C., Ed. Springfield, 1952, p 402.
2. Doering, W. v. E.; Knox, L. H., Reaction of carbalkoxycarbene with saturated hydrocarbons, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 784947-4950.
3. Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G., Stable Carbenes, *Chem. Rev.* **2000**, 100 (1), 39-91.
4. IUPAC - Recommendations on Organic & Biochemical Nomenclature, Symbols & Terminology etc, <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/>, acesso em 30/08/2008.
5. Schrock, R. R., Alkylcarbene complex of tantalum by intramolecular alpha -hydrogen abstraction, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96 (21), 6796-6797.
6. Wanzlick, H. W.; Schoenherr, H. J., Chemistry of nucleophilic carbenes. XIV. Direct synthesis of a mercury salt-carbene complex, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7 (2), 141-142.
7. Öfele, K., 1,3-Dimethyl-4-imidazolinyliiden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer übergangsmetall-carben-komplex, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12 (3), P42-P43.
8. Arduengo, A. J., Looking for stable carbenes: The difficulty in starting anew, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32 (11), 913-921.
9. Arduengo, A. J., III; Harlow, R. L.; Kline, M., A stable crystalline carbene, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113 (1), 361-363.
10. Alder, R. W.; Allen, P. R.; Williams, S. J., Stable carbenes as strong bases, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995** (12), 1267-1268.
11. Amyes, T. L.; Diver, S. T.; Richard, J. P.; Rivas, F. M.; Toth, K., Formation and stability of N-heterocyclic carbenes in water: The carbon acid pK(a) of imidazolium cations in aqueous solution, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (13), 4366-4374.
12. Arnold, P. L.; Rodden, M.; Davis, K. M.; Scarisbrick, A. C.; Blake, A. J.; Wilson, C., Asymmetric lithium(I) and copper(II) alkoxy-N-heterocyclic carbene complexes; crystallographic characterization and Lewis acid catalysis, *Chem. Commun.* **2004** (14), 1612-1613.
13. Chen, H.; Justes, D. R.; Cooks, R. G., Proton Affinities of N-Heterocyclic Carbene Super Bases, *Org. Lett.* **2005**, 7 (18), 3949-3952.

14. Cole, M. L.; Hibbs, D. E.; Jones, C.; Junk, P. C.; Smithies, N. A., Imidazolium formation from the reaction of N-heterocyclic carbene stabilised group 13 trihydride complexes with organic acids, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358* (1), 102-108.
15. Cowley, A. H., Some aspects of the Lewis base and ligand behavior of N-heterocyclic carbenes, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*105-109.
16. Furstner, A.; Krause, H.; Ackermann, L.; Lehmann, C. W., N-heterocyclic carbenes can coexist with alkenes and C-H acidic sites, *Chem. Commun.* **2001** (21), 2240-2241.
17. Jacobsen, H.; Correa, A.; Costabile, C.; Cavallo, L., π -Acidity and π -basicity of N-heterocyclic carbene ligands. A computational assessment, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691* (21), 4350-4358.
18. Kim, Y. J.; Streitwieser, A., Basicity of a stable carbene, 1,3-di-tert-butylimidazol-2-ylidene, in THF, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (20), 5757-5761.
19. Dioumaev, V. K.; Szalda, D. J.; Hanson, J.; Franz, J. A.; Bullock, R. M., An N-heterocyclic carbene as a bidentate hemilabile ligand: a synchrotron X-ray diffraction and density functional theory study, *Chem. Commun.* **2003** (14), 1670-1671.
20. Fehlhhammer, W. P.; Hoffmeister, H.; Boyadjiev, B.; Kolrep, T., Boron stabilized N,O-carbenes. II. X-ray structure of (trans-4,5-dimethyloxazolidin-2-ylidene)triphenylboron and N-alkylations, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1989**, *44* (8), 917-922.
21. Furukawa, K.; Takui, T.; Itoh, K.; Miyahara, I.; Hirotsu, K.; Watanabe, T.; Hirai, K.; Tomioka, H., Electronic and molecular structure of room-temperature stable triplet carbene as studied by ESR spectroscopy and X-ray crystal analysis of the diazo precursor, *Bull. Mag. Resonance* **1995**, *17* (1-4, Proceedings of the International Society of Magnetic Resonance XIIth Meeting, Part 1), 304-305.
22. Furukawa, K.; Takui, T.; Itoh, K.; Miyahara, I.; Hirotsu, K.; Watanabe, T.; Hirai, K.; Tomioka, H., Room-temperature stable ground-state triplet carbene as models for organic high-spin units with robust pi-spin polarization; ESR study and x-ray analysis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, *306*185-190.
23. Kawano, M.; Hirai, K.; Tomioka, H.; Ohashi, Y., Structure Determination of Triplet Diphenylcarbenes by in Situ X-ray Crystallographic Analysis, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (8), 2383-2391.
24. Nonnenmacher, M.; Kunz, D.; Rominger, F.; Oeser, T., X-ray crystal structures of 10 π - and 14 π -electron pyrido-annelated N-heterocyclic carbenes, *Chem. Commun.* **2006** (13), 1378-1380.

25. Jursic, B. S., Hybrid density functional theory study of low reactivity of imidazol-2-ylidene toward insertion and addition reactions, *J. Chem. Soc. Perk. Trans. 2* **1999** (8), 1805-1809.
26. Zhao, H.; Lin, Z.; Marder, T. B., Density Functional Theory Studies on the Mechanism of the Reduction of CO₂ to CO Catalyzed by Copper(I) Boryl Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (49), 15637-15643.
27. Cavallo, L.; Correa, A.; Costabile, C.; Jacobsen, H., Steric and electronic effects in the bonding of N-heterocyclic ligands to transition metals, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (24-25), 5407-5413.
28. Cioslowski, J., Rigorous interpretation of electronic wave functions. IV. Origins of the unusual stability of the 1,3-dimethylimidazol-2-ylidene carbene, *International Journal of Quantum Chemistry, Quantum Chemistry Symposium* **1993**, *27* (Proceedings of the International Symposium on Atomic, Molecular, and Condensed Matter Theory and Computational Methods, 1993), 309-319.
29. Denk, M. K.; Thadani, A.; Hatano, K.; Lough, A. J., Steric stabilization of nucleophilic carbenes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36* (23), 2607-2609.
30. Diez-Gonzalez, S.; Nolan, S. P., Stereoelectronic parameters associated with N-heterocyclic carbene (NHC) ligands: A quest for understanding, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251* (5-6), 874-883.
31. Dixon, D. A.; Arduengo, A. J., III, Electronic structure of a stable nucleophilic carbene, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95* (11), 4180-4182.
32. Dorta, R.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Costabile, C.; Cavallo, L.; Hoff, C. D.; Nolan, S. P., Steric and Electronic Properties of N-Heterocyclic Carbenes (NHC): A Detailed Study on Their Interaction with Ni(CO)₄, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (8), 2485-2495.
33. Fantasia, S.; Petersen, J. L.; Jacobsen, H.; Cavallo, L.; Nolan, S. P., Electronic Properties of N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands: Synthetic, Structural, and Spectroscopic Studies of (NHC)Platinum(II) Complexes, *Organometallics* **2007**, *26* (24), 5880-5889.
34. Kausamo, A.; Tuononen, H. M.; Krahulic, K. E.; Roesler, R., N-heterocyclic carbenes with inorganic backbones: Electronic structures and ligand properties, *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (3), 1145-1154.
35. Kelly, R. A., III; Clavier, H.; Giudice, S.; Scott, N. M.; Stevens, E. D.; Bordner, J.; Samardjiev, I.; Hoff, C. D.; Cavallo, L.; Nolan, S. P., Determination of N-Heterocyclic

- Carbene (NHC) Steric and Electronic Parameters using the [(NHC)Ir(CO)₂Cl] System, *Organometallics* **2008**, *27* (2), 202-210.
36. Arduengo, A. J., III; Krafczyk, R.; Schmutzler, R.; Craig, H. A.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J.; Unverzagt, M., Imidazolyidenes, imidazolinyliidenes and imidazolidines, *Tetrahedron* **1999**, *55* (51), 14523-14534.
37. Arduengo, A. J., III; Dias, H. V. R.; Dixon, D. A.; Harlow, R. L.; Klooster, W. T.; Koetzle, T. F., Electron Distribution in a Stable Carbene, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (15), 6812-6822.
38. Arduengo, A. J., III; Dias, H. V. R.; Harlow, R. L.; Kline, M., Electronic stabilization of nucleophilic carbenes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (14), 5530-5534.
39. Boehme, C.; Frenking, G., Electronic Structure of Stable Carbenes, Silylenes, and Germynes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (8), 2039-2046.
40. Kascatan-Nebioglu, A.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Cannon, C. L.; Youngs, W. J., N-Heterocyclic carbene-silver complexes: A new class of antibiotics, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251* (5-6), 884-895.
41. Youngs, W.; Tessier, C. A.; Garrison, J.; Quezada, C.; Melaiye, A.; Panzner, M.; Durmus, S.; (USA). Application: US
US, 2007, p 45 pp, Cont -in-part of U S Ser No 569,563.
42. Youngs, W. J.; Tessier, C. A.; Garrison, J.; Quezada, C.; Melaiye, A.; Panzner, M.; Durmas, S.; (The University of Akron, USA). Application: WO
WO, 2005, p 69 pp.
43. Hindi, K. M.; Siciliano, T. J.; Durmus, S.; Panzner, M. J.; Medvetz, D. A.; Reddy, D. V.; Hogue, L. A.; Hovis, C. E.; Hilliard, J. K.; Mallet, R. J.; Tessier, C. A.; Cannon, C. L.; Youngs, W. J., Synthesis, Stability, and Antimicrobial Studies of Electronically Tuned Silver Acetate N-Heterocyclic Carbenes, *J. Med. Chem.* **2008**, *51* (6), 1577-1583.
44. Ray, S.; Mohan, R.; Singh, J. K.; Samantaray, M. K.; Shaikh, M. M.; Panda, D.; Ghosh, P., Anticancer and Antimicrobial Metallopharmaceutical Agents Based on Palladium, Gold, and Silver N-Heterocyclic Carbene Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (48), 15042-15053.
45. Kascatan-Nebioglu, A.; Melaiye, A.; Hindi, K.; Durmus, S.; Panzner, M. J.; Hogue, L. A.; Mallett, R. J.; Hovis, C. E.; Coughenour, M.; Crosby, S. D.; Milsted, A.; Ely, D. L.; Tessier, C. A.; Cannon, C. L.; Youngs, W. J., Synthesis from Caffeine of a Mixed N-Heterocyclic Carbene-Silver Acetate Complex Active against Resistant Respiratory Pathogens, *J. Med. Chem.* **2006**, *49* (23), 6811-6818.

46. Barnard, P. J.; Wedlock, L. E.; Baker, M. V.; Berners-Price, S. J.; Joyce, D. A.; Skelton, B. W.; Steer, J. H., Luminescence studies of the intracellular distribution of a dinuclear gold(I) N-heterocyclic carbene complex, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (36), 5966-5970.
47. Barnard, P. J.; Baker, M. V.; Berners-Price, S. J.; Day, D. A., Mitochondrial permeability transition induced by dinuclear gold(I)-carbene complexes: potential new antimitochondrial antitumour agents, *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98* (10), 1642-1647.
48. Arao, T.; Kondo, K.; Aoyama, T., Development of an N-heterocyclic carbene ligand based on concept of chiral mimetic, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47* (9), 1417-1420.
49. Baker, M. V.; Barnard, P. J.; Berners-Price, S. J.; Brayshaw, S. K.; Hickey, J. L.; Skelton, B. W.; White, A. H., Synthesis and structural characterization of linear Au(I) N-heterocyclic carbene complexes: New analogues of the Au(I) phosphine drug Auranofin, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (24-25), 5625-5635.
50. Baker, M. V.; Barnard, P. J.; Berners-Price, S. J.; Brayshaw, S. K.; Hickey, J. L.; Skelton, B. W.; White, A. H., Cationic, linear Au(I) N-heterocyclic carbene complexes: synthesis, structure and anti-mitochondrial activity, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2006** (30), 3708-3715.
51. Caemmerer, S. S.; Viciu, M. S.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P., Use of (NHC)Pd(η^3 -allyl)Cl (NHC = N-heterocyclic carbene) in a palladium-mediated approach to Cryptocarya alkaloids, *Synlett* **2003** (12), 1871-1873.
52. de Fremont, P.; Stevens, E. D.; Eelman, M. D.; Fogg, D. E.; Nolan, S. P., Synthesis and Characterization of Gold(I) N-Heterocyclic Carbene Complexes Bearing Biologically Compatible Moieties, *Organometallics* **2006**, *25* (24), 5824-5828.
53. Garrison, J. C.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J., Synthesis and crystallographic characterization of multi-donor N-heterocyclic carbene chelating ligands and their silver complexes: Potential use in pharmaceuticals, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (24-25), 6008-6020.
54. Nishioka, T.; Shibata, T.; Kinoshita, I., Sugar-Incorporated N-Heterocyclic Carbene Complexes, *Organometallics* **2007**, *26* (5), 1126-1128.
55. Quezada, C. A.; Garrison, J. C.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J., The Potential Use of Rhodium N-Heterocyclic Carbene Complexes as Radiopharmaceuticals: The Transfer of a Carbene from Ag(I) to RhCl₃.3H₂O, *Organometallics* **2004**, *23* (21), 4846-4848.

56. Tewes, F.; Schlecker, A.; Harms, K.; Glorius, F., Carbohydrate-containing N-heterocyclic carbene complexes, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692* (21), 4593-4602.
57. Burstein, C.; Tschan, S.; Xie, X.; Glorius, F., N-Heterocyclic carbene-catalyzed conjugate umpolung for the synthesis of g-butyrolactones, *Synthesis* **2006** (14), 2418-2439.
58. Chiang, P. C.; Kaeobamrung, J.; Bode, J. W., Enantioselective, cyclopentene-forming annulations via NHC-catalyzed benzoin-oxy-cope reactions, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (12), 3520.
59. Culkin, D. A.; Jeong, W. H.; Csihony, S.; Gomez, E. D.; Balsara, N. R.; Hedrick, J. L.; Waymouth, R. M., Zwitterionic polymerization of lactide to cyclic poly(lactide) by using N-heterocyclic carbene organocatalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (15), 2627-2630.
60. Dove, A. P.; Li, H.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Culkin, D. A.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L., Stereoselective polymerization of rac- and meso-lactide catalyzed by sterically encumbered N-heterocyclic carbenes, *Chem. Commun.* **2006** (27), 2881-2883.
61. Dove, A. P.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Culkin, D. A.; Hagberg, E. C.; Nyce, G. W.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L., N-Heterocyclic carbenes: Effective organic catalysts for living polymerization, *Polymer* **2006**, *47* (11), 4018-4025.
62. Fischer, C.; Smith, S. W.; Powell, D. A.; Fu, G. C., Umpolung of Michael Acceptors Catalyzed by N-Heterocyclic Carbenes, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (5), 1472-1473.
63. Phillips, E. M.; Wadamoto, M.; Chan, A.; Scheidt, K. A., A highly enantioselective intramolecular Michael reaction catalyzed by N-heterocyclic carbenes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (17), 3107-3110.
64. Fukuda, Y.; Kondo, K.; Aoyama, T., Construction of tetrasubstituted carbon by an organocatalyst: cyanation reaction of ketones and ketimines catalyzed by a nucleophilic N-heterocyclic carbene, *Synthesis* **2006** (16), 2649-2652.
65. Fukuda, Y.; Maeda, Y.; Ishii, S.; Kondo, K.; Aoyama, T., An N-heterocyclic carbene as a nucleophilic catalyst for cyanosilylation of aldehydes, *Synthesis* **2006** (4), 589-590.
66. Fukuda, Y.; Maeda, Y.; Kondo, K.; Aoyama, T., Cyano-phosphorylation of aldehydes catalyzed by a nucleophilic N-heterocyclic carbene, *Chemical & Pharmaceutical Bulletin* **2006**, *54* (3), 397-398.
67. Zhang, Y. R.; He, L.; Wu, X.; Shao, P. L.; Ye, S., Chiral N-heterocyclic carbene catalyzed Staudinger reaction of ketenes with imines: Highly enantioselective synthesis of N-boc beta-lactams, *Org. Lett.* **2008**, *10* (2), 277-280.
68. Aksin, O.; Tuerkmen, H.; Artok, L.; Cetinkaya, B.; Ni, C.; Bueyuekguengoer, O.; Oezkal, E., Effect of immobilization on catalytic characteristics of saturated Pd-N-

- heterocyclic carbenes in Mizoroki-Heck reactions, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691* (13), 3027-3036.
69. Andrus, M. B.; Liu, J., Synthesis of polyhydroxylated ester analogs of the stilbene resveratrol using decarbonylative Heck couplings, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47* (32), 5811-5814.
70. Demir, S.; Ozdemir, I.; Cetinkaya, B., Use of bis(benzimidazolium)-palladium system as a convenient catalyst for Heck and Suzuki coupling reactions of aryl bromides and chlorides, *Appl. Organomet. Chem.* **2006**, *20* (4), 254-259.
71. Fiddy, S. G.; Evans, J.; Neisius, T.; Newton, M. A.; Tsoureas, N.; Tulloch, A. A. D.; Danopoulos, A. A., Comparative experimental and EXAFS studies in the Mizoroki-Heck reaction with heteroatom-functionalized N-heterocyclic carbene palladium catalysts, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13* (13), 3652-3659.
72. Han, Y.; Huynh, H. V.; Koh, L. L., Pd(II) complexes of a sterically bulky, benzannulated N-heterocyclic carbene and their catalytic activities in the Mizoroki-Heck reaction, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692* (17), 3606-3613.
73. Karimi, B.; Enders, D., New N-Heterocyclic Carbene Palladium Complex/Ionic Liquid Matrix Immobilized on Silica: Application as Recoverable Catalyst for the Heck Reaction, *Org. Lett.* **2006**, *8* (6), 1237-1240.
74. Lee, M.-T.; Lee, H. M.; Hu, C.-H., A Theoretical Study of the Heck Reaction: N-Heterocyclic Carbene versus Phosphine Ligands, *Organometallics* **2007**, *26* (6), 1317-1324.
75. Nonnenmacher, M.; Kunz, D.; Rominger, F.; Oeser, T., Palladium(II) complexes bearing methylene and ethylene bridged pyrido-annelated N-heterocyclic carbene ligands as active catalysts for Heck and Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692* (12), 2554-2563.
76. Yagyu, T.; Oya, S.; Maeda, M.; Jitsukawa, K., Syntheses and characterization of palladium(II) complexes with tridentate N-heterocyclic carbene ligands containing aryloxy groups and their application to heck reaction, *Chem. Lett.* **2006**, *35* (2), 154-155.
77. Altenhoff, G.; Wurtz, S.; Glorius, F., The first palladium-catalyzed Sonogashira coupling of unactivated secondary alkyl bromides, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47* (17), 2925-2928.
78. Batey, R. A.; Shen, M.; Lough, A. J., Carbamoyl-substituted N-heterocyclic carbene complexes of palladium(II): Application to Sonogashira cross-coupling reactions, *Org. Lett.* **2002**, *4* (9), 1411-1414.

79. Churruca, F.; SanMartin, R.; Tellitu, I.; Dominguez, E., N-heterocyclic NCN-pincer palladium complexes: A source for general, highly efficient catalysts in Heck, Suzuki, and Sonogashira coupling reactions, *Synlett* **2005** (20), 3116-3120.
80. Kim, J. H.; Lee, D. H.; Jun, B. H.; Lee, Y. S., Copper-free Sonogashira cross-coupling reaction catalyzed by polymer-supported N-heterocyclic carbene palladium complex, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48* (40), 7079-7084.
81. Brendgen, T.; Frank, M.; Schatz, J., The Suzuki coupling of aryl chlorides in aqueous media catalyzed by in situ generated calix[4]arene-based N-heterocyclic carbene ligands, *Eur. J. Org. Chem.* **2006** (10), 2378-2383.
82. Han, Y.; Huynh, H. V.; Tan, G. K., Palladium(II) Pyrazolin-4-ylidenes: Remote N-Heterocyclic Carbene Complexes and Their Catalytic Application in Aqueous Suzuki-Miyaura Coupling, *Organometallics* **2007**, *26* (26), 6581-6585.
83. Kim, J.-W.; Kim, J.-H.; Lee, D.-H.; Lee, Y.-S., Amphiphilic polymer supported N-heterocyclic carbene palladium complex for Suzuki cross-coupling reaction in water, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47* (27), 4745-4748.
84. Li, F.; Bai, S.; Hor, T. S. A., Benzenimidazole-Functionalized Imidazolium-Based N-Heterocyclic Carbene Complexes of Silver(I) and Palladium(II): Isolation of a Ag³ Intermediate toward a Facile Transmetalation and Suzuki Coupling, *Organometallics* **2008**, *27* (4), 672-677.
85. Li, J. Y.; Yu, A. J.; Wu, Y. J.; Zhu, Y.; Du, C. X.; Yang, H. W., N-Heterocyclic carbene adducts of cyclopalladated ferrocenylimines: Synthesis, characterization and catalytic activity for the Suzuki-Miyaura reaction, *Polyhedron* **2007**, *26* (12), 2629-2637.
86. Shi, J. C.; Cao, X. H.; Zheng, Y.; Jia, L., Suzuki-miyaura cross-coupling reactions catalyzed by N-heterocyclic carbene palladium complex, *Chinese Journal of Organic Chemistry* **2007**, *27* (5), 666-669.
87. Tudose, A.; Delaude, L.; Andre, B.; Demonceau, A., Imidazol(in)ium carboxylates as N-heterocyclic carbene ligand precursors for Suzuki-Miyaura reactions, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47* (48), 8529-8533.
88. Xi, Z. X.; Zhang, X. M.; Chen, W. Z.; Fu, S. Z.; Wang, D. Q., Synthesis and structural characterization of nickel(II) complexes supported by pyridine-functionalized N-heterocyclic carbene ligands and their catalytic activities for Suzuki coupling, *Organometallics* **2007**, *26* (26), 6636-6642.

89. Zeng, F.; Yu, Z., Pyridyl-Supported Pyrazolyl-N-Heterocyclic Carbene Ligands and the Catalytic Activity of Their Palladium Complexes in Suzuki-Miyaura Reactions, *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (14), 5274-5281.
90. Zhang, T.; Wang, W.; Gu, X.; Shi, M., N-Heterocyclic Carbene Sulfonamide Palladium Complexes and Their Catalytic Activities in Suzuki-Miyaura Coupling Reaction, *Organometallics* **2008**, *27* (4), 753-757.
91. Kim, J.-H.; Jun, B.-H.; Yoon, H.-J.; Lee, D.-H.; Lee, Y.-S., Aqueous phase Suzuki Cross Coupling reaction catalyzed by amphiphilic heterogeneous N-heterocyclic carbene palladium complex, *Abstracts of Papers, 232nd ACS National Meeting, San Francisco, CA, United States, Sept. 10-14, 2006* **2006**IEC-066.
92. Tudose, A.; Maj, A.; Sauvage, X.; Delaude, L.; Demonceau, A.; Noels, A. F., Synthesis of stilbene derivatives via the Suzuki-Miyaura reaction catalyzed by palladium N-heterocyclic carbene complexes, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *257* (1-2), 158-166.
93. Burling, S.; Field, L. D.; Li, H. L.; Messerle, B. A.; Turner, P., Mononuclear rhodium(I) complexes with chelating N-heterocyclic carbene ligands - catalytic activity for intramolecular hydroamination, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003** (17), 3179-3184.
94. Chan, A.; Scheidt, K. A., Direct Amination of Homo-enolates Catalyzed by N-Heterocyclic Carbenes, *J. Am. Chem. Soc. ACS ASAP*.
95. Bortenschlager, M.; Mayr, M.; Nuyken, O.; Buchmeiser, M. R., Hydroformylation of 1-octene using rhodium-1,3-R-2-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidenes (R=2-Pr, mesityl), *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *233* (1-2), 67-71.
96. Bortenschlager, M.; Schuetz, J.; Von Preysing, D.; Nuyken, O.; Herrmann, W. A.; Weberskirch, R., Rhodium-NHC-complexes as potent catalysts in the hydroformylation of 1-octene, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (24-25), 6233-6237.
97. Praetorius, J. M.; Kotyk, M. W.; Webb, J. D.; Wang, R.; Crudden, C. M., Rhodium N-Heterocyclic Carbene Carboxylato Complexes: Synthesis, Structure Determination, and Catalytic Activity in the Hydroformylation of Alkenes, *Organometallics* **2007**, *26* (4), 1057-1061.
98. Biffis, A.; Tubaro, C.; Buscemi, G.; Basatoa, M., Highly efficient alkyne hydroarylation with Chelating dicarbene Palladium(II) and Platinum(II) complexes, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350* (1), 189-196.
99. Burgess, K., N-Heterocyclic carbene catalysts for hydrogenation of dienes and alkenes, *Abstracts of Papers, 228th ACS National Meeting, Philadelphia, PA, United States, August 22-26, 2004* **2004**INOR-069.

100. Burgess, K., Enantioselective hydrogenation of aryl-substituted alkenes and dienes, *Abstracts of Papers, 227th ACS National Meeting, Anaheim, CA, United States, March 28-April 1, 2004* **2004INOR-350**.
101. Buriak, J.; Vazquez-Serrano, L. D.; Owens, B. T., Highly reactive and stable iridium N-heterocyclic carbene hydrogenation catalysts, *Abstracts of Papers, 228th ACS National Meeting, Philadelphia, PA, United States, August 22-26, 2004* **2004INOR-361**.
102. Burling, S.; Mahon, M. F.; Paine, B. M.; Whittlesey, M. K.; Williams, J. M. J., Catalytic activity of alkyl substituted N-heterocyclic carbene complexes of ruthenium hydrides, *Abstracts of Papers, 228th ACS National Meeting, Philadelphia, PA, United States, August 22-26, 2004* **2004INOR-333**.
103. Chen, D. J.; Banphavichit, V.; Reibenspies, J.; Burgess, K., New optically active N-heterocyclic carbene complexes for hydrogenation: A tale with an atropisomeric twist, *Organometallics* **2007**, 26 (4), 855-859.
104. Andavan, G. T. S.; Bauer, E. B.; Letko, C. S.; Hollis, T. K.; Tham, F. S., Synthesis and characterization of a free phenylene bis(N-heterocyclic carbene) and its di-Rh complex: Catalytic activity of the di-Rh and CCC-NHC Rh pincer complexes in intermolecular hydrosilylation of alkynes, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690 (24-25), 5938-5947.
105. Berthon-Gelloz, G.; Buisine, O.; Briere, J. F.; Michaud, G.; Sterin, S.; Mignani, G.; Tinant, B.; Declercq, J. P.; Chapon, D.; Marko, I. E., Synthetic and structural studies of NHC-Pt(dvtms) complexes and their application as alkene hydrosilylation catalysts (NHC = N-heterocyclic carbene, dvtms = divinyltetramethylsiloxane), *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690 (24-25), 6156-6168.
106. Buchmeiser, M. R.; Imlinger, N.; Mayr, M., Novel N-heterocyclic carbene complexes of Rh and Ir based on tetrahydropyrimidin-2-ylidenes: Synthesis, structure and catalytic activity, *Abstracts of Papers, 229th ACS National Meeting, San Diego, CA, United States, March 13-17, 2005* **2005INOR-789**.
107. Buisine, O.; Berthon-Gelloz, G.; Briere, J. F.; Sterin, S.; Mignani, G.; Branlard, P.; Tinant, B.; Declercq, J. P.; Marko, I. E., Second generation N-heterocyclic carbene-Pt(0) complexes as efficient catalysts for the hydrosilylation of alkenes, *Chem. Commun.* **2005** (30), 3856-3858.
108. Chianese, A. R.; Crabtree, R. H., Axially Chiral Bidentate N-Heterocyclic Carbene Ligands Derived from BINAM: Rhodium and Iridium Complexes in Asymmetric Ketone Hydrosilylation, *Organometallics* **2005**, 24 (18), 4432-4436.

109. Faller, J. W.; Fontaine, P. P., Stereodynamics and asymmetric hydrosilylation with chiral rhodium complexes containing a monodentate N-heterocyclic carbene, *Organometallics* **2006**, *25* (25), 5887-5893.
110. Zhang, W.; Liu, P.; Jin, K.; He, R., Synthesis, characterization and catalytic activity for ring-closing metathesis of ruthenium benzylidene complexes bearing N-heterocyclic carbene and bidentate phosphino-carboxylate ligands, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *275* (1-2), 194-199.
111. Anderson, D. R.; Hickstein, D. D.; Ciardulli, L. N.; O'Leary, D. J.; Grubbs, R. H., Synthesis of ruthenium-olefin complexes as models of olefin metathesis reaction intermediates, *Abstracts of Papers, 233rd ACS National Meeting, Chicago, IL, United States, March 25-29, 2007* **2007**INOR-427.
112. Bolton, S. L.; Williams, J. E.; Sponsler, M. B., Stabilization of (Trialkylphosphine)ruthenium Alkylidene Metathesis Catalysts using Phosphine Exchange, *Organometallics* **2007**, *26* (10), 2485-2487.
113. Buchmeiser, M. R.; Wang, D.; Zhang, Y.; Naumov, S.; Wurst, K., Novel ruthenium(II) N-heterocyclic carbene complexes as catalyst precursors for the ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of enantiomerically pure monomers: X-ray structures, reactivity, and quantum chemical considerations, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007** (25), 3988-4000.
114. Clavier, H.; Boeda, F.; Nolan, S. P., N-Heterocyclic carbene (NHC)- and phosphine-containing ruthenium indenylidene complexes: A comparative study in olefin metathesis, *Abstracts of Papers, 234th ACS National Meeting, Boston, MA, United States, August 19-23, 2007* **2007**ORGN-541.
115. Clavier, H.; Nolan, S. P., N-Heterocyclic carbene and phosphine ruthenium indenylidene precatalysts: a comparative study in olefin metathesis, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13* (28), 8029-8036.
116. Colacino, E.; Martinez, J.; Lamaty, F., Preparation of NHC-ruthenium complexes and their catalytic activity in metathesis reaction, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251* (5-6), 726-764.
117. Conrad, J. C.; Eelman, M. D.; Duarte Silva, J. A.; Monfette, S.; Parnas, H. H.; Snelgrove, J. L.; Fogg, D. E., Oligomers as Intermediates in Ring-Closing Metathesis, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (5), 1024-1025.
118. Getty, K.; Delgado-Jaime, M. U.; Kennepohl, P., An Electronic Rationale for Observed Initiation Rates in Ruthenium-Mediated Olefin Metathesis: Charge Donation in Phosphine and N-Heterocyclic Carbene Ligands, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (51), 15774-15776.

119. Gillingham, D. G.; Hoveyda, A. H., Chiral N-heterocyclic carbenes in natural product synthesis: application of Ru-catalyzed asymmetric ring-opening/cross-metathesis and Cu-catalyzed allylic alkylation to total synthesis of baconipyronone C, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (21), 3860-3864.
120. Grela, K. L.; Michrowska, A. A.; Bieniek, M.; (Boehringer Ingelheim International G.m.b.H., Germany; Boehringer Ingelheim Pharma G.m.b.H. & Co. K.-G.). Application: WO WO, 2007, p 26pp.
121. Hong, S. H.; Chlenov, A.; Day, M. W.; Grubbs, R. H., Double C-H activation of an N-heterocyclic carbene ligand in a ruthenium olefin metathesis catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (27), 5148-5151.
122. Maj, A. M.; Delaude, L.; Demonceau, A.; Noels, A. F., Synthesis of N-heterocyclic carbene precursors bearing biphenyl units and their use in ruthenium-catalyzed ring-opening metathesis polymerization, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692* (14), 3048-3056.
123. Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H., Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts Bearing an N-Fluorophenyl-N-Mesityl-Substituted Unsymmetrical N-Heterocyclic Carbene, *Organometallics* **2007**, *26* (9), 2469-2472.
124. Wang, D.; Wurst, K.; Knolle, W.; Decker, U.; Prager, L.; Naumov, S.; Buchmeiser, M. R., Cationic RuII complexes with N-heterocyclic carbene ligands for UV-induced ring-opening metathesis polymerization, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (17), 3267-3270.
125. Schoeller, W. W.; Schroeder, D.; Rozhenko, A. B., On the ligand properties of the P-versus the N-heterocyclic carbene for a Grubbs catalyst in olefin metathesis, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (24-25), 6079-6088.
126. Fundação Nobel, http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/index.html, acesso em 31/07/2008.
127. Adlhart, C.; Chen, P., Mechanism and activity of ruthenium olefin metathesis catalysts: The role of ligands and substrates from a theoretical perspective, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (11), 3496-3510.
128. Adlhart, C.; Volland, M. A. O.; Hofmann, P.; Chen, P., Comparing Grubbs-, Werner-, and Hofmann-type (carbene)ruthenium complexes: The key role of pre-equilibria for olefin metathesis, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83* (12), 3306-3311.
129. Cavallo, L., Mechanism of ruthenium-catalyzed olefin metathesis reactions from a theoretical perspective, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (30), 8965-8973.

130. Correa, A.; Cavallo, L., The elusive mechanism of olefin metathesis promoted by (NHC) Ru-based catalysts: A trade between steric, electronic, and solvent effects, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (41), 13352-13353.
131. Enders, D.; Balensiefer, T., Nucleophilic carbenes in asymmetric organocatalysis, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37* (8), 534-541.
132. Glorius, F., N-Heterocyclic carbenes in catalysis and other reactions, *Abstracts of Papers, 233rd ACS National Meeting, Chicago, IL, United States, March 25-29, 2007* **2007**ORGN-229.
133. Glorius, F., N-heterocyclic carbenes in catalysis-an introduction, *Topics in Organometallic Chemistry* **2007**, *21* (N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis), 1-20.
134. Herrmann, W. A., N-heterocyclic carbenes: A new concept in organometallic catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (8), 1291.
135. Rogers, M. M.; Stahl, S. S., N-Heterocyclic carbenes as ligands for high-oxidation-state metal complexes and oxidation catalysis, *Topics in Organometallic Chemistry* **2007**, *21* (N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis), 21-46.
136. Roland, S.; Mangeney, P., Chiral diaminocarbene complexes, synthesis and application in asymmetric catalysis, *Topics in Organometallic Chemistry* **2005**, *15* (Chiral Diazaligands for Asymmetric Synthesis), 191-229.
137. Sommer, W. J.; Weck, M., Supported N-heterocyclic carbene complexes in catalysis, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251* (5-6), 860-873.
138. Viciu, M. S.; Nolan, S. P., The use of N-heterocyclic carbenes as ligands in palladium-mediated catalysis, *Topics in Organometallic Chemistry* **2005**, *14* (Palladium in Organic Synthesis), 241-278.
139. Scheidt, K. A.; Chan, A., New advances in N-heterocyclic carbene catalysis, *Abstracts of Papers, 233rd ACS National Meeting, Chicago, IL, United States, March 25-29, 2007* **2007**ORGN-283.
140. Crabtree, R. H. *The organometallic chemistry of the transition metals*; 3 ed.; John Wiley & Sons: New York, 2001.
141. Tolman, C. A., Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis, *Chem. Rev.* **1977**, *77* (3), 313-348.
142. Chianese, A. R.; Kovacevic, A.; Zeglis, B. M.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H., Abnormal C5-Bound N-Heterocyclic Carbenes: Extremely Strong Electron Donor Ligands and Their Iridium(I) and Iridium(III) Complexes, *Organometallics* **2004**, *23* (10), 2461-2468.

143. Hu, X.; Castro-Rodriguez, I.; Meyer, K., Dioxygen Activation by a Low-Valent Cobalt Complex Employing a Flexible Tripodal N-Heterocyclic Carbene Ligand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (41), 13464-13473.
144. Lee, M.-T.; Hu, C.-H., Density Functional Study of N-Heterocyclic and Diamino Carbene Complexes: Comparison with Phosphines, *Organometallics* **2004**, *23* (5), 976-983.
145. Termaten, A. T.; Schakel, M.; Ehlers, A. W.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Lammertsma, K., N-heterocyclic carbene functionalized iridium phosphinidene complex [Cp*(NHC)Ir:PMes*]: comparison of phosphinidene, imido, and carbene complexes, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9* (15), 3577-3582.
146. Hu, X.; Castro-Rodriguez, I.; Olsen, K.; Meyer, K., Group 11 Metal Complexes of N-Heterocyclic Carbene Ligands: Nature of the Metal-Carbene Bond, *Organometallics* **2004**, *23* (4), 755-764.
147. Hu, X.; Tang, Y.; Gantzel, P.; Meyer, K., Silver Complexes of a Novel Tripodal N-Heterocyclic Carbene Ligand: Evidence for Significant Metal-Carbene p-Interaction, *Organometallics* **2003**, *22* (4), 612-614.
148. Tulloch, A. A. D.; Danopoulos, A. A.; Kleinhenz, S.; Light, M. E.; Hursthouse, M. B.; Eastham, G., Structural Diversity in Pyridine-N-Functionalized Carbene Copper(I) Complexes, *Organometallics* **2001**, *20* (10), 2027-2031.
149. Nemcsok, D.; Wichmann, K.; Frenking, G., The Significance of p Interactions in Group 11 Complexes with N-Heterocyclic Carbenes, *Organometallics* **2004**, *23* (15), 3640-3646.
150. Chianese, A. R.; Li, X.; Janzen, M. C.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H., Rhodium and Iridium Complexes of N-Heterocyclic Carbenes via Transmetalation: Structure and Dynamics, *Organometallics* **2003**, 221663-1667.
151. Braband, H.; Kueckmann, T. I.; Abram, U., Rhenium and technetium complexes with N-heterocyclic carbenes - A review, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (24-25), 5421-5429.
152. Crudden, C. M.; Allen, D. P., Stability and reactivity of N-heterocyclic carbene complexes, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248* (21-24), 2247-2273.
153. Arnold, P. L.; Pearson, S., Abnormal N-heterocyclic carbenes, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251* (5-6), 596-609.
154. Cabeza, J. A.; da Silva, I.; del Rio, I.; Sanchez-Vega, M. G., Triruthenium and triosmium carbonyl clusters containing chiral bidentate NHC-thiolate ligands derived from levamisole, *Dalton Transactions* **2006** (33), 3966-3971.

155. Cooke, C. E.; Jennings, M. C.; Pomeroy, R. K.; Clyburne, J. A. C., Normal and Abnormal NHC Coordination in $[\text{Os}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{11}(\text{IMes})]$ and Exhaustive Dehydrogenation of an IMes Methyl Group, *Organometallics* **2007**, 26 (25), 6059-6062.
156. Cooke, C. E.; Ramnial, T.; Jennings, M. C.; Pomeroy, R. K.; Clyburne, J. A. C., Non-classical NHC transfers from the reaction of (IMes)AgCl with osmium carbonyl clusters, *Dalton Trans.* **2007** (18), 1755-1758.
157. Ros, R.; Tassan, A.; Scopelliti, R.; Bondietti, G.; Roulet, R., Dioxycarbene complexes derived from reactions of tetrairidium carbonyl clusters with oxirane: X-ray crystal structures of and, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358 (3), 583-594.
158. Frederico, D.; Brocksom, U.; Brocksom, T. J., A reação de metátese de olefinas: reorganização e cilização de compostos orgânicos, *Quim. Nova* **2005**, 28 (4), 692-702.
159. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Gaus, P. L. *Basic inorganic chemistry*; 3rd / F. Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson, Paul L. Gaus. ed.; J. Wiley: New York ; Chichester, 1995.
160. Dragutan, V.; Dragutan, I.; Demonceau, A., Ruthenium complexes bearing N-heterocyclic carbene (NHC) ligands. Part II: Recent developments in metathesis chemistry, *Platinum Met. Rev.* **2005**, 49 (4), 183-188.
161. Dragutan, V.; Dragutan, I.; Demonceau, A., Ruthenium complexes bearing N-heterocyclic carbene (NHC) ligands. Highly efficient metathesis pre-catalysts with enhanced activity and selectivity, *Platinum Met. Rev.* **2005**, 49 (3), 123-137.
162. Astruc, D., The metathesis reactions: from a historical perspective to recent developments, *New J. Chem.* **2005**, 29 (1), 42-56.
163. Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H., The M.ovrddot.uhlheim low-pressure polyethylene process, *Angew. Chem.* **1955**, 67541-547.
164. Peris, E.; Crabtree, R. H., Recent homogeneous catalytic applications of chelate and pincer N-heterocyclic carbenes, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248 (21-24), 2239-2246.
165. Truett, W. L.; Johnson, D. R.; Robinson, I. M.; Montague, B. A., Polynorbornene by co.ovrddot.ordination polymerization, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 822337-2340.
166. Farina, M.; Natta, G.; Bressan, G., Optically active polymers: autocatalysis phenomena in asymmetric synthesis, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.* **1964**, No. 4141-146.
167. Calderon, N.; Ofstead, E. A.; Judy, W. A., Ring-opening polymerization of unsaturated alicyclic compounds, *Journal of Polymer Science, Part A-1: Polymer Chemistry* **1967**, 5 (9), 2209-2217.

168. Calderon, N.; Chen, H. Y.; Scott, K. W., Olefin metathesis, a novel reaction for skeletal transformations of unsaturated hydrocarbons, *Tetrahedron Lett.* **1967** (34), 3327-3329.
169. Herisson, J. L.; Chauvin, Y., Catalysis of olefin transformations by tungsten complexes. II. Telomerization of cyclic olefins in the presence of acyclic olefins, *Makromolekulare Chemie* **1971**, 141/161-176.
170. Fischer, E. O.; Maasboel, A., Tungsten carbonyl-carbene complex, *Angew. Chem.* **1964**, 76 (14), 645.
171. Grubbs, R. H.; Burk, P. L.; Carr, D. D., Mechanism of the olefin metathesis reaction, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97 (11), 3265-3267.
172. Tebbe, F. N.; Parshall, G. W.; Reddy, G. S., Olefin homologation with titanium methylene compounds, *J Am Chem Soc* **1978**, 100 (11), 3611-3613.
173. Kress, J. R. M.; Russell, M. J. M.; Wesolek, M. G.; Osborn, J. A., Tungsten(VI) and molybdenum(VI) oxo alkyl species. Their role in the metathesis of olefins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980** (10), 431-432.
174. McGinnis, J.; Katz, T. J.; Hurwitz, S., Selectivity in the olefin metathesis of unsymmetrically substituted ethylenes, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98 (2), 605-606.
175. Schrock, R.; Rocklage, S.; Wengrovius, J.; Rupprecht, G.; Fellmann, J., Preparation and characterization of active niobium, tantalum and tungsten metathesis catalysts, *J. Mol. Catal.* **1980**, 8 (1-3), 73-83.
176. Villemin, D., Synthesis of macrolides via metathesis, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21 (18), 1715-1718.
177. Tsuji, J.; Hashiguchi, S., Application of olefin metathesis to organic synthesis. Syntheses of civetone and macrolides, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21 (31), 2955-2958.
178. Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W., Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by a Group VIII carbene complex in protic media, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114 (10), 3974-3975.
179. Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W., Syntheses and activities of new single-component, ruthenium-based olefin metathesis catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115 (21), 9858-9859.
180. Schwab, P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W., Synthesis and Applications of $\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PR}_3)_2$: The Influence of the Alkylidene Moiety on Metathesis Activity, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118 (1), 100-110.

181. Dias, E. L.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H., Well-Defined Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts: Mechanism and Activity, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (17), 3887-3897.
182. Sanford, M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. H., Mechanism and activity of ruthenium olefin metathesis catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (27), 6543-6554.
183. Herrmann, W. A.; Weskamp, T., A novel class of ruthenium catalysts for olefin metathesis, *Book of Abstracts, 217th ACS National Meeting, Anaheim, Calif., March 21-25 1999*INOR-022.
184. Weskamp, T.; Kohl, F. J.; Herrmann, W. A., N-heterocyclic carbenes: novel ruthenium-alkylidene complexes, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582* (2), 362-365.
185. Weskamp, T.; Kohl, F. J.; Hieringer, W.; Gleich, D.; Herrmann, W. A., Highly active ruthenium catalysts for olefin metathesis: the synergy of N-Heterocyclic carbenes and coordinatively labile ligands, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (16), 2416-2419.
186. Sanford, M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. H., A Versatile Precursor for the Synthesis of New Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts, *Organometallics* **2001**, *20* (25), 5314-5318.
187. ; 2007 ed.; American Chemical Society: Database: Chemical Abstract Service, 2007.
188. Chauvin, Y., Olefin metathesis: the early days (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (23), 3741-3747.
189. Grubbs, R. H., Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (23), 3760-3765.
190. Schrock, R. R., Multiple metal-carbon bonds for catalytic metathesis reactions (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (23), 3748-3759.
191. Kingsbury, J. S.; Garber, S. B.; Giftos, J. M.; Gray, B. L.; Okamoto, M. M.; Farrer, R. A.; Fourkas, J. T.; Hoveyda, A. H., Immobilization of olefin metathesis catalysts on monolithic sol-gel: practical, efficient, and easily recyclable catalysts for organic and combinatorial synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (22), 4251-4256.
192. Grela, K.; Harutyunyan, S.; Michrowska, A., A highly efficient ruthenium catalyst for metathesis reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (21), 4038-4040.
193. Wakamatsu, H.; Blechert, S., A new highly efficient ruthenium metathesis catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (13), 2403-2405.
194. Mayr, M.; Buchmeiser, M. R.; Wurst, K., Synthesis of a silica-based heterogeneous second generation Grubbs catalyst, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344* (6-7), 712-719.
195. Ghosh, A. K.; Lei, H., Enzymatic Acylation and Ring-Closing Olefin Metathesis: A Convenient Strategy for the Lactone Moiety of Compactin and Mevinolin, *J. Org. Chem.* **2000**, *65* (15), 4779-4781.

196. Grubbs, R. H. *Handbook of metathesis*; Wiley-VCH ; John Wiley, distributor: Weinheim [Germany] Chichester, England, 2003.
197. Janssen, C. E.; Krause, N., Studies on the synthesis of macrocyclic allenes by ring closing metathesis and Doering-Moore-Skattebol reaction, *Eur. J. Org. Chem.* **2005** (11), 2322-2329.
198. Gorodetskaya, I. A.; Choi, T.-L.; Grubbs, R. H., Hyperbranched Macromolecules via Olefin Metathesis, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (42), 12672-12673.
199. Seiders, T. J.; Ward, D. W.; Grubbs, R. H., Enantioselective ruthenium-catalyzed ring-closing metathesis, *Org. Lett.* **2001**, *3* (20), 3225-3228.
200. Conrad, J. C.; Parnas Henrietta, H.; Snelgrove Jennifer, L.; Fogg Deryn, E., Highly efficient Ru-pseudohalide catalysts for olefin metathesis, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (34), 11882-11883.
201. Amoroso, D.; Yap, G. P. A.; Fogg, D. E., Deactivation of Ruthenium Metathesis Catalysts via Facile Formation of Face-Bridged Dimers, *Organometallics* **2002**, *21* (16), 3335-3343.
202. Conrad, J. C.; Amoroso, D.; Czechura, P.; Yap, G. P. A.; Fogg, D. E., The First Highly Active, Halide-Free Ruthenium Catalyst for Olefin Metathesis, *Organometallics* **2003**, *22* (18), 3634-3636.
203. Conrad, J. C.; Camm, K. D.; Fogg, D. E., Ru-aryloxide metathesis catalysts with enhanced lability: Assessing the efficiency and homogeneity of initiation via ring-opening metathesis polymerization studies, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359* (6), 1967-1973.
204. Conrad, J. C.; Snelgrove, J. L.; Eelman, M. D.; Hall, S.; Fogg, D. E., Ruthenium aryloxide catalysts: Synthesis and applications in ring-closing metathesis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *254* (1-2), 105-110.
205. Conrad, J. C.; Yap, G. P. A.; Fogg, D. E., Concise Route to Highly Reactive Ruthenium Metathesis Catalysts Containing a Labile Donor and an N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligand, *Organometallics* **2003**, *22* (10), 1986-1988.
206. Lee, L.-S.; Ou, H.-J.; Hsu, H.-L., The experiments and correlations of the solubility of ethylene in toluene solvent, *Fluid-phase Equilibria* **2005**, *231* (2), 221-230.
207. Hodgson, R.; Douthwaite, R. E., Synthesis and asymmetric catalytic application of chiral imidazolium-phosphines derived from (1R,2R)-trans-diaminocyclohexane, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (24-25), 5822-5831.

208. Singh, R.; Nolan, S. P., An efficient and mild protocol for the alpha -arylation of ketones mediated by an (imidazol-2-ylidene)palladium(acetate) system, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (24-25), 5832-5840.
209. Hodge, P.; Kamau, S. D., Entropically driven ring-opening-metathesis polymerization of macrocyclic olefins with 21-84 ring atoms, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (21), 2412-2414.
210. Monfette, S.; Fogg, D. E., Equilibrium Ring-Closing Metathesis, *Chem. Rev.* **2009**, *109* (8), 3783-3816.
211. Illuminati, G.; Mandolini, L.; Masci, B., Ring-closure reactions. 19. Kinetics of formation of benzo-crown ethers by intramolecular nucleophilic substitution. A comparison between polyoxyethylene and polymethylene chains, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (14), 4142-4145.
212. Galli, C.; Mandolini, L., The Role of Ring Strain on the Ease of Ring Closure of Bifunctional Chain Molecules, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *2000* (18), 3117-3125.
213. Wallace, D. J., Relay Ring-Closing Metathesis - A Strategy for Achieving Reactivity and Selectivity in Metathesis Chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (13), 1912-1915.
214. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. *Purification of laboratory chemicals*; Pergamon press, 1988.
215. RSC, <http://www.syntheticpages.org/>, acesso em Jan, 2005.
216. Dupont, J.; Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z.; Souza, a. R. F. d. In *Organic Syntheses* 2002; Vol. Anual 79, p 236-241.
217. Nolan, S. P.; University of New Orleans Research and Technology Foundation, Inc. (New Orleans, LA, US): United States, 2006; Vol. US 7109348.
218. Cotton, F. A., Transition-metal compounds containing clusters of metal atoms, *Quarterly Reviews, Chemical Society* **1966**, *20* (3), 389-401.
219. Adams, R. D.; Captain, B.; Hall, M. B.; Smith, J. L., Jr.; Webster, C. E., High nuclearity iridium-platinum clusters: synthesis, structures, bonding, and reactivity, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (3), 1007-1014.
220. Goto, T.; Vargas, J. R.; Hirai, T., Preparation of iridium clusters by MOCVD and their electrochemical properties, *Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing* **1996**, *A217/218223-226*.
221. Kabir, S. E.; Rosenberg, E.; Milone, L.; Gobetto, R.; Osella, D.; Ravera, M.; McPhillips, T.; Day, M. W.; Carlot, D.; Hajela, S.; Wolf, E.; Hardcastle, K., Comparative

- Reactivity of Triruthenium and Triosmium $\mu_3\text{-}\eta^2$ -Imidoyls. 2. Reactions with Alkynes, *Organometallics* **1997**, 16 (12), 2674-2681.
222. Kawi, S.; Gates, B. C., Iridium carbonyl cluster $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ in NaX zeolite: catalyst for carbon monoxide hydrogenation, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992** (9), 702-704.
223. Braunstein, P.; Knorr, M.; Strampfer, M.; Dusausoy, Y.; Bayeul, D.; DeCian, A.; Fischer, J.; Zanello, P., Synthesis, structure and electrochemistry of $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ -bridged, heterometallic complexes containing a $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2$ fragment, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorg. Chem.* **1994** (10), 1533-1547.
224. Adams, R. D.; Cotton, F. A. *Catalysis by di- and polynuclear metal cluster complexes*; Wiley-VCH: New York ; Chichester, 1998.
225. Sidgwick, N. V.; Powell, H. M., Bakerian Lecture. Stereochemical Types and Valency Groups, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **1940**, 176 (965), 153-180.
226. Gillespie, R. J., The electron-pair repulsion model for molecular geometry, *J. Chem. Educ.* **1970**, 47 (1), 18.
227. Gillespie, R. J.; Nyholm, R. S., *Quart. Rev.* **1957**, 11339.
228. Mitchell, P. R.; Parish, R. V., Eighteen electron rule, *J. Chem. Educ.* **1969**, 46 (12), 811-814.
229. Johnson, B. F. G. *Transition metal clusters*; Wiley: Chichester, 1980.
230. Wade, K., Structural significance of the number of skeletal bonding electron-pairs in carboranes, the higher boranes, and borane anions, and various transition metal carbonyl cluster compounds, *J. Chem. Soc. D.* **1971** (15), 792-793.
231. Mingos, D. M. P., Polyhedral skeletal electron pair approach. A generalized principle for condensed polyhedra, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983** (12), 706-708.
232. Evans, D. G.; Mingos, D. M. P., Polyhedral skeletal electron pair theory - its extension to nonconical fragments, *organometallics* **1983**, 2 (3), 435-447.
233. Williams, R. E., Coordination number pattern recognition theory of carborane structures, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 1867-142.
234. Williams, R. E., Carboranes and boranes; polyhedra and polyhedral fragments, *Inorg. Chem.* **1971**, 10 (1), 210-214.
235. Wade, K., Structural and bonding patterns in cluster chemistry, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 181-66.
236. Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Overton, T. *Inorganic chemistry*; 4th / Peter Atkins, Tina Overton ... et al. ed.; Oxford University Press: Oxford, 2006.

237. Squizani, F. Tese de Doutorado, UNICAMP, 1994.
238. Livotto, F. S.; Raithby, P. R.; Vargas, M. D., Synthesis and structural characterization of the iridium phosphido cluster $[\text{Ir}_4\text{H}(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ and its facile carbonyl substitution reactions with a series of phosphines and phosphites, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorg. Chem.* **1993** (12), 1797-1803.
239. Livotto, F. S.; Vargas, M. D.; Braga, D.; Grepioni, F., Kinetics of conversion of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ into $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ and their structural characterization, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorg. Chem.* **1992** (4), 577-584.
240. Huttner, G.; Schneider, J.; Müller, H.-D.; Mohr, G.; Seyerl, J. v.; Wohlfahrt, L., Reversible Opening of a Trinuclear Heterometal Cluster, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18* (1), 76-77.
241. Adams, R. D.; Golembeski, N. M., Isocyanide insertion reactions and their role in the cluster-catalyzed hydrogenation of isocyanide molecules, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (10), 2579-2587.
242. Adams, R. D.; Golembeski, N. M.; Selegue, J. P., Cleavage of metal-metal bonds in heteronuclear clusters. Reactions of $\text{Os}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-SCH}_2)(\text{CO})_8(\text{PMe}_2\text{Ph})$ with hydrochloric acid and trimethyl phosphite, *Organometallics* **1982**, *1* (2), 240-245.
243. Kennedy, J. R.; Selz, P.; Rheingold, A. L.; Trogler, W. C.; Basolo, F., Periodic trends and ligand effects in the substitution labilities of tetrametal cluster complexes of the cobalt triad. Molecular structure of $\text{Rh}_4(\text{CO})_8\{\text{HC}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3\}[\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (10), 3615-3627.
244. Shen, J.; Shi, Y.; Gao, Y.; Shi, Q.; Basolo, F., Oxygen atom transfer reactions to metal carbonyls. Kinetics and mechanism of CO substitution reactions of $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ (M = Fe, Ru, Os) in the presence of $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (8), 2414-2418.
245. Nicholls, J. N.; Raithby, P. R.; Vargas, M. D., Synthesis and x-ray crystallographic characterization of the diphosphane-bridged cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{PhPPPPhIr}_4(\text{CO})_9(\text{AuPEt}_3)_2]$, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986** (21), 1617-1619.
246. Chini, P.; Ciani, G.; Garlaschelli, L.; Manassero, M.; Martinengo, S.; Sironi, A.; Canziani, F., New tetrahedral cluster compounds of iridium. Synthesis of the anions $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{X}]^-$ (X = Cl, Br, I, CN, SCN) and x-ray structure of $[\text{PPh}_4][\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]$, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *152* (2), C35-C38.
247. Ziglio, C. M. Tese de Doutorado, UNICAMP, 2000.

248. Braga, D.; Benvenuti, M. H. A.; Grepioni, F.; Vargas, M. D., Opening of an tetrairidium cluster: the reactions of $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ with $\text{PPh}_2\text{C.tplbond.CPh}$, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990** (23), 1730-1732.
249. Verkade, J. G.; Quin, L. D. *Phosphorus-31 NMR spectroscopy in stereochemical analysis*; VCH Publishers: Deerfield Beach, Fla., 1987.
250. Benvenuti, M. H. A.; Vargas, M. D.; Braga, D.; Grepioni, F.; Parisini, E.; Mann, B. E., Synthesis and x-ray structure of the tetranuclear butterfly iridium cluster $\text{Ir}_4(\text{CO})_8\text{L}[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PC(H)CPh}](\mu\text{-PPh}_2)$ (L = PCy_3) and carbon-13, proton, and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^1H , and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR studies of the compounds with L = CO, PCy_3 , and P(OMe)_3 , [carbon monoxide, tricyclohexylphosphine, and trimethyl phosphite], *Organometallics* **1993**, 12 (8), 2955-2961.
251. Benvenuti, M. H. A.; Vargas, M. D.; Braga, D.; Grepioni, F.; Mann, B. E.; Naylor, S., Synthesis and x-ray analysis of the tetranuclear iridium compounds $\text{HIr}_4(\text{CO})_9(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)$ and $\text{Ir}_4(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2$ and multinuclear NMR studies of the latter compound, *Organometallics* **1993**, 12 (8), 2947-2954.
252. Howe, R. F., An infrared study of a supported iridium cluster carbonyl complex, *J. Catal.* **1977**, 50 (1), 196-199.
253. Kong, K. V.; Chew, W.; Lim, L. H. K.; Fan, W. Y.; Leong, W. K., Bioimaging in the Mid-Infrared Using an Organometallic Carbonyl Tag, *Bioconjugate Chem.* **2007**, 18 (5), 1370-1374.
254. Whyman, R., High pressure infrared spectral study of the reactions of dodecacarbonyltetrairidium with carbon monoxide and hydrogen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorg. Chem.* **1972** (20), 2294-2296.
255. Benvenuti, M. H. d. A. Tese de Doutorado, UNICAMP, 1995.
256. Hitchcock, P. B.; Nixon, J. F.; Vargas, M. D.; Ziglio, C. M., 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.* **2000** (15), 2527-2536.
257. Ziglio, C. M.; Vargas, M. D.; Braga, D.; Grepioni, F.; Nixon, J. F., Synthesis and characterisation of derivatives of $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ with mono and diphosphines; X-ray molecular structures of $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)]$ and $[\text{HIr}_4(\text{CO})_8\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}(\mu\text{-PPh}_2)]$ (n = 1 and 4), *J. Organomet. Chem.* **2002**, 656 (1-2), 188-198.
258. Bondietti, G.; Ros, R.; Roulet, R.; Musso, F.; Gervasio, G., Carbene derivatives of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$. Crystal structures of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12-x}(\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{O})_x]$ (x = 1, 2, 3), *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 213 (1-2), 301-309.

259. Blue, E. D.; Gunnoe, T. B.; Petersen, J. L.; Boyle, P. D., Protonation of N-heterocyclic carbene ligand coordinated to copper(I): Coordination mode of imidazolium cation as a function of counterion as determined by solid-state structures, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691* (26), 5988-5993.
260. Atribuição feita por comparação com complexos de irídio com esse ligante baseado nas referências: **a)** Hillier, A. C.; Lee, H. M.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P., Cationic Iridium Complexes Bearing Imidazol-2-ylidene Ligands as Transfer Hydrogenation Catalysts. *Organometallics*, 2001, *20* (20), 4246-4252. **b)** Lee, H. M.; Jiang, T.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P., A Cationic Iridium Complex Bearing an Imidazol-2-ylidene Ligand as Alkene Hydrogenation Catalyst. *Organometallics*, 2001, *20* (6), 1255-1258.
261. Hillier, A. C.; Lee, H. M.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P., Cationic Iridium Complexes Bearing Imidazol-2-ylidene Ligands as Transfer Hydrogenation Catalysts, *Organometallics* **2001**, *20* (20), 4246-4252.
262. Lee, H. M.; Jiang, T.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P., A Cationic Iridium Complex Bearing an Imidazol-2-ylidene Ligand as Alkene Hydrogenation Catalyst, *Organometallics* **2001**, *20* (6), 1255-1258.
263. Araujo, M. H.; Avent, A. G.; Hitchcock, P. B.; Nixon, J. F.; Vargas, M. D., Hydrometalation of P.tplbond.CBut and Activation of the P-C Bond by a Tetrairidium Carbonyl Cluster: Solution Characterization of $[\text{Ir}_4\text{Pt}(\text{dppe})(\text{CO})_n\{\mu\text{-PC}(\text{H})\text{But}\}(\mu\text{-PPh}_2)]$ ($n = 10$ and 9) and Crystal and Molecular Structures of the Phosphinidene Complex $[\text{HIr}_4\text{Pt}(\text{dppe})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_7(\mu\text{-PCH}_2\text{But})(\mu\text{-PPh}_2)]$ and of the Partially Encapsulated Phosphide Compound $[\text{Ir}_4\text{Pt}(\text{dppe})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_8(\mu_5\text{-P})(\mu\text{-PPh}_2)]$, *Organometallics* **1998**, *17* (25), 5460-5466.
264. Araujo, M. H.; Hitchcock, P. B.; Nixon, J. F.; Vargas, M. D., Synthesis and structural characterization of $[\text{Ir}_4(\mu\text{-CO})(\text{CO})_7\{\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PC}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})\text{PCBut}\}(\mu\text{-PPh}_2)]$: alkyne-phosphaalkyne coupling and formation of a novel 2-phosphaabutadienylphosphine ligand, *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9* (6), 563-570.
265. Araujo, M. H.; Hitchcock, P. B.; Nixon, J. F.; Vargas, M. D., First evidence for two different $\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}$ and $\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2\text{-}$ coordination modes of the $\text{P}_3\text{C}_2\text{But}_2$ ring of $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{But}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ to a same cluster fragment: synthesis and characterization of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{But}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]\}]$ and X-ray molecular structure of the $\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2\text{-}$ isomer, *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11* (4), 405-411.
266. Araujo, M. H.; Pereira, R. M. S.; Vargas, M. D.; Braga, D.; Grepioni, F., X-ray molecular structures and multinuclear NMR studies of the tetranuclear iridium clusters

- [Ir₄(CO)₇(μ₄-η³-PhCC(H)CCPh)(μ-PPh₂)₃] and [Ir₄(CO)₇(μ₃-η²-HCCPh)(η¹-CCPh)(μ-PPh₂)₃], *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690 (21-22), 4611-4619.
267. Araujo, M. H.; Vargas, M. D.; Avent, A. G.; Braga, D.; Grepioni, F., Carbon-carbon coupling on tetrahedral iridium clusters: X-ray molecular structures and multinuclear NMR studies of the two isomeric forms of [Ir₄(CO)₆(μ₃-η²-HCCPh)(μ₂-η⁴-C₄H₂Ph₂)(μ-PPh₂)₂], *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689 (22), 3513-3519.
268. Benvenuti, M. H. A.; Hitchcock, P. B.; Nixon, J. F.; Vargas, M. D., Novel alkyne and phosphalkyne coupling on an Ir₄ cluster: synthesis and molecular structure of [Ir₄(μ-CO)(CO)₇{μ₄-η³-Ph₂PC(H)C(Ph)PCBut}(μ-PPh₂)], *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994** (16), 1869-1870.
269. Benvenuti, M. H. A.; Hitchcock, P. B.; Nixon, J. F.; Vargas, M. D., Novel C-H activation in a bis-tetrairidium carbonyl complex of the sandwich compound [Fe(η⁵-C₅H₅)(η⁵-P₃C₂But₂)]: crystal and molecular structures of [Ir₄(CO)₁₁{Fe(η⁵-C₅H₅)(η⁵-P₃C₂But₂)}] and [HIr₄(CO)₁₀{μ-Fe(η⁵-C₅H₅)(η⁵-P₃CH₂(CMe₂)CBut)}Ir₄(CO)₁₁], *Chemical Communications (Cambridge)* **1996** (3), 441-443.
270. Benvenuti, M. H. A.; Hitchcock, P. B.; Nixon, J. F.; Vargas, M. D., Syntheses and structural characterization of [Ir₄(CO)₁₁(η¹-L)] and [Ir₄(CO)₁₀(η¹-L)₂] {L = [Fe(η⁵-P₃C₂But₂)(η⁵-P₂C₃But₃)] and [Fe(η⁵-C₅H₅)(η⁵-P₃C₂But₂)]} and [Ir₄(CO)₁₁{μ-η¹:η¹-[Fe(η⁵-C₅H₅)(η⁵-P₃C₂But₂)]}Ir₄(CO)₁₁] and its facile conversion to [Ir₄H(CO)₁₀{Fe(η⁵-C₅H₅)(η⁵-P₃C(CMe₂CH₂)CBut)}Ir₄(CO)₁₁], via an unusual C-H activation, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996** (5), 739-746.
271. Braga, D.; Fujiwara, F. Y.; Grepioni, F.; Pereira, R. M. S.; Vargas, M. D., Synthesis and structural characterization of [Ir₄(CO)₈(CH₃)(μ₄-η³-Ph₂PCCPh)(μ-PPh₂)] and of the carbonylation product [Ir₄(CO)₈{C(O)CH₃}(μ₄-η³-Ph₂PCCPh)(μ-PPh₂)]; first evidence for the formation of a CO cluster adduct before CO insertion, *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, 10 (1), 35-45.
272. Braga, D.; Grepioni, F.; Livotto, F. S.; Vargas, M. D., Synthesis and structural characterization of the first transition metal cluster containing a Ph₂PAuPPh₃ ligand, Ir₄(CO)₈(μ-CO)₃(Ph₂PAuPPh₃), and its conversion into Ir₄(CO)₉(μ-CO)(μ-PPh₂)(μ-AuPPh₃), *J. Organomet. Chem.* **1990**, 391 (2), C28-C32.
273. Braga, D.; Grepioni, F.; Vargas, M. D.; Ziglio, C. M., Oxidative addition reactions of I₂ with [HIr₄(CO)_{10-n}(PPh₃)_n(μ-PPh₂)] (n = 1 and 2) and crystal and molecular structure of [HIr₄(μ-I)₂(CO)₇(PPh₃)(μ-PPh₂)], *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, 13 (5), 682-686.

274. Braga, D.; Vargas, M. D., The first square-pyramidal cluster in the cobalt subgroup. Synthesis and structural characterization of the iridium complex $[\text{Ir}_5(\text{CO})_8(\mu\text{-CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_4\text{-PPh})]$, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988** (22), 1443-1444.
275. De Araujo, M. H.; Vargas, M. D.; Braga, D.; Grepioni, F., High nuclearity iridium clusters derived from the transformation of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Cl})]$ on silica gel and the thermolysis of $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$; synthesis and characterization of $[\text{Ir}_6(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)_2]$, $[\text{Ir}_7(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{13}(\mu\text{-PPh}_2)(\mu_3\text{-PPhC}_6\text{H}_4)]$ and $[\text{Ir}_8(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{14}(\eta^1\text{-Ph})(\mu\text{-PPh}_2)(\mu_4\text{-PPh})]$, *Polyhedron* **1998**, 17 (17), 2865-2875.
276. Hitchcock, P. B.; Nixon, J. F.; Vargas, M. D.; Ziglio, C. M., 1,2,3-Triphenylphosphirene derivatives of the iridium carbonyl clusters $[\text{HIr}_4(\text{CO})_9\text{L}(\text{m-PPh}_2)]$ (L = CO, PPh₃) resulting from substitution, insertion and hydrometallation processes, *Dalton* **2000** (15), 2527-2536.
277. Khattar, R.; Naylor, S.; Vargas, M. D.; Braga, D.; Grepioni, F., Systematic synthesis, solution structural characterization of the square-pyramidal clusters $\text{MIr}_4(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})_2\text{L}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_4\text{-PPh})$ (M = Rh, Ir; L = CO, PPh₃), and x-ray structural determination of the iridium derivatives, *Organometallics* **1990**, 9 (3), 645-656.
278. Mann, B. E.; Vargas, M. D.; Khadar, R., Synthesis and mechanisms of fluxionality of the iridium clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PH}_3\text{-nPh}_n)]$ (n = 1 or 2), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorg. Chem.* **1992** (10), 1725-1728.
279. Mann, B. E.; Vargas, M. D.; Khattar, R., Synthesis and mechanisms of fluxionality of the iridium clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PH}_3\text{-nPh}_n)]$ (n = 1 or 2). [Erratum to document cited in CA117(10):102913b], *J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorg. Chem.* **1993** (1), 203.
280. Vargas, M. D., Iridium carbonyl clusters as models for chemisorbed surfaces, *Adv. Catal. Des., Proc. Workshop, 2nd* **1993** 283-301.
281. Vargas, M. D.; Pereira, R. M. S.; Braga, D.; Grepioni, F., Facile and reversible carbon monoxide insertion into the iridium-methyl bond of $[\text{Ir}_4(\text{CH}_3)(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-Ph}_2\text{PCCPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993** (12), 1008-1010.