

ONOMÁSTICA ORGANOMETÁLICA. 1. – LAURI VASKA: O HOMEM E O SEU COMPLEXO –

Carlos C. Romão

Instituto de Tecnologia Química e Biológica António Xavier, ITQB NOVA, Av. da República, 2780-157, Oeiras, Portugal

Organometallic Onomastics. 1. Lauri Vaska: the Man and his Complex – *The recent decease of Lauri Vaska leads us to evoke the memory of an outstanding pioneer of Organometallic Chemistry. His work, built around the chemistry of an iridium complex capable of activating an extraordinary number of chemical bonds, was crucial to the development of homogeneous catalysis, as well as Organometallic Chemistry and the revolution it brought to modern organic synthesis. This article briefly overviews the history and contents of this scientific endeavour highlighted by a molecule that, in a rarely seen fashion, took the name of its creator thereby making him unforgettable: Vaska's complex, $trans-[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$.*

O recente óbito de Lauri Vaska leva-nos a evocar a memória dum excecional pioneiro da Química Organometálica. A sua obra, construída em torno da química dum complexo de irídio capaz de ativar um extraordinário número de ligações químicas, foi crucial para o desenvolvimento da catálise homogénea, da Química Organometálica e da revolução que esta trouxe à moderna síntese orgânica. Neste artigo revê-se brevemente a história e o conteúdo deste percurso científico sinalizado por um molécula que, caso raro na Química Organometálica, se apropriou do nome do seu criador tornando-o inesquecível: o complexo de Vaska, $trans-[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$.

Todos estamos habituados a identificar um largo conjunto de reações químicas pelo nome do seu descobridor. Esta característica é particularmente notória na Química Orgânica (QO) (Cannizzaro, Grignard, Claisen, Michael, Swern, etc...) onde nem sempre é do agrado dos estudantes... Pelo contrário, na Química Inorgânica, mesmo na sua variante Organometálica, este tipo de classificação das reações e/ou compostos é infrequente e consequentemente as exceções resultam de razões muito fortes ou especiais. Serve esta pequena introdução para abrir uma singela homenagem à figura de Lauri Vaska (Fig. 1), falecido em 15 de novembro de 2015, aos 90 anos de idade, em Basking Ridge, NJ, EUA.



Figura 1 – Lauri Vaska.

Nascido na Estónia, Vaska começou os seus estudos universitários na Baltic University of Exiles (posteriormente chamada Displaced Persons Study Centre, DPSC) criada em Hamburgo, Alemanha, para receber refugiados das atuais repúblicas bálticas. Completou a sua licenciatura na Universidade de Göttingen (1946–48) e tal como a maioria dos seus colegas e professores do DPSC (encerrado em 1949) emigrou para os EUA onde se doutorou em Química Inorgânica na Universidade do Texas (1952–56). Depois dum ano de pós-doutoramento na Northwestern Universi-

ty, ingressou no Mellon Institute, Pittsburgh (hoje parte da Carnegie Mellon University). Em 1964 mudou-se para a Clarkson University em Potsdam, NY, onde se tornou Professor Emérito a partir de 1990.

Tendo publicado cerca de 80 artigos ao longo desta extensa carreira académica (65 registados na *Web of Science*), Lauri Vaska não se pode considerar um cientista particularmente produtivo do ponto de vista quantitativo com que hoje é classificada a maioria dos grandes cientistas. No entanto, a sua contribuição foi de tal modo importante para o avanço da Química Organometálica (QOM) e da Catálise, que o seu nome ficou associado à sua mais importante descoberta científica: o complexo de Vaska (1) (Fig. 2).

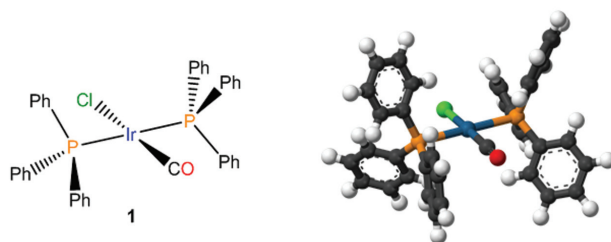
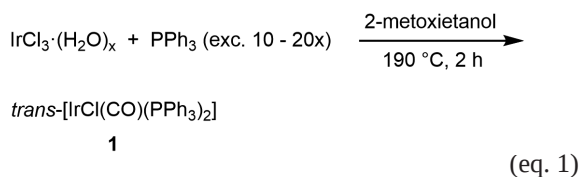


Figura 2 – Complexo de Vaska (1); Adaptado de Wikipedia, Vaska's complex. Azul, Ir; verde, Cl; vermelho, O; laranja, P; preto, C.

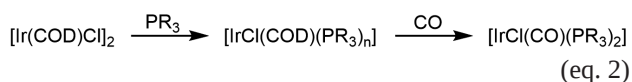
O complexo 1 foi isolado em 1961, ainda na primeira década de “vida” da QOM (formalmente iniciada com a descoberta do ferroceno em 1952). Nesse tempo de revelações maravilhosas e em que os livros de texto falavam de “exotic soups” a síntese organometálica era largamente imprevisível [1]. Ao contrário da QO onde já havia um corpo de doutrina e experiência que guiava a metodologia de síntese numa forma racional e fiável, na Química Inorgânica e particularmente na QOM, as coisas iam acontecendo ao sabor duma grande variedade de acasos. Foi dessa surpreendente

torrente de acasos em que surgiram novos tipos de ligação química, estruturas nunca vistas e novos tipos de reações, que também apareceu o complexo de Vaska. O primeiro desses acasos parece ter sido o facto de Vaska se ter esquecido de desligar o refluxo durante a noite, permitindo assim completar a formação de *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂] (**1**) de acordo com a equação 1 [2].

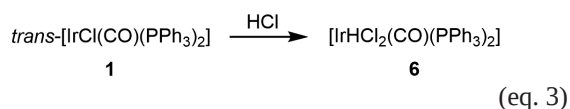


De modo também inesperado, o ligando CO proveio da decomposição do solvente catalisada pelo metal. Por esta decomposição não ser muito facilmente reproduzível, as condições reacionais usadas na primeira síntese de **1** (eq. 1) apenas se aplicam ao caso do ligando PPh₃. Para se obterem os primeiros análogos com outras fosfinas, *trans*-[IrCl(CO)(PR₃)₂], as condições reacionais tiveram de ser afinadas caso a caso. A reação geral inicia-se com a redução de IrCl₃ em álcoois de alto ponto de ebulição, sob atmosfera de CO. A mistura amarela resultante, contendo [IrCl(CO)₃]_n, reage rapidamente com dois equivalentes de PR₃ para dar os produtos requeridos. Segundo Labinger, que usou o complexo de Vaska e seus análogos no seu doutoramento, esta reação de redução apenas funcionava em uma de cada quatro tentativas e só se o IrCl₃ fosse da marca Johnson Matthey. Quando a origem do IrCl₃ era outra, a reação simplesmente não funcionava nas mãos deste autor! A importância do acaso em QOM está assim bem representada no complexo de Vaska [3]. Ironicamente, surgindo do meio de todas estas singularidades, o complexo de Vaska veio a revelar-se como um dos mais importantes e úteis instrumentos usados para racionalizar muitos aspetos da QOM e estabelecer padrões de reatividade e regras mecánicas que permitissem torná-la previsível e sinteticamente útil.

Que este esforço não foi inglório mostra-o o facto de que atribulada síntese de **1** e seus análogos acabou por ser racionalizada por Burk e Crabtree que, 25 anos depois, encontraram uma síntese geral de grande simplicidade, de acordo com a equação 2. A única exceção encontrada pelos autores a este método corresponde ao caso da PMe₃, para a qual também desenvolveram um método específico [4].

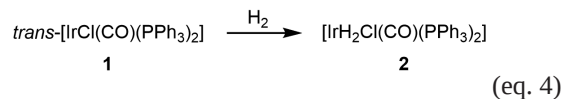


No seu artigo original, Vaska descreve a reação de **1** com HCl para dar o aducto [IrHCl₂(CO)(PPh₃)₂] (**6**, Fig. 3) (eq. 3) [2].



O facto desta reação ser rápida e quantitativa à temperatura ambiente, e de o produto final ser um complexo estável de Ir(III), d⁶ octaédrico, levou Vaska a suspeitar que ela pudesse ser extensível a outras ligações A–B. As primeiras respostas a essa interrogação apareceram logo no ano se-

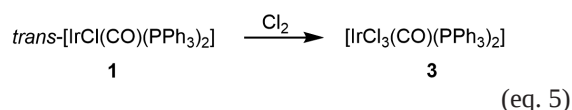
guinte: o complexo **1** reage com H₂ à temperatura ambiente para dar um di-hidreto estável (**2**) (eq. 4).



Esta ativação/cisão da ligação H–H teve um impacto espetacular numa época em que a catálise homogénea se estabelecia e a hidrogenação catalítica de olefinas era uma das reações mais estudadas, particularmente em catálise heterogénea. Não admira, portanto, que com as suas 270 citações ele seja o 4.º artigo mais citado da sua obra. A comparação entre os valores das frequências de vibração $\nu_{\text{Ir-H}}$ em **2** com os valores de $\nu_{\text{Pt-H}}$ adsorvido em superfícies de Pt metálica (Tabela 1) levou Vaska a mostrar pela primeira vez a analogia entre um hidreto organometálico e um hidreto formado numa superfície metálica, construindo uma das primeiras pontes entre as catálises homogénea e heterogénea, nomeadamente no que respeita às reações de hidrogenação [5].

Tabela 1 – Comparação de frequências de vibração M–H em catalisadores de hidrogenação homogénea e heterogénea.

Tipo de hidreto	$\nu \text{ Pt-H (cm}^{-1}\text{)}$
Complexo 2	2190, 2100
Pt–H _{superfície}	2110, 2060



Completando o quadro das equações 3 e 4, o complexo **1** também reage com Cl₂, para dar o prosaico complexo [IrCl₃(CO)(PPh₃)₂] (**3**), claramente expectável em termos de Química Inorgânica clássica. Não sendo possível pôr em causa o carácter oxidativo da reação na eq. 5 (Cl₂ é um forte agente oxidante!), Vaska concluiu que o hidrogénio molecular, H₂, também é um oxidante na reação da eq. 4. Esta conclusão, totalmente contrária à percepção generalizada de que o H₂ é um agente redutor, foi uma das mais sonantes conclusões reveladoras do carácter inovador da QOM e dos conceitos de ligação química que lhe estão subjacentes. Hoje em dia sabemos que a QOM é muito rica em paradoxos deste tipo, devido ao carácter amplamente covalente e deslocalizado das suas interações metal-ligando. O carácter oxidante da adição de H₂, HCl e Cl₂ é confirmado pela variação do valor da frequência de vibração ν_{CO} que aumenta de 1967 cm⁻¹ em **1** para 2046 e 2075 em **2** e **3** respetivamente (Tabela 2).

Vaska teve de imediato a percepção não só da importância deste novo tipo de reação como também do facto do complexo **1** apresentar características particularmente adequadas para as estudar. Assim, nesse mesmo artigo, embora sem dados concretos, são brevemente mencionadas outras reações com uma série de moléculas do tipo A–B, para formar aductos de Ir(III) de fórmula geral [IrClAB(CO)(PPh₃)₂] (eq. 6) [5]. Para além de H₂, HCl e Cl₂, a lista ini-

cial de compostos A-B continha "...O₂, S₈, RX, RCOOH, hidretos do grupo 17 (HX), etc.)". Hoje sabe-se que a eq. 6 se aplica a praticamente todos os tipos de ligações A-B incluindo casos menos comuns como C₆₀ (Figura 3).

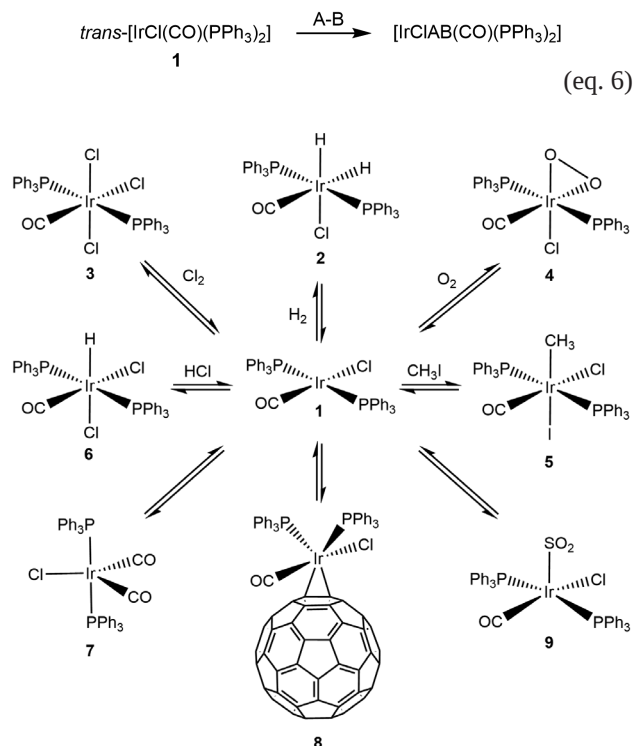


Figura 3 – Algumas reações chave do complexo de Vaska (1).

A eq. 6 representa a adição de A-B ao metal (o número de coordenação passa de 4 para 6) acompanhada da oxidação de Ir(I) para Ir(III). Esta reação, que foi posteriormente apelidada de adição oxidativa por Collman em 1965 [6], constitui um dos processos fundamentais da QOM e da Catálise Homogênea. O clássico artigo de Tolman de 1972, que faz uma memorável sistematização das regras de reatividade em catálise homogênea organometálica, mantém-se como uma leitura indispensável para quem se deseje iniciar no estudo destes tópicos [7].

As reações da Figura 3 são na maioria muito rápidas e tanto mais exotérmicas quanto mais fraca for a ligação A-B, como se mostra na Tabela 2 para uma série de iodetos [8]. O I₂ produz a reação mais exotérmica pois a ligação I-I é mais fraca do que todas as outras ligações I-A na tabela. A diferença registada entre CH₃CH₂CH₂I (PrI) e (CH₃)₂CHI (*i*-PrI) sugere uma contribuição estereoquímica na energética da reação. De facto, a Tabela 3 mostra claramente esse tipo de efeito. A adição de CH₃C(O)Cl a uma série de complexos tipo Vaska com fosfinas de diferente tamanhos é tanto menos exotérmica quanto maior for o ângulo cónico da fosfina [9]. Como se pode ver na Figura 3 a posição relativa das ligações Ir-A e Ir-B após a adição oxidativa a 1 pode ser *cis* ou *trans*. Para explicar esta observação é necessário compreender os mecanismos destas adições oxidativas, os quais são inesperadamente variados para uma reação aparentemente tão simples. No entanto, o seu estudo foi muito facilitado pelas propriedades do complexo 1 e seus análogos [IrX(CO)(PR₃)₂] como Vaska aliás previu logo no seu segundo artigo sobre este tema [5].

Tabela 2 – ΔH_{rx} da adição oxidativa de iodetos A-I ao complexo *trans*-[IrCl(CO)(PMe₃)₂] em 1,2-dicloroetano [8].

Reagente A-I	$-\Delta H_{rx}$ (kcal mol ⁻¹)
I ₂	44.2 ± 1.7
HI	38.2 ± 0.7
CH ₃ C(O)I	30.1 ± 1.0
CH ₃ I	28.0 ± 1.7
EtI	26.3 ± 0.7
PrI	24.6 ± 1.0
PhCH ₂ I	22.7 ± 1.7
<i>i</i> -PrI	21.0 ± 2.4

Tabela 3 – ΔH_{rx} da adição oxidativa de CH₃C(O)Cl ao complexo tipo Vaska em 1,2-dicloroetano a 25 °C para várias fosfinas [9].

L	$-\Delta H_{rx}$ (kcal mol ⁻¹)	ângulo cónico θ (°)
PMe ₃	29.2 ± 0.7	118
P(CH ₂ Ph) ₃	17.9 ± 1.0	165
PMePh ₂	27.0 ± 1.2	136
P(<i>t</i> Bu)Ph ₂	21.7 ± 0.5	157

De facto, o ligando CO comporta-se como um excelente repórter da densidade eletrónica no ião central e permite inclusivamente monitorizar o andamento das reações através de simples medições da frequência de vibração ν_{CO} por espectroscopia de IV. Para um dado estado de oxidação, Ir(I) ou Ir(III), os valores de ν_{CO} também são dependentes da natureza dos ligandos auxiliares, nomeadamente da sua riqueza eletrónica. Já mencionámos acima que a variação desses ligandos, quer no que respeita ao halogeneto ou pseudo-halogeneto (X), quer no que respeita às fosfinas, é possível. Desse modo, a variação dos substituintes nas diversas fosfinas pode, além da variação de parâmetros eletrónicos, permitir a variação de parâmetros estereoquímicos, possibilitando a comparação de dados termodinâmicos e cinéticos. Os estudos cinéticos também podem ser facilmente conduzidos por espectrofotometria de UV-vis pois em geral os complexos de [IrX(CO)(PR₃)₂] são amarelos e os aductos de Ir(III), [IrX(A-B)(CO)(PR₃)₂], são incolores. Aliando a esta versatilidade uma grande estabilidade térmica e uma grande estabilidade ao ar, o complexo de Vaska e seus análogos formaram ao longo dos anos uma notável plataforma para estudar a adição oxidativa a complexos d⁸ quadrangulares planos e a ativação de moléculas pequenas.

A adição de H₂ representada na eq. 2 origina o complexo 2 com os dois hidretos em posição *cis* (Fig. 3). Esta estrutura sugere que a reação ocorre por um processo concertado (reação de 3 centros) em que os eletrões d do metal coalescem

com as orbitais σ^* da molécula de H_2 . Simultaneamente, os elétrons da ligação σ H–H são doados ao metal, resultando estes dois processos no alongamento da distância H–H no estado de transição (Fig. 4) que conduz ao di-hidreto final.

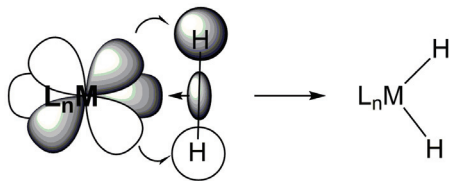


Figura 4 – Adição oxidativa concertada dum complexo d^8 , quadrangular plano a uma molécula de H_2 .

No caso da adição oxidativa de halogenetos de alquilo (RX) aos complexos tipo Vaska, a situação não é tão simples pois há diversos tipos de mecanismos possíveis dependendo da natureza do alquilo, das fosfinas e até das condições reacionais. No caso de $R = CH_3$, $PhCH_2$ ou $H_2C=CHCH_2$ o mecanismo é do tipo S_N2 clássico. Um par de elétrons não partilhado no metal ataca o átomo de C da ligação C–X. Forma-se uma ligação Ir–C num intermediário quadrangular plano. O anião X^- adiciona-se então à posição de coordenação vaga do intermediário dando origem a um produto com R e X em posição relativa *trans*. De facto, a adição de CH_3I a **1**, para dar **5** (Fig. 3 e Fig. 5) é de 2.ª ordem, com ΔS fortemente negativo e acelerada em solventes polares de acordo com um mecanismo S_N2 .

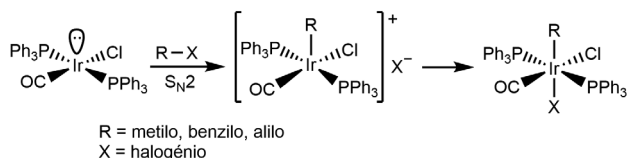
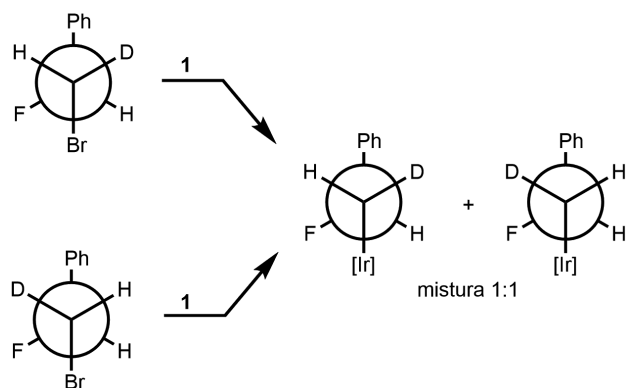


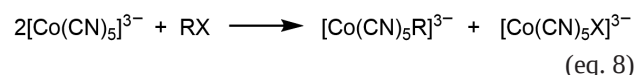
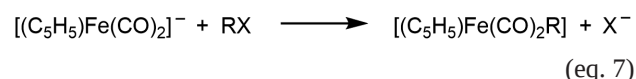
Figura 5 – Adição oxidativa de RX ao complexo de Vaska por mecanismo de substituição nucleófila S_N2 .

A presença destes mecanismos radiculares pode ser demonstrada por reações de competição dum dado R–X com CH_3I na presença de iniciadores ou inibidores radiculares. A adição de MeI é S_N2 pura e, portanto, indiferente à presença desses iniciadores ou inibidores. Por exemplo a reação numa mistura de MeI e EtI com $IrCl(CO)(PMe_3)_2$ na ausência dum inibidor radicalar forma *ca.* 60% de $[Ir(Me)ICl(CO)(PMe_3)_2]$ e 40% de $[Ir(Et)ICl(CO)(PMe_3)_2]$. Na presença dum inibidor radicalar esta reação produz exclusivamente $[Ir(Me)ICl(CO)(PMe_3)_2]$. Como a adição de EtI é inibida conclui-se que o seu mecanismo é radicalar. No

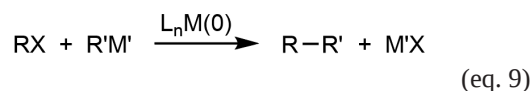


caso análogo numa mistura de MeI com $PhCH_2Br$ ($BnBr$), forma-se *ca.* 54% de $[Ir(Me)ICl(CO)(PMe_3)_2]$ independentemente da presença do inibidor radicalar, indicando que as adições oxidativas de MeI e de $BnBr$ são do tipo S_N2 e não radiculares. O aprofundamento da discussão destes estudos mecanísticos de adição oxidativa ultrapassa o âmbito deste artigo, desde logo porque a adição oxidativa aos complexos do tipo Vaska é apenas um dos três tipos de adição oxidativa a substratos do tipo RX reconhecidos em QOM e depois porque a química envolvida é muito extensa, em particular no caso das adições oxidativas aos complexos do tipo M^0L_n ($M = Ni, Pd, Pt; n = 1-4$).

Por uma questão de clareza, as equações 7 e 8 exemplificam dois casos concretos dos outros tipos de adições oxidativas a substratos RX. No caso da eq. 7, a adição oxidativa ao complexo de $Fe(0)$ é caracterizada por $\Delta NEV = 0$, $\Delta EO = +2$ e $\Delta NC = +1$. O mecanismo é S_N2 , com inversão de configuração mas, consoante a natureza de R pode passar a radicalar em cadeia. No caso da adição oxidativa ao complexo de $Co(II)$, eq. 8, $\Delta NEV = +1$ (17 para 18 elétrons) $\Delta EO = +1$ e $\Delta NC = 0$. O mecanismo é bimolecular mas envolve radicais R^\bullet num processo de esfera interior (*inner sphere*).



As adições oxidativas aos complexos do tipo d^{10} , $L_nM(0)$ apresentam uma grande variedade de situações que originam uma enorme paleta de aplicações, nomeadamente nas chamadas reações de acoplamento cruzado, para formar ligações C–C (eq. 9) cujo mecanismo geral está representado na Figura 7.



Este tipo de reações revolucionou a metodologia sintética da Química Orgânica, mérito que já foi reconhecido pela atribuição do Prémio Nobel da Química a Richard Heck, Ei-ichi Negishi e Akira Suzuki em 2010. Para uma excelente introdução a este tema recomenda-se vivamente o recente artigo de Labinger [3]. Para além do estudo das reações de adição oxidativa tipificadas na eq. 6, o aspeto da reatividade de **1** que mais curiosidade despertou em Vaska foi a reversibilidade de muitas dessas adições nomeadamente nos casos de H_2 (**2**) O_2 (**4**), CO (**7**), SO_2 (**9**), C_2H_4 . Vaska correlacionou a variação dos valores de ν_{CO} numa série de adutos $IrLAB(CO)(PR_3)_2$ com a irreversibilidade dessas adições (Tabela 4).

Figura 6 – A adição oxidativa de cada um dos isómeros óticos de $PhFHC-CDHBr$ ao complexo de Vaska dá uma mistura de adutos com perda de configuração no C substituído, compatível com um mecanismo radicalar e não com um mecanismo S_N2 que exigiria retenção de configuração.

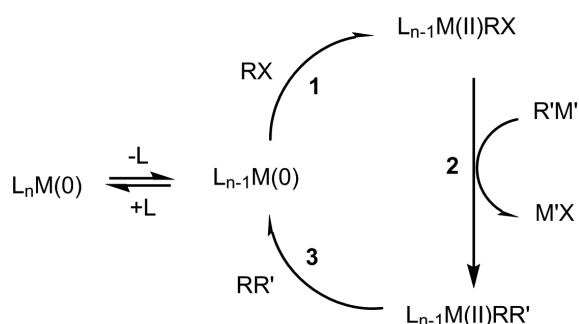


Figura 7 – Mecanismo geral dos acoplamentos para formar ligações C–C catalisados por complexos zerovalentes de metais d^{10} (Ni, Pd, Pt). O passo 1 é uma adição oxidativa; o passo 2 é uma transmetalacão onde M' é um metal eletropositivo como Zn ou Mg; o passo 3 é uma eliminação redutiva, o reverso formal duma adição oxidativa.

Tabela 4 – Frequências de vibração (ν_{CO}) para produtos da adição de moléculas A–B ao complexo de Vaska.

Estabilidade do aducto	Substrato A–B	ν_{CO} , (cm^{-1}) em CHCl_3
Não isolável	a)	1967
	C_2H_4	Não detetado
	CO_2	1949 ^b
Facilmente reversível	O_2	2015
	SO_2	2021
	D_2	2034
	HCl	2046
Estável e reversível	CH_3I	2047
	C_2F_4	2052
	I_2	2067
Estável e irreversível	Br_2	2072
	Cl_2	2075

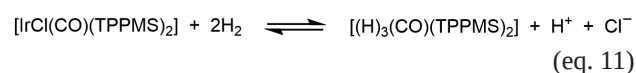
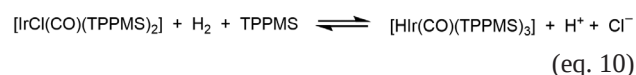
a) Complexo **1** puro em solução de CHCl_3 ; b) 7–65 atm em solução de CHCl_3 .

Segundo Vaska, a reversibilidade das adições oxidativas de A–B ao complexo **1** é tanto maior quanto menor for o acréscimo de ν_{CO} do aducto relativamente a ν_{CO} em **1**. De facto, o complexo com O_2 é muito reversível ($\Delta\nu_{CO} = +48 \text{ cm}^{-1}$) enquanto que o tricloreto **3** é totalmente irreversível ($\Delta\nu_{CO} = +108 \text{ cm}^{-1}$). O etileno tem uma fraca interação com **1**, pois embora catalise a sua hidrogenação, não se deteta nenhum aducto **1**: C_2H_4 à temperatura ambiente. Neste caso $\Delta\nu_{CO}$ é indetetável mas o análogo $[\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{I}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ tem de facto um valor negativo de $\Delta\nu_{CO} = -21 \text{ cm}^{-1}$. Já o C_2F_4 forma o complexo estável e reversível $[\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{F}_4)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, com $\Delta\nu_{CO} = +85 \text{ cm}^{-1}$. Por outro lado, o fulereno C_{60} liga-se reversivelmente a **1** por uma dupla ligação eletronicamente deficiente para formar o complexo **8** (Fig. 3), estável, isolável e caracterizado por difração de raios-X. Com o valor de $\nu_{CO} = 2014 \text{ cm}^{-1}$, a reversibilidade do aducto **8** poder ser considerada semelhante à do aducto com O_2 (**4**, $\nu_{CO} = 2015 \text{ cm}^{-1}$) [10]. O CO_2 também forma um aducto muito instável com **1**, o qual tem um valor de $\Delta\nu_{CO}$ inferior a 1967 cm^{-1} ou seja $\Delta\nu_{CO} < 0$, confirmando a correlação entre $\Delta\nu_{CO}$ e reversibilidade. Vaska correlacionou também o aumento do valor

de $\Delta\nu_{CO}$ com um aumento da “acidez” de A–B. O termo “acidez” significa apenas a capacidade de A–B para retirar eletrões ao Ir(I) diminuindo assim a retrodoação π para o CO e aumentando o valor de ν_{CO} . Neste sentido o fulereno é um “ácido π ” mais forte do que o etileno. Assim definida, e um pouco surpreendentemente, esta “acidez” não tem correlação direta com a eletronegatividade de A–B. Basta comparar os valores de $\Delta\nu_{CO}$ para os complexos de O_2 e D_2 para o confirmar: O_2 é bem mais eletronegativo que D_2 e, no entanto, é menos ácido neste contexto, o que significa que é um pior aceitador π . Apesar de ter sido publicado há 48 anos (1968) este artigo continua a ser citado com uma média de 10,84 citações/ano num total >530 citações.

Se em termos práticos a adição oxidativa de ligações C–X (X = halogénio) foi a que maiores repercussões teve, em termos bibliométricos a ativação de O_2 foi a de maior impacto entre todos os estudos com o complexo de Vaska, sendo a descoberta do aducto $[\text{Ir}(\text{O}_2)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (**4**) a sua 3.^a obra mais citada (370 citações). De facto, a adição reversível de O_2 ao complexo de Vaska, em solução de benzeno, representou o primeiro exemplo da adição reversível de oxigénio molecular a um complexo metálico, para além da hemoglobina e da mioglobina. Particularmente interessante é o facto de o O_2 ter uma ligação peroxo (tipo η^2 ; *side on*) no complexo **4** e uma ligação tipo η^1 (*end-on*) ao Fe da Hb, onde é considerado um superoxo ligado ao Fe(III). Em 1976, Vaska analisou comparativamente os dados então existentes sobre ativação de O_2 por complexos metálicos num artigo intitulado “Dioxygen-Metal Complexes: Toward a Unified View” [11]. Este estudo é o seu trabalho mais citado e apesar dos seus 40 anos de publicação ainda é ativamente citado à média anual de 13.12 citações/ano num total de ca. 540 citações. Como o complexo de Vaska é um transportador reversível de O_2 limitado ao meio orgânico, o seu estudo em meio biológico (aquoso) parece justificado. Para esse efeito prepararam-se análogos de **1** solúveis em água substituindo a PPh_3 por fosfinas sulfonadas ou pela fosfina azotada PTA (1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano). Estes ligandos são solúveis em água e promovem a dissolução de $\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2$ em meio aquoso.

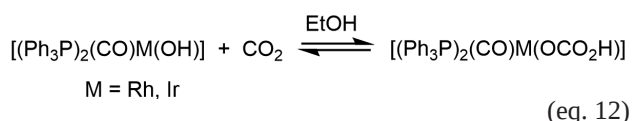
Em contraste com a reversibilidade observada na adição de O_2 a **1** em soluções de benzeno, a reação de O_2 com os análogos dissolvidos em meio aquoso é completamente irreversível [12]. De modo semelhante, a reação de adição de H_2 também só é parcialmente reversível em água. Neste caso as soluções baixam o pH com libertação de H^+ e Cl^- de acordo com as equações 10 e 11.



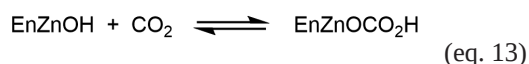
Parece claro que a formação de iões H^+ e Cl^- , fortemente hidratados, e de complexos catiónicos é responsável pela irreversibilidade verificada. Apesar de tudo, alguns destes complexos apresentam atividade catalítica em soluções aquosas, nomeadamente na isomerização de olefinas e até de cadeias lipídicas típicas de membranas celulares e lipossomas. De facto, em condições não aquosas, o comple-

xo de Vaska também não é um extraordinário catalisador embora catalise uma grande variedade de reações entre as quais hidrogenação e isomerização de olefinas e acetilenos, hidrogenação de cetonas, reação de H_2 com O_2 , bem como processos de oxidação e desoxigenação (ver ref. [11] e trabalhos aí citados).

A capacidade de interação reversível de **1** com vários gases levou Vaska a debruçar-se sobre a ativação de CO_2 , um tema fascinante e simultaneamente volátil, que tem tido um crescimento lentíssimo desde que o seu estudo se impôs como inevitável no seguimento da primeira grande crise petrolífera em meados da década de 1970. Em 1973 Vaska reportou a interação de CO_2 com os hidroxocomplexos $[M(OH)(CO)(PPh_3)_2]$ ($M = Rh, Ir$) análogos do complexo **1** [13]. Expondo estes complexos sólidos a uma atmosfera de CO_2 a 25 °C forma-se um aducto que Vaska identificou como sendo $[(CO_2)M(OH)(CO)(PPh_3)_2]$ [14]. No caso de $M = Rh$, a reação é instantânea. Sob vácuo o CO_2 liberta-se tornando-se a formar o hidroxocomplexo inicial. Segundo Vaska, tratando o aducto de CO_2 com EtOH forma-se de imediato um complexo com bicarbonato de acordo com a equação 12.

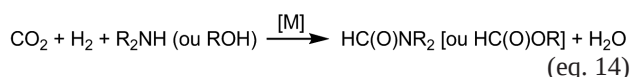


Tal como a adição reversível de O_2 ao complexo de Vaska imita a ligação do O_2 à hemoglobina, também esta reação imita a atividade da anidrase carbónica, fixando o CO_2 sob a forma de hidrogenocarbonato (eq. 13):



Estes resultados foram posteriormente reinterpretados por outros autores. O aducto de CO_2 formado no estado sólido é, de facto, o complexo com hidrogenocarbonato $[(Ph_3P)_2(CO)M(OCO_2H)]$ cuja síntese foi posteriormente obtida por outros métodos e estruturalmente validado por cristalografia de raios-X. Adicionando EtOH a este complexo forma-se $[(Ph_3P)_2(CO)M(OCO_2Et)]$ que é então o verdadeiro produto da equação 12 [15,16].

Vaska só voltou a abordar este tema na fase final da sua carreira científica. Salientando a dificuldade associada à ativação química de CO_2 , Vaska nota que, em 1988, o número de reações catalíticas de CO_2 era muito pequeno e mesmo as que efetuavam a hidrogenação do CO_2 na presença de aminas ou álcoois para produzir amidas ou formatos eram realizadas a temperaturas e pressões elevadas (eq. 14) [17]. No entanto, o complexo **1** é capaz de adicionar CO_2 reversivelmente a pressões entre 7 e 65 atm. Tal como o etileno, o CO_2 coordenado comporta-se como um doador eletrónico pois o valor de ν_{CO} do aducto $[IrCl(CO)(CO_2)(PPh_3)_2]$ é mais baixo do que o registado para o complexo **1** [17]. Partindo daqui, Vaska desenvolveu sistemas catalíticos de hidrogenação de CO_2 tendo em mente o enorme potencial que o seu aproveitamento teria como fonte de carbono para síntese orgânica.



Desta breve investigação resultou a descoberta de que o complexo $[Pt_2-\mu-dppm)_3]$ [$dppm = Ph_2PCH_2PPh_2 =$

1,1-bis(difenilfosfina)metano] catalisa a reação da eq. 14 com Me_2NH produzindo dimetilformamida a 25 °C e a pressões ≤ 1 atm, de forma inteiramente reversível. Esta reversibilidade implica que é possível produzir H_2 a partir de misturas de DMF/ H_2O usando $[Pt_2-\mu-dppm)_3]$ como catalisador. A demonstração desta possibilidade em 1990, ano da sua jubilação, constitui o tema da sua última publicação citada na *Web of Science* [18]. Por outro lado, $[Pt_2-\mu-dppm)_3]$ também catalisa a redução de DMF a trimetilamina, o que corresponde a reduzir o carbono do CO_2 abaixo do estado de oxidação +2 que existe na DMF. Esta capacidade de conseguir reduzir o CO_2 constituiu um importante objetivo para Vaska dado que, à época, apenas tinha sido realizada por muito poucos sistemas. Mais uma vez o complexo que tomou o seu nome provou ser capaz de catalisar a redução hidrogenativa de formamida até à formação de CH_4 e C elementar, num processo muito complexo que Vaska já não teve tempo de continuar a estudar [19].

É muito provável que com a sua habitual intuição e criatividade, Vaska tivesse vindo a contribuir de forma indelével para a ativação e fixação de CO_2 , um tema que ainda está largamente em aberto apesar da sua urgência e conveniência. No entanto, a importância do seu contributo para a Química Organometálica e para o estudo da ativação de moléculas pequenas, de que aqui se fez uma sumariíssima resenha, já lhe mereceu a rara distinção de ver o seu nome atribuído a uma molécula que tem tanto de simples e elegante como de versátil.

REFERÊNCIAS

- [1] G.E. Coates, M.L.H. Green, P. Powell, and K. Wade, *Principles of Organometallic Chemistry* Methuen & Co Ltd, London, 1968.
- [2] L. Vaska, J.W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 2784–2785.
- [3] J.A. Labinger, *Organometallics* **34** (2015) 4784–4795.
- [4] M.J. Burk, R.H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 931–932.
- [5] L. Vaska, J.W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 679–680.
- [6] J.P. Collman, W.R. Roper, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 4008–4009.
- [7] C.A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.* **1** (1972) 337–353.
- [8] G. Yoneda, D.M. Blake, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 67–71.
- [9] G. Yoneda, S.M. Lin, L.P. Wang, D.M. Blake, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 5768–5771.
- [10] A.L. Balch, V.J. Catalano, J.W. Lee, *Inorg. Chem.* **30** (1991) 3980–3981.
- [11] L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* **9** (1976) 175–183.
- [12] J. Kovács, T.D. Todd, J.H. Reibenspies, D.J. Darensbourg, *Organometallics* **19** (2000) 3963–3969.
- [13] B.R. Flynn, L. Vaska, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 5081–5083.
- [14] B.R. Flynn, L. Vaska, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1974) 703–704.
- [15] S.F. Hossain, K.M. Nicholas, C.L. Teas, R.E. Davis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1981) 268–269.
- [16] T. Yoshida, D.L. Thorn, T. Okano, J.A. Ibers, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4212–4221.
- [17] L. Vaska, *J. Mol. Cat.* **47** (1988) 381–388.
- [18] J.Y. Yu, S. Schreiner, L. Vaska, *Inorg. Chim. Acta* **170** (1990) 145–147.
- [19] L. Vaska, S. Schreiner, R.A. Felty, J.Y. Yu, *J. Mol. Cat.* **52** (1989) L11–L16.