

REAÇÃO DE $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ (COD = 1,5-CICLOOCTADIENO) COM 6,6-DIMETILFULVENO E $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$: SÍNTESE, ISOLAMENTO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE NOVOS π -COMPLEXOS DE RÓDIO

Jörn Müller

Institut für Anorganische und Analytische Chemie - Technische Universität Berlin - Strasse des 17. Juni 135 - D-1000 Berlin 12 - Germany

Gelson N. Manzoni de Oliveira

Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Maria - Campus Universitário - 97119-900 - Santa Maria - RS

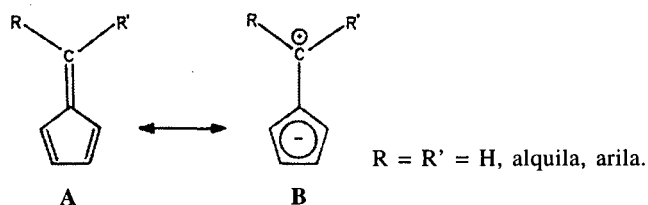
Recebido em 24/1/96; aceito em 18/7/96

REACTION OF $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ (COD = 1,5-CYCLOOCTADIENE) WITH 6,6-DIMETHYLFULVENE AND $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$: SYNTHESIS, ISOLATION AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF NEW π -COMPLEXES OF RHODIUM. This work describes the reaction of $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ (COD = 1,5-Cyclooctadiene) with 6,6-Dimethylfulvene and $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$. Fractions collected by HPLC-preparative were analysed by mass spectrometry and $^1\text{H-NMR}$, showing the formation of three main groups of complexes: $[(\text{Fulvene})\text{Rh}(\text{COD})]$, $[(\text{Fulvene})_2\text{Rh}(\text{COD})]$ and $[(\text{Fulvene})_3\text{Rh}(\text{COD})]$. The analysis of the isolated complexes has shown that most of them contains ligands formed by fulvene molecules with intermolecular bonds which are novel in the literature.

Keywords: fulvene-complexes; Rh- π -complexes; olefin complexes of Rh.

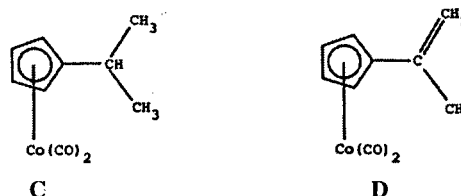
INTRODUÇÃO

Os fulvenos¹ ocupam um lugar intermediário entre compostos olefínicos e cíclicos conjugados. Isto é evidenciado pelo valor da energia de ressonância da molécula de fulveno, igual a 12 Kcal/mol, 1/3 da energia de ressonância do benzeno², bem como por um momento dipolar relativamente grande. O estado de ligação em fulvenos pode ser representado qualitativamente pela sobreposição mesomérica da estrutura covalente A com a estrutura dipolar B:



A participação da estrutura dipolar B na ressonância, de apenas cerca de 5 - 10%, pode aumentar consideravelmente com a presença de substituintes com forte caráter doador de elétrons, no carbono-6 da molécula³. Como consequência do caráter dipolar, e do sistema π cruzado, conjugado, os fulvenos formam uma grande variedade de complexos com metais de transição, nos quais o ligante tanto pode coordenar-se ao átomo metálico através da dupla ligação exocíclica⁴, por meio de uma dupla ligação endocíclica⁵, das duas endocíclicas⁶, como também através das três duplas ligações⁷. Além disto, observa-se uma acentuada tendência à formação de ciclopentadienil-complexos, formalmente tanto pela adição de um íon hidreto ao carbono-6, como por desprotonação de um substituinte alquila⁴ em C(6), conforme mostram, respectivamente, as estruturas C e D.

Em menor número são também conhecidos fulveno-complexos nos quais o ligante atua como dímero. Um exemplo clássico é o complexo de rutênio sintetizado por Behrens⁸, em que uma das unidades do dímero coordena-se ao átomo metálico através do sistema ciclopentadienila, enquanto a outra



unidade efetua uma ligação σ com o metal. O mesmo sistema ligante foi reproduzido por Müller⁹ com o átomo de ródio, conhecendo-se também a variante de um dímero fulveno com ligação η^5 , η^3 ao átomo central¹⁰, em um bis(fulveno)-carbonil-complexo de cromo (II).

A maioria dos π -complexos de fulveno são compostos em que CO atua como co-ligante estabilizador, completando a configuração de gás nobre do átomo metálico. Contribuições importantes à química dos raros π -complexos puros, bis-fulveno-metal, representam trabalhos de Fischer et al.^{11,12}, nos quais foi relatada a síntese do complexo diamagnético bis(6,6'-difenilfulveno)-Metal (Co, Rh, Ir), de fórmula geral $[(\text{C}_{18}\text{H}_{14})_2\text{M}]^+\text{PF}_6^-$. Igualmente raros são também complexos de fulveno nos quais uma oligo-olefina atua como co-ligante. Espécies representativas desta classe são os complexos (COD)-[1-5- η -(1,1,2-trimetilpropil)ciclopentadienil]irídio(I) (COD = 1,5-ciclooctadieno), e (COD)-[1-5- η -(2-propenil)ciclopentadienil]irídio(I), sintetizados por Müller et al.^{9,13}. O primeiro foi obtido por reação de $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$ com 6,6-dimetilfulveno em presença de $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$, verificando-se adição do anion $i\text{-C}_3\text{H}_7$ ao átomo de C-6 da molécula de fulveno. O segundo, cuja estrutura foi confirmada por difração de raios-X, formou-se pela utilização de CH_3Li ao invés de brometo de isopropilmagnésio, havendo desprotonação de um grupo metila do fulveno. Reação análoga com $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2$ (NBD = norbornadieno, biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno), produziu um representante da mesma classe, com outra olefina como co-ligante, o qual pode ser isolado por cromatografia em coluna do produto de reação.

Na obtenção dos complexos tem sido empregado o método desenvolvido por Fischer e Müller¹⁴, que consiste na reação de

isopropil-Grignard com halogenetos de metais de transição, em presença de olefinas cíclicas apropriadas, utilizando éter dietílico como solvente. Os σ -metal-alquila primariamente formados são bastante instáveis, decompondo-se com desalquilação e eliminação de alcanos e alcenos, formando-se, com isto, produtos intermediários de coordenação insaturada, com baixos números de oxidação. Em presença de olefinas adequadas L, estas podem preencher os sítios vazios de coordenação, formando-se π -complexos ML'L'', nos quais o átomo central adquire uma configuração eletrônica no mínimo aproximada à de gás nobre.

A reação global pode ser resumida pelas equações que seguem:

1. $MHal_n + n i-C_3H_7MgHal \rightarrow [M(i-C_3H_7)_n \cdot x \text{ Eter}] + n MgHal_2$
2. $[M(i-C_3H_7)_n \cdot x \text{ Eter}] + 2 L \rightarrow ML'L'' + n/2 C_3H_8 + n/2 C_3H_6$

Outra variante do método, empregada neste trabalho, consiste na reação de um complexo do tipo halogeno-metal-oligoolefina com $i-C_3H_7MgBr$, em presença de compostos insaturados, o que permite a inclusão de um novo π -ligante na esfera de coordenação do átomo metálico^{13,15}.

EXPERIMENTAL

Com base nos resultados obtidos pela reação de $[(COD)IrCl]_2$ com $i-C_3H_7MgBr$ e dimetilfulveno, investigou-se o comportamento do homólogo mais leve, Rh, sob as mesmas condições, uma vez que resultados obtidos com Ir, como átomo central, nem sempre se reproduzem com ródio.

Todos os trabalhos preparativos foram realizados sob nitrogênio purificado (ou argônio) como gás de proteção, e utilizando-se solventes absolutos, livres de oxigênio. Para filtrações e cromatografias em coluna utilizou-se Al_2O_3 como adsorvente (neutro, grau de atividade I, tamanho do grão: 0,063 - 0,200 mm), previamente aquecido em alto-vácuo, e misturado à quantidade de água desejada.

Nas separações por HPLC utilizou-se um cromatógrafo Varian-5000, com detector UV (254 nm). O equipamento foi adaptado para funcionamento em atmosfera inerte. Para a otimização das separações (HPLC-analítica), utilizou-se colunas de teflon (cartuchos de compressão); os trabalhos preparativos (HPLC-preparativa) foram realizados sobre uma coluna de aço. As separações, tanto analíticas como preparativas, foram feitas exclusivamente sobre fases octadecila quimicamente ligadas (colunas C_{18}).

Também nas separações por HPLC foram utilizados solventes absolutos, com exceção de metanol (p.a.), o qual era apenas destilado. Para a coleta dos componentes separados utilizou-se um coletor de frações automático, igualmente conectado aos terminais do gás de proteção. Usou-se também um injetor de amostras automático.

O complexo $[(COD)RhCl]_2$ foi preparado segundo dados da literatura¹⁶.

O dimetilfulveno foi sintetizado com modificação do método desenvolvido por Thiele¹. A destilação a vapor, referida no texto, não foi realizada; o produto resultante da reação foi misturado com água, a seguir extraído com éter e finalmente purificado por destilação.

Todos os espectros de massas foram registrados com um espectrômetro de massa Varian MAT 311-A, com energia dos elétrons igual a 70 eV. As massas moleculares foram apuradas com referência a ¹⁰³Rh. Os espectros de ¹H-RMN foram obtidos com os equipamentos Brucker-WP 80 (80 MHz), e Brucker-WH 270 (270 MHz). Como padrão interno tomou-se como referência o sinal do benzeno-d₆, em $\delta = 7,13$ ppm. A determinação dos pontos de fusão foi feita com um equipamento Gallenkamp de ponto de fusão. Os valores apresentados não são corrigidos.

Preparação e Isolamento dos Complexos

a) Preparação

A 0,99 g (2 mmol) de $[(COD)RhCl]_2$ em 30 ml de éter dietílico adiciona-se, sob agitação, a -78 °C, uma solução de 1,06 g (10 mmol) de dimetilfulveno em 30 ml de éter. A seguir adiciona-se a solução de Grignard -preparada a partir de 0,194 g (8 mmol) de Mg e 0,75 ml (8 mmol) de $i-C_3H_7Br$ em 30 ml de éter - gotejando-se durante 10 min. Sob agitação, retira-se o banho térmico, até equilíbrio com a temperatura ambiente (25 °C), observando-se uma mudança gradual de cor, de amarelo para marrom-alaranjado. Após, extrai-se o solvente a vácuo e o dimetilfulveno que não reagiu é extraído em alto-vácuo. O resíduo é recolhido com n-hexano e a solução é filtrada sobre Al_2O_3 (5% H_2O).

b) Isolamento

A solução marrom-alaranjada filtrada é concentrada e cromatografada sobre Al_2O_3 (5% H_2O), em uma coluna de 55 cm de comprimento e 1,5 cm de diâmetro, à temperatura de -20°C. Com n-hexano elui-se uma pré-fração e a primeira zona amarela; uma segunda zona, igualmente amarela, pode ser lavada com éter. A primeira zona é concentrada e submetida à separação por HPLC. Para tanto, utiliza-se uma coluna preparativa de aço (50 cm x 8 mm), MicroPak CH (material de suporte: polímero octadecila, firma Varian), equipada com uma pré-coluna de aço, de dimensões 10 cm x 2,5 mm (material de suporte: nucleosila C_{18}). O seguinte programa é utilizado:

Tempo	Mistura de solventes
De 0 a 7 min	95% metanol / 5% pentano
De 7 a 25 min	Aumento da % de pentano, de 5% até 25%
A partir de 25,0 min	95% metanol / 5% pentano

Vel. de eluição: 4,0 ml/min; volume injetado: 100 μ l

A coleta das frações 2, 3 e 7 (conforme esquematizado na figura 1), conduz ao isolamento dos complexos **1**, **2**, e da mistura de isômeros **3a** e **3b**.

b.1. η^4 -1,5-Ciclooctadieno- η^5 -isopropenilciclopentadienil-ródio(I) (**1**)

A recristalização em hexano a -78°C produz cristais laranja-amarelados.

Ponto de fusão: 44°C; Rendimento: 2,57% (em relação a $[(COD)RhCl]_2$).

$C_{16}H_{21}Rh$ (316,254); Massa molecular: 316 (EM).

Análise elementar: valores calculados: C 60,77; H 6,69 experimental: C 60,91; H 6,74

b.2. η^4 -1,5-Ciclooctadieno- η^5 -isopropilciclopentadienil-ródio(I) (**2**)

Forma igualmente cristais amarelos, de uma solução em hexano, a -78°C, os quais fundem parcialmente já à temperatura ambiente.

Rendimento: 1,55% (em relação a $[(COD)RhCl]_2$).

$C_{16}H_{23}Rh$ (318,270); Massa molecular: 318 (EM).

Análise elementar: valores calculados: C 60,38; H 7,28 experimental: C 60,48; H 7,33

b.3. η^4 -1,5-Ciclooctadieno- η^5 -[3-(ciclopenta-1,3-dien-1-il)-2,3-dimetil-but-2-il]-ciclopentadienil-ródio(I) (**3a**)

e

η^4 -1,5-Ciclooctadieno- η^5 -[3-(ciclopenta-1,3-dien-2-il)-2,3-dimetil-but-2-il]-ciclopentadienil-ródio(I) (**3b**)

A cristalização de uma solução da mistura de isômeros em hexano a -78°C originou agulhas finas, de cor marrom-alaranjado, com ponto de fusão de 105°C ; Rendimento: 1,16% (relativo a $[(\text{COD})\text{RhCl}_2]$).

$\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{Rh}$ (424,438); Massa molecular: 424 (EM).

Análise elementar: valores calculados: C 67,92; H 7,84
experimental: C 67,97; H 7,86

b.4. η^4 -1,5-Ciclooctadieno- η^5 -[1-(6,6-dimetilfulven-1-il)-1-metiletil]-ciclopenta-dienil-ródio(I) (**4**)

A síntese de **4** obedeceu à seqüência descrita em a);

Após filtração, concentra-se a solução marrom-laranja, procedendo-se à sua separação direta por HPLC, com o seguinte programa:

Tempo	Mistura de solventes
De 0 a 9 min	100% metanol
De 9 a 30 min	Aumento linear da % de pentano, de 0 até 30%

À partir de 30 min Novamente 100% metanol

Vel. de eluição: 4,0 ml/min; volume injetado: 100 μl

A terceira fração (v. esquema figura 3) contém **4**, que eventualmente pode apresentar impurezas. Neste caso faz-se necessária a sua pós-separação, com uma mistura de 92% metanol/ 8% água.

O resfriamento em hexano a -78°C leva à formação de cristais amarelo-alaranjados; Ponto de fusão: 64°C ;

Rendimento: 0,33% (relativo a $[(\text{COD})\text{RhCl}_2]$).

$\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{Rh}$ (422,422); Massa molecular: 422 (EM).

Análise elementar: valores calculados: C 68,24; H 7,4
experimental: C 68,16; H 7,3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise por espectrometria de massa do produto bruto de reação revelou uma mistura bastante complexa, cujos componentes podem ser, de uma maneira geral, divididos em três grupos: [{"fulveno"}Rh(COD)], [{"fulveno"}₂Rh(COD)] e [{"fulveno"}₃Rh(COD)], onde "fulveno" significa, respectivamente, uma unidade modificada do ligante. O produto de reação foi cromatografado sobre Al_2O_3 com hexano, obtendo-se uma clara separação em duas grandes zonas amarelas. Espectros de massas mostraram, no entanto, que cada zona era constituída, novamente, por mistura de complexos; a primeira fração continha produtos pertencentes quase que exclusivamente aos dois primeiros grupos citados anteriormente. Novas tentativas de separação por cromatografia em coluna revelaram-se, neste caso, infrutíferas. As separações subsequentes - e isolamento dos componentes da mistura de reação - foram realizadas por cromatografia líquida de alta pressão (HPLC), método já empregado com sucesso na química metalorgânica¹⁷. Como a mistura investigada continha basicamente espécies apolares, optou-se pela cromatografia com fase reversa¹⁸. Neste processo emprega-se uma fase estacionária apolar, enquanto a substância é eluída com uma fase móvel relativamente polar. Investigando-se as possibilidades de separação da primeira zona amarela, separada por cromatografia em coluna, obteve-se o cromatograma da figura 1, após a otimização dos parâmetros sobre a coluna analítica C_{18} . Como é evidente, sob estas condições (mistura de 95% metanol e 5% pentano), não se obtém uma separação satisfatória dos picos 4, 5 e 6. A coluna preparativa C_{18} reproduziu os picos obtidos em escala analítica, utilizando-se, para tanto, um programa de eluição com polaridade decrescente do solvente. As frações 1, 2, 3 e 7 foram coletadas separadamente, os picos 4, 5 e 6 foram reunidos em um mesmo tubo de Schlenk. Análises por espectrometria de massa das amostras coletadas, revelaram os seguintes resultados: a primeira fração continha uma pequena

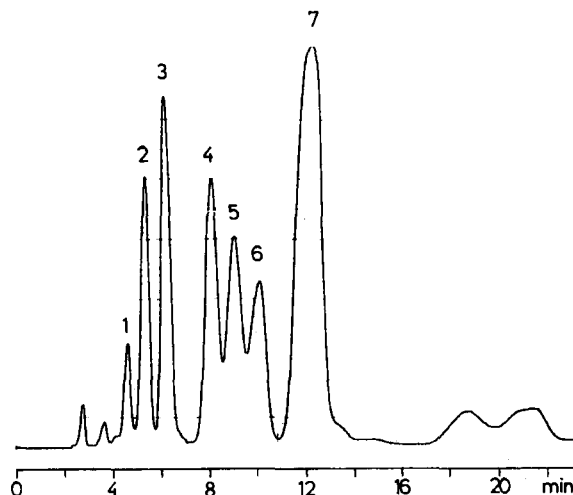


Figura 1. Separação por HPLC da primeira fração da cromatografia sobre Al_2O_3 . (Coluna de compressão C_{18} ; 95% metanol, 5% pentano; 1,5 ml/min).

quantidade de um complexo com número de massa 276, provavelmente $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_9)]$, espécie de menor interesse. As frações reunidas 4, 5 e 6, continham, como esperado, uma mistura de três complexos, cujos picos moleculares aparecem no espectro de massas em m/z 360, 422 e 424. Uma separação posterior dos três complexos não foi possível. Os picos 2, 3 e 7 forneceram, no entanto, complexos puros, com massas moleculares 316 (fração 2), 318 (fração 3), e 424 (fração 7). Conforme comprovam os espectros de ^1H -RMN e de massas, e análises elementares, trata-se dos complexos $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_9)]$ (**1**), $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{11})]$ (**2**), e $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{C}_{16}\text{H}_{21})]$ (**3**). O complexo $(\text{COD})\text{Rh}(\text{C}_{16}\text{H}_{21})$ (**3**), constitui uma mistura de dois isômeros, na qual a forma **3a** formou-se preferencialmente. As estruturas propostas estão representadas na figura 2. Ao contrário de **3**, os complexos **1** e **2** recristalizaram sem dificuldade em hexano, a -78°C .

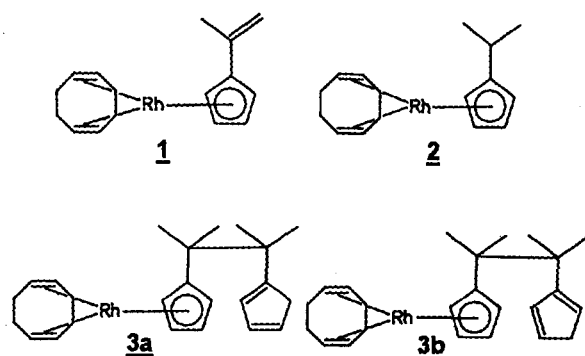


Figura 2. Estruturas propostas para **1**, **2**, **3a** e **3b**.

A separação por HPLC da segunda zona, pré-isolada por cromatografia em coluna, foi realizada com uma mistura de metanol (85%) / pentano (15%). Dos quatro picos satisfatoriamente separados na coluna preparativa (92% metanol/ 8% pentano), apenas a terceira fração apresentou um complexo unitário, com massa molecular 530, novamente uma mistura de dois isômeros, de composição [{"fulveno"}₃Rh(COD)]. As demais frações continham misturas de duas (picos 1 e 2) e três espécies (fração 4), esta última com um complexo de fulveno tetrâmero (m/z 632). As frações isoladas não foram separadas posteriormente, em virtude do seu baixo rendimento.

A separação do produto bruto de reação sobre a coluna preparativa (após otimização dos parâmetros sobre a coluna analítica), revelou-se uma alternativa viável, conforme mostra o cromatograma da figura 3, obtido com um programa de eluição com polaridade decrescente do solvente. Todavia, não houve separação satisfatória dos picos 4 e 5. Foram coletadas as frações 1, 2, 3, 4, 5 e 6, e os resultados das análises no espectrômetro de massas são os seguintes: fração 1: mistura de três componentes, com números de massa 106, 212 e 316, identificados posteriormente como: fulveno, fulveno dímero e o complexo **1**; fração 2: complexo **2**, com pequena quantidade de (fulveno)₂; fração 3: produto não unitário, com baixo rendimento, cujo pico molecular aparece no espectro de massas em m/z 422. A purificação sobre a coluna preparativa possibilitou a identificação por ¹H-RMN, e novos espectros de massas, do complexo [(COD)Rh(C₁₆H₁₉)] (**4**), cuja estrutura proposta encontra-se representada na figura 4. Como não se obteve monocristais de **4**, não foi possível a comprovação da sua estrutura por difração de raios-X.

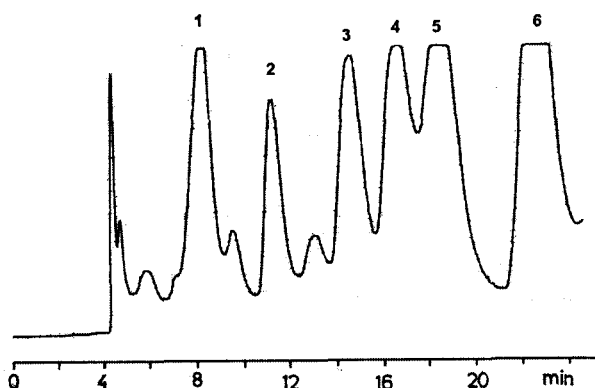


Figura 3. HPLC-preparativa do produto bruto de reação. (Coluna de aço C₁₈; pentano/metanol; 4ml/min). Programa de eluição: 0 - 9 min: 0% pentano; 9 - 30 min: 0 - 30% pentano (linear); à partir de 30 min: novamente 0% pentano.

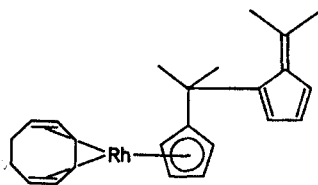
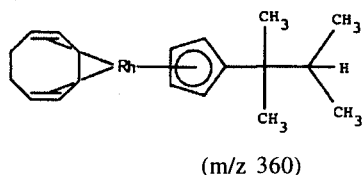


Figura 4. Estrutura proposta para [(COD)Rh(C₁₆H₁₉)] **4**.

A fração 4 continha, novamente, uma mistura de dois compostos, com massas moleculares 360 e 422. No espectro de ¹H-RMN da amostra analisada, identifica-se os sinais correspondentes ao complexo



cujo análogo com Iridio já foi citado anteriormente. O espectro de ¹H-RMN da mistura não apresentou, no entanto, sinais que possam ser atribuídos ao complexo **4**, de mesmo número de massa, o que faz supor que o segundo componente da mistura da fração 4 (m/z 422), seja um isômero estrutural de **4**. A fração

5 trouxe resultados semelhantes: foi isolado um produto (impurificado), de número de massa 424, o qual, apesar do número de massa idêntico, apresentou um modelo de fragmentação diferente do já citado complexo **3**. As diferenças entre ambos também são pronunciadas no espectro de ressonância protônica; a variedade de multipletos apresentada, ao contrário de **3**, não pode ser identificada com razoável segurança. O espectro apresenta um grande número de sinais, os quais indicam a possível existência de três ou quatro complexos, cujas estruturas devem enquadrar-se na fórmula geral [(“fulveno”)₂Rh(COD)].

Finalmente, a sexta e última fração analisada continha o complexo **3**, em mistura com um composto de número de massa 528. Separações posteriores das frações isoladas, em virtude dos baixos rendimentos, não trouxeram resultados significativos.

Espectros de massas*

A tabela 1 mostra os fragmentos observados no espectro de massas do complexo **3** (**3a** e **3b**), cujo pico base corresponde à cisão de uma unidade fulvenila {[M-107]⁺}. O segundo e terceiro picos mais intensos correspondem à eliminação, respectivamente, de isopropil-ciclopentenila, [M-C₈H₁₃]⁺, e isopropil-ciclopentila, [M-C₈H₁₅]⁺, espécies eliminadas mediante saturação progressiva da segunda molécula do ligante dimerizado. Os espectros de massas dos complexos **1** e **2** mostram uma acentuada tendência do intenso íon molecular à perda de hidrogênio, característica também apresentada pelo complexo **4**, cujo modelo de fragmentação é bastante rico, com um íon molecular de intensidade igualmente pronunciada.

Tabela 1. Fragmentos observados no espectro de massas de [(COD)Rh(C₁₆H₂₁)] (**3a** e **3b**); os três picos de maior intensidade estão relacionados com a cisão da molécula de fulveno dimerizado.

m/z	Ion	Intensidade relativa
424	C ₂₄ H ₃₃ Rh ⁺ ; M ⁺	7,6
317	C ₁₆ H ₂₂ Rh ⁺ ; [M-C ₈ H ₁₁] ⁺	100
315	C ₁₆ H ₂₀ Rh ⁺	27
313	C ₁₆ H ₁₈ Rh ⁺	13
299	C ₁₅ H ₁₆ Rh ⁺	4,8
273	C ₁₃ H ₁₄ Rh ⁺	7,1
209	C ₈ H ₁₀ Rh ⁺	4,8
208	C ₈ H ₉ Rh ⁺	5,2
207	C ₈ H ₈ Rh ⁺	11
205	C ₈ H ₆ Rh ⁺	7,6
181	C ₆ H ₆ Rh ⁺	7,6
169	C ₅ H ₆ Rh	2,8
168	C ₅ H ₅ Rh ⁺	5,7
103	Rh ⁺	3,8

A mistura de isômeros de número de massa 424 (figura 3, fração 5), mostra uma acentuada diferença da fragmentação de **3**, conforme referido anteriormente. Os isômeros **3a** e **3b**, no entanto, puderam ser identificados com base em seus espectros de ¹H-RMN. Ao contrário de **3**, a mistura de isômeros de fórmula geral [(“fulveno”)₂Rh(COD)] apresentou no espectrômetro de massas um íon molecular relativamente intenso, também com tendência à fragmentação de hidrogênio.

Espectros de ¹H-RMN

O complexo **1** originou sinais de ordenação relativamente fácil: um dublete de dubletes situado a 2 ppm é o sinal dos prótons H^a (CH₃), os quais efetuam um acoplamento cis e trans-alílico com H^b (CH) e H^c (CH). A ressonância de H^c coincide com o sinal dos prótons BB' (sistema AA'BB' do anel ciclopentadienila), a 5,05 ppm. Os prótons AA' são responsáveis

pelo triplete situado em 5,23 ppm; um triplete em 4,82 ppm é o sinal de H^b ; um multiplete situado em 2,3 ppm é a ressonância dos prótons CH_2 do anel COD, enquanto os prótons olefínicos são responsáveis por um largo e simétrico sinal, localizado em 3,95 ppm. É evidente, no espectro, a interação com o núcleo do átomo de ródio, responsável pelo desdobramento dos sinais.

No espectro de **2**, os prótons do anel ciclopentadienila produzem um único sinal, a 4,95 ppm, desdobrado por acoplamento com ^{103}Rh . O septeto de H^b (CH) coincide com o largo multiplete dos prótons metileno do ligante COD, a 2,45 ppm. Os prótons H^a (CH_3) aparecem como dublete a 1,2 ppm. Ambos os sinais são assimétricos, evidenciando o acoplamento dos spins de H^a e H^b . A ressonância dos prótons CH do anel ciclooctadieno situa-se em 3,95 ppm, como no complexo anterior, e apresenta idêntico modelo.

Os complexos **3a** e **3b** produziram grupos de sinais parcialmente deslocados entre si, como mostra a figura 5, apresentando, no entanto, o mesmo modelo de desdobramento. De significado para a ordenação dos sinais é a sua pronunciada assimetria, observada em quase todas as ressonâncias. A assimetria do "quinteto" situado em 5,87 ppm, resultado do acoplamento de H^X com H^U , H^Y e H^Z , é um claro indicativo do acoplamento do núcleo H^X com H^Y e H^Z . O multiplete de H^Z , a 6,38 ppm, pode ser interpretado como um dublete de quartetos, no qual o dublete originado por acoplamento vicinal com H^Y desdobra-se em quartetos, através de acoplamento alílico com H^U e H^X . Os ligantes ciclopentadienila formam aqui, novamente, sistemas $AA'BB'$; a interação com o núcleo de ródio é claramente evidenciada nos "tripletes" atribuídos a H^d e H^d' . O largo multiplete localizado em 6,21 ppm pode ser

considerado como resultado da sobreposição das ressonâncias de H^Y e H^M ; embora aqui não seja possível uma ordenação clara dos sinais, este multiplete atua como centro de acoplamento, respectivamente, de H^L e H^N , e de H^U , H^X e H^Z . As integrais dos espectros indicam uma relação quantitativa de 2,6:1, entre **3a** e **3b**.

Também no espectro de **4** é clara a existência de um sistema $AA'BB'$ da unidade ciclopentadienila, com dois tripletes localizados em 4,4 e 4,9 ppm; o desdobramento do triplete situado em 4,9 ppm indica a interação com o núcleo de ródio. Um largo e simétrico modelo de sinais situado em 6,5 ppm pode ser atribuído ao sistema de spins ABC, dos prótons d , e e f , do anel de fulveno diolefínico. Os prótons CH_3 do primeiro anel de fulveno originam um intenso singulete a 1,3 ppm, enquanto dois singuletes de menor intensidade, situados a 1,7 e 2,7 ppm, podem ser identificados com os prótons H^b e H^c , dos dois grupos CH_3 do segundo anel. As ressonâncias dos prótons do ligante COD são basicamente iguais àquelas do complexo discutido anteriormente.

CONSIDERAÇÕES MECANÍSTICAS

A formação de **1**, **2** e **4** pode ser formulada, segundo Müller⁹ e Behrens¹⁹, com a participação de um produto intermediário dipolar, originado por substituição de um cloro-ligante por $-C_3H_7$ no átomo de ródio e acoplamento à estrutura limite dipolar de uma molécula de fulveno, com posterior β -eliminação de propeno. A eliminação de hidrogênio conduz, a partir deste intermediário, à formação de **1** (caminho **1a**, esquema 1), enquanto **2** se forma pela transferência do íon H^+ do átomo de ródio ao C(6) do ligante fulveno (**1b**).

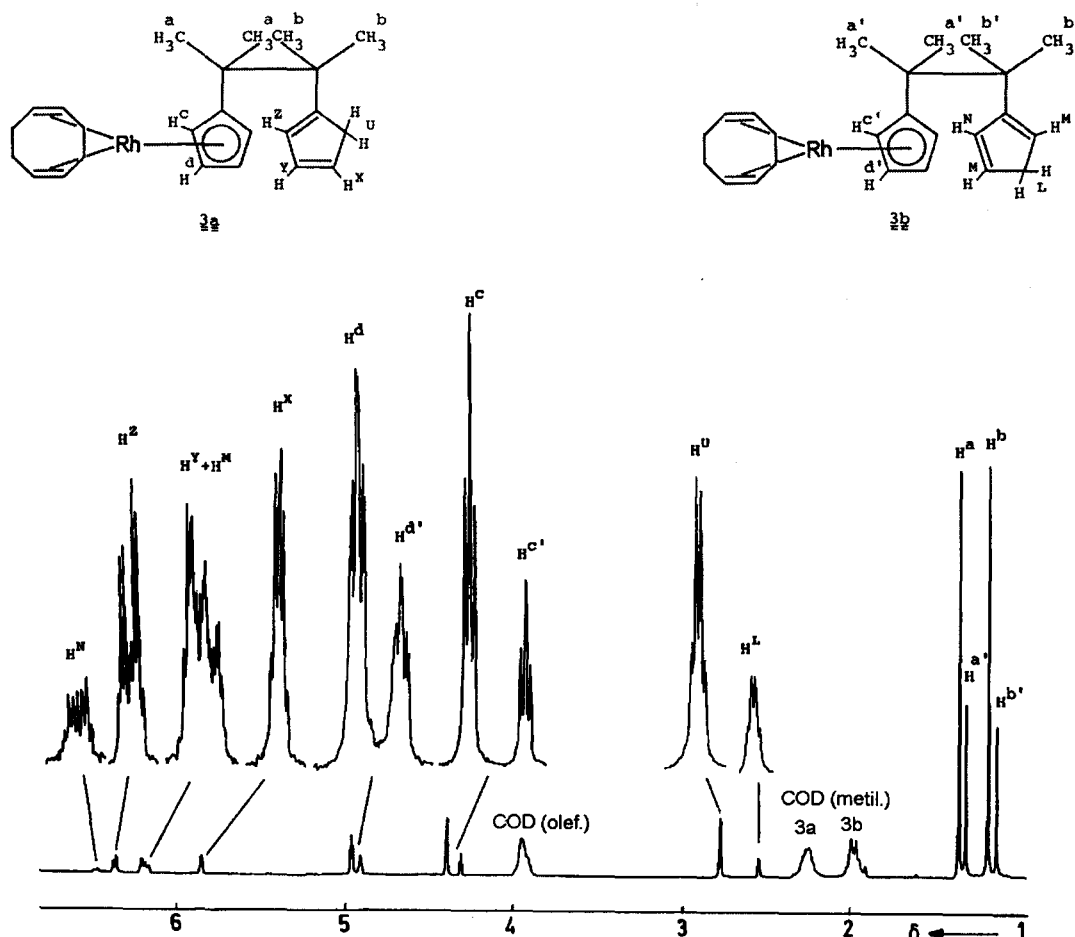
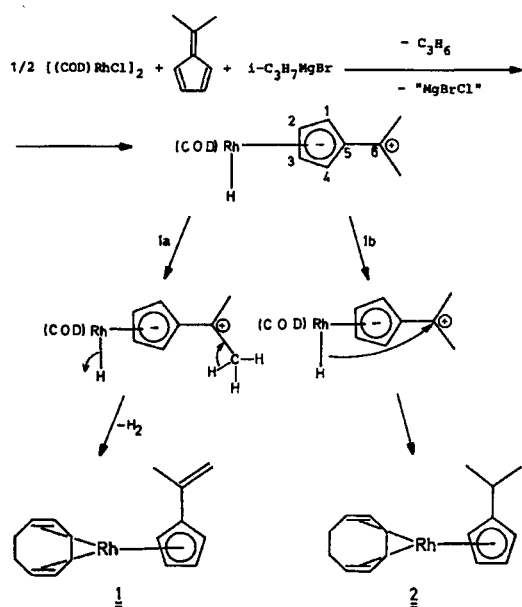
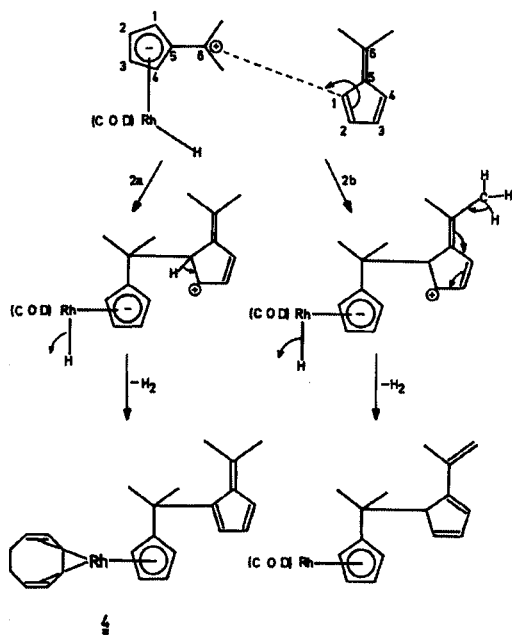


Figura 5. Espectro de 1H -RMN da mistura de isômeros **3a** e **3b**. (WH 270, 270 MHz, benzeno- C_6D_6 , 25°C).



Esquema 1

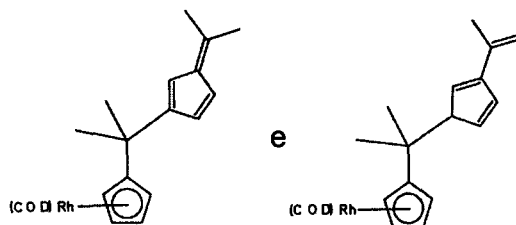
A combinação das duas moléculas de fulveno no complexo **4** já foi relatada em complexos de rutênio e ródio (v. Introdução). O ligante, formado a partir de dimetilfulveno, não se deriva de um dímero de Diels-Alder de fulveno livre, como ocorre normalmente^{19,20}. A dimerização tem lugar somente na esfera de coordenação do metal, processo que pode ser descrito pela aproximação de uma segunda unidade fulveno ao intermediário dipolar, conforme mostra o esquema 2.



Esquema 2

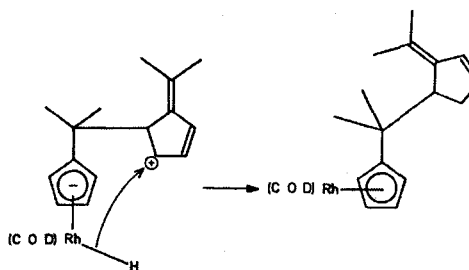
Por ataque nucleofílico à posição com máxima densidade π -eletrônica no ligante livre²¹, segue-se a ligação entre os átomos C(6) do fulveno coordenado e C(1) da olefina que penetra a esfera de coordenação. A eliminação de hidrogênio (formalmente, cisão de um próton no átomo C(1) da molécula de fulveno adicionada, com eliminação simultânea do íon hidreto no átomo de ródio) completa a formação de **4** (caminho

2a). Também aqui, a coordenação ao átomo de ródio processa-se exclusivamente através de ligações π . Paralelamente, deve-se considerar também as possibilidades que levam à formação de isômeros estruturais de **4**. Uma alternativa seria o mecanismo demonstrado em **2b** (esquema 2), onde a abstração do próton efetua-se no grupo metila da segunda molécula de fulveno. A quarta fração da figura 3 apresentou sinais de ¹H-RMN claramente identificáveis com tal estrutura. Além disto, o ataque nucleofílico ao átomo C(2) da molécula de fulveno livre levaria, segundo um mecanismo análogo a **2a** e **2b**, aos complexos

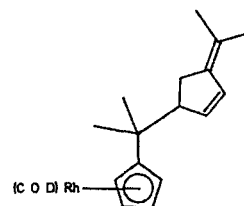


cuja formação não pode ser excluída.

Os mecanismos de formação de isômeros estruturais dos complexos **3a** e **3b** podem, igualmente, ser formulados pela adição de uma molécula de fulveno livre ao intermediário dipolar. Após o ataque nucleofílico do átomo C(6) do fulveno coordenado, à posição com máxima densidade π -eletrônica do fulveno livre (C-1), segue-se a transferência do íon H⁻ (do átomo de Rh), para o átomo C(2) da segunda olefina:



Se, ao invés disto, o ataque nucleofílico ocorre no átomo C(2) da nova molécula de fulveno, o íon hidreto desloca-se para C(1), formando-se o isômero:



A mistura de isômeros de número de massa 424 (quinta fração, figura 3), produziu sinais de ¹H-RMN que podem ser relacionados com ambas as estruturas.

Os mecanismos discutidos ilustram as possibilidades de formação de uma grande diversidade de produtos, à qual podem ser atribuídos, em parte, os baixos rendimentos observados nos complexos cujo isolamento foi possível.

Por outro lado, deve ser também considerada a perda decorrente da decomposição dos produtos, esta, inerente aos métodos envolvidos na sua separação.

Com relação à maneira como duas moléculas de fulveno estão ligadas, os complexos **3a** e **3b** constituem uma novidade; a ligação C(6)-C(6) indica o ataque nucleofílico do átomo C(6) do fulveno coordenado, ao átomo C(6) da molécula de fulveno livre. Ligações desta natureza não foram observadas até agora.

NOTA DOS AUTORES

Todas as estruturas apresentadas neste trabalho foram formuladas com base em espectros de massas (EI) e de ressonância magnética nuclear protônica, bem como em análises elementares. Dados não apresentados nesta publicação, ou discutidos parcialmente, serão fornecidos integralmente pelos autores, tão logo as informações sejam solicitadas.

AGRADECIMENTOS

À GTZ (Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit), pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Thiele, J.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, *33*, 666.
2. Day, J. H.; Oestreich, Ch.; *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 214.
3. Hafner, K.; *Angew. Chem.* **1963**, *1*, 35.
4. Altmann, J.; Wilkinson, G.; *J. Chem. Soc.* **1964**, 5654.
5. Edelmann, F.; Jens, K. -J.; Behrens, U.; *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2895.
6. Weiss, E.; Hübel, W.; *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1186.
7. Edelmann, F.; Behrens, U.; *J. Organomet. Chem.* **1977**, *134*, 31.
8. Behrens, U.; Karnatz, D.; Weiss, E.; *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, 171.
9. Müller, J.; Stock, R.; Pickardt, J.; *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 1454.
10. Edelmann, F.; Wormsbächer, D.; Behrens, U.; *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3120.
11. Fischer, E. O.; Weimann, B.-J.; *Z. Naturforsch.* **1966**, *21b*, 84.
12. Fischer, E. O.; Weimann, B.-J.; *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 535.
13. Müller, J.; Stock, R.; Pickardt, J.; *Z. Naturforsch.* **1981**, *36b*, 1219.
14. Müller, J.; Fischer, E. O.; *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 275.
15. Müller, J.; Stühler, H.-O.; Goll, W.; *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 1074.
16. Chatt, J.; Venanzi, L. M.; *J. Chem. Soc.* **1957**, 4735.
17. Kreiter, C. G.; Lipps, W.; *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 973.
18. Meyer, V.; In *Praxis der Hochleistungsflüssigchromatographie*; Verlag Moritz Diesterweg/Otto Salle Verlag; Frankfurt am Main, Berlin, München, 1980; p 4.
19. Koch, O.; Edelmann, F.; Lubke, B.; Behrens, U.; *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3049.
20. Uebersax, B.; Neuenschwander, M.; Kellerhals, H. P.; *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 74.
21. Straub, P. A.; Meuche, D.; Heilbromer, E.; *Helv. Chim. Acta* **1966**, *49*, 517.