

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**EFEITO DA ACIDEZ- π DE LIGANTES ANCILARES NA ATIVIDADE DE
COMPLEXOS CARBONÍLICOS DE RUTÊNIO EM ROMP DE NORBORNENO**

Camila Palombo Ferraz

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da Universidade de
São Paulo, para obtenção do Título de mestre
em Ciências (Química Analítica)

Orientador: Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto

São Carlos, 2010

*Desejo primeiro que você ame,
E que amando, também seja amado.
E que se não for, seja breve em esquecer.
E que esquecendo, não guarde mágoa.
Desejo, pois, que não seja assim,
Mas se for, saiba ser sem desesperar.
Desejo também que tenha amigos,
Que mesmo maus e inconstantes,
Sejam corajosos e fiéis,
E que pelo menos num deles
Você possa confiar sem duvidar.
E porque a vida é assim,
Desejo ainda que você tenha inimigos.
Nem muitos, nem poucos,
Mas na medida exata para que, algumas vezes,
Você se interpele a respeito
De suas próprias certezas.
E que entre eles, haja pelo menos um que seja justo,
Para que você não se sinta demasiado seguro.
Desejo depois que você seja útil,
Mas não insubstituível.
E que nos maus momentos,
Quando não restar mais nada,
Essa utilidade seja suficiente para manter você de pé.
Desejo que você, sendo jovem,
Não amadureça depressa demais,
E que sendo maduro, não insista em rejuvenescer
E que sendo velho, não se dedique ao desespero.
Porque cada idade tem o seu prazer e a sua dor
É preciso deixar que eles escurram por entre nós.
Desejo por sinal que você seja triste,
Não o ano todo, mas apenas um dia.
Mas que nesse dia descubra
Que o riso diário é bom,
O riso habitual é insosso e o riso constante é insano.
Desejo que você descubra,
Com o máximo de urgência,
Acima e a respeito de tudo, que existem oprimidos,
Injustiçados e infelizes, e que estão à sua volta.
Desejo, outrossim, que você tenha dinheiro,
Porque é preciso ser prático.
E que pelo menos uma vez por ano
Coloque um pouco dele
Na sua frente e diga “Isso é meu”,
Só para que fique bem claro quem é o dono de quem.
Desejo também que nenhum de seus afetos morra,
Por ele e por você,
Mas que se morrer, você possa chorar
Sem se lamentar e sofrer sem se culpar.
Desejo por fim que você sendo homem,
Tenha uma boa mulher,
E que sendo mulher,
Tenha um bom homem
E que se amem hoje, amanhã e nos dias seguintes,
E quando estiverem exaustos e sorridentes,
Ainda haja amor para recomeçar.
E se tudo isso acontecer,
Não tenho mais nada a te desejar.*

(Victor Hugo – França – 1802-1885)

*Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade de desenvolver este trabalho
Pois nos bons momentos e nas adversidades sempre estive olhando por mim
Espero ser merecedora dessa bênção.*

*Dedico esta dissertação à minha mãe Eliana e ao meu irmão Bruno
Vocês são o meu porto seguro e meu guia
Amo muito vocês, obrigada pelo apoio e pela dedicação incessante*

AGRADECIMENTOS

Foi uma satisfação enorme para mim vir para o IQSC no mestrado, pois conheci pessoas muito especiais, que me engrandeceram tanto profissionalmente como pessoalmente.

Primeiramente, gostaria de agradecer ao Prof. Benedito pela oportunidade e pela confiança no meu sucesso em desenvolver este trabalho. Agradeço a todo apoio que me deu desde o início, profissional e pessoal.

Gostaria de agradecer aos meus amigos de São Carlos, novos e antigos pelos momentos de diversão, de apoio e companherismo. Dos antigos posso citar meus amigos de graduação na UFSCar, Gilmar, Pathy, Lari, Dani, Van, Fer, Rê, Manu, Luiz, Jiraia, Marco, Bio, Jana, e outros mais que não estiveram tão próximos. Dentre os novos, Evania, Magão, Zé, Baxim, Henrique, que desde o início me receberam super bem, me agregaram na turma e me ajudaram bastante no lab. O pessoal do Laboratório de Inorgânica e Analítica, Nalbert, Gustavo, Tokoro, Silvia, Baiano, Lais, Larissa, Vanessa, Mariana, Dani, Clayston, Maykon, Janete, Papa, e o pessoal do Laboratório da Cachaça, Wendel, Itapira, Barbie, Carlão, Felipão, Regina, Natália, Fernete. Ao pessoal de outros laboratórios e setores, Edvan, Ivan, Baiano, Rommel, Gê, Sabrina (RS) e o fofo do Luigi, Thiago, Bia, Andréia, Sabrina (Piauí), Marília por morar comigo; as meninas alunas da Prof. Rose na UFSCar, Inara, Simone, Carol, Mariana, Leticia.

Gostaria de agradecer aos outros professores do grupo, Prof. Douglas e Prof. Daniel, e a todos os outros conhecidos de São Carlos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	ix
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xi
I. INTRODUÇÃO	1
1.1. Metátese de Olefinas.....	1
1.2. Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP).....	4
1.3. Desenvolvimento de catalisadores para metátese de olefinas e para ROMP	6
1.4. Aspectos gerais do monóxido de carbono	9
II. PLANO DE TRABALHO E JUSTIFICATIVA.....	12
III. PARTE EXPERIMENTAL.....	14
3.1. Reagentes Utilizados.....	14
3.2. Equipamentos.....	15
3.3. Síntese dos Complexos	16
3.3.1. Síntese do complexo precursor $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3]$	16
3.3.2. Síntese do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	16
3.3.3. Síntese do complexo <i>cct</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	17
3.3.4. Síntese do complexo <i>ttt</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	17
3.3.5. Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$	18
3.3.6. Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$	18
3.4. Procedimento geral para ROMP de norborneno.....	19
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4.1. O complexo de Ru(0).....	20
4.1.1. Caracterização	21

4.2. Complexos de Ru(II)	24
4.2.1. Síntese dos complexos	24
4.2.2. Caracterização dos complexos por análise elementar	26
4.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho	26
4.2.3.1. Espectro vibracional do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	26
4.2.3.2. Espectro vibracional do complexo $cct\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	29
4.2.3.3. Espectro vibracional do complexo $ttt\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	32
4.2.3.4. Espectro vibracional do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$	35
4.2.3.5. Espectro Vibracional do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$	39
4.2.3.6. Estudo das frequências de estiramento $\text{C}\equiv\text{O}$	44
4.2.3.7. Estudo das frequências de estiramento Ru-Cl	47
4.2.4. Ressonância Magnética de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	50
4.2.4.1. Complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	50
4.2.4.2. Complexo $cct\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	54
4.2.4.3. Complexo $ttt\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	55
4.2.4.4. Complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$	58
4.2.4.5. Complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$	59
4.2.5. Atividade dos complexos para ROMP de norborneno.....	64
4.2.5.1. Atividade do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	64
4.2.5.2. Atividade do complexo $[cct\text{-RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	65
4.2.5.3. Atividade do complexo $ttt\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	67
4.2.5.4. Atividade do Complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$	70
4.2.5.5. Atividade do Complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$	70
4.2.5. Estudos do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ por espectroscopia na região do UV-visível	78
V. CONCLUSÃO.....	84
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** (a) Diagrama de Orbitais moleculares da molécula de CO e (b) Representação das ligações σ e π na formação da ligação M–CO..... 10
- Figura 2:** Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3]$ em pastilha de CsI. 22
- Figura 3:** Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ em pastilha de CsI. 27
- Figura 4:** Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *cct*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ em pastilha de CsI..... 30
- Figura 5:** Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *ttt*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ em pastilha de CsI. 33
- Figura 6:** Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$ em pastilha de CsI. 36
- Figura 7:** Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em pastilha de CsI..... 39
- Figura 8:** Espectro vibracional dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (1), *cct*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (2), *ttt*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (3), $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$ (4) e $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ (5) na região de 2500 a 1500 cm^{-1} em pastilha de CsI. 45
- Figura 9:** Espectro vibracional dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (1), *cct*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (2), *ttt*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (3), $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$ (4) e $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ (5) na região de 1500 a 250 cm^{-1} em pastilha de CsI. 48

Figura 10: Representação esquemática da transferência de densidade eletrônica π entre o metal e os ligantes (a) Cl e CO; e (b) Cl e Cl para as PPh ₃	49
Figura 11: Reação de dimerização do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	51
Figura 12: Espectro de RMN de ³¹ P { ¹ H} do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] em CDCl ₃	52
Figura 13: Espectro de RMN de ³¹ P { ¹ H} do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (a); do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] em excesso de EDA (1:5) (b) em CDCl ₃	53
Figura 14: Mecanismo proposto para a formação do carbeno a partir do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] em solução	53
Figura 15: Espectro de RMN de ³¹ P { ¹ H} do complexo [<i>cct</i> -RuCl ₂ (CO) ₂ (PPh ₃) ₂] em CDCl ₃	54
Figura 16: Espectro de RMN de ³¹ P { ¹ H} do complexo <i>ttt</i> -[RuCl ₂ (CO) ₂ (PPh ₃) ₂] após 1 h (a); após 2 h (b) em CDCl ₃	56
Figura 17: Representação da isomerização do complexo <i>ttt</i> -[RuCl ₂ (CO) ₂ (PPh ₃) ₂] em solução	57
Figura 18: Espectro de RMN de ³¹ P { ¹ H} do complexo <i>ttt</i> -[RuCl ₂ (CO) ₂ (PPh ₃) ₂] (a); do complexo <i>ttt</i> -[RuCl ₂ (CO) ₂ (PPh ₃) ₂] em presença de excesso de EDA (1:5) após 5 min (b) em CDCl ₃	57
Figura 19: Espectro de RMN de ³¹ P { ¹ H} do complexo [RuCl ₂ (CO) ₂ (PPh ₃)(pip)] em CDCl ₃	58
Figura 20: Mecanismo proposto para o comportamento do complexo [RuCl ₂ (CO) ₂ (PPh ₃)(pip)] em solução	59

Figura 21: Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em CDCl_3 .	59
Figura 22: Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ (a); do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em excesso de DMF (1:20) (b) em CDCl_3 .	61
Figura 23: Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ (a); do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em excesso de PPh_3 (1:20) (b) em CDCl_3 .	62
Figura 24: Mecanismo proposto para o comportamento do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em solução.	62
Figura 25: Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ (a); do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em excesso de EDA (1:5) (b) em CDCl_3 .	63
Figura 26: Mecanismo proposto para a formação do carbeno a partir do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em solução.	63
Figura 27: Gráfico de rendimento (%) versus $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ versus massa de polímero (g) para o complexo <i>cct</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ em ROMP de NBE à 50 °C, por 1 h, 48 μmol de EDA, $[\text{Ru}] = 1,33 \mu\text{mol}$.	67
Figura 28: Gráfico de rendimento (%) versus $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ para o complexo <i>ttt</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ em ROMP de NBE à 50 °C, por 1h, 48 μmol de EDA, $[\text{Ru}] = 1,33 \mu\text{mol}$.	69
Figura 29: Gráfico de rendimento (%) versus $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em ROMP de NBE à 25 e 50 °C, 48 μmol de EDA, $[\text{Ru}] = 1,25 \mu\text{mol}$, 2 mL de CHCl_3 .	72

- Figura 30:** Gráfico de rendimento (%) versus volume de CHCl_3 (mL) para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em ROMP de NBE à 25 °C, por 1 h, 48 μmol de EDA, $[\text{Ru}] = 1,25 \mu\text{mol}$ 77
- Figura 31:** Espectros de absorção do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em função do tempo com medidas de 5 em 5 min por 2 h à 25 °C, (a) solução $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e (b) solução $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ 79
- Figura 32:** (a) Gráfico de absorbância versus tempo e (b) Gráfico de $\ln(A_\infty - A_t)$ versus tempo para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em $\lambda = 264 \text{ nm}$ por 2 h à 25 °C. 79
- Figura 33:** Espectro de absorção do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em CHCl_3 no tempo inicial $t = 1$ (vermelho); em CHCl_3 com 5% de DMF (preto)..... 81
- Figura 34:** Espectro de absorção do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em função do tempo com medidas de 5 em 5 min por 2 h à 25 °C em solução $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (a); deconvolução da banda obtida no tempo $t = 2 \text{ h}$ (b)..... 82
- Figura 35:** Espectro de absorção do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em CHCl_3 no tempo $t = 1$ (vermelho) e em CHCl_3 com 5% de DMF (preto) (a); em CHCl_3 no tempo $t = 1$ (vermelho) e em THF (preto) (b)..... 83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reatividade de metais usados como catalisadores em metátese de olfinas.....	8
Tabela 2: Bandas características do espectro vibracional do complexo $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{Ru}(\text{O}_2)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3]$ tentativa de atribuição com base nos ligantes coordenados.....	23
Tabela 3: Análise Elementar dos precursores catalíticos.	26
Tabela 4: Bandas características do espectro vibracional do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e tentativa de atribuição com base nos ligantes coordenados.	29
Tabela 5: Bandas características do espectro vibracional do complexo <i>cct</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3]$ e tentativa de atribuição com base nos ligantes coordenados.....	32
Tabela 6: Bandas características do espectro vibracional do complexo <i>ttt</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3]$ e tentativa de atribuição com base nos ligantes coordenados.	35
Tabela 7: Bandas características do espectro vibracional do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$ e tentativa de atribuição com base nos ligantes coordenados.	38
Tabela 8: Bandas características do espectro vibracional do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ e tentativa de atribuição com base nos ligantes coordenados.....	43
Tabela 9: Frequências de estiramento simétrico e assimétrico das ligações $\text{C}\equiv\text{O}$ e $\text{Ru}-\text{Cl}$ observadas para os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (1), <i>cct</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (2), <i>ttt</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (3), $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$ (4) e $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ (5)..	47

Tabela 10: Rendimentos de reação para ROMP de NBE utilizando como precursor catalítico o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ variando a razão NBE/Ru; à 50 °C, por 5 min, 48 μmol de EDA, $[\text{Ru}] = 1,04 \mu\text{mol}$, 2 mL de CHCl_3 63

Tabela 11: ROMP de NBE utilizando como precursor catalítico o complexo *cct*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ variando a razão NBE/Ru; à 50 °C, por 1 h, 48 μmol de EDA, $[\text{Ru}] = 1,33 \mu\text{mol}$ 66

Tabela 12: ROMP de NBE utilizando como precursor catalítico o complexo *ttt*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ variando a razão NBE/Ru; à 50 °C, 48 μmol de EDA, $[\text{Ru}] = 1,33 \mu\text{mol}$ 69

Tabela 13: ROMP de NBE utilizando como precursor catalítico o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ variando a razão NBE/Ru; à 50 °C, por 1 h, 48 μmol de EDA, $[\text{Ru}] = 1,25 \mu\text{mol}$, 2 mL de CHCl_3 71

Tabela 14: ROMP de NBE utilizando como precursor catalítico o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ variando a razão NBE/Ru; à 25 °C, por 1 h, 48 μmol de EDA, $[\text{Ru}] = 1,25 \mu\text{mol}$, 2 mL de CHCl_3 73

Tabela 15: Valores de M_n , M_w e IPD (M_w/M_n) obtidos na síntese de poliNBE nas temperaturas de 25 e 50 °C, utilizando o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ como precursor catalítico; $[\text{Ru}] = 1,25 \mu\text{mol}$, 2 mL de CHCl_3 , por 1 h, 48 μmol de EDA. 76

Tabela 16: ROMP de NBE utilizando como precursor catalítico o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ variando o volume de CHCl_3 ; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$, à 25 °C, por 1 h, 48 μmol de EDA, $[\text{Ru}] = 1,25 \mu\text{mol}$ 77

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CO: monóxido de carbono

DMF: dimetilformamida

GPC: gel permeation chromatograph (cromatografia de permeação em gel)

IPD: índice de polidispersidade

NBE: norborneno

poliNBE: polinorborneno

ROMP: ring opening metathesis polymerization (polimerização por abertura de anel)

RESUMO

Os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, *cct*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, *ttt*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ foram investigados em ROMP de norborneno. O objetivo foi observar a influência eletrônica das moléculas CO, PPh_3 , piperidina e dimetilformamida como ligantes ancilares na reatividade dos complexos.

Experimentos realizados por 1 h à 50 °C na razão $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ mostraram que o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$ é inerte para ROMP, o complexo *cct*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ apresentou valores não maiores que 1% e o complexo *ttt*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ formou 3,75% de poliNBE. Sugere-se que a reação ocorra pela liberação de uma molécula de CO para a formação do complexo carbeno, o que explica a reatividade dos diferentes complexos.

O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ foi ativo tanto a 50 como a 25 °C, com 25,0 and 12,2% de rendimento, respectivamente, com a razão $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ por 1 h. A atividade desse complexo está associada à liberação da molécula DMF, como observado nos espectros de RMN de ^{31}P e UV-visível. Os valores de IPD e M_n foram 1,7-1,8 e na ordem de 10^4 g/mol, respectivamente. A outra espécie presente em solução foi observada por RMN de ^{31}P na razão de 2/3 o qual foi inerte para ROMP. Assim, considerando apenas 1/3 de espécie ativa, o rendimento de poliNBE pode ser aceito como cerca de 75 e 36% à 50 e 25 °C, respectivamente. O valor à 50 °C é similar àquele obtido com o precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (70% de rendimento em 5 min) e melhor que à 25 °C, no qual o precursor é inerte.

Os resultados obtidos mostraram que os complexos contendo CO ácido- π como ligante ancilar podem ser ativos para ROMP de norborneno quando uma posição lábil no complexo ocorra.

ABSTRACT

The complexes $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, *cct*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, *ttt*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$ and $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ were investigated for ROMP of norbornene. The aim is to observe the electronic influence of the CO, PPh₃, piperidine and dimethylformamide molecules as ancillary ligands in the reactivity of the complexes.

Experiments performed for 1 h at 50 °C with the ratio $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ showed that the complex $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$ is inert for ROMP, the complex *cct*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ yielded values not higher than 1% and the complex *ttt*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ provided 3.75% of polyNBE. It is suggested that the reactions occur via release of a CO molecule for the formation of the carbene complex, thus explains the reactivity of the different complexes.

The complex $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ was active either at 50 or 25 °C, with 25.0 and 12.2% yield, respectively, with the ratio $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ for 1 h. The activity of this complex is associated to the release of the DMF molecule, as observed in the ³¹P NMR and UV-visible spectra. The IPD and M_n values were 1.7-1.8 and 10^4 g/mol in magnitude. Other specie present in solution was observed in the ³¹P NMR spectra in a ratio of 2/3 which is inert for ROMP. Thus, considering just 1/3 of active specie, the yield of polyNBE can be acceptable as *c.a.* 75 and 36% at 50 or 25 °C, respectively. The value at 50 °C is similar to that obtained with the precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (70% yield for 5 min) and better at 25 °C, where the precursor is inert.

The obtained results showed that the complexes containing π -acid CO as ancillary ligand can be active for ROMP of norbornene when a labile position in the complex occurs.

I. INTRODUÇÃO

1.1. Metátese de Olefinas

A metátese de olefinas é uma das poucas reações orgânicas fundamentalmente novas, descoberta há cerca de 50-60 anos. Dentre suas várias aplicações estão novas rotas industriais importantes para petroquímica, polímeros, óleos químicos e produtos químicos especiais^{1,2,3}.

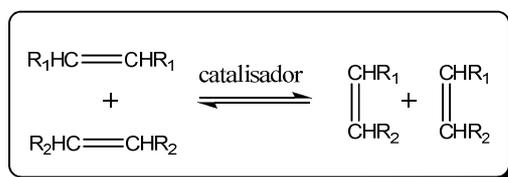
Essa reação foi descoberta por acaso por Banks e Bailey na companhia Phillips Petroleum durante pesquisas para encontrar um catalisador heterogêneo eficaz para substituir o catalisador ácido HF na conversão de olefinas em gasolina de alta octanagem. Desde então, vários metais e compostos foram combinados para melhor entender a reatividade e novas transformações químicas envolvendo olefinas^{3,4}.

As aplicações industriais da reação de metátese de olefinas apresentaram um interesse crescente, mas só tiveram avanço significativo a partir da década de 90^{1,3,5}. Muito desse avanço foi proporcionado pelo desenvolvimento de novos compostos de Ru(II) para atuarem como catalisadores em fase homogênea^{1,3,5}. A visão largamente aceita de que a metátese de olefinas revolucionou os diferentes campos da química sintética, levou a premiação do Prêmio Nobel de Química em 2005 para Yves Chauvin, Robert H. Grubbs e Richard R. Schrock pelo "Desenvolvimento do Método de Metátese em Síntese Orgânica"⁶.

A metátese de olefinas sugere uma rota para a obtenção de novas moléculas insaturadas, cuja síntese por qualquer outro método é freqüentemente muito difícil. A técnica também tem encontrado grande utilidade na preparação de materiais com interesse biológico, com propriedades eletrônicas e mecânicas. Como exemplos, podem ser citados a civetona, importante constituinte de diversos perfumes, e o Norsorex®, que tem aplicação como material antivibrante para montagem de máquinas, isolante acústico ou absorvente de óleos

derivados do petróleo^{1,5,7,8}. Tem sido também aplicada em sínteses orgânicas (fármacos, sabores e aromatizantes para alimentos, etc.) e na química de polímeros com insaturações e grupos funcionais (polímeros condutores, polímeros solúveis em água, armazenagem/transferência de energia, co-polímeros, novos materiais, etc.)⁹.

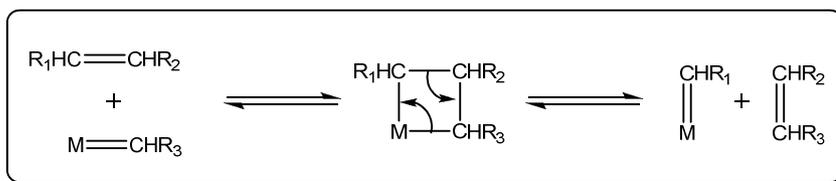
Essa reação tem o nome oriundo do grego *meta* (troca) e *tithemi* (lugar) que significa ‘troca de posição’. No sentido químico, a palavra metátese descreve a troca de ligações covalentes entre dois alcenos (ou olefinas) ou entre um alceno e um alcino. Na química de olefinas, ela se refere a uma redistribuição do esqueleto carbônico (Esquema 1), no qual ligações duplas carbono-carbono são rearranjadas na presença de um complexo metal-carbeno, representando um método catalítico de quebra e de formação de ligações múltiplas carbono-carbono^{1,5}.



Esquema 1: Representação da reação de metátese entre duas olefinas distintas.

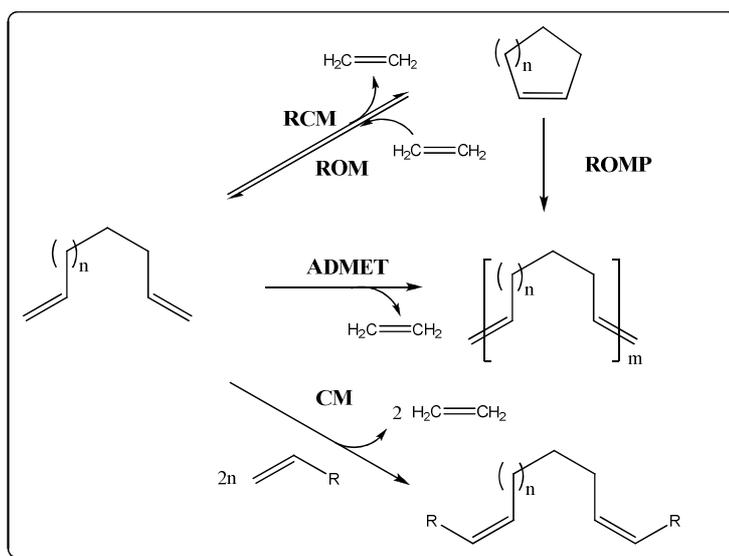
O mecanismo da reação de metátese foi alvo de estudos por anos, onde experimentos mostravam que durante a reação ocorria clivagem e formação de novas ligações. Acreditava-se que era formado um intermediário ciclobutano coordenado ao átomo metálico central⁹. Somente em 1971, Chauvin e Herisson postularam o mecanismo atualmente aceito o qual é dependente de um complexo metalcarbeno (Esquema 2). Nesse mecanismo, inicialmente ocorre a coordenação da olefina a um metalcarbeno, seguido da formação de um intermediário metalociclobutano. Nesta etapa, a reação pode tanto gerar produtos como pode voltar aos reagentes dada a existência de um equilíbrio químico. Após o rompimento das

ligações, são obtidos como produtos olefinas distintas das olefinas reagentes. É importante ressaltar que a presença da espécie ativa $M=C$ após o término da reação de metátese, permite que o processo se reinicie na presença de mais olefinas^{1,6}.



Esquema 2: Mecanismo proposto por Chauvin e Herisson.

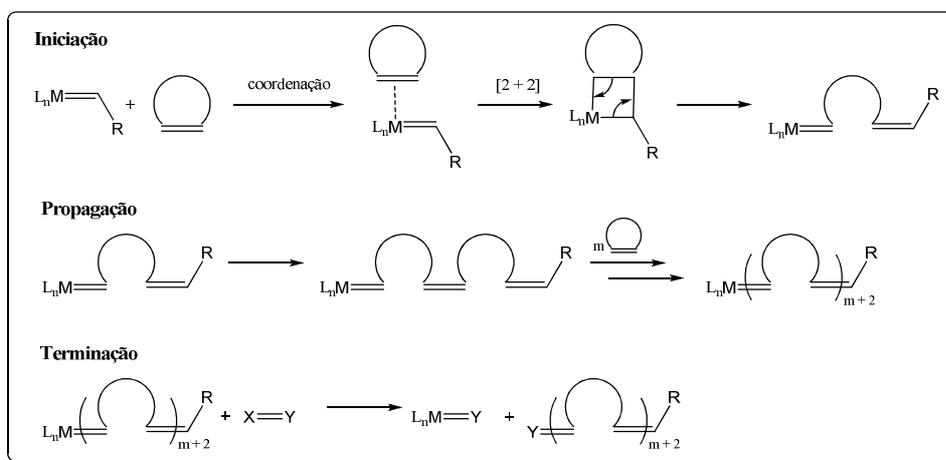
Devido a ampla gama de reações e versatilidade em unir e romper ligações, fechar ou abrir anéis e polimerizar olefinas, as reações de metátese foram divididas em RCM (“Ring-Closing Metathesis”), ADMET (“Acyclic Diene Metathesis”), ROM (“Ring-Opening Metathesis”), CM (“Cross-Metathesis”) e ROMP (“Ring-Opening Metathesis Polymerization”), conforme ilustrado no Esquema 3^{1,5,10}.



Esquema 3: Tipos de reações de metátese de olefinas.

1.2. Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP)

A reação de polimerização por abertura de anel via metátese (ROMP) é um processo de polimerização onde olefinas cíclicas são convertidas em um material polimérico. Por se tratar de um tipo de metátese de olefinas, a reação é catalisada por um metalcarbeno o qual mimetiza uma olefina. O processo de troca de duplas ligações carbono-carbono resulta no polímero, sendo que as insaturações associadas aos monômeros são conservadas ao longo da cadeia polimérica. Essa é uma importante característica que distingue a ROMP das polimerizações típicas de adição de olefinas (por exemplo: etileno \rightarrow polietileno). O mecanismo geral para ROMP, proposto por Chauvin, encontra-se ilustrado no Esquema 4^{1,2}.



Esquema 4: Mecanismo geral para a reação de ROMP

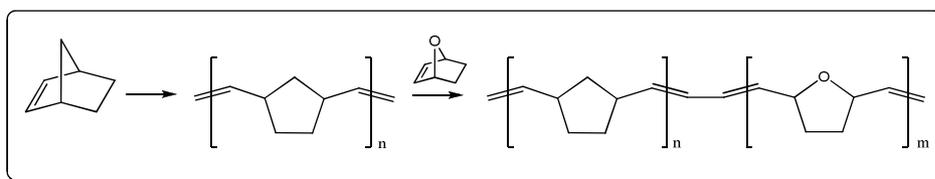
O processo de polimerização pode ser dividido em três etapas: iniciação, propagação e terminação. Na iniciação, a olefina se coordena ao complexo metálico alquilideno ($M=CHR$) o qual possui população eletrônica própria para retrodoação. Esses elétrons populam orbitais π^* da olefina, diminuindo sua ordem de ligação e propiciando a formação do intermediário metalociclobutano. O subsequente rearranjo das ligações forma a primeira

unidade polimérica, que na presença de mais monômero, permite o crescimento da cadeia, caracterizando a etapa de propagação. Essa etapa ocorre pois o complexo resultante possui o metal ativo na ponta da cadeia de reatividade similar à do complexo iniciador. Como consequência, as etapas são repetidas durante a propagação até que a polimerização cesse (o monômero foi totalmente consumido, o equilíbrio da reação é alcançado, ou a reação é terminada). As reações de ROMP geralmente são terminadas pela adição de um agente de terminação, mimético de uma olefina. A função deste reagente é (1) remover seletivamente e desativar o metal de transição do final da cadeia polimérica e (2) ligar um grupo funcional conhecido no lugar do metal^{1,2}.

Na reação de ROMP, a natureza do metal, dos ligantes coordenados ao centro metálico, do substrato, da unidade carbeno inicial e daquela que se propaga, influenciam as velocidades de iniciação e propagação^{1,2,7,8}. Conseqüentemente, as condições de síntese dos polímeros, bem como suas propriedades físico-químicas, estão vinculadas às características do catalisador.

Assim como a maioria das reações de metátese, as reações de ROMP são geralmente reversíveis e controladas pelo equilíbrio monômero versus polímero que pode ser predita pela termodinâmica do processo de polimerização^{1,2}. Nas reações de ROMP, como em outras polimerizações por abertura de anel, a tensão no anel da olefina cíclica contribui na energética do processo catalítico, pois compensa o desfavorecimento entrópico. O norborneno ($\Delta H^{\circ}_{\text{auto-polimerização}} = - 62,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta G^{\circ}_{\text{auto-polimerização}} = - 47 \text{ kJ.mol}^{-1}$, 25 °C)¹ é normalmente usado em pesquisa como um monômero de referência para testar a reatividade de complexos metálicos à temperaturas brandas (temperatura ambiente até 80 °C), mas as pesquisas tem sido direcionadas para que complexos metálicos também possam polimerizar monômeros menos tensionados. Além disso, o norborneno representa uma família de moléculas com diferentes substituintes para diversas aplicações.

Uma característica importante da ROMP é a geração de polímeros por mecanismo “living”, no qual não há transferência de cadeia ou terminação^{1,2,4}. Os polímeros obtidos por polymerizações “living” geralmente têm distribuições de massa molar bem estreitas, onde o crescimento das cadeias é diretamente proporcional a conversão do monômero e todas as cadeias crescem na mesma velocidade. Sob um contexto mais amplo, a reação de ROMP com estas características de controle da dispersidade e da massa molar, torna possível preparar copolímeros bem definidos (tipo block, graft, etc., Esquema 5), polímeros funcionalizados e materiais de estruturas complexas^{1,2}.



Esquema 5: Mecanismo de formação de copolímero a partir da polimerização do norborneno e do 7-oxanorborneno.

1.3. Desenvolvimento de catalisadores para metátese de olefinas e para ROMP

O número catalisadores que iniciam a metátese de olefinas é bastante grande e quase invariavelmente contém um metal de transição¹.

De acordo com o número de componentes, observa-se que um composto é geralmente efetivo, mas não é raro o sistema catalítico conter dois (catalisador e co-catalisador), três (catalisador, co-catalisador e promotor), ou mais componentes, podendo ser heterogêneo ou homogêneo. Os catalisadores podem ser divididos em três tipos: (i) aqueles que consistem da ligação metalcarbeno, como $\text{W}(=\text{CPh}_2)(\text{CO})_5$ (catalisadores de segunda geração); (ii) aqueles contendo um grupo alquil ou alil em um dos componentes, por exemplo

EtAlCl_2 , no qual um ligante carbeno pode ser facilmente gerado; e (iii) aqueles que não contém nem um carbeno pré-formado nem um grupo alquil em nenhum componente (catalisadores de primeira geração). No último caso, um metal carbeno pode ser formado pela interação da própria olefina com o metal de transição¹.

Os catalisadores de primeira geração dependem da formação do complexo metalcarbeno para iniciar a reação. Em geral não apresentam iniciação bem definida, porém a etapa de iniciação pode ser acelerada pela presença de uma fonte de carbeno. Os catalisadores de segunda geração permitem melhor controle e melhor entendimento do mecanismo de metátese de olefinas. As espécies iniciadoras e propagantes podem ser monitoradas e em alguns casos o intermediário metalociclobutano pode ser observado¹.

Desde a descoberta da ROMP, os sistemas catalíticos eram baseados na mistura de vários componentes homogêneos ou heterogêneos, como por exemplo WCl_6 , EtAlCl_2 e etanol para a síntese de polinorborneno. Estes catalisadores não eram “living” e muitos deles requeriam condições de ausência de ar e água, porém propiciaram a elucidação do mecanismo e construíram as bases para o desenvolvimento dos catalisadores bem definidos^{1,9,10}.

No desenvolvimento dos catalisadores bem definidos, destacam-se aqueles desenvolvidos pelos grupos de pesquisa de Schrock (com complexos de W e Mo) e Grubbs (com complexos de Ru). O catalisador de Schrock mostrou-se altamente reativo frente a diversos substratos, inclusive olefinas internas e terminais. No entanto, possui sensibilidade a grupos funcionais polares, umidade, oxigênio e impurezas no solvente pois sítios com átomos de O, N ou S podem se coordenar fortemente ao centro metálico e assim desativar o catalisador. Desta forma, um ponto importante no desenvolvimento de catalisadores foi a busca por catalisadores que reagissem preferencialmente com a olefina do substrato^{1,2,7,8}.

Os catalisadores de Grubbs apresentam grau variável de tolerância a estes grupos funcionais por isso são aplicados comercialmente. Embora possuam menor reatividade que os

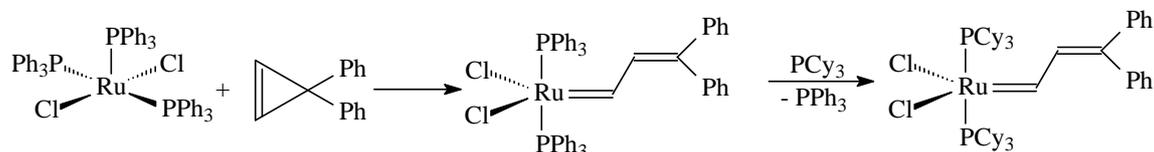
catalisadores de Schrock, permitiram que novos substratos pudessem ser utilizados na metátese de olefinas levando definitivamente esta reação, antes restrita à indústria, para a pesquisa acadêmica^{10,11}. Os catalisadores a base de rutênio apresentaram maior seletividade que os catalisadores de tungstênio e molibdênio. Tal fato pode ser explicado observando-se a reatividade dos catalisadores de rutênio, assim como de catalisadores de outros metais de transição, frente à olefinas e outros grupos funcionais (Tabela 1).

Tabela 1: Reatividade de metais usados como catalisadores em metátese de olfinas¹.

Titânio	Tungstênio	Molibdênio	Rutênio
HA	HA	HA	RCH=CHR
ROH, H ₂ O	ROH, H ₂ O	ROH, H ₂ O	HA
RCHO	RCHO	RCHO	ROH, H ₂ O
RCOR'	RCOR'	RCH=CHR	RCHO
RCOOH, RCONHR	RCH=CHR	RCOR'	RCOR'
RCH=CHR	RCOOH, RCONHR	RCOOH, RCONHR	RCOOH, RCONHR

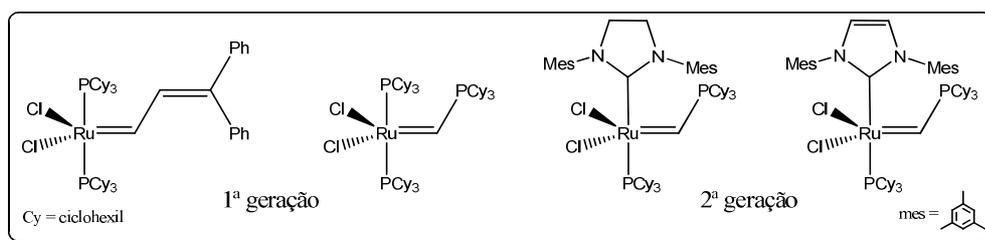
Em 1988, Grubbs descreveu os primeiros sistemas de catalisadores com rutênio⁵, demonstrando que RuCl₃ polimerizava olefinas em água gerando polímeros de alto peso molecular (10⁶ g/mol). Estudos cinéticos e mecanísticos foram de fundamental importância para se obter aos chamados catalisadores bem definidos, hoje conhecidos como Primeira e Segunda Gerações de Catalisadores de Grubbs^{7,8}. Entre o catalisadores de primeira geração, o produto da reação entre [RuCl₂(PPh₃)₃] e difenilciclopropeno (Esquema 6), só apresenta atividade para polimerização de olefinas rica em elétrons e bem tensionadas tal como norborneno¹². Entretanto, substituindo PPh₃ por PCy₃, que é uma fosfina com maior efeito

estérico e com maior basicidade, observou-se polimerização de olefinas não tensionadas ou acíclicas^{13,14}.



Esquema 6: Formação de um dos primeiros metalo-carbenos bem definido de Grubbs, denominados de 1ª Geração.

Catalisadores de Grubbs de segunda geração, baseados no sistema N-heterocíclico, mostraram-se ainda mais ativo que os anteriores; e apresentaram melhores reatividade e seletividade¹⁵⁻¹⁷. Exemplos dos catalisadores de primeira e segunda geração de Grubbs podem ser vistos no Esquema 7.



Esquema 7: Catalisadores de 1ª e 2ª geração de Grubbs.

1.4. Aspectos gerais do monóxido de carbono

O monóxido de carbono é um dos ligantes receptores- π mais importantes, devido a muitos dos seus complexos serem de considerável interesse estrutural bem como de importância industrial em reações catalíticas e em muitas outras¹⁸.

Este ligante tem como característica a estabilização de baixos estados de oxidação, e esta propriedade está associada ao fato destes ligantes possuírem orbitais $\pi\pi^*$ vazios em adição aos pares isolados. Esses orbitais vazios aceitam densidade eletrônica dos orbitais preenchidos do metal para formar um tipo de ligação π que complementa a ligação σ oriunda da doação do par de elétrons do CO. A alta densidade eletrônica no metal pode assim ser deslocalizada sobre o ligante¹⁸.

A molécula de CO é isoeletrônica dos íons CN^- , NO^+ e N_2 , apresentando a seguinte configuração eletrônica: $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_p)^4(\sigma_p)^2$. A Figura 1 ilustra o diagrama de orbitais moleculares da molécula de CO e a formação da ligação M–CO por meio da combinação dos orbitais¹⁸.

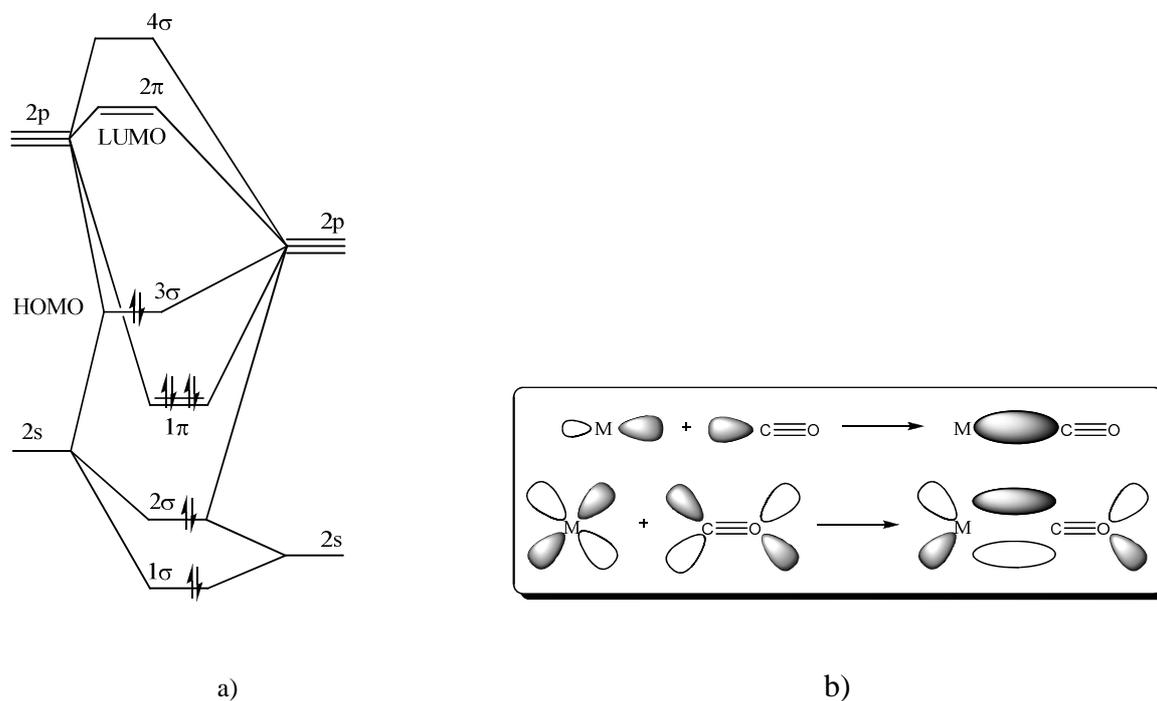


Figura 1: (a) Diagrama de Orbitais moleculares da molécula de CO e (b) Representação das ligações σ e π na formação da ligação M–CO¹⁸.

Os complexos carbonílicos metálicos são aplicados, entre outras áreas, em processos catalíticos empregando sistemas homogêneos e heterogêneos. Os processos homogêneos em que sua aplicação é relatada são hidrogenação, isomerização, hidrosilação de compostos insaturados, redução do monóxido de carbono pelo hidrogênio (Processo Fischer-Tropsch), reações de gás d'água, polimerização de alcinos, hidroformilação de compostos insaturados, síntese de ácido acético, entre outras reações de carbonilação de olefinas¹⁸. A utilização de catalisadores a base de CO em metátese de olefinas é conhecida tanto em sistemas heterogêneos, com complexos $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ e $[\text{W}(\text{CO})_6]$ suportados em Al_2O_3 e sílica¹⁸, como em sistemas homogêneos, com complexo $\text{RuCl}(\text{CO})\text{H}(\text{PPh}_3)_3$ na CM de vinil silanos com olefinas e na dimerização de alcinos¹⁹.

Visto a sua importância em diversos processos, inclusive na metátese de olefinas, pode-se compreender a escolha do CO como ligante ancilar em precursores catalíticos para ROMP.

II. PLANO DE TRABALHO E JUSTIFICATIVA

A pesquisa em nosso Grupo tem se voltado para a síntese e aplicação de catalisadores em metátese do tipo ROMP, onde o balanço eletrônico no centro metálico é variado em função da natureza ácido- π /base- σ dos ligantes coordenados. Isso é explorado como uma ferramenta fundamental para propiciar a reatividade química dos complexos.

Assim, o plano de trabalho consiste no estudo de complexos de Ru(II) e Ru(0) em ROMP, cujas configurações eletrônicas de valência são $5d^6$ e $5d^8$, respectivamente. Embora pontualmente a população eletrônica seja alta, os ligantes ácidos- π CO e PPh₃ estabilizam os complexos em baixos estados de oxidação, dada a competição pelos elétrons d_π do metal. Estas moléculas fazem ligações- π de retrodoação Ru(II/0) \rightarrow CO e Ru(II/0) \rightarrow PPh₃. Conseqüentemente, isso provocará uma baixa densidade eletrônica nos orbitais d_π .

Por um lado, pode-se trabalhar com esses compostos sem preocupação com extremo rigor de condições de ausência de O₂, o qual provocaria oxidação dos mesmos se não existissem os ligantes retiradores de elétrons presentes na esfera de coordenação do metal. Esse fato está dentro das metas do Grupo quando na elaboração de compostos ativos para ROMP, uma vez que os compostos seriam mais robustos no ponto de vista nacional e industrial. Tem-se o interesse no desenvolvimento de sistemas que propiciem a reatividade química dentro das condições tropicais do Brasil (luz, calor e umidade; ou mesmo a presença de O₂).

Por outro lado, sendo a principal relevância no presente projeto, pode-se investigar a reatividade de complexos de rutênio com baixa densidade eletrônica nos orbitais d_π provocada pelas interações com as moléculas de CO e PPh₃. Dessa forma, quando na presença do monômero, existirá uma elevada competição pelos elétrons d_π entre os ligantes ancilares (CO e PPh₃) e a olefina do monômero, além da ligação π com o carbeno formado. Deve ser

lembrado que o mecanismo de reação ocorre via formação de um ciclometalobutano por rearranjo das ligações π^{1-4} , onde a densidade eletrônica d_π do metal é de fundamental importância nesse processo.

Esses estudos visam estabelecer parâmetros para comparar a reatividade de uma classe de catalisadores ácido- π . Neste trabalho, pretende-se observar como a variação do número de ligantes CO, a presença de ligantes doadores- σ e a posição dos ligantes Cl influenciam na atividade dos complexos. Considerando o fato de que a formação do metal-carbeno ocorrerá *in situ*, a reação e a coordenação do monômero vão depender da saída de ligantes da esfera de coordenação do metal, já que os complexos são hexa ou pentacoordenados.

A natureza eletrônica e estérica na esfera de coordenação é importante na velocidade de iniciação da polimerização, bem como na velocidade de propagação. A relação entre essas velocidades afeta as propriedades dos polímeros obtidos, permitindo correlações entre as estruturas dos pré-catalisadores. Para isso, considerou-se a conversão do monômero em função da razão monômero/iniciador e da temperatura, sempre observando as características dos polímeros isolados.

Neste estudo, os complexos carbonílicos de Ru(0) $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3]$, e de Ru(II) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, *cct*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, *ttt*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$, e $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ foram sintetizados e caracterizados. A atividade catalítica dos complexos foi testada em reações de polimerização via ROMP, variando parâmetros como razão monômero/iniciador, temperatura e concentração. Investigou-se o comportamento dos complexos em solução para compreender como ocorre a formação do catalisador *in situ* (metal-carbeno) para a etapa iniciação da ROMP. Desta forma, avaliou-se da influência do ligante CO sobre a labilização e sobre a atividade catalítica dos pré-catalisadores.

III. PARTE EXPERIMENTAL

Todas as reações e o preparo de soluções foram feitas sob atmosfera de argônio. Os traços de oxigênio do argônio comercial foram eliminados conduzindo-o através de frascos lavadores contendo solução ácida de Cr^{2+} e amálgama de zinco.

3.1. Reagentes Utilizados

Para a realização das sínteses e manipulações, foram utilizados reagentes e solventes de grau HPLC J. T. Baker ou Tedia e usados sem tratamento prévio, com exceção do éter etílico. O éter etílico foi tratado com sulfato ferroso amoniacal por 12 h, destilado ao abrigo da luz e a água eliminada com sódio metálico. O tricloreto de rutênio ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), trifenilfosfina (PPh_3), piperidina (pip) e peridroazepina (pep) foram adquiridos da Aldrich, a dimetilformamida (DMF) do J. T. Baker e o monóxido de carbono (CO) quimicamente puro da White Martins. Nas reações de polimerização, o monômero utilizado foi norborneno (biciclo[2.2.1]hepta-2-eno; NBE) de procedência da Across e o iniciador etildiazoacetato ($\text{N}_2\text{CHC}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$; EDA) da Aldrich. Para os estudos de RMN de ^{31}P foi utilizado CDCl_3 de grau HPLC adquirido da Cambridge Isotope Laboratories.

3.2. Equipamentos

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro BOMEM FTIR MB 102 na região de 4000-2000 cm^{-1} , com amostras diluídas em pastilhas de CsI (1:100).

As análises de C, H e N foram feitas em um instrumento EA 1110 CHNS-O CE Instrument na Central de Análise do IQSC.

Os espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ foram realizados em um espectrômetro Bruker AC 200 de 9,4 Tesla na faixa de $25,0 \pm 0,1$ a $50,0 \pm 0,1$ °C.

Os espectros de absorção na região do UV-visível dos complexos foram registrados em um espectrofotômetro Varian modelo Cary 5G, usando celas de quartzo com 1 cm de caminho ótico.

O sistema utilizado para cromatografia de permeação em gel (GPC) foi um cromatógrafo Shimadzu Prominence LC, equipado com uma bomba LC-20 AD, um degaseador DGU-20A5, um modulo de comunicação CBM-20A, um detector de índice de refração RID 10 A, um forno termostático CTO-20A e duas colunas PLgel 5 μm MIXED-C (30 cm, $\phi = 7.5$ mm). Como eluente foi utilizado clorofórmio em fluxo de 0,5 mL/min. As massas moleculares e polidispersidades foram obtidas utilizando padrões da Polymer Laboratories de poliestireno monodispersos, com massas moleculares na faixa de 580 a 3065000.

3.3. Síntese dos Complexos

3.3.1. Síntese do complexo precursor $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3]$

Conhecido da literatura, o complexo $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3]$ foi sintetizado com base no método descrito por Li e Calo³³.

Um excesso de amálgama de sódio foi preparada num schlenk e em seguida THF degaseado (50 mL) foi adicionado. A trifenilfosfina na razão de 1:1 (100 mg; $3,95 \cdot 10^{-4}$ mol) foi adicionada e solubilizada no THF, logo adicionou-se o complexo *cct*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (300 mg; $3,95 \cdot 10^{-4}$ mol) e deixa-se agitando à temperatura ambiente por 2 dias. A solução laranja obtida é filtrada com cânula e do filtrado removeu-se o solvente à vácuo até a secura. O resíduo sólido foi extraído com benzeno degaseado, filtrado e a solução resultante precipitada com hexano. A solução foi filtrada, lavada com benzeno e seca a vácuo. Rendimento: 63,5%.

3.3.2. Síntese do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

A síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ foi realizada segundo método descrito por Wilkinson e Stephenson^{32,33}. 3,601g de PPh_3 (13,73 mmol) foram dissolvidos em 50 mL de metanol (MeOH) deaerado e em seguida 500 mg (2,41 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foi adicionada. A solução foi deixada em refluxo por 4 h, depois do qual o complexo marrom precipitado foi filtrado ainda à quente. O complexo foi lavado com MeOH à quente (3x) e secado à vacuo. Rendimento: 90,7%.

3.3.3. Síntese do complexo *cct*-[RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₂]

A síntese do complexo *cct*-[RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₂], baseou-se no método descrito por Wilkinson^{32,34,35}. Deixou-se 50 mL de CHCl₃ sob fluxo de CO por 1 h, em seguida dissolveu-se 600 mg (0,63 mmol) do complexo precursor [RuCl₂(PPh₃)₃] e deixou-se a solução em agitação sob fluxo de CO por 2 h. Logo após, adicionou-se 30 mL de MeOH para precipitar os cristais brancos de *cct*-[RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₂], os quais são lavados com éter etílico (3x) e secados à vácuo. Rendimento: 75,3%.

3.3.4. Síntese do complexo *ttt*-[RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₂]

A síntese deste complexo, embora conhecida da literatura[ref], foi realizada por uma metodologia nova. Adicionou-se 500 mg (0,63 mmol) do complexo precursor [RuCl₂(PPh₃)₃] à uma solução de pep (214 µL; 1,9 mmol) em 30 mL de acetona. Deixou-se a solução agitar a TA por 1 h e 30 min, depois do qual complexo precipitou. O complexo obtido, [RuCl₂(PPh₃)₂(pep)]³⁶, foi filtrado, lavado com éter etílico (3x) e secado à vácuo. Rendimento: 77,8%.

O complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(pep)] (300 mg; 0,38 mmol) foi dissolvido em 15 mL de acetona previamente sob fluxo de CO por 1 h. A solução é mantida sob fluxo de CO e agitação por 30 min, depois do qual o complexo amarelo [*ttt*-RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₂] precipita. O precipitado é filtrado, lavado com éter etílico (3x) e secado à vácuo. Rendimento: 74,6%.

3.3.5. Síntese do complexo [RuCl₂(CO)₂(PPh₃)(pip)]

O complexo [RuCl₂(CO)₂(PPh₃)(pip)] foi obtido a partir do complexo conhecido [RuCl₂(PPh₃)₂(pip)]²⁹. Adicionou-se 190 µL (1,92 mmol) de pip em 15 mL de acetona e em seguida dissolveu-se 500 mg do complexo precursor [RuCl₂(PPh₃)₃] (0,63 mmol). O complexo verde [RuCl₂(PPh₃)₃(pip)] precipitou após 1 h 30 min sob agitação à TA e depois filtrado, lavado com éter etílico (3x) e secado à vácuo. Rendimento: 66,8%.

Deixou-se 10 mL de acetona sob fluxo de CO por 30 min e depois se adicionou 190 µL (1,92 mmol) de pip. À solução adicionou-se o complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(pip)] mantendo-a sob agitação por 1 h, que é quando a solução muda de verde para marrom esverdeado e o complexo [RuCl₂(CO)₂(PPh₃)(pip)] precipita. O precipitado é filtrado, lavado com éter etílico (3x) e secado à vácuo. Rendimento: 10,3%.

3.3.6. Síntese do complexo [RuCl₂(CO)(PPh₃)₂(DMF)]

A síntese do complexo foi realizada com base nos métodos descritos por James e Gómez-Benítez^{37,38}. Deixou-se 7 mL de DMF sob fluxo de CO por 45 min, adicionou-se então 300 mg (0,31 mmol) do complexo precursor [RuCl₂(PPh₃)₃] e deixou-se reagir sob fluxo de CO até obter solução amarela (45 min). Em seguida, adiciona-se 20 mL de clorofórmio e depois 60 mL de hexano, no qual o complexo [RuCl₂(CO)(PPh₃)₂(DMF)] precipita. O precipitado é filtrado, lavado com éter etílico e secado à vácuo.

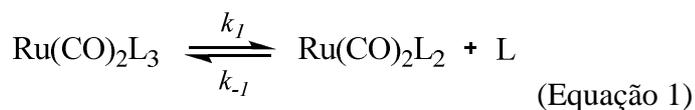
3.7. Procedimento geral para ROMP de norborneno

O procedimento para reações típicas de polimerização, 1 mg do complexo ($\approx 1 \mu\text{mol}$) foi dissolvido em 2,0 mL de clorofórmio termostatizado a 25 ou 50 °C, adicionando-se o monômero ($\approx 0,5$; 1,0; 5,0 ou 10,0 mmol) e 5 μL (48 μmol) de EDA. Após o período de 1 h, o polímero foi precipitado em metanol, isolado e secado. As reações foram realizadas em duplicatas e o rendimento foi calculado a partir da massa do polímero isolado.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. O complexo de Ru(0)

Nos anos de 1970, Roper e colaboradores reportaram a síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3]$ por uma rota que exigia várias etapas³⁹. A característica mais interessante deste complexo é a sua facilidade incomum em reagir com a perda de um ligante PPh_3 para formar uma serie de complexos do tipo $[\text{Ru}(\text{L})_n(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3]$ contendo ligantes ($\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4$, H_2 , $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ e O_2) e ligantes não usuais ($\text{L} = \text{CF}_2$, S_2 , etc.). A reação do complexo $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3]$ com ligantes L é particularmente suscetível uma vez que participa do equilíbrio indicado pela Equação 1. Roper sugeriu que esta dissociação provavelmente ocorre porque a presença de três ligantes volumosos PPh_3 é estericamente desfavorável. A consequência é que esta molécula reage por um mecanismo dissociativo apesar da raridade (e assim presumida alta energia) de compostos de $\text{Ru}(0)$ de 16 elétrons que possam ser isolados⁴⁰.

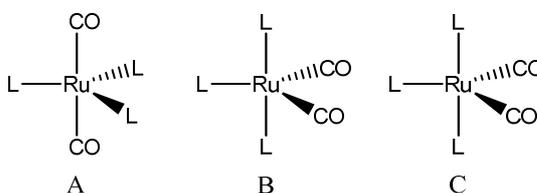


O forte caráter dissociativo do complexo de Roper e a insaturação por coordenação num sistema de 16 elétrons, foi um indicio de que o complexo poderia apresentar atividade em ROMP. Isso porque poderia favorecer a formação da ligação π com o carbeno e a coordenação da olefina do monômero. Tratando-se do complexo $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3]$, observa-se um sistema altamente deficiente eletronicamente até mais deficiente que aquele partindo do

Ru(II) por não possuir os Cl como doadores π . Como resultado se teria um sistema altamente reativo num baixo estado de oxidação, porém dificilmente oxidável.

4.1.1. Caracterização

Em se tratando de complexos pentacoordenados do tipo $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}_3]$, estruturas A, B ou C poderiam ser esperadas para este complexo. No entanto, a análise por espectroscopia na região do infravermelho é um método confiável para a determinação estrutural destes complexos. Para a estrutura A, com os ligantes CO em configuração *trans*, apenas uma banda é esperada; duas absorções de CO com intensidade desigual são esperadas para a estrutura B *cis*; e duas bandas $\nu(\text{CO})$ com intensidades aproximadamente iguais para C^{40,41}.



A formação de um dos isômeros depende das características eletrônicas e estéricas de L. Sabe-se que sítios equatoriais em complexos pentacoordenados d^8 permitem maior retrodoação, assim os receptores- π mais fortes vão ocupar sítios equatoriais (B e C) até que a repulsão estérica fosfina/fosfina se torne intolerável e então a estrutura A é preferida. Desta forma, fosfinas de ângulo de cone pequeno a médio geram o isômero em que os grupos carbonil adotam sítios equatoriais (B e C). Enquanto fosfinas maiores (ex. PPh_3) adotam uma estrutura que minimiza a repulsão fosfina/fosfina: o isômero dicarbonil *trans* (estrutura A). Isso indica que a preferência eletrônica do CO por um sítio equatorial não é grande o suficiente podendo ser dominada por efeitos estéricos^{40,41}.

Assim, a estrutura do complexo de Roper foi designada como A, baseado também no seu espectro vibracional^{40,41}. Por isso, a caracterização do complexo por espectroscopia na região do infravermelho ocorre principalmente pela observação da banda $\nu(\text{CO})$. O espectro vibracional do complexo $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3]$ pode ser visto na Figura 2.

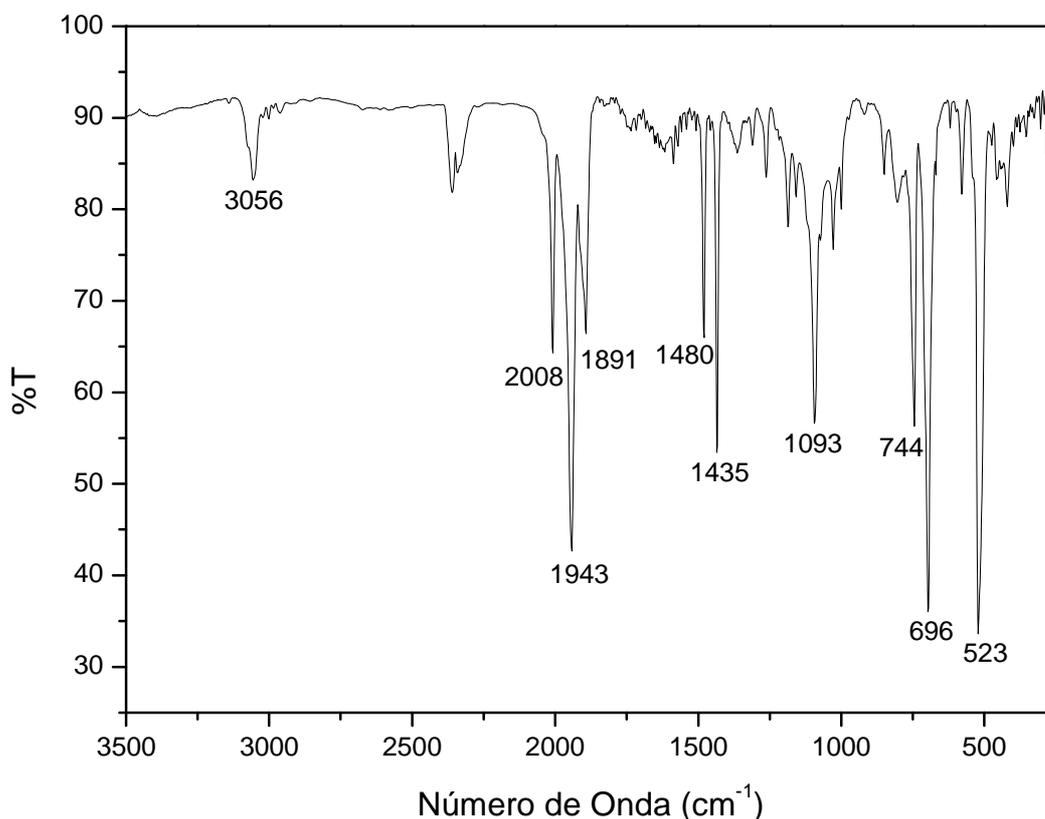


Figura 2: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3]$ em pastilha de CsI.

A observação das bandas de absorção na região de estiramento do ligante $\text{C}\equiv\text{O}$ mostra, além da banda correspondente a estrutura A, mais duas bandas em 2008 e 1943 cm^{-1} . Com base em pesquisas na literatura, descobriu-se que o complexo $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3]$ apesar de ser um precursor muito versátil para síntese de complexos não usuais, não possui uma longa estabilidade no estado sólido⁴¹. Este fato foi confirmado experimentalmente no qual se

verificou que o complexo rapidamente mudou de coloração em estado sólido enquanto se buscava sua caracterização, passou de amarelo pálido para marrom. Esta reatividade com O₂, que ocorre mesmo a pressão atmosférica, supõe-se depender da habilidade do complexo em formar a espécie tetracoordenada [Ru(CO)₂L₂], o qual é fortemente dependente das características eletrônicas de L^{40,41}. Desta forma, atribuiu-se as bandas ao complexo [Ru(O₂)(CO)₂(PPh₃)₃] formado pela reação do complexo com O₂ ainda no estado sólido, como pode ser visto na Tabela 2, no qual os valores obtidos experimentalmente podem ser comparados com os valores encontrados na literatura para os complexos.

Tabela 2: Bandas características do espectro vibracional do complexo [Ru(CO)₂(PPh₃)₃] e [Ru(O₂)(CO)₂(PPh₃)₃] tentativa de atribuição com base nos ligantes coordenados.

Complexos	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ Teórico (Experimental)
[Ru(O ₂)(CO) ₂ (PPh ₃) ₃]	2005 (2008); 1945 (1943)
[Ru(CO) ₂ (PPh ₃) ₃]	1895 (1891)

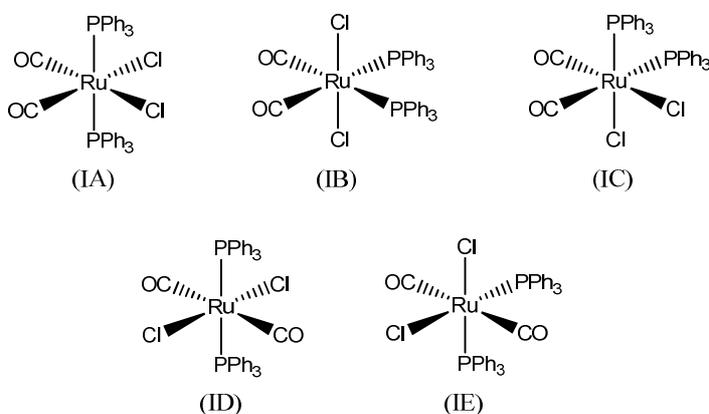
A constatação da instabilidade do complexo [Ru(CO)₂(PPh₃)₃] no estado sólido tornou-o inviável para os estudos em ROMP como idealizado.

4.2. Complexos de Ru(II)

4.2.1. Síntese dos complexos

Embora muitas informações estejam disponíveis sobre o preparo e sobre as propriedades de complexos de fosfinas terciárias, as sínteses dos complexos em estudo envolve algumas peculiaridades.

O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ pode existir em cinco formas estereo-isoméricas (Esquema 8), no qual três possuem um par de ligantes carbonil *cis* (IA–IC). No entanto, fatores estéricos das PPh_3 (ângulo de cone = 145°) impedem que elas apresentem configuração *cis*, e por isso apenas as estruturas IA (*cct*) e ID (*ttt*) são observadas para esse complexo⁴².



Esquema 8: Estrutura dos estero-isômeros do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$

O isolamento de um ou outro isômero depende de condições de síntese para obter o produto cinético ou o produto termodinâmico. A solução obtida pelo fluxo de CO em solução do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, resulta em uma solução amarela, coloração característica do isômero *ttt*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (ID). No entanto, quando se tentou a precipitação do

complexo em diversos solventes, como acetona, etanol, metanol ou hexano, o isômero *cis* (coloração branca) foi o complexo isolado. Desta forma, verificou-se que a síntese do isômero *cct* é realizada facilmente pela precipitação do complexo em metanol.

No entanto, para a síntese do isômero *ttt*, mesmo seguindo os outros métodos descritos na literatura³², observa-se que a interconversão *trans* → *cis* ocorre rapidamente, proporcionando sempre a obtenção da mistura dos isômeros. Por isso, desenvolveu-se a metodologia descrita para a síntese desse complexo a partir do complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(pep)]. O produto obtido por essa metodologia foi 100% *ttt* apesar de envolver mais uma etapa sintética.

O complexo novo [RuCl₂(CO)₂(PPh₃)(pip)] foi obtido na tentativa de desenvolver complexos carbonílicos contendo aminas como ligantes ancilares. Na síntese desse complexo, verificou-se que a coordenação do CO no complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(pip)] resultava na descoordenação da piperidina. Por isso, a obtenção do complexo [RuCl₂(CO)₂(PPh₃)(pip)] exige a presença de um excesso de piperidina (3:1) porém em baixo rendimento de síntese.

Para a obtenção do complexo [RuCl₂(CO)(PPh₃)₂(DMF)], baseou-se nos métodos descritos por James³⁷ e Wilkinson³⁸. Verificou-se que quando a síntese é realizada em uma pequena quantidade de DMF, esse solvente é mais facilmente retirado do complexo. Após fluxo de CO em solução contendo o complexo precursor [RuCl₂(PPh₃)₃], o complexo [RuCl₂(CO)(PPh₃)₂(DMF)], amarelo, precipita. Ao invés de rotaevaporar o DMF, o qual possui alto ponto de ebulição, redissolve-se o complexo em CHCl₃, que é miscível em DMF, e recristaliza-se em hexano.

4.2.2. Caracterização dos complexos por análise elementar

Na Tabela 3 estão relacionados os resultados de análise elementar de CHN para os complexos em estudo, mostrando que os dados experimentais encontrados estão em concordância com os valores teóricos apresentando erros inferiores a 10%.

Tabela 3: Análise Elementar dos precursores catalíticos.

Complexos	Teórico (Experimental)		
	Erro		
	%C	%H	%N
[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	67,63(68,12) 0,7	4,73 (5,01) 5,7	–
<i>cct</i> -[RuCl ₂ (CO) ₂ (PPh ₃) ₂]	60,65 (60,12) 0,9	4,02 (4,39) 9,2	–
<i>ttt</i> -[RuCl ₂ (CO) ₂ (PPh ₃) ₂]	60,65 (60,53) 0,2	4,02 (4,03) 0,2	–
[RuCl ₂ (CO) ₂ (PPh ₃)(pip)]	52,18 (52,86) 1,3	4,55 (4,98) 9,4	2,43 (2,51) 3,3
[RuCl ₂ (CO)(PPh ₃) ₂ (DMF)]	60,63 (59,49) 1,9	4,68 (4,29) 8,3	1,76 (1,72) 2,2

4.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho

4.2.3.1. Espectro vibracional do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

A Figura 3 apresenta o espectro vibracional do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ indicando as principais bandas dos ligantes.

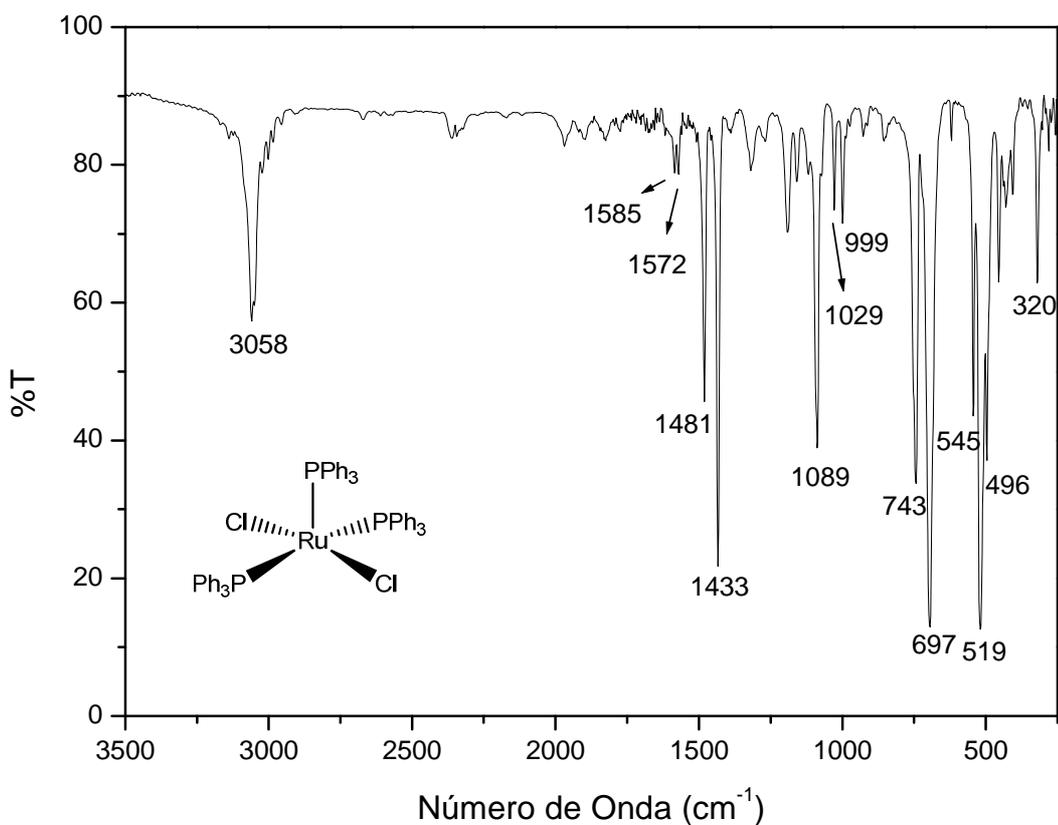


Figura 3: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ em pastilha de CsI.

A região de $3080\text{-}3010\text{ cm}^{-1}$ é característica do modo vibracional de estiramento $\nu(\text{C-H})$ de compostos aromáticos, onde o carbono está na hibridização sp^2 . Estas bandas, centradas em 3058 cm^{-1} , são atribuídas aos anéis aromáticos do ligante PPh_3 .

As bandas na região de 1625-1430 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$, as quais em geral apresentam intensidade variável. Assim, as bandas observadas de 1585-1433 cm^{-1} podem ser atribuídas a esse modo vibracional dos anéis da fosfina.

O modo vibracional de estiramento $\nu(\text{P}-\text{C})$ aparece na região de 1130-1090 cm^{-1} , sendo observado para o complexo em 1089 cm^{-1} .

A atribuição feita para as bandas que aparecem na região de 1010-990 cm^{-1} é de serem bandas resultantes de uma interação entre o estiramento do anel aromático $\nu(\text{C}=\text{C})$ e o estiramento da ligação $\nu(\text{P}-\text{C})$. Para o complexo, foram observadas duas bandas de baixa intensidade em 1029 e 999 cm^{-1} .

Na região de 900-650 cm^{-1} estão absorções bastante intensas para compostos aromáticos, as vibrações de deformação angular fora do plano $\delta(\text{C}-\text{H})$. No entanto, em fosfinas contendo a ligação P-Ph, essas vibrações ocorrem na região de 750-680 cm^{-1} . No complexo precursor observou-se duas bandas intensas atribuídas a esse modo vibracional, como pode ser visto na Tabela 4.

Bandas intensas na região de 560-480 cm^{-1} são características em compostos P-Ph, sendo observado três bandas intensas em $\sim 519 \text{ cm}^{-1}$ para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

Na região de baixa energia, destaca-se uma banda em 320 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\nu(\text{Ru}-\text{Cl})$. A presença de uma única banda na região de 300-350 cm^{-1} caracteriza a ligação Ru-Cl *trans* a Cl^{43} evidencia que os Cl^- estão *trans*-posicionados. Isso porque o momento dipolar dos ligantes Cl^- se combinam resultando no vetor de dipolo, o que dá origem aos estiramentos simétricos e assimétricos. No entanto, quando os ligantes estão em um arranjo no qual os vetores possuam o mesmo momento dipolar, o vetor de dipolo se anula para o estiramento simétrico existindo apenas o assimétrico. Esse arranjo ocorre, por exemplo, quando se tem uma ligação do tipo Cl-Ru-Cl e por isso a observação do número de bandas para esse estiramento pode elucidar parte da geometria da molécula.

A Tabela 4 mostra as bandas características do espectro vibracional para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, apresentando as frequências vibracionais das bandas com as respectivas atribuições.

Tabela 4: Bandas características do espectro vibracional do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e tentativa de atribuição com base nos ligantes coordenados.

Ligante	Frequência	Atribuição	Ligante livre
PPh ₃	3058	$\nu(\text{C-H})$	3000 ⁴⁴
	1585, 1572, 1481, 1433	$\nu(\text{C=C})$	1582, 1438, 1478 ⁴⁴
	1089	$\nu(\text{P-C})$	1090 ⁴⁴
	1029, 999	Interação $\nu(\text{C=C})$ e $\nu(\text{P-C})$	1025, 995 ⁴⁴
	743, 697	$\delta(\text{C-H})$	742, 697 ⁴⁴
	545, 519, 496	–	517,499,485 ⁴⁴
Cl	320	$\nu(\text{Ru-Cl})$	315*

* valores encontrados para o complexo na literatura⁴⁵.

4.2.3.2. Espectro vibracional do complexo *cct*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$

A Figura 4 apresenta o espectro vibracional do complexo *cct*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ indicando as principais bandas, as quais indicam a coordenação de duas moléculas do ligante CO ao complexo precursor.

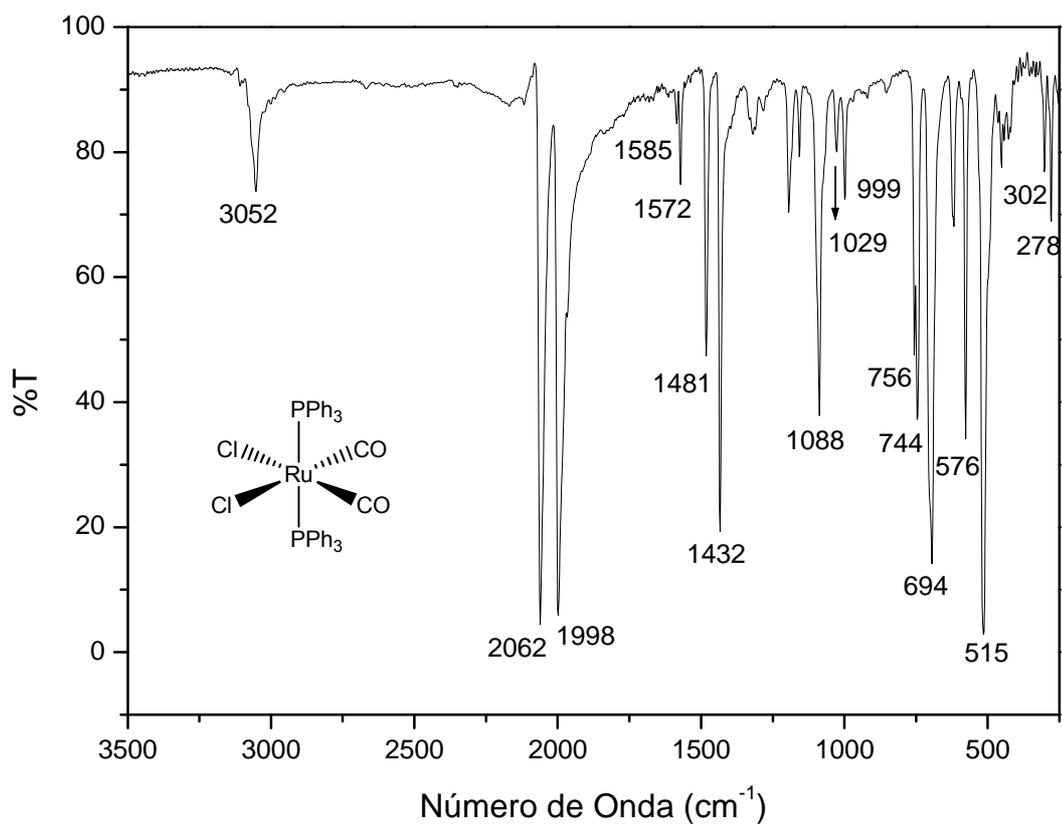


Figura 4: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *cct*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ em pastilha de CsI.

As bandas características do modo vibracional de estiramento $\nu(\text{C-H})$ de compostos aromáticos foram observadas numa região de menor energia centradas em 3052 cm^{-1} . Estas absorções mostraram que essas vibrações sofreram pouca influência pela coordenação de duas moléculas de CO ao complexo precursor.

Com relação às vibrações de estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ as bandas foram observadas de $1585\text{-}1432 \text{ cm}^{-1}$, região semelhante à do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

O modo vibracional de estiramento $\nu(\text{P-C})$ para o complexo foi observado em 1088 cm^{-1} .

Observou-se no complexo as bandas resultantes da interação entre o estiramento do anel aromático $\nu(\text{C}=\text{C})$ e o estiramento da ligação $\nu(\text{P}-\text{C})$ ocorrendo na mesma região do complexo precursor.

As vibrações de deformação angular fora do plano $\delta(\text{C}-\text{H})$ em fosfinas do tipo P-Ph foram observadas como três bandas intensas em 756, 744 e 694 cm^{-1} e não duas como observado para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ possivelmente devido a simetria dos complexos.

A mudança no número de coordenação e conseqüentemente na simetria do complexo influenciou no número de bandas na região de 560-480 cm^{-1} em compostos P-Ph. Foram observadas duas bandas intensas em 576 e 515 cm^{-1} para o complexo *cct*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$.

A ligação Ru-Cl neste complexo destaca-se por gerar duas bandas em 302 e 278 cm^{-1} , relativas ao estiramento assimétrico $\nu_{\text{ass}}(\text{Ru}-\text{Cl})$ e simétrico $\nu_{\text{sim}}(\text{Ru}-\text{Cl})$. A presença de duas bandas indica uma geometria no qual os cloretos estão *cis*-posicionados.

A formação do complexo de interesse é marcada principalmente pela observação da banda do estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ na região de 2125-1850 cm^{-1} . Em complexos com mais de um grupo CO, as vibrações do CO geralmente acoplam, sendo possível inferir a simetria do arranjo dos grupos CO a partir do número de bandas de estiramento encontrados no espectro vibracional. Os complexos octaédricos dicarbonílicos podem ter configurações *cis* ou *trans*. Na posição *cis*, as intensidades da banda simétrica (maior frequência) e assimétrica são similares. A coordenação de duas moléculas de CO em posição *cis* foi atribuída ao fato de serem observadas duas bandas de forte intensidade em 2062 e 1998 cm^{-1} relativas ao estiramento simétrico e assimétrico, respectivamente.

A Tabela 5 mostra as bandas características do espectro vibracional para o complexo *cct*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, apresentando as frequências vibracionais das bandas com as respectivas atribuições.

Tabela 5: Bandas características do espectro vibracional do complexo *cct*-[RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₃] e tentativa de atribuição com base nos ligantes coordenados.

Ligante	Frequência	Atribuição	Ligante livre
	3052	v(C-H)	3000 ⁴⁴
	1585, 1572, 1481, 1432	v(C=C)	1582, 1438, 1478 ⁴⁴
PPh ₃	1088	v(P-C)	1090 ⁴⁴
	1029, 999	Interação v(C=C) e v(P-C)	1025, 995 ⁴⁴
	756, 744, 694	δ(C-H)	742, 697 ⁴⁴
	576, 515	–	517,499, 485 ⁴⁴
Cl	302, 278	v(Ru-Cl)	350-300 ⁴³
C≡O	2062, 1998	v (C≡O)	2064, 2001*

* valores encontrados para o complexo na literatura³².

4.2.3.3. Espectro vibracional do complexo *ttr*-[RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₂]

A Figura 5 apresenta o espectro vibracional do complexo *ttr*-[RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₂] indicando as principais bandas, as quais indicam a coordenação de duas moléculas do ligante CO em configuração *trans*.

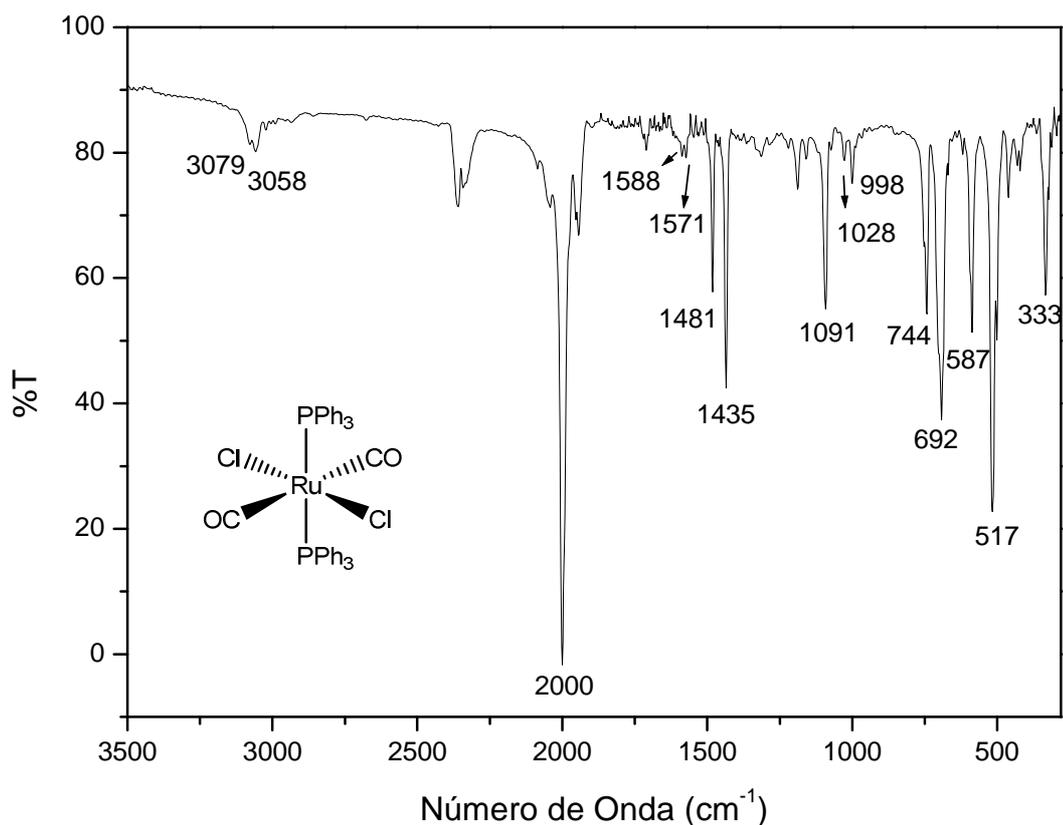


Figura 5: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *ttt*-[RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₂] em pastilha de CsI.

O modo vibracional de estiramento $\nu(\text{C-H})$ no qual o carbono está na hidridização sp^2 apresentou bandas características observadas numa região de maior energia quando comparada ao complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] centradas em 3079 e 3058 cm⁻¹. Neste complexo as vibrações C-H sofreram deslocamento mostrando a influência que a coordenação de duas moléculas de CO em posições diferentes das do complexo **2** tiveram no perfil destas bandas.

A exemplo do complexo *cct*-[RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₂], as vibrações de estiramento $\nu(\text{C=C})$ para o complexo *ttt*-[RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₂] foram observadas em região semelhante à do complexo [RuCl₂(PPh₃)₃], de 1588-1435 cm⁻¹.

O modo vibracional de estiramento $\nu(\text{P-C})$ para o complexo foi observado em 1091 cm⁻¹.

As bandas resultantes da interação entre o estiramento do anel aromático $\nu(\text{C}=\text{C})$ e o estiramento da ligação $\nu(\text{P}-\text{C})$ praticamente não deslocaram quando comparadas ao complexo precursor.

Em 744 e 692 cm^{-1} foram observadas absorções bastante intensas características de fosfinas aromáticas relativas às vibrações de deformação angular fora do plano $\delta(\text{C}-\text{H})$. A posição dos CO em *trans* resultou em duas bandas diferentemente do complexo *cct*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ o qual apresentou três.

No complexo *ttt*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, o número de bandas relativo a vibrações em compostos P-Ph de $560-480\text{ cm}^{-1}$ também foi menor do que aquele observado para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. Foram observadas duas bandas em 587 e 517 cm^{-1} .

A ligação Ru-Cl neste complexo destaca-se por apresentar uma banda intensa em 333 cm^{-1} relativa ao estiramento assimétrico $\nu_{\text{ass}}(\text{Ru}-\text{Cl})$. A geometria *trans* para os Cl é então confirmada.

O ligante CO coordenado ao metal foi caracterizado por uma forte absorção em 2000 cm^{-1} referente ao modo vibracional de estiramento assimétrico. A frequência de estiramento simétrica é inativa no infravermelho para a ligação do tipo $\text{O}\equiv\text{C}-\text{Ru}-\text{C}\equiv\text{O}$.

A Tabela 6 mostra as bandas características do espectro vibracional para o complexo *ttt*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, apresentando as frequências vibracionais das bandas com as respectivas atribuições.

Tabela 6: Bandas características do espectro vibracional do complexo *ttt*-[RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₃] e tentativa de atribuição com base nos ligantes coordenados.

Ligante	Frequência	Atribuição	Ligante livre
PPh ₃	3079, 3058	v(C-H)	3000 ⁴⁴
	1588, 1571, 1481, 1435	v(C=C)	1582, 1438, 1478 ⁴⁴
	1091	v(P-C)	1090 ⁴⁴
	1028, 998	Interação v(C=C) e v(P-C)	1025, 995 ⁴⁴
	744, 692	δ(C-H)	742, 697 ⁴⁴
	587, 517	–	517, 499, 485 ⁴³
Cl	333	v(Ru-Cl)	350-300 ⁴³
C≡O	2000	v(C≡O)	2005*

* valores encontrados para o complexo na literatura³².

4.2.3.4. Espectro vibracional do complexo [RuCl₂(CO)₂(PPh₃)(pip)]

A Figura 6 apresenta o espectro vibracional do complexo [RuCl₂(CO)₂(PPh₃)(pip)] indicando as principais bandas, como resultado da coordenação de duas moléculas de CO e de uma amina σ-doadora (piperidina) com a saída de uma fosfina. Nos complexos *cct*-[RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₂] e *ttt*-[RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₂], os ligantes π-receptores pouco influenciaram nas frequências de estiramento das bandas presentes no complexo precursor. No entanto, a presença de uma amina básica gerou deslocamentos mais significativos dessas bandas, além do surgimento das bandas características da piperidina.

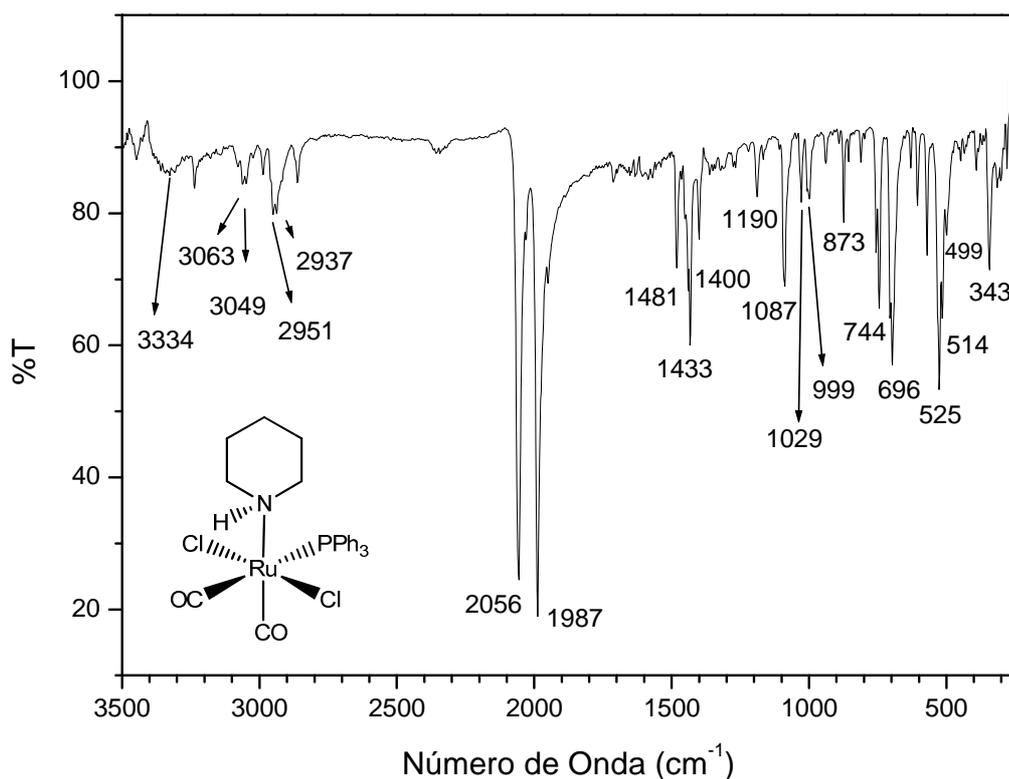


Figura 6: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$ em pastilha de CsI.

As frequências de estiramento $\nu(\text{C-H})$ da ligação C-H vizinha a C=C (arom) foram observadas em 3079 e 3058 cm^{-1} . Neste complexo, a presença do ligante piperidina no lugar de uma fosfina favoreceu o deslocamento da banda de C-H da PPh₃ para região de maior energia.

As vibrações de estiramento $\nu(\text{C=C})$ da ligação C=C na fosfina foram observadas em 1481 e 1433 cm^{-1} como bandas intensas, mesma região do complexo precursor. As bandas de baixa intensidade geralmente presentes na região de 1580 cm^{-1} não foram observadas para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$.

O modo vibracional de estiramento $\nu(\text{P-C})$ para o complexo foi observado em 1087 cm^{-1} , numa região de maior energia que o precursor.

Não houve deslocamento nos valores de número de onda das bandas resultantes da interação entre o estiramento do anel aromático $\nu(\text{C}=\text{C})$ e o estiramento da ligação $\nu(\text{P}-\text{C})$ quando comparadas ao complexo precursor.

As vibrações de deformação angular fora do plano $\delta(\text{C}-\text{H})$ da PPh_3 foram observadas em 744 e 696 cm^{-1} . Essas mostram que o ligante piperidina no lugar da PPh_3 do complexo $\text{tnt}[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, pouco influenciou nas vibrações de deformação angular da ligação C-H.

No complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$, observou-se três bandas em 525, 514 e 499 cm^{-1} relativas a vibrações em compostos P-Ph. O mesmo número de bandas foi observado para o $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, porém os valores estão deslocados para menores números de onda.

Na região de menor energia observou-se uma única banda intensa em 343 cm^{-1} , relativas ao estiramento assimétrico $\nu_{\text{ass}}(\text{Ru}-\text{Cl})$. Para este complexo atribuiu-se que os Cl estão coordenados em posição *trans*.

O fluxo de CO ao complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ resultou na coordenação de duas moléculas de CO, observando-se a presença de duas bandas intensas em 2056 e 1987 cm^{-1} . Essas bandas são referentes aos estiramentos simétricos ($\nu_{\text{sim}}(\text{C}\equiv\text{O})$) e assimétricos ($\nu_{\text{ass}}(\text{C}\equiv\text{O})$) da ligação $\text{O}\equiv\text{C}-\text{Ru}-\text{C}\equiv\text{O}$ e por isso atribuiu-se que os grupos carbonil estão em posição *cis* um em relação ao outro.

A presença do ligante piperidina no complexo é verificada pelo surgimento de algumas bandas características deste ligante no espectro vibracional do complexo. A piperidina livre, uma amina secundária, apresenta uma banda característica em 3275 cm^{-1} relativa à vibração de estiramento da ligação N-H. Quando coordenada ao rutênio, esse estiramento foi observado em 3334 cm^{-1} .

São características deste ligante as bandas centradas em 2930 cm^{-1} verificadas para o ligante livre⁴⁴. Essas bandas se referem ao modo vibracional de estiramento $\nu(\text{C}-\text{H})$ em

ligações C-H onde o carbono apresenta apenas ligações simples, observadas em 2951 e 2937 cm^{-1} no complexo.

A banda presente na região de 1580-1490 cm^{-1} é característica da vibração de deformação da ligação N-H em aminas secundárias. Essa vibração foi observada em 1400 cm^{-1} para o complexo com a piperidina coordenada.

A Tabela 7 mostra as bandas características do espectro vibracional para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$, apresentando as frequências vibracionais das bandas com as respectivas atribuições.

Tabela 7: Bandas características do espectro vibracional do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$ e tentativa de atribuição com base nos ligantes coordenados.

Ligante	Frequência	Atribuição	Ligante livre
	3063, 3049	$\nu(\text{C-H})$	3000 ⁴⁴
	1481, 1433	$\nu(\text{C=C})$	1582, 1438, 1478 ⁴⁴
PPh ₃	1087	$\nu(\text{P-C})$	1090 ⁴⁴
	1029, 999	Interação entre $\nu(\text{C=C})$ e $\nu(\text{P-C})$	1025, 995 ⁴⁴
	744, 696	$\delta(\text{C-H})$	742, 697 ⁴⁴
	525, 514, 499	–	517, 499, 485 ⁴⁴
Cl	343	$\nu(\text{Ru-Cl})$	350-300 ⁴³
$\text{C}\equiv\text{O}$	2062, 1948	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	2143 ⁴³
	3334	$\nu(\text{N-H})$	3275 ⁴⁴
pip	2951, 2937	$\nu(\text{C-H})$	2930 ⁴⁴
	1400	$\delta(\text{N-H})$	1443 ⁴⁴

4.2.3.5. Espectro Vibracional do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$

A Figura 7 mostra o espectro vibracional do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ e suas principais bandas. As frequências de estiramento observadas são consequência da coordenação de apenas um CO e de uma molécula de DMF, considerado uma fraca σ -doadora. Uma molécula de CO a menos do que os outros complexos em estudo influenciou não apenas no deslocamento de bandas existentes no precursor, mas também no número de bandas referentes a um determinado modo vibracional.

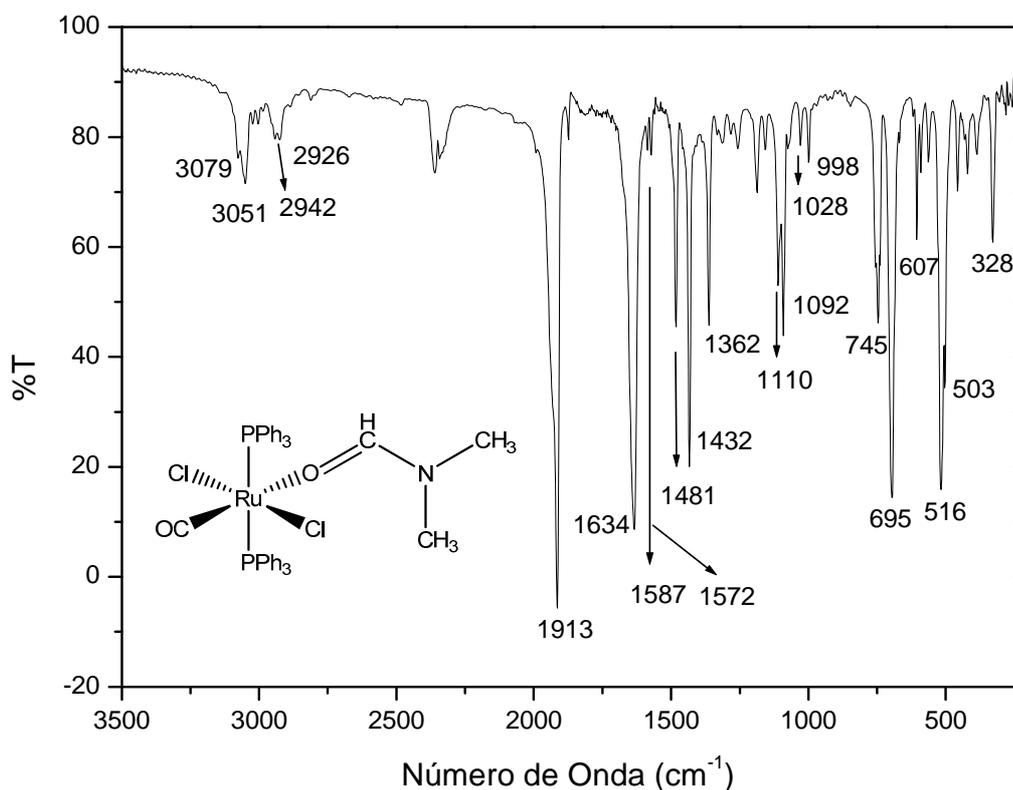


Figura 7: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em pastilha de CsI.

Observou-se neste complexo, o deslocamento das bandas referentes ao modo vibracional de estiramento $\nu(\text{C-H})$ da PPh_3 para maiores números de onda, em 3079 e 3051 cm^{-1} , quando comparado às frequências de estiramento encontradas no complexo precursor.

Na região de 1587-1432 cm^{-1} observou-se as vibrações de estiramento $\nu(\text{C=C})$ da PPh_3 , região semelhante à do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

O modo vibracional de estiramento $\nu(\text{P-C})$ para o complexo foi observado em 1092 cm^{-1} mostrando pouca variação.

Como resultado da interação entre o estiramento do anel aromático $\nu(\text{C=C})$ e o estiramento da ligação $\nu(\text{P-C})$, observou-se duas bandas em 1028 e 998 cm^{-1} ocorrendo na mesma região do complexo precursor.

As bandas observadas em 745 e 695 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de deformação angular fora do plano $\delta(\text{C-H})$ em compostos P-Ph. Essas vibrações se mostraram pouco influenciadas pela mudança de ligante e de sua posição.

Com relação as vibrações observadas para compostos contendo ligações do tipo P-Ph, observou-se bandas em 516 e 503 cm^{-1} . A existência de apenas uma molécula de CO e também do DMF, proporcionou um deslocamento razoável nessas frequências de estiramento na ordem de 10 até 70 cm^{-1} quando comparado aos outros complexos em estudo. Isso é resultado da maior densidade eletrônica sobre a PPh_3 por existir menor competição- π .

Em 328 cm^{-1} observou-se uma banda intensa relativa ao estiramento assimétrico $\nu_{\text{ass}}(\text{Ru-Cl})$ indicando os Cl *trans*-posicionados.

A coordenação da molécula de CO resultou na ligação Ru- $\text{C}\equiv\text{O}$, estudada através da frequência de estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ que para este complexo foi observada como uma banda intensa em 1913 cm^{-1} .

A formação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{DMF})]$ foi observada pelo surgimento de bandas características do DMF, indicando a coordenação ao complexo precursor.

Observou-se o surgimento de bandas na região de 2930 cm^{-1} , relativas às vibrações de estiramento $\nu(\text{C-H})$ em ligações C-H em que o carbono está na hidridização sp^3 .

Outra banda bastante característica deste ligante é a banda referente ao estiramento $\nu(\text{C=O})$, dada 1676 cm^{-1} para o ligante livre. Esta vibração é relativa à ligação C=O em amidas, a qual é deslocada quando o DMF é coordenado ao metal sendo observada em 1634 cm^{-1} .

As bandas observadas em 1362 e 1110 cm^{-1} são relativas ao modo vibracional de deformação do CH_3 , sendo deformação simétrica $\delta_s(\text{CH}_3)$ e do tipo rocking $\rho_r(\text{CH}_3)$ respectivamente.

Em 607 cm^{-1} observou-se uma banda atribuída ao movimento de deformação da ligação O=C=N , vibração presente também no ligante livre em 658 cm^{-1} .

A Tabela 8 mostra as bandas características do espectro vibracional para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{DMF})]$, apresentando as frequências vibracionais das bandas com as respectivas atribuições.

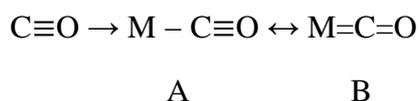
Tabela 8: Bandas características do espectro vibracional do complexo [RuCl₂(CO)(PPh₃)₂(DMF)] e tentativa de atribuição com base nos ligantes coordenados.

Ligante	Frequência	Atribuição	Ligante livre
PPh ₃	3079, 3051	$\nu(\text{C-H})$	3000 ⁴⁴
	1587, 1572, 1481, 1432	$\nu(\text{C=C})$	1582, 1438, 1478 ⁴⁴
	1092	$\nu(\text{P-C})$	1090 ⁴⁴
	1028, 998	Interação entre $\nu(\text{C=C})$ e $\nu(\text{P-C})$	1025, 995 ^[al]
	745, 695	$\delta(\text{C-H})$	742, 697 ⁴⁴
	516, 503	–	517,499, 485 ⁴⁴
Cl	328	$\nu(\text{Ru-Cl})$	350-300 ⁴³
C≡O	1913	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	2143 ⁴³
DMF	2942, 2926	$\nu(\text{C-H})$	2928 ⁴⁴
	1634	$\nu(\text{C=O})$	1676 ⁴⁴
	1362	$\delta_s(\text{CH}_3)$	1388 ⁴⁴
	1110	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1093 ⁴⁴
	607	Movimento deformação O=C=N	658 ⁴⁴

4.2.3.6. Estudo das frequências de estiramento C≡O

Os espectros vibracionais dos carbonilos metálicos, especialmente os espectros na região do infravermelho, provaram ser uma fonte rica de informação tanto em relação à estrutura quanto à ligação. Isso se deve à natureza múltipla da ligação M-CO (Esquema 9)

para a qual há muita evidência de ser semiquantitativa, permitindo formular a ligação em termos de um híbrido de ressonância entre A e B e assim inferir bem diretamente a existência e extensão da múltipla ligação M-C¹⁸.



Esquema 9: Híbridos de ressonância da ligação M-CO

De acordo com essa descrição da ligação, com o aumento da intensidade da retrodoação do metal para o CO, a ligação M-C se torna mais forte e a ligação C≡O se torna mais fraca. Assim, a ligação múltipla deve ser evidenciada por ligações M-C mais curtas quando comparadas a ligações simples M-C, e ligações C-O mais longas quando comparadas a triplas ligações C≡O, respectivamente. O estudo das frequências de estiramento do CO é mais fácil do que o estudo do estiramento M-C, já que este ligante dá origem à bandas finas, intensas e bem separadas de outros modos vibracionais das moléculas. A dedução da ordem da ligação M-C a partir do comportamento das vibrações C-O depende da suposição que a valência do C é constante, e então um dado aumento na ordem de ligação M-C causa um igual decréscimo na ordem de ligação C-O. Isso, de fato causa uma diminuição na frequência vibracional do CO¹⁸.

A molécula de CO livre tem uma frequência de estiramento em 2143 cm⁻¹⁴³. As frequências de estiramento da ligação C≡O podem ser observadas de forma comparativa entre os complexos através da Figura 8, a qual apresenta seus espectros vibracionais na região do infravermelho. Para todos os complexos em estudo contendo ligante carbonil (**2** a **5**), observou-se menores números de onda para o estiramento do CO de 2062-1913 cm⁻¹ (Tabela

9). Esses valores são condizentes com aqueles encontrados para CO terminais em moléculas carbonílicas neutras de $2125\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$, mostrando a redução na ordem de ligação do CO^{43} .

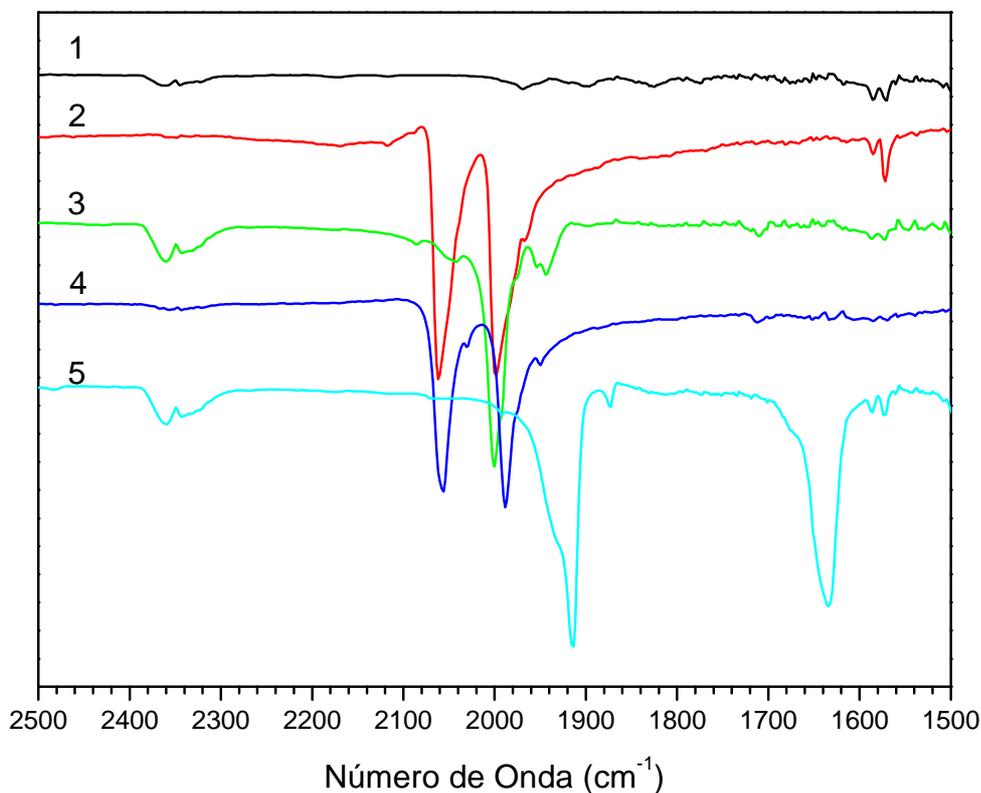


Figura 8: Espectro vibracional dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (**1**), $cct\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (**2**), $ttt\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (**3**), $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$ (**4**) e $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ (**5**) na região de 2500 a 1500 cm^{-1} em pastilha de CsI.

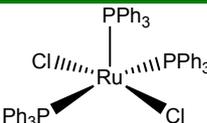
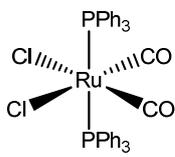
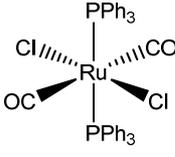
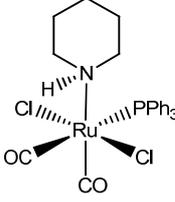
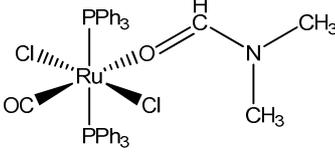
No entanto, essas diferenças nos valores de número de onda do estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ para os complexos são medidas da extensão da retrodoação M-C, o qual depende do efeito eletrônico gerado pelos outros ligantes que circundam o metal na sua esfera de coordenação. A análise dos valores dos estiramentos assimétricos, os quais são observados para todos os complexos, permite verificar a medida da retrodoação para cada complexo como

consequência da característica dos ligantes doadores- σ e/ou receptores- π . A ordem crescente da retrodoação sobre o $C\equiv O$ nos complexos foi: $3 < 2 < 4 < 5$.

Comparando-se o número de ligantes receptores- π na esfera de coordenação dos complexos, nota-se que **2** e **3** possuem sistemas mais ácidos quando comparados aos complexos **4** e **5**, os quais possuem ligantes σ -doadores. Desta forma, é evidente que o maior número de ligantes π -receptores gera maior competição pelos elétrons $d\pi$ do metal e por isso em **2** e **3** a retrodoação é menos eficiente.

Entre **2** e **3**, é importante observar que as bandas referentes ao estiramento $C\equiv O$ aparecem aproximadamente na mesma região. Isso mostra que mesmo com a mudança na posição dos carbonil na molécula, a extensão da retrodoação $Ru\rightarrow CO$ se manteve a mesma para os dois complexos. Por isso ter ocorrido, espera-se uma modificação na força das ligações dos outros ligantes com o centro metálico. Em **4**, verifica-se a presença de um ligante doador- σ no lugar de um receptor- π (PPh_3) enquanto em **5** um grupo CO é substituído por um ligante com baixa ou nenhuma capacidade receptora resultando em maior ordem de ligação para a ligação $M-CO$. No complexo **5**, o grupo CO que permanece aceita elétrons $d\pi$ do metal em maior extensão para impedir o acúmulo de carga negativa no metal, aumentando a extensão da ligação $M-C$ e conseqüentemente diminuindo a frequência de estiramento do CO .

Tabela 9: Freqüências de estiramento simétrico e assimétrico das ligações C≡O e Ru-Cl observadas para os complexos [RuCl₂(PPh₃)₃] (**1**), *cct*-[RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₂] (**2**), *ttt*-[RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₂] (**3**), [RuCl₂(CO)₂(PPh₃)(pip)] (**4**) e [RuCl₂(CO)(PPh₃)₂(DMF)] (**5**).

Complexos	$\nu_{\text{sim}}(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu_{\text{ass}}(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu_{\text{ass}}(\text{Ru-Cl})$	$\nu_{\text{sim}}(\text{Ru-Cl})$
1 	–	–	318	–
2 	2062	1998	302	278
3 	–	2000	333	–
4 	2056	1987	343	–
5 	–	1913	328	–

4.2.3.7. Estudo das freqüências de estiramento Ru-Cl

A ligação M-X é dependente de *a*) da força da ligação, *b*) da massa do metal, e *c*) do estado de valência do metal. As bandas devidas à ligação M-X são intensas e quanto maior a freqüência de estiramento átomo-ligante, maior a força da ligação. A freqüência aumenta com aumento de eletronegatividade do haleto (X = F > Cl > Br > I), com a diminuição da

massa do metal ou com o aumento do estado de oxidação do metal. Com os fatores *b*) e *c*) sendo iguais, a força da ligação pode ser medida levando em consideração a densidade eletrônica sobre o metal. Neste caso, os modos vibracionais do estiramento metal-halogênio são dependentes da influência *trans* do ligante na posição *trans* ao haleto. As frequências de estiramento da ligação Ru-Cl podem ser observadas de forma comparativa entre os complexos através da Figura 9, a qual apresenta seus espectros vibracionais na região do infravermelho.

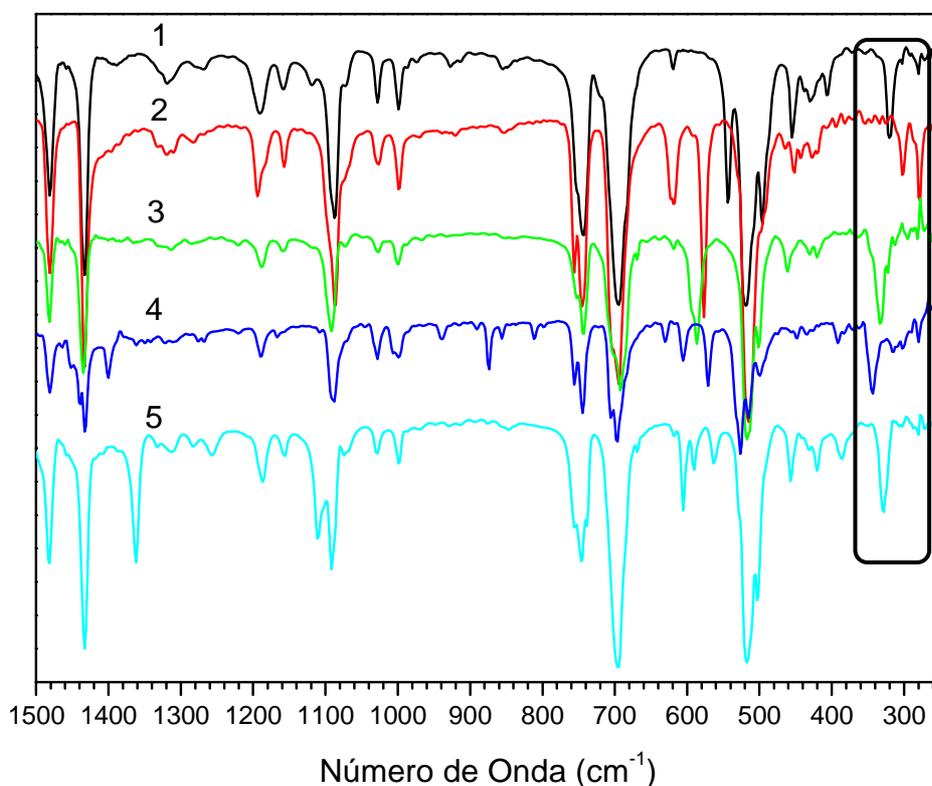


Figura 9: Espectro vibracional dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (1), *cct*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (2), *tt*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (3), $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$ (4) e $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ (5) na região de 1500 a 250 cm^{-1} em pastilha de CsI.

A análise dos valores dos estiramentos assimétricos, os quais são observados para todos os complexos, permite verificar a efeito *trans* para cada complexo como consequência

da característica dos ligantes doadores- π (Cl^-) ou receptores- π (CO). A ordem crescente da força da ligação Ru-Cl nos complexos foi: $2 < 1 < 5 \approx 3 < 4$.

O aumento no número de coordenação de um metal geralmente resulta em uma diminuição da vibração metal-halogênio, isso se os ligantes forem os iguais. Assim, não há como correlacionar efeito dos ligantes no complexo precursor (1).

No entanto, entre os outros complexos hexacoordenados pode-se observar que o complexo *cct*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, o único a possuir a ligação $\text{O}\equiv\text{C-Ru-Cl}$, apresentou a menor frequência de estiramento. Valores tabelados para haletos metálicos indicam que a posição da frequência de estiramento $\nu(\text{Ru-Cl})$ na ligação $\text{O}\equiv\text{C-Ru-Cl}$ ocorre na região de $315\text{-}265\text{ cm}^{-1}$ enquanto na ligação Cl-Ru-Cl ocorre de $350\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ ^{43,44}. Esse fato se deve às diferentes características eletrônicas dos ligantes CO e Cl, que afetam de maneira diferente a ligação- π com as fosfinas. A visualização destes efeitos encontra-se apresentado na Figura 10. Nota-se que quando os ligantes Cl estão em posição *trans* (b), o efeito sinérgico $\text{Cl}\rightarrow\text{Ru}\leftarrow\text{Cl}$ de elétrons π permite uma transferência eficiente de densidade eletrônica para as PPh_3 fortalecendo então as ligações Ru-Cl e Ru-P. No entanto, quando o ligante CO é que está *trans* ao Cl, parte da densidade π doada pelo Cl é doada ao CO e por isso menos elétrons são transferidos para as PPh_3 . Isso resulta numa ligação Ru-Cl mais fraca e menor retrodoação Ru \rightarrow P.

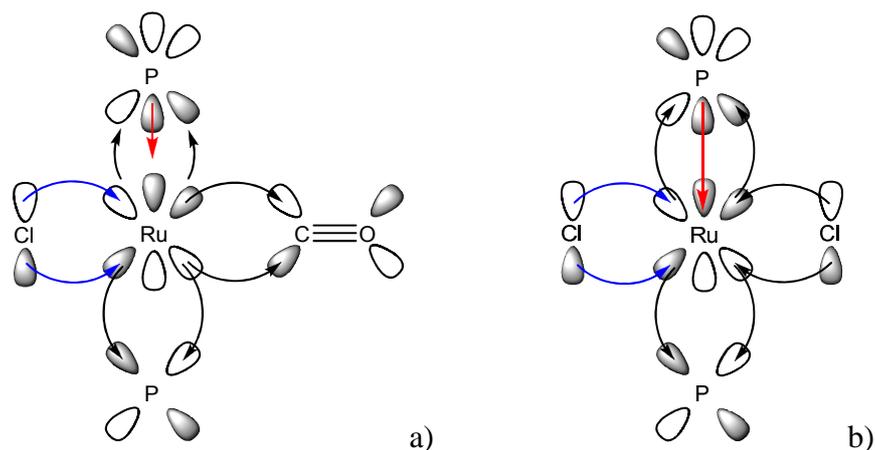


Figura 10: Representação esquemática da transferência de densidade eletrônica π entre o metal e os ligantes (a) Cl e CO; e (b) Cl e Cl para as PPh_3 .

Comparando-se $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$, nota-se valores aproximadamente iguais para o estiramento $\nu(\text{Ru-Cl})$. Isso mostra que a presença de um CO no lugar de uma molécula de DMF pouco afetou a ligação Ru-Cl, mas ainda assim a banda foi observada em valores maiores que o complexo $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$.

No complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$, a banda relativa a ligação Ru-Cl foi observada na região de maior energia 344 cm^{-1} . A piperidina, uma forte base- σ , mesmo em posição *cis* aos Cl demonstrou um efeito positivo na força da ligação metal-halogênio.

4.2.4. Ressonância Magnética de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

4.2.4.1. Complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

O complexo pentacoordenado $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (**1**), quando em solução, possui um mecanismo bastante discutido na literatura^{45,46}. A dissolução do complexo leva à formação de um dímero devido a liberação de uma molécula PPh_3 resultando no equilíbrio representado pela Figura 11.

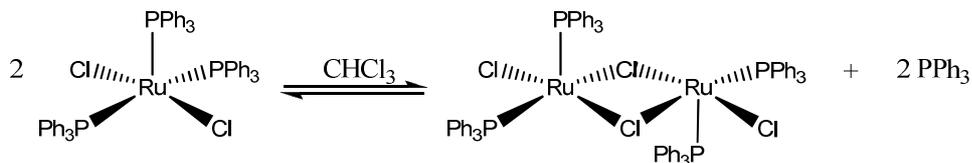


Figura 11: Reação de dimerização do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

O espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ deste complexo, apresentado na Figura 12, apresenta 2 sinais em -4,80 e 41,63 ppm e um grupo de sinais centrados em 57,18 ppm. O primeiro sinal é referente ao sinal de PPh_3 livre que é liberada do complexo precursor. Os sinais fracos observados em 57,18 ppm são referentes à espécie dimérica $[\{\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\}_2]$, apresentando dois dubletos de baixa intensidade devido aos acoplamentos dos P em diferentes ambientes químicos. Os sinais são melhor resolvidos em baixas temperaturas ou em mistura C_6H_6 -tolueno. No entanto, em temperaturas maiores (*ca.* 290 K) esses sinais alargam e coalescem apresentando-se como um sinal bastante alargado^{45, 46}.

O $\delta = 41,63$ ppm refere-se à espécie monomérica e surge como resultado de dois sinais coalescidos em temperaturas maiores que 290 K⁴⁵. Em experimento realizado a 200 K, verificou-se a presença de dois sinais intensos em 25,0 e 75,8 ppm de intensidade relativa 2:1 referentes a um dubleto e um tripleto respectivamente. Aumentando a temperatura, os sinais primeiro alargaram e coalesceram (250 K) e finalmente formaram um singlete intenso (> 290 K) em 41,1 ppm^{45, 46}.

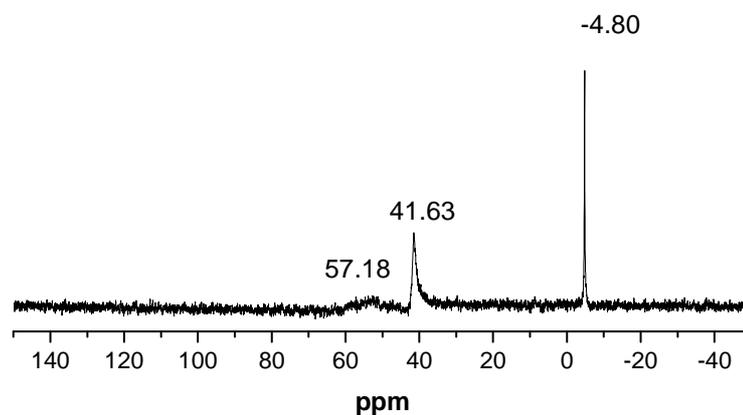


Figura 12: Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ em CDCl_3 .

Nos sistemas com catalisadores gerados *in situ* é importante identificar a formação do carbeno a fim de observar características eletrônicas que possam ser moduladas. Desta forma, realizou-se um experimento no qual uma fonte de carbeno (etildiazoacetato – EDA) é adicionada a uma solução do complexo nas mesmas proporções daquelas utilizadas em experimentos padrões de polimerização. Na Figura 13 podem ser observados os espectros da solução do complexo em clorofórmio (a) e da solução do complexo na presença de EDA (b).

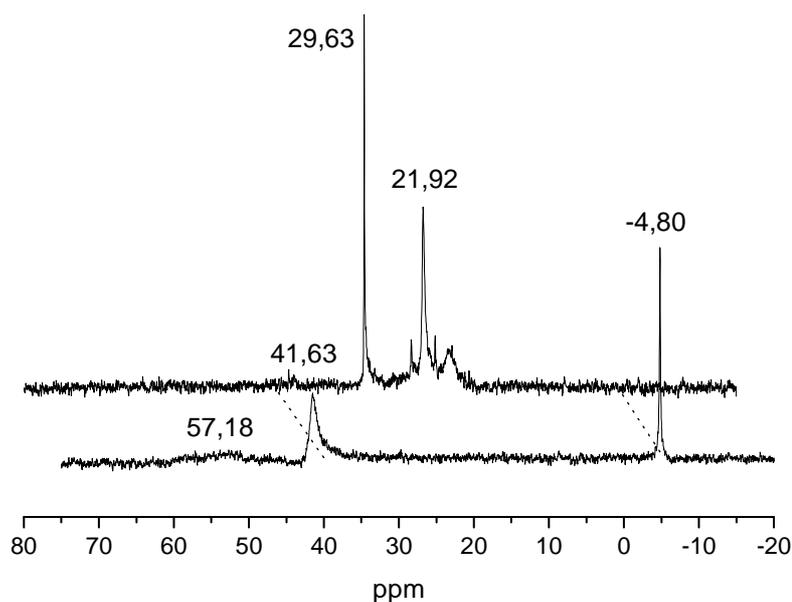


Figura 13: Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (a); do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ em excesso de EDA (1:5) (b) em CDCl_3 .

No espectro b), pode-se observar o desaparecimento dos sinais em 41,63 e 57,18 ppm e o surgimento de um sinal intenso em 21,92 ppm e de sinais menos intensos próximos a ele. De acordo com sistemas estudados no Grupo³⁶, pode-se atribuir o sinal em 21,92 ppm como sendo aquele da espécie ativa $\text{Ru}=\text{CHR}$, sugerindo que a formação do catalisador *in situ* provavelmente ocorre pelo mecanismo apresentado na Figura 14. Os sinais menos intensos ao redor de 22 ppm podem ser atribuídos a carbenos formados a partir dos dímeros $[\{\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\}_2]$, já que os sinais referentes aos mesmos não foram observados após a adição de EDA e por isso podem ter reagido.

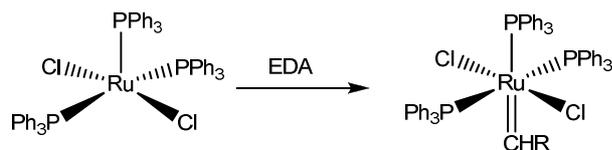


Figura 14: Mecanismo proposto para a formação do carbeno a partir do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ em solução.

4.2.4.2. Complexo *cct*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$

O estudo do espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\textit{cct}\text{-RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (Figura 15) mostra a presença de apenas um singlete em 17,69 ppm. A geometria do complexo comprovada por espectroscopia na região do infravermelho possuindo os Cl em *cis* e os CO em *cis*, acarreta nas fosfinas em posição *trans*. Assim, a observação do singlete é coerente já que os P possuem mesmo ambiente químico.

Verificou-se que após 1 h em solução o espectro obtido foi o mesmo, indicando a inércia do complexo. Os ligantes Cl e CO praticamente não possuem efeito estérico enquanto as PPh_3 , com ângulo de cone de 145° estão em posição *trans* e com rotação livre. Assim, a labilidade da molécula seria função apenas de efeitos eletrônicos. As posições *trans* dos ligantes Cl e CO geram um sinergismo $\text{Cl}\rightarrow\text{Ru}\rightarrow\text{CO}$ que estabiliza a molécula e mesmo a competição- π envolvendo as moléculas PPh_3 não foi suficientemente alta para labilizar o complexo.

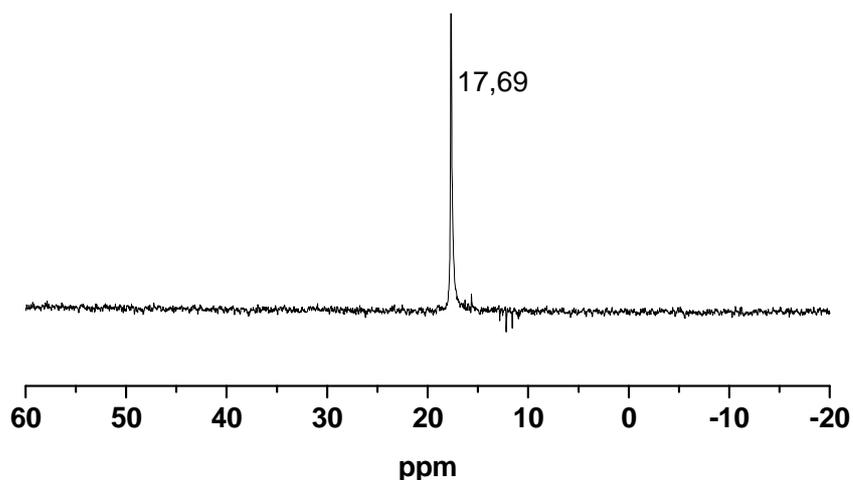


Figura 15: Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{cct-RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ em CDCl_3 .

O espectro obtido a partir do experimento realizado com a adição de EDA à solução do complexo mostrou que o mesmo se mantém inalterado. Isso porque caso pequena fração do complexo hexacoordenado liberasse ligante, a formação do carbeno poderia ocorrer deslocando o equilíbrio. Neste caso, verificou-se que o complexo se mostrou totalmente inerte.

4.2.4.3. Complexo *t**t**t*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$

O comportamento do complexo *t**t**t*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ em solução pôde ser verificado pelo espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ indicado na Figura 16. No espectro do complexo obtido com 1 h (Figura 16 a), observou-se a presença de dois sinais em 27,99 e 35,20 ppm. Após 1 h (Figura 16 b), verificou-se o surgimento de um singlete em 17,69 ppm. A mudança na posição dos ligantes Cl e CO no complexo *t**t**t*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ quando comparado ao complexo $[\text{cct-RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, provocou um deslocamento dos sinais singlete para campo mais baixo. Os átomos de P mais desblindados no complexo *trans* indicam que neste complexo o par de elétrons σ está mais voltado para o Ru configurando uma maior retrodoação $\text{Ru} \rightarrow \text{P}$. Essa explicação corrobora com os dados obtidos por espectroscopia na

região do infravermelho onde a ligação Ru–Cl se mostrou mais forte para esse complexo do que para o complexo *cis*, por propiciar maior densidade eletrônica π às PPh₃. Através do sinergismo $\text{Cl} \xrightarrow{\sigma/\pi} \text{Ru} \xrightarrow{\pi} \text{P}$.

Esse fortalecimento na ligação Ru–P e Ru–Cl para o complexo *ttt*-[RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₂] torna a ligação Ru–CO *trans* a um CO mais tensionada. Isso justificaria o sinal em 35,20 ppm que pode ser atribuído a uma espécie resultante da dissociação de uma pequena parte do complexo *ttt*-[RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₂] liberando um ligante CO. A elevada competição π existente entre os CO *trans*-posicionados poderia sim favorecer a saída deste ligante, pois é relatado na literatura o uso desse complexo como precursor de síntese para diversos complexos do tipo [RuCl₂(CO)(PPh₃)₂N^{III}] onde N = aminas ácido- π ⁴⁷. Isso mostra a possibilidade do complexo *ttt*-[RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₂] ser lábil em solução gerando um complexo com apenas 1 ligante CO. A liberação de um CO representa a ausência de um ligante ácido- π e por isso mais elétrons $d\pi$ podem ser deslocados do centro metálico para os ligantes PPh₃, fortalecendo a ligação σ e desblindando ainda mais os P.

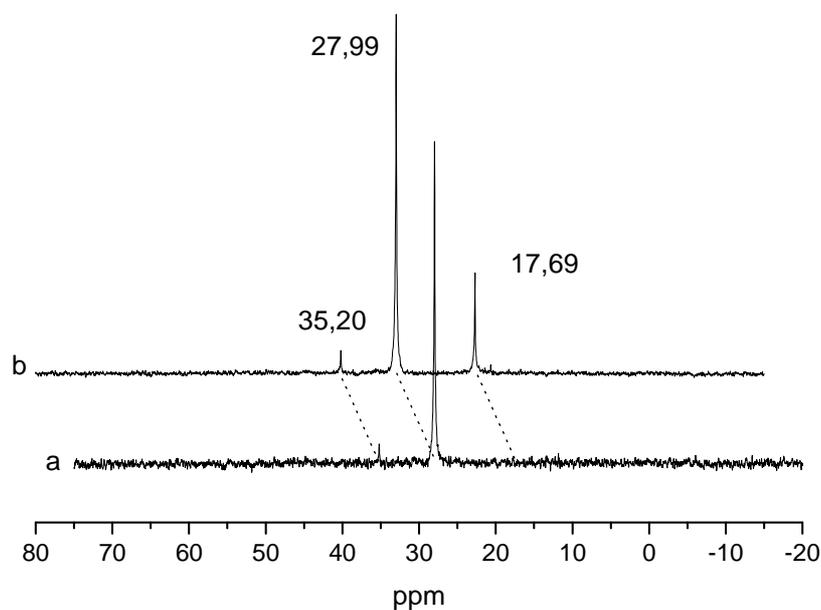


Figura 16: Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $ttt\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ após 1 h (a); após 2 h (b) em CDCl_3 .

No espectro do complexo com 2 h (Figura 16 b), verificou-se o surgimento do sinal em 17,69 ppm associado ao complexo $cct\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, indicando que ocorre uma isomerização $trans \rightarrow cis$ e que essa é a espécie mais estável em solução (Figura 17).

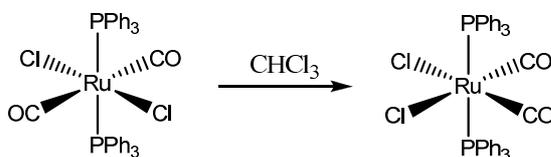


Figura 17: Representação da isomerização do complexo $ttt\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ em solução.

A solução do complexo na presença de EDA resultou nos espectros obtidos com o tempo apresentados pela Figura 18. A adição imediata de EDA à solução do complexo deu origem, após 5 min, ao espectro (b) no qual se verifica a presença de um sinal em 21,54 ppm

com o desaparecimento do sinal em 35,20 ppm. Assim como observado para os outros complexos, a reação com EDA leva a formação de um sinal na região de 21 ppm associado ao carbeno.

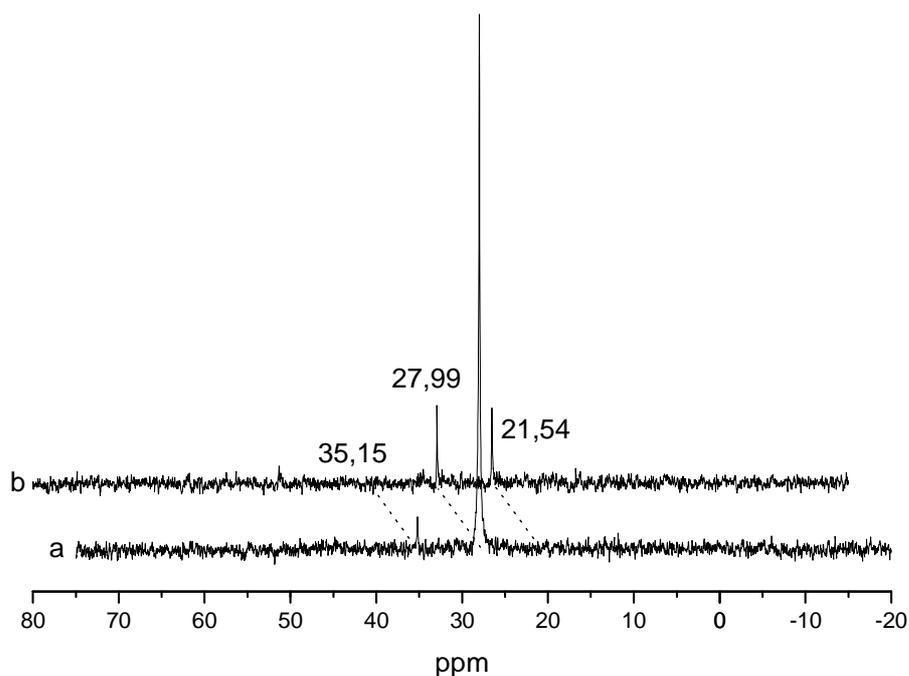


Figura 18: Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{ttt-}[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (a); do complexo $\text{ttt-}[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ em presença de excesso de EDA (1:5) após 5 min (b) em CDCl_3 .

4.2.4.4. Complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$

O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$ quando em solução dá origem ao espectro apresentado na Figura 19. Os sinais em 27,42 e -4,81 ppm revelam que esta espécie inicialmente apresentava um ligante PPh_3 . Essa fosfina foi descoordenada, gerando um complexo pentacoordenado sem fosfina o que justifica o sinal típico de PPh_3 livre em -4,81 ppm.

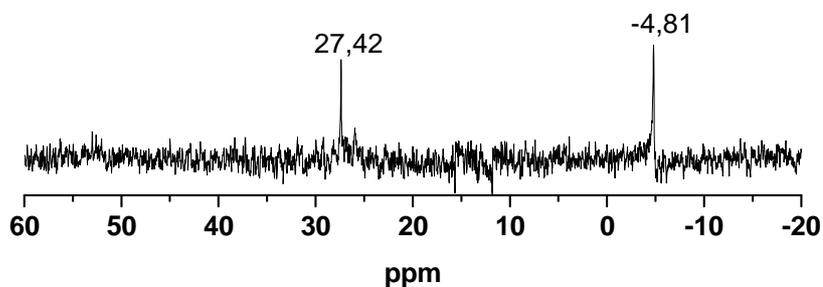


Figura 19: Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$ em CDCl_3 .

De acordo com essa observação, o mecanismo proposto para o comportamento do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$ em solução é dado pela Figura X apresentado abaixo. A fosfina ácido- π *trans* a um forte receptor- π gera uma competição pelos elétrons $d\pi$ do centro metálico a ponto de favorecer a descoordenação de um destes ligantes, no caso a PPh_3 .

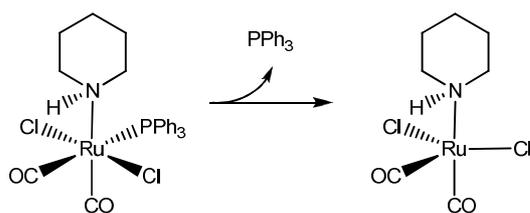


Figura 20: Mecanismo proposto para o comportamento do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$ em solução.

4.2.4.5. Complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$

O estudo do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em solução é apresentado pela Figura 21, no qual revela a presença de dois sinais com valores próximos. Os deslocamentos químicos $\delta = 34,65$ ppm e $\delta = 35,18$ ppm os quais apresentaram uma relação de área entre os picos de 2:1 durante o acompanhamento em solução por 60 min. Esses sinais inicialmente foram atribuídos a um equilíbrio em solução, porém a ausência do sinal de PPh_3 livre foi um indicativo de que esse equilíbrio não envolvia a saída de fosfina, mas poderia envolver a saída de DMF.

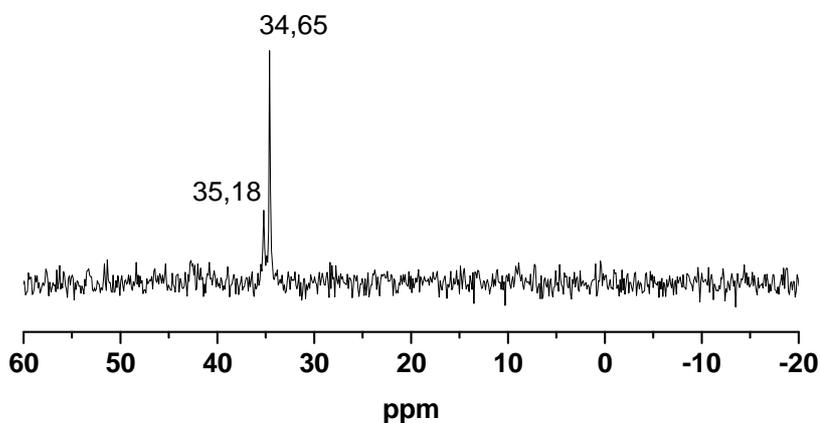


Figura 21: Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em CDCl_3 .

Estudos com excesso de DMF e excesso de PPh_3 foram realizados a fim de elucidar o mecanismo do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em solução e determinar as espécies componentes deste equilíbrio. O espectro do complexo em solução com excesso de DMF (20 equivalentes) é apresentado na Figura 22 (b), onde se verifica o desaparecimento do sinal em

35,18 ppm. Essa observação mostra que o sinal em 34,65 ppm é característico do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$, o qual corrobora com o valor encontrado na literatura³⁸. Neste caso, verifica-se que o DMF por estar fracamente ligado ao Ru é liberado quando em solução para dar origem à espécie em 35,18 ppm.

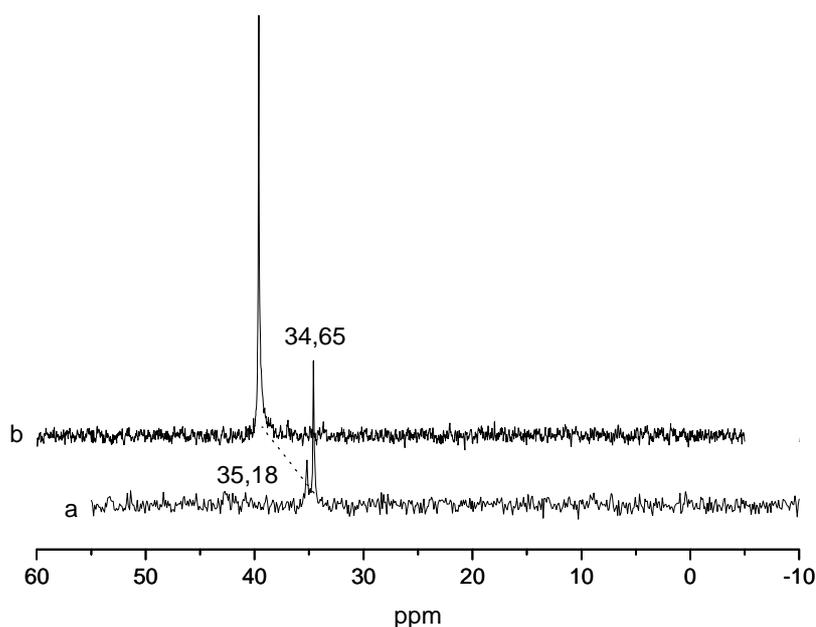


Figura 22: Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ (a); do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em excesso de DMF (1:20) (b) em CDCl_3 .

Experimentos com excesso de 20 equivalentes de PPh_3 também foram realizados a fim de descartar sua influencia no equilíbrio proposto. O espectro apresentado na Figura 23 b) mostra que o sistema se mantém inalterado na presença deste ligante em excesso. Desta forma, a proposta para o equilíbrio existente em solução para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ é dado pela Figura 24.

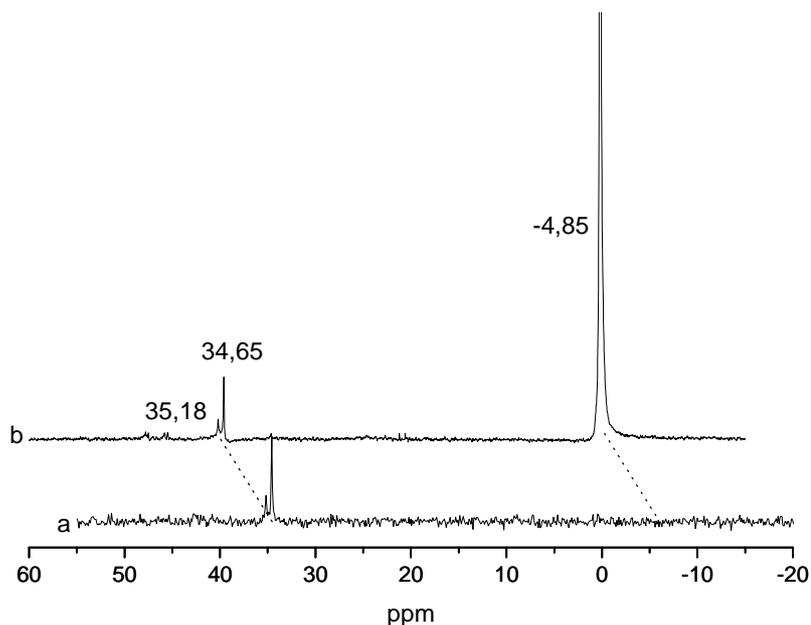


Figura 23: Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ (a); do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em excesso de PPh_3 (1:20) (b) em CDCl_3 .

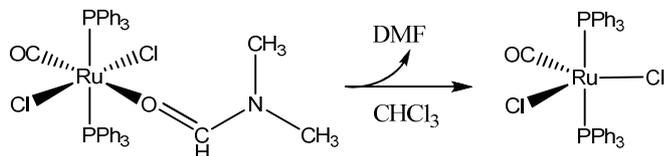


Figura 24: Mecanismo proposto para o comportamento do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em solução.

A análise do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ na presença de EDA resultou no espectro apresentado na Figura 25, o qual mostra o surgimento do sinal em 21,72 ppm atribuído ao carbeno. Pode-se atribuir a formação da ligação $\text{Ru}=\text{CHR}$ à espécie pentacoordenada resultante da liberação de um ligante DMF. É evidente no espectro (b) a diminuição do sinal correspondente a esse complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ em $\delta = 35,18$ ppm.

Dessa forma o mecanismo proposto para a reação do complexo em solução com EDA está apresentado na Figura 26.

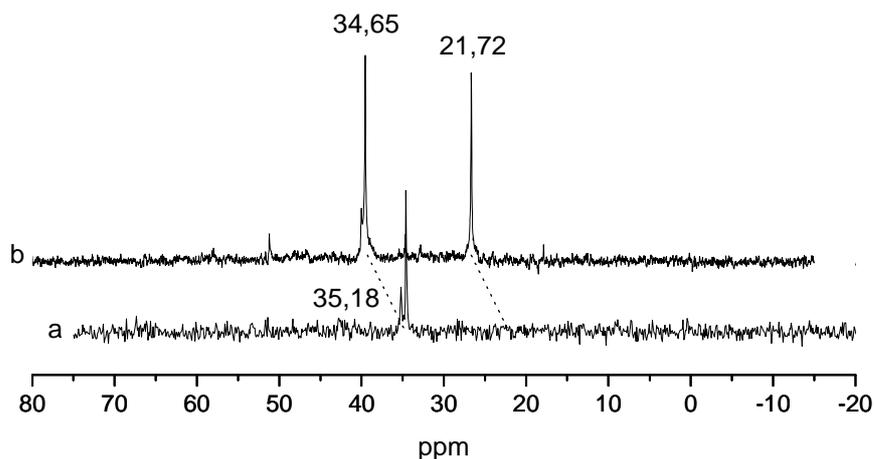


Figura 25: Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ (a); do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em excesso de EDA (1:5) (b) em CDCl_3 .

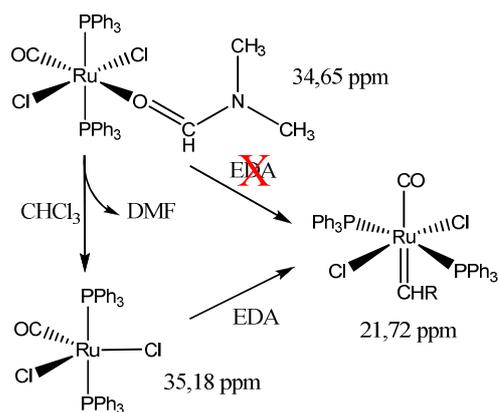


Figura 26: Mecanismo proposto para a formação do carbeno a partir do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em solução.

4.2.5. Atividade dos complexos para ROMP de norborneno

4.2.5.1. Atividade do complexo [RuCl₂(PPh₃)₃]

O complexo precursor [RuCl₂(PPh₃)₃] já teve sua atividade catalítica frente a ROMP de norborneno investigada à 50 °C⁴⁸, como pode ser visto na Tabela 10. Nos estudos realizados a 25 °C mostrou-se inerte. Os dados de rendimento apresentados para esse complexo foram obtidos em reações de polimerização de 5 min enquanto a atividade catalítica dos complexos carbonílicos neste trabalho foi investigada por 1 h. No entanto, os valores para o complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] servem de base para uma correlação entre a estrutura e a atividade deste complexo, permitindo que as mudanças eletrônicas provocadas pela presença do ligante CO nos complexos possam ser avaliadas.

Tabela 10: Rendimentos de reação para ROMP de NBE utilizando como precursor catalítico o complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] variando a razão NBE/Ru; à 50 °C, por 5 min, 48 μmol de EDA, [Ru] = 1,04 μmol, 2 mL de CHCl₃.

[NBE]/[Ru]				
1000	2000	3000	4000	5000
43%*	57%*	65%*	67%*	70%*

*39

Observa-se que ocorre um aumento nos valores de rendimento com a variação da razão monômero/iniciador até [NBE]/[Ru] = 3000, depois do qual os valores se mostram constantes

em torno de 70%. Como já apresentado anteriormente (seção 4.2.4.5), foi proposto que o mecanismo para a formação do carbeno por RMN de ^{31}P envolve a espécie pentacoordenada inicialmente em solução, no qual parte sofre dimerização que ocorre prontamente quando em solução. Isso diminui a quantidade das espécies ativas em solução diminuindo a eficiência do pré-catalisador. Essa é a razão pela busca do Grupo por catalisadores que possam formar o catalisador *in situ* na ausência de reações secundárias como a formação de dímeros.

4.2.5.2. Atividade do complexo [*cct*-RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₂]

Os dados de rendimento de polimerização apresentados na Tabela 11 mostram a variação nos valores de rendimento com a variação da razão [NBE]/[Ru] durante o intervalo de 500 a 10000, a 50 °C, por 60 min. Foram observados rendimentos $\leq 1\%$ no qual, como mostrado no gráfico (Figura 27), representou um decréscimo exponencial nos valores percentuais de rendimento. Porém, quando comparado à massa de polímero em gramas, observa-se que os valores absolutos aumentam (Tabela 11). Este aumento no valor em gramas é muito pequeno (na ordem de 10^{-3}) frente à quantidade de monômero adicionada, resultando em valores de massa de polímero praticamente constantes. Por isso, no cálculo de rendimento percentual a razão entre a massa de polímero e a massa de monômero utilizada, resulta na diminuição dos valores de rendimento. Esses baixos valores de rendimento mostram que o complexo **2** apresenta baixa atividade catalítica para a ROMP de NBE, comportamento este que corrobora com os dados de RMN de ^{31}P em que não apresentou nenhuma mudança na esfera de coordenação, como discutido anteriormente.

Neste caso, é importante considerar que o uso de pré-catalisadores para iniciar as reações de ROMP exige que estes sejam complexos versáteis em solução, facilitem a formação da espécie ativa do catalisador (Ru=CHR) e posteriormente a coordenação do

monômero (NBE). No entanto, em se tratando de um sistema hexacoordenado, a labilidade da molécula é um fator determinante que exige a presença de dois sítios coordenantes livres *cis* posicionados para a conclusão da etapa de iniciação. Assim, a inércia da molécula *cct*-[RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₂], em se tratando do catalisador gerado *in situ*, prejudica sua atividade catalítica.

Tabela 11: ROMP de NBE utilizando como precursor catalítico o complexo *cct*-[RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₂] variando a razão NBE/Ru; à 50 °C, por 1 h, 48 µmol de EDA, [Ru] = 1,33 µmol.

[NBE]/[Ru]	Rendimento (%)	Média
500	0,92	0,90
	0,89	
1000	1,04	1,0
	0,97	
5000	0,32	0,40
	0,48	
10000	0,32	0,28
	0,24	

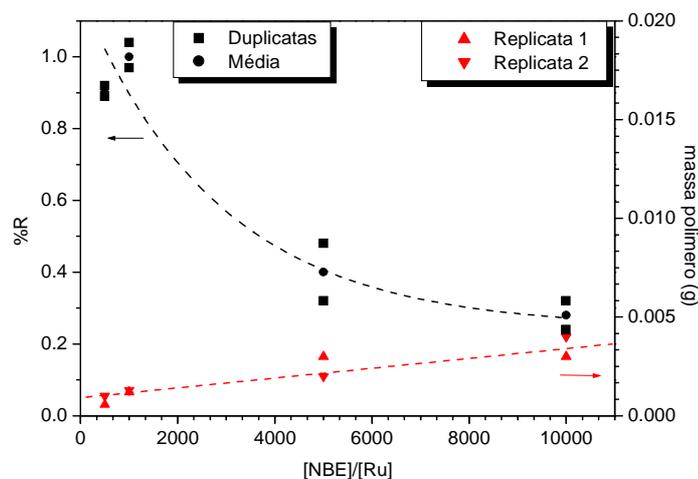


Figura 27: Gráfico de rendimento (%) versus $[NBE]/[Ru]$ versus massa de polímero (g) para o complexo $cct-[RuCl_2(CO)_2(PPh_3)_2]$ em ROMP de NBE à 50 °C, por 1 h, 48 μ mol de EDA, $[Ru] = 1,33 \mu$ mol.

4.2.5.3. Atividade do complexo $ttt-[RuCl_2(CO)_2(PPh_3)_2]$

Os dados da Tabela 12 mostram a variação dos valores de rendimento de polimerização em função da variação da razão $[NBE]/[Ru]$ utilizando o complexo **3** como pré-catalisador. Os resultados mostram que o rendimento aumenta linearmente conforme aumenta a razão de 500 até 2000, depois do qual se mantém constante em torno de 3%.

O comportamento indicado na Figura 28 é diferente do respectivo isômero **2** que mostrava um decréscimo exponencial com o aumento da razão $[NBE]/[Ru]$. Diferentemente de **2**, **3** reage com EDA e forma a espécie ativa $Ru=CHR$ possibilitando a ocorrência da etapa de iniciação. Nesse caso, o fato dos valores de rendimento crescerem com o aumento da razão é um indicativo da atividade do complexo para a ROMP. Isso porque na propagação, embora o complexo resultante aumente em tamanho pelo crescimento da cadeia (devido a incorporação de monômero), sua reatividade frente às olefinas cíclicas que ainda não reagiram

é similar à do iniciador Ru=CHR. Como consequência, verifica-se que enquanto houver monômero presente no sistema a cadeia cresce, justificando a observação do aumento de rendimento com o aumento da razão monômero/iniciador. Isso é característico dos catalisadores utilizados em ROMP^{1,2,7}.

A atividade do complexo embora baixa confirma que após a formação do carbeno, um outro sítio livre é gerado para a posterior coordenação da olefina. Além da saída de um ligante CO, outro ponto da molécula em que a competição π é bastante elevada é o das duas fosfinas *trans* no eixo equatorial. Uma importante consideração que deve ser feita neste caso é a de que a liberação dos ligantes para a formação da primeira unidade polimérica não ocorre numa velocidade apreciável a ponto de permitir bons rendimentos de reação. Isso provavelmente acontece pelo fato do equilíbrio estar pouco deslocado no sentido da dissociação do ligante. Constata-se desta forma, que comparado à estrutura do complexo **2**, a mudança na posição dos grupos carbonil e dos cloretos pode ser uma importante modulação eletrônica para a atividade dos complexos.

Tabela 12: ROMP de NBE utilizando como precursor catalítico o complexo *ttt*-[RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₂] variando a razão NBE/Ru; à 50 °C, 48 μmol de EDA, [Ru] = 1,33 μmol.

[NBE]/[Ru]	Rendimento (%)	Média
500	0,32	0,37
	0,41	
1000	0,55	0,57
	0,56	
5000	3,73	3,75
	3,77	
10000	2,68	2,95
	3,22	

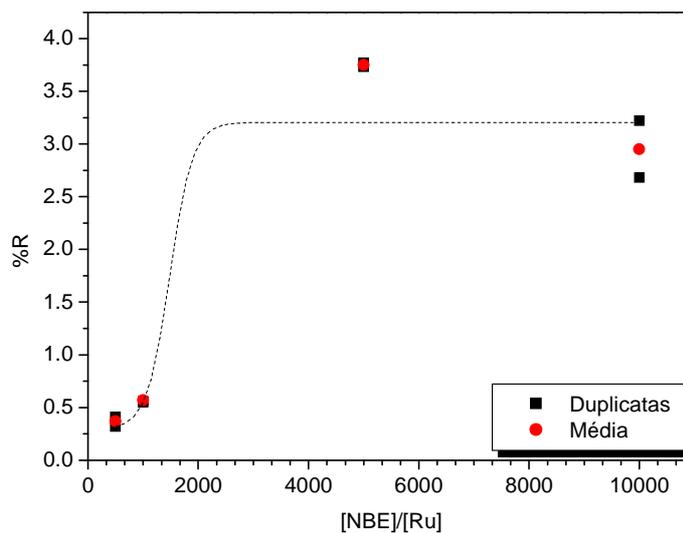


Figura 28: Gráfico de rendimento (%) versus [NBE]/[Ru] para o complexo *ttt*-[RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₂] em ROMP de NBE à 50 °C, por 1h, 48 μmol de EDA, [Ru] = 1,33 μmol.

4.2.5.4. Atividade do Complexo [RuCl₂(CO)₂(PPh₃)(pip)]

O teste de polimerização realizado com [RuCl₂(CO)₂(PPh₃)(pip)] utilizando como parâmetros a razão [NBE]/[Ru] = 5000, tempo reacional de 1 h e temperatura 50°C indicou que não há atividade catalítica de polimerização. Neste caso, observa-se que embora a molécula apresente um ponto lábil não há formação de poliNBE. A análise da estrutura do complexo comprova a dificuldade na perda de um segundo ligante em solução quando se observa os sistemas pip *trans* a CO e Cl *trans* a Cl. Nestes sistemas existem os sinergismos pip→Ru→CO e Cl→Ru←Cl no qual o centro metálico recebe densidade eletrônica e por isso não há competição π que favoreça a saída de algum ligante. Como é necessária a presença de dois sítios de coordenação *cis*-posicionados, a etapa de iniciação não é completada. No entanto, como a labilidade da molécula é apenas um dos fatores que determinam a atividade catalítica de um complexo, outros fatores podem estar associados à não atividade do complexo.

4.2.5.5. Atividade do Complexo [RuCl₂(CO)(PPh₃)₂(DMF)]

Pode-se observar através da Tabela 13 a variação nos valores de rendimento com a variação da razão [NBE]/[Ru] durante o intervalo de 500 a 10000, a 50 °C, por 60 min. O gráfico desta variação é ilustrado na Figura 29 onde, por extrapolação da sigmóide traçada, verificou-se que ocorre aumento linear nos valores de rendimento com o aumento da razão monômero/iniciador até [NBE]/[Ru] = 2500, depois do qual o aumento da razão leva a valores constantes de rendimento próximos de 24%. Quando comparados aos sistema ácido-π em estudo, os valores obtidos com os outros complexos mostraram que esse complexo com o

ligante DMF apresentou valores relativamente altos de rendimento de poliNBE na temperatura de 50 °C e por isso foi estudada sua atividade à 25 °C.

Tabela 13: ROMP de NBE utilizando como precursor catalítico o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ variando a razão NBE/Ru; à 50 °C, por 1 h, 48 μmol de EDA, $[\text{Ru}] = 1,25 \mu\text{mol}$, 2 mL de CHCl_3 .

[NBE]/[Ru]	Rendimento (%)	Média
10000	23,2	24,2
	25,2	
5000	23,4	25,0
	26,5	
1000	8,3	8,6
	8,9	
500	4,9	4,8
	4,7	

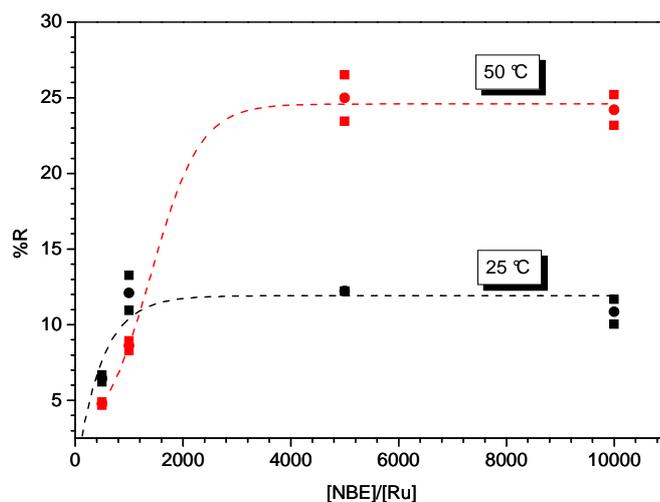


Figura 29: Gráfico de rendimento (%) versus $[NBE]/[Ru]$ para o complexo $[RuCl_2(CO)(PPh_3)_2(DMF)]$ em ROMP de NBE à 25 e 50 °C, 48 μ mol de EDA, $[Ru] = 1,25 \mu$ mol, 2 mL de $CHCl_3$.

O estudo da atividade catalítica do complexo a 25 °C resultou nos valores de rendimento de poliNBE apresentados na Tabela 14 e Figura 29. O perfil da curva foi similar àquele apresentado a 50 °C, porém o crescimento linear do rendimento com o aumento da razão monômero/iniciador é verificado até $[NBE]/[Ru] = 1000$, por extrapolação gráfica, e a saturação nos valores de rendimento ocorre em torno de 12%.

Tabela 14: ROMP de NBE utilizando como precursor catalítico o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ variando a razão NBE/Ru; à 25 °C, por 1 h, 48 μmol de EDA, $[\text{Ru}] = 1,25 \mu\text{mol}$, 2 mL de CHCl_3 .

[NBE]/[Ru]	%R	Média
10000	10,0	10,8
	11,7	
5000	12,2	12,2
	12,2	
1000	13,3	12,1
	10,9	
500	6,7	6,4
	6,2	

O gráfico para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ nas duas temperaturas estudadas (Figura 29) mostra que a menores razões monômero/iniciador o rendimento praticamente não foi influenciado pela temperatura, enquanto em maiores razões verifica-se que o rendimento dobra quando a temperatura é 50 °C.

De acordo com a termodinâmica da polimerização, tem-se que a temperatura e a concentração na qual a ROMP é conduzida tem forte influencia sobre o resultado da polimerização^{1,2}. Geralmente as condições mais favoráveis para uma reação de ROMP eficiente são usar a maior concentração de monômero na temperatura mais baixa possível. Soluções mais diluídas e maiores temperaturas representam diminuição da entropia inicial desfavorecendo entropicamente o sistema^{1,2}. No entanto, estudos de atividade catalítica para ROMP são realizados em temperaturas maiores, pois pode existir uma dependência térmica na

reação de iniciação dos complexos. A temperatura pode favorecer tanto a liberação de ligantes da esfera de coordenação do precursor catalítico como também a formação da ligação metal-carbeno na reação com EDA.

Estudos com o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ nas temperaturas 25 e 50 °C mostraram como a etapa de iniciação e a entropia do sistema foram afetadas pela temperatura nas diferentes razões monômero/iniciador (Figura 29). Nas razões maiores $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ e 10000 , pôde-se verificar que provavelmente o aumento de 25 para 50 °C na temperatura reacional resultou em maior dissociação do DMF favorecendo a formação do carbeno na etapa de iniciação de tal forma que o rendimento foi duas vezes maior. Nestes dois sistemas, como a entropia inicial era grande, a ROMP foi favorecida mesmo a maior temperatura. No entanto, nas razões $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 500$ e 1000 o fato dos valores de rendimento de poliNBE praticamente não variarem com a temperatura, mostra que o fator entrópico foi o limitante para o rendimento já que à 50 °C a formação da primeira unidade polimérica se mostrou favorecida.

O estudo das características dos polímeros obtidos, como a massa molar média (M_n) e o índice de polidispersidade (IPD; M_w/M_n), permitem medir o efeito da temperatura na ROMP de NBE utilizando o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ como precursor catalítico. Desta forma, pode-se determinar as condições de polimerização em que se obtém polímeros com as melhores propriedades.

A partir dos valores apresentados na Tabela 15, verifica-se que a 25 °C ocorre o crescimento das cadeias poliméricas com o aumento da razão monômero/iniciador e a conseqüente diminuição do IPD. A 25 °C, como a dissociação do DMF é menor, uma pequena fração das moléculas do complexo forma o catalisador $\text{Ru}=\text{CHR}$ *in situ*. Desta forma, poucas cadeias são iniciadas e por isso a presença de mais monômero no meio

reacional, dada por maiores razões $[NBE]/[Ru]$, contribuem para a formação de polímeros com maiores valores de M_n .

As polimerizações realizadas a 50 °C indicam que os polímeros obtidos apresentam massa molar média próxima de 30000 g/mol independente da razão $[NBE]/[Ru]$ (Tabela 15). Isso porque a 50 °C a dissociação é mais favorecida resultando numa quantidade maior de moléculas de catalisador formada. Com isso, uma quantidade maior de cadeias é iniciada e por isso cadeias menores nesta temperatura são obtidas.

Nas duas temperaturas em estudo, observou-se uma diminuição do IPD (M_w/M_n) com o aumento da razão monômero/iniciador, ocorrendo de forma mais acentuada a 25 °C. Isso pode ser justificado pelo fato de que quando cadeias poliméricas atingem um determinado tamanho, fatores estéricos causados pelo enovelamento da cadeia em crescimento podem dificultar seu o crescimento. Isso favorece o crescimento de cadeias menores, permitindo que alcancem o tamanho das cadeias maiores. Assim, menores valores de IPD podem ser alcançados.

É importante ressaltar que nos sistemas em que o catalisador é gerado *in situ*, a etapa de iniciação envolve um estágio adicional quando comparado aos sistemas *ex situ*, a formação da ligação metalcarbeno. Desta forma, a constante de iniciação (k_i) está condicionada também à velocidade em que o $Ru=CHR$ é formado. Apesar dos sistemas *in situ* possuírem altos valores de $k_i^{1,2}$, acabam sendo menores do que aqueles dos complexos bem definidos e como consequência, maiores valores de IPD podem ser observados. Assim, os valores de IPD obtidos para o precursor catalítico analisado são considerados moderados, o que mostra que o complexo possui uma relação k_p/k_i baixa⁴⁹.

Tabela 15: Valores de M_n , M_w e IPD (M_w/M_n) obtidos na síntese de poliNBE nas temperaturas de 25 e 50 °C, utilizando o complexo $[RuCl_2(CO)(PPh_3)_2(DMF)]$ como precursor catalítico; $[Ru] = 1,25 \mu\text{mol}$, 2 mL de $CHCl_3$, por 1 h, 48 μmol de EDA.

Temperatura	[NBE]/[Ru]	$M_n \times (10^4)$	$M_w \times (10^4)$	IPD (M_w/M_n)
25 °C	10000	13,3	22,9	1,71
	5000	6,2	10,0	1,62
	1000	7,4	1,4	1,87
	500	1,7	2,7	1,87
50 °C	10000	3,0	5,2	1,73
	5000	2,6	4,6	1,74
	1000	1,1	1,9	1,73
	500	3,3	7,0	2,09

Em se tratando da variável concentração, realizou-se o estudo do rendimento de polimerização em função da diluição do sistema (volume de solvente) a fim de verificar o quão sensível o sistema é a essa variável. A variação de volume de solvente de 2 a 8 mL resultou nos valores mostrados na Tabela 16 e na Figura 30. Neste caso, a diluição do sistema de 2 em 2 mL representou uma diminuição significativa na entropia inicial do sistema propiciando uma queda exponencial nos valores de rendimento de 12,2 para 2,5%.

Tabela 16: ROMP de NBE utilizando como precursor catalítico o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ variando o volume de CHCl_3 ; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$, à 25 °C, por 1 h, 48 μmol de EDA, $[\text{Ru}] = 1,25 \mu\text{mol}$.

V solvente (mL)	%R	Média
2	12,2	12,2
	12,2	
4	5,5	5,7
	5,9	
6	2,3	2,9
	3,6	
8	2,1	2,5
	2,97	

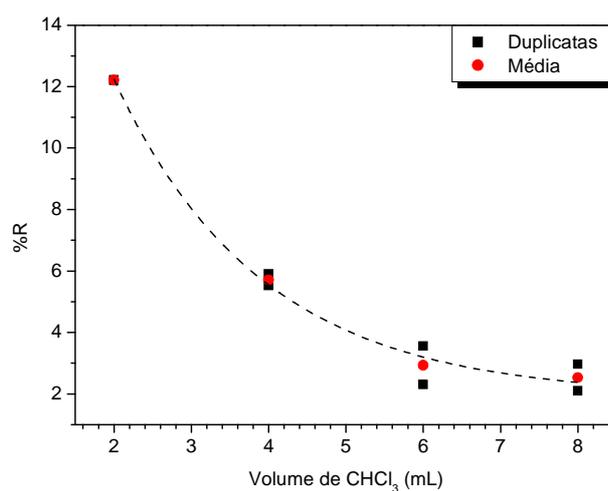


Figura 30: Gráfico de rendimento (%) versus volume de CHCl_3 (mL) para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em ROMP de NBE à 25 °C, por 1 h, 48 μmol de EDA, $[\text{Ru}] = 1,25 \mu\text{mol}$.

4.2.5. Estudos do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ por espectroscopia na região do UV-visível

Os espectros eletrônicos na região do UV-visível em função do tempo para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ foram realizados a fim de observar as mudanças espectrais do complexo em solução. O surgimento, o desaparecimento ou mesmo o deslocamento de bandas são informações importantes a respeito da dinâmica do complexo em solução. O entendimento do comportamento em solução do precursor catalítico é importante para elucidar propriedades catalíticas que justifiquem sua reatividade para reações de ROMP.

A Figura 31 a) mostra o espectro de absorção do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em função do tempo por 2 h à 25 °C partindo de uma solução $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Fica evidente, além do processo que ocorre em 450 nm, a presença de um ponto isobéstico próximo de 330 nm referente a um processo que ocorre em valores de absorvância maior que 1,5. O experimento realizado com uma solução $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ torna evidente esse processo e a sua modificação com o tempo é apresentada na Figura 31 b).

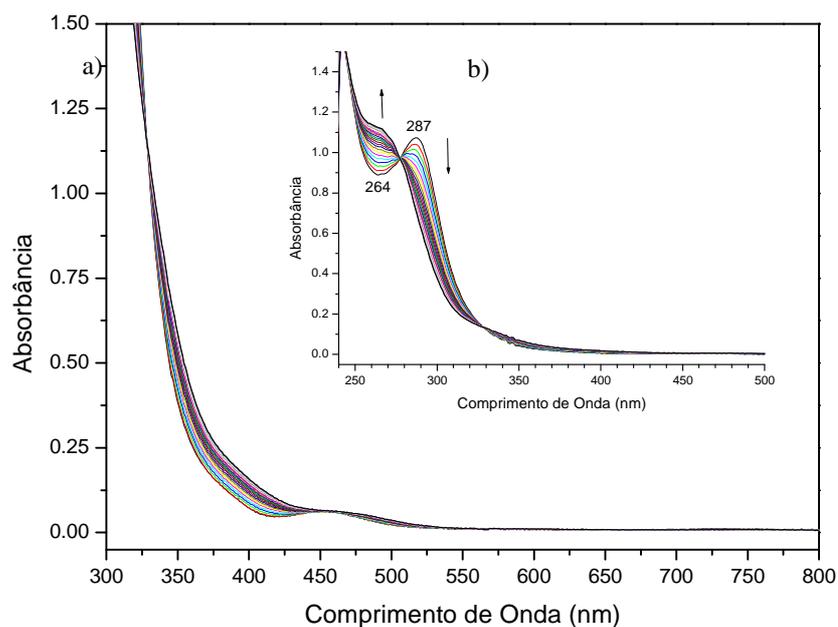


Figura 31: Espectros de absorção do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em função do tempo com medidas de 5 em 5 min por 2 h à 25 °C, (a) solução $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e (b) solução $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

A partir do gráfico de absorbância em função do tempo (Figura 32 a) pôde-se obter o valor de A_∞ e construir o gráfico de $\ln(A_\infty - A_t)$ em função tempo (Figura 32 b). Por meio deste gráfico pode-se determinar a constante de pseudo-primeira ordem e obter o valor de $t_{1/2}$ para a reação do complexo em solução.

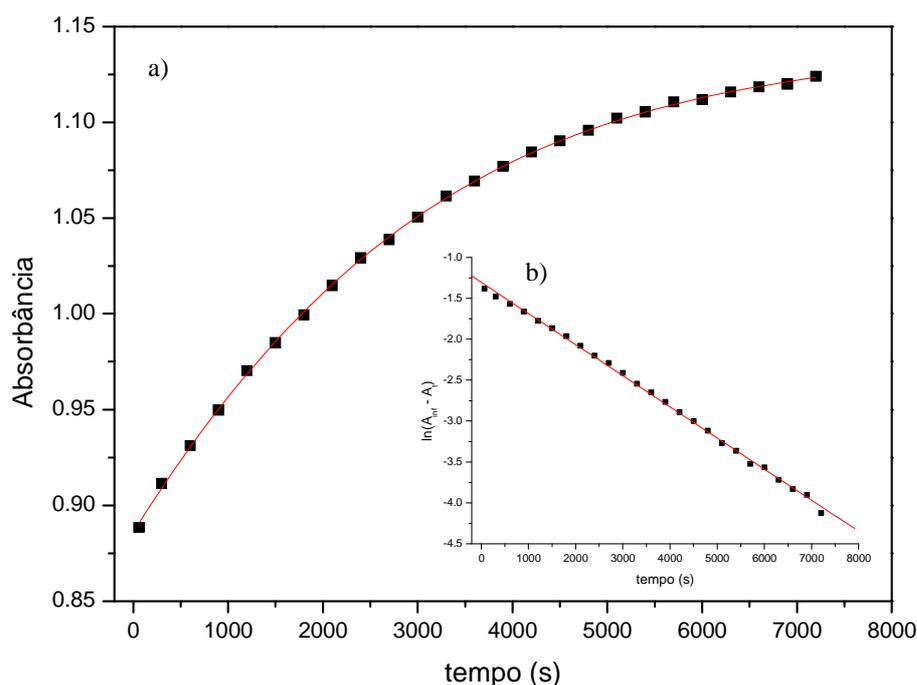


Figura 32: (a) Gráfico de absorbância versus tempo e (b) Gráfico de $\ln(A_{\infty}-A_t)$ versus tempo para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em $\lambda = 264 \text{ nm}$ por 2 h à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dessa forma pode-se verificar que a reação em solução do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ se completa em aproximadamente em 130 min (8000 s) com um $t_{1/2} = 35 \text{ min}$ e $k_{\text{obs}} = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

De acordo com os dados obtidos por RMN de ^{31}P , o que ocorre em solução é uma reação de dissociação no qual o ligante DMF é liberado. Os experimentos realizados pela espectroscopia na região do UV-visível corroboram com essa observação. Na concentração de $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, as transições de alta intensidade na região do ultravioleta, 287 e 264 nm, são observadas. Em complexos similares como $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{B})(\text{L})]$ (onde B = PPh_3 , py or pip; L = 2-hidroxi-1-naftilidenoimina)⁵¹ e $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{ap-R})]$ (onde ap = 2-(arilazo)fenolato e R = $-\text{H}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Me}$, $-\text{OMe}$, $-\text{OEt}$)⁵², essas transições são observadas de 272–254 nm e 277–267 nm respectivamente. Essas bandas foram atribuídas a transições do

tipo $\pi-\pi^*$ que ocorrem nos orbitais dos ligantes azometino e 2-(arilazo)fenolato, respectivamente, se caracterizando como transições centradas nos ligantes (CL).

Assim, observando-se o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$, nota-se inicialmente uma banda em 287 nm ($\epsilon = 21464$) que ao longo do tempo desaparece, enquanto surge outra banda em 264 nm. Ambas podem ser atribuídas a transições do tipo $\pi-\pi^*$ para elétrons localizados no ligante DMF, porém a de menor energia atribuída ao DMF coordenado e a de maior energia ao DMF livre, o que concordaria com a observação por RMN. A comprovação para tal fato foi a observação do comportamento do complexo em solução em excesso de DMF (Figura 33). Nota-se que apesar da banda na região de 280 nm ser um pouco afetada pela presença do DMF, permanece inalterada durante as 2 h do experimento enquanto a banda em 264 nm foi suprimida.

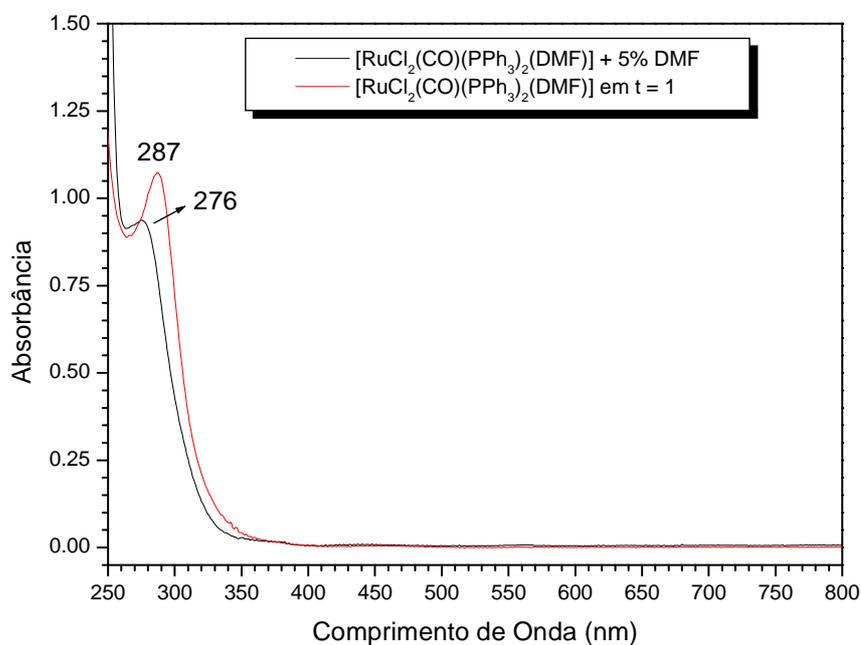


Figura 33: Espectro de absorção do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em CHCl_3 no tempo inicial $t = 1$ (vermelho); em CHCl_3 com 5% de DMF (preto).

Realizando-se experimentos com solução mais concentrada (5.10^{-3} mol.L⁻¹), observou-se o processo na região de 450 nm o qual não estava claro o bastante na concentração de 5.10^{-4} mol.L⁻¹ (Figura 34 a).

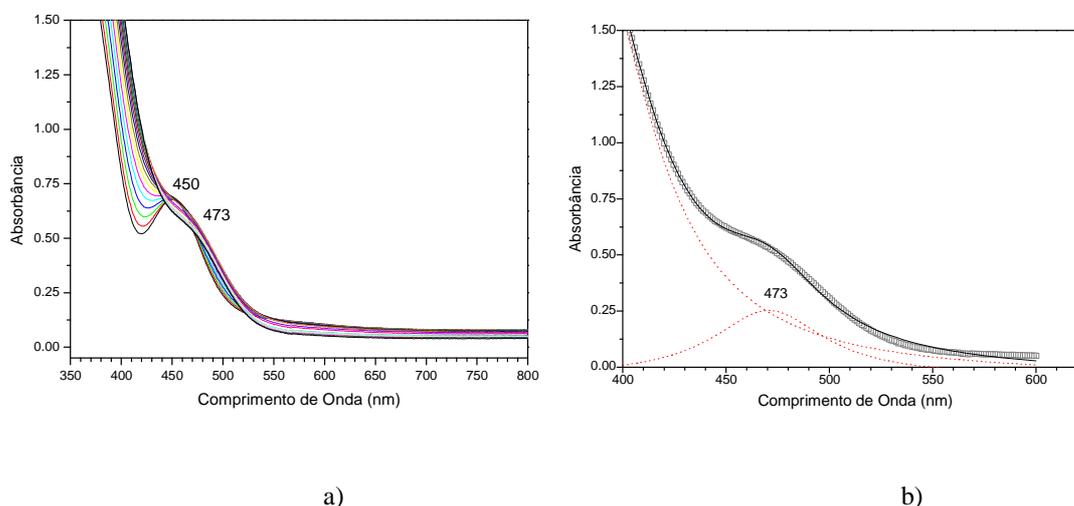


Figura 34: Espectro de absorção do complexo $[RuCl_2(CO)(PPh_3)_2(DMF)]$ em função do tempo com medidas de 5 em 5 min por 2 h à 25 °C em solução 5.10^{-4} mol.L⁻¹ (a); deconvolução da banda obtida no tempo $t = 2$ h (b).

Nota-se que ao longo do tempo, a banda em 450 nm se torna um ombro que depois diminui de intensidade, observando-se então o surgimento de um ombro, deconvoluido em uma banda em 473 nm (Figura 34 b). Nos mesmos complexos similares citados anteriormente $[RuCl(CO)(PPh_3)(B)(L)]$ e $[Ru(CO)(PPh_3)_2(ap-R)]$, observam-se bandas na região do visível de 464–419 nm e 402–397 nm respectivamente. Essas bandas foram atribuídas a transições de transferência de carga metal→ligante (TCML) de um orbital HOMO t_2 preenchido do rutênio para um orbital LUMO π^* vazio do ligante ou orbitais vazios de maior energia de outros fragmentos dos ligantes.

As duas bandas observadas para o complexo $[RuCl_2(CO)(PPh_3)_2(DMF)]$ podem ser atribuídas a transições TMLC, porém a de menor energia à espécie hexacoordenada e a outra à espécie formada com a liberação do DMF. Essas proposições foram comprovadas pela

realização de um experimento com excesso de 5% de DMF e outro experimento em 100% THF, ambos na concentração de complexo de 5.10^{-3} mol.L⁻¹. Quando o complexo foi dissolvido em solução de clorofórmio contendo 5% de DMF (Figura 35 a), observou-se apenas uma banda em 448 nm que se manteve inalterada durante as 2 h de experimento mostrando que o ombro em 473 nm foi suprimido.

O experimento em THF foi realizado para observar possível deslocamento da banda TCML visto que essa transição se mostra sensível a mudança de solventes que podem polarizar a ligação⁵⁰. Neste caso, observa-se na Figura 35 b) que a solução do complexo em THF resultou em um deslocamento da banda de 7 nm mostrando-se inalterada no período analisado, o que caracteriza a transição como TCML. O não surgimento de outras bandas indica que a dissociação do complexo provavelmente não ocorre neste solvente, pelo menos não durante o período de 2 h.

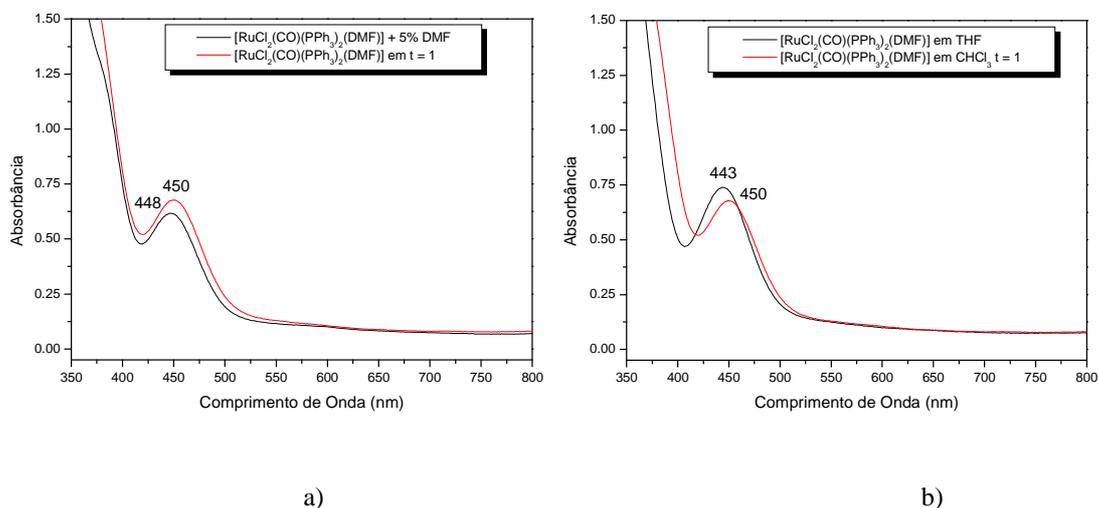


Figura 35: Espectro de absorção do complexo [RuCl₂(CO)(PPh₃)₂(DMF)] em CHCl₃ no tempo t = 1 (vermelho) e em CHCl₃ com 5% de DMF (preto) (a); em CHCl₃ no tempo t = 1 (vermelho) e em THF (preto) (b).

V. CONCLUSÃO

Os estudos preliminares com o complexo $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3]$, um sistema d^8 de 16 elétrons, mostraram que trata-se de um sistema altamente reativo devido ao seu forte caráter dissociativo com a perda de uma PPh_3 . Porém, o fato de não possuir uma longa estabilidade no estado sólido, tornou-o inviável para os estudos em ROMP.

O complexo $cct\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ apresentou uma forte ligação $\text{Ru}-\text{CO}$, porém ligações $\text{Ru}-\text{Cl}$ e $\text{Ru}-\text{P}$ mais fracas. A doação $\pi \text{ Cl} \rightarrow \text{Ru} \rightarrow \text{CO}$ provoca relativa estabilidade ao complexo de tal forma que a competição π entre as PPh_3 não é forte a ponto de provocar a labilização do complexo em solução. O teste de sua atividade em reações de polimerização mostrou rendimentos menores que 1%, configurando-o como inerte para reações de ROMP.

No isômero $ttt\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, verificou-se que a ligação $\text{Ru}-\text{CO}$ apresentou a mesma força que a do respectivo isômero cct , influenciando fortemente as ligações com os outros ligantes. As ligações $\text{Ru}-\text{Cl}$ e $\text{Ru}-\text{P}$ se mostraram mais fortes pelo favorecimento do sinergismo $\text{Cl} \rightarrow \text{Ru} \rightarrow \text{P}$. Esse efeito somado a forte competição- $\pi \text{ OC} \leftarrow \text{Ru} \rightarrow \text{CO}$ resultou numa labilização do complexo, porém numa pequena fração. Como consequência, verificou-se que o complexo é ativo para ROMP embora proporcione baixos rendimentos, no máximo 3%.

A presença de um ligante doador- σ neste sistema ácido- π , como a pip no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$, influenciou a força das ligações e conseqüentemente na atividade catalítica. A pip *trans* a um CO favoreceu a transferência $\text{pip} \rightarrow \text{Ru} \rightarrow \text{CO}$, fortalecendo a ligação $\text{Ru}-\text{CO}$ e também a ligação $\text{Ru}-\text{Cl}$ que foi a mais forte dentre os complexos estudados. Neste complexo a competição eletrônica foi entre o CO e a PPh_3 , a qual foi liberada em solução. Embora constatada a liberação de um ligante, o complexo mostrou-se

inativo para ROMP e isso provavelmente ocorreu pela ausência de outro sítio livre que permitisse a coordenação da olefina e, por conseguinte a etapa de iniciação.

O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$, o qual apresenta um ligante DMF fracamente ligado, mostrou a maior atividade. Por possuir um CO a menos, mostrou a maior retrodoação $\text{Ru} \rightarrow \text{CO}$ e uma forte ligação $\text{Ru}-\text{Cl}$. Isso favorece o fluxo eletrônico $\text{Cl} \rightarrow \text{Ru} \rightarrow \text{P}$, que resulta nos fósforos mais desblindados dentre os complexos estudados. O fortalecimento da ligação $\text{Ru}-\text{P}$ favorece a liberação em solução do ligante DMF *trans* a um CO, fracamente coordenado ao Ru.

Desta forma, o complexo mostrou um equilíbrio em solução que pôde ser acompanhado e a sua reatividade frente a ROMP de NBE pode ser avaliada de acordo com vários parâmetros. Os experimentos realizados a 50 °C proporcionaram polímeros com os maiores rendimentos, porém com massas menores e valores de IPD maiores. No entanto, os polímeros obtidos a 25 °C geraram polímeros com rendimentos menores, mas em uma relação linear entre os valores de M_n e a razão $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$, seguidos de menores valores de IPD.

Deve ser lembrado que o complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ apresenta 70% de rendimento de ROMP com valores de M_n e IPD de 10^6 g/mol e 1,40, respectivamente na razão $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ à 50 °C. Obviamente o rendimento de reação é nominalmente superior ao do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ que foi de 12,2 a 25 °C e 25,0 a 50 °C. Entretanto, considerando que apenas cerca de 1/3 do complexo é ativo, segundo dados de RMN de ^{31}P a 25 °C, pode-se dizer que esse complexo carbonílico apresenta atividade no mínimo equivalente ao do precursor, isto é, cerca de 36% a 25 °C e 75% a 50 °C. Ainda, deve ser observado que os valores de M_n e IPD são $6 \cdot 10^4$ g/mol e 1,6 a 25 °C e $3 \cdot 10^4$ e 1,7 a 50 °C, que são expressivos frente ao precursor e a sistemas como observado na Tabela 17.

Tabela 17: ROMP de norborneno para alguns precursores catalíticos.

Complexo	T (°C)	T (min)	R%	M _n (x10 ⁴)	IPD
[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	50	5	70	190,0	1,40
[RuCl ₂ (CO) ₂ (PPh ₃)(pip)] ^a	25	5	100	120,0	1,90
[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (pep)] ^b	25	5	100	3,5	3,00
[RuCl ₂ (CO) ₂ (PPh ₃)(py) ₂] ^a	50	5	67	4,2	1,32
[RuCl ₂ (CO)(PPh ₃) ₂ (DMF)]	50	60	25	6,2	1,62

^a ref. 29^b ref. 36

Os dados obtidos neste trabalho permitem concluir que a atividade para ROMP de NBE pode ser alcançada por sistemas ácidos que utilizem o CO como ligante ancilar. No entanto, em se tratando de complexos hexacoordenados, a etapa de iniciação somente ocorrerá quando a liberação de dois sítios de coordenação *cis*-posicionados for favorecida. No caso dos complexos estudados, verificou-se que a estrutura foi fundamental para o favorecimento da labilização, que ocorreu de maneira considerável quando a competição- π foi mais forte. Considerando os bons valores de M_n e IPD, pode-se dizer que existe uma possibilidade de estudos com complexos ligados a CO, desde que se busque formas de labilizar os ligantes como ocorreu com o complexo contendo o DMF como ligante ancilar.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. IVIN, K.J.; MOL, J.C. Olefin metathesis and metathesis polymerization. New York: Academic Press, 1997. p. 472-496.
2. BIELAWISKI, C. W.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. Progress in Polymer Science, v. 32, p. 1-29, 2007.
3. MOL, J.C. Industrial applications of olefin metathesis. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 213, p. 39-45, 2004.
4. KRAUSE, JENS OLAF. Development of new ruthenium catalysts for homogeneous and heterogeneous olefin-metathesis. 2004. 98 f. Tese (Doutorado) – Institut für Technische Chemie, Technische Universität München, Munique, 2004.
5. GRUBBS, R.H. Olefin methathesis. Tetrahedron, v. 60, p. 7117-7140, 2004.
6. GRUBBS, R. H. Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (Nobel Lecture). Angewandte Chemie International Edition, v. 45, p. 3760-3765, 2006.
7. FRENZEL, U.; NUYKEN, O. Ruthenium-based methathesis initiators: development and use in ring-opening methathesis polymerization. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, v. 60, p. 2895-2916, 2002.
8. ASTRUC, D. The metathesis reactions: from a historical perspective to recent developments. New Journal of Chemistry, v. 29, p. 42-56, 2005.
9. CALDERON, N.; OFSTEAD, E.; WARD, S. P.; JUDY, W. A.; SCOTT, K. W. Olefin metathesis .I. acyclic vinylenic hydrocarbons. Journal of American Chemical Society, v. 90, p. 4133-4140, 1968.
10. MATOS, J. M. E.; BATISTA, N. C.; CARVALHO, R. M.; SANTANA, S. A. A.; PUZZI, P. N.; SANCHES, M.; LIMA-NETO, B. S. Metátese de olefinas no Brasil: - "Brazil is ROMPing it!". Química Nova, v. 30, p. 431-435, 2007.

11. Ivin, K. Olefin metathesis and metathesis polymerization: a historical perspective. Dordrecht: Kluwer Academic Publ, 1990. p.1.
12. 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. *Journal of the American Chemical Society*, v. 114, p. 3974-3975, 1992.
13. NGUYEN, S.T.; GRUBBS, R.H.; ZILLER, J.W. Syntheses and activities of new single-component, ruthenium-based olefin metathesis catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, v. 115, p. 9858-9859, 1993.
14. FU, G.C.; NGUYEN, S.T.; GRUBBS, R.H. Catalytic ring-closing metathesis of functionalized dienes by a ruthenium carbene complex. *Journal of the American Chemical Society*, v. 115, p. 9856-9857, 1993.
15. HERRMANN, W.A.; ELISON, M.; FISCHER, J.; KOCHER, C.; ARTUS, G. R. J. Coordination chemistry and mechanisms of metal-catalyzed CC coupling reactions. 9. Metal complexes of N-heterocyclic carbenes - a new structural principle for catalysts in homogeneous catalysis. *Angewandte Chemie, International Edition in English*, v. 34, p. 2371-2374, 1995.
16. FRENZEL, U.; WESKAMP, T.; KOHL, F.J.; SCHATTENMANN, W. C.; NUYKEN, O.; HERRMANN, W.A. N-Heterocyclic carbenes: application of ruthenium-alkylidene complexes in ring-opening metathesis polymerization. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 586, p. 263-263, 1999.
17. SCHOLL, M.; DING, S.; LEE, C. W.; GRUBBS, R.H. Synthesis and activity of a new generation of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with 1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene ligands. *Organic Letters*, v. 1, p. 953-956, 1999.
18. COTTON, F. A.; WILKINSON, G. *Advanced Inorganic Chemistry: A comprehensive text*. New York: John Wiley and Sons, 1980. p. 1049-1080.
19. WAKATSUKI, Y.; YAMAZAKI, H. Some organometallic chemistry of ruthenium(II). *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 500, p. 349-362, 1995.
20. SCHROCK, R. R. Multiple metal-carbon bonds for catalytic methathesis reaction (Nobel lecture). *Angewandte Chemie Internaciona Edition*, v. 45, p. 3748-3759, 2006.

21. CHAUVIN, Y. Olefin metathesis: The early days (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, v. 45, p. 3740-3747, 2006.
22. BIELAWISKI, C.; GRUBBS, R. H. Living-opening polymerization. *Progress in Polymer science*, v. 32, p. 1-29, 2007.
23. WESKAMP, T.; SCHATTENMANN; SPIEGLER, M.; HERRMANN, W.A. A novel class of ruthenium catalysts for olefin metathesis. *Angewandte Chemie, International Edition*, v. 37, p. 2490-2493, 1998.
24. HAMILTON, J.G.; IVIN, K.J.; ROONEY, J.J. Microstructure and mechanism of formation of the ring-opened polymers of SYN- and AATI-7-methylbicyclo-[2.2.1]hept-2-ene initiated with metathesis catalysts. *Journal of Molecular Catalysis*, v. 28, p. 255-278, 1985.
25. BELL, B.; HAMILTON, J.G.; MACKEY, O.N.D.; ROONEY, J.J. Microstructure of ring-opened polymers and copolymers of norbornadiene. *Journal of Molecular Catalysis*, v. 77, p. 61-73, 1992.
26. Hamilton, James G.; Rooney, John J.; Snowden, David G. Ring-opening metathesis polymerization of 7-methylnorbornadiene. *Makromolekulare Chemie*, v. 194, p. 2907-22, 1993.
27. LI, N.N.; CALO, J.M. *Recent Developments in Separation Science*. Boca Raton: CRC Press, 1986. p. 1-4.
28. AHMAD, N.; ROBINSON, S.D.; UTTLEY, M.F. Transition-metal complexes containing phosphorus ligands .7. new and improved syntheses of some triphenylphosphine complexes of rhodium, iridium, ruthenium, and osmium. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry*, v. 7, p. 843-847, 1972.
29. MATOS, J. M. E.; LIMA-NETO, B. S. Piperidine as ancillary ligand in the novel [RuCl₂(PPh₃)₂(piperidine)] complex for methathesis polymerization of norbornene and norbornadiene. *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical*, v. 222, p. 81-85, 2004.
30. MATOS, J. M. E.; LIMA-NETO, B. S. Development of easily accessible ruthenium-based catalysts for methathesis polymerization using 4-X-pyridine as ancillary ligands. *Catalysis Today*, v. 107-108, p. 282-288, 2005.

31. MATOS, J. M. E.; LIMA-NETO, B. S. Acyclic amines as ancillary ligands in Ru-based catalysts for ring-opening metathesis polymerization: Probing the electronic and steric aspects of cyclic and acyclic amines. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 259, p. 286-291, 2006.
32. STEPHENSON, T. A.; WILKINSON, G. New complexes of ruthenium (II) and (III) with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, v. 28, p. 945-956, 1966.
33. LI, N. N.; CALO, J. M. *Recent Developments in Separation Science*. Florida: CRC Press, 2000. p.5-8.
34. LEVISON, J. J., S. D. ROBINSON, Transition-metal containing phosphorus ligands. Part III. Convenient syntheses of some triphenylphosphine complexes of platinum metals. *Journal of Chemical Society (A)*, p. 2947-2954, 1970.
35. COLTON, R.; FARTHING, R. H. Carbonyl halides of the group VIII transition metals. *Australian Journal of Chemistry*, v. 20, p. 1283-1286, 1967.
36. SÁ, J. L. S.; VIEIRA, L. H.; NASCIMENTO, E. S. P.; LIMA-NETO, B. S. The influence of preidroazepine and piperidine as further ancillary ligands on Ru-PPh₃-based catalysts for ROMP of norbornene and norbornadiene. *Applied Catalysis A*, 2009. No prelo.
37. JAMES, B. R.; MARKHAN, L. D. Synthesis and catalytic properties of some carbonyltriphenylphosphine-ruthenium(II) complexes. *Journal of Chemical Society Dalton*, p. 2247-2252, 1973.
38. GÓMEZ-BENÍTEZ; V., OLVERA-MANCILLA, J.; HERNÁNDEZ-ORTEGA, S., MORALES-MORALES, D. High yield carbonylation of [RuCl₂(PPh₃)₃] using dimethylformamide (DMF) as convenient source of CO. The X-ray crystal structure of [RuCl₂(CO)(DMF)(PPh₃)₂]. *Journal of Molecular Structure*, v. 689, p. 137-141, 2004.
39. CAVIT, B.E.; GRUNDY, K.R.; ROPER, W.R. Dicarbonyltris(triphenylphosphine)ruthenium and -osmium. Ethylene complex of ruthenium and a dioxygen complex of osmium. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, v. 2, p. 60-61, 1972.

40. OGASAWARA, M.; MASERAS, F.; GALEGO-PLANAS, N.; KAWAMURA, K.; ITO, K.; TOYOTA, K.; STREIB, W. E.; KOMIYA, S.; EISENSTEIN, O.; CAULTON, K. Competition between steric and electronic control of structure in $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{L}'$ complexes. *Organometallics*, v. 16, p. 1979-1983, 1997.

41. PORTA, F.; CENINI, S.; GIORDANO, S.; PIZZOTTI, M. Low oxidation state ruthenium chemistry : IV. The reactions of $\text{M}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3$ complexes ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) and the hydrogenation and isomerization of alkenes catalyzed by $\text{RuL}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{L} = \text{H}_2, \text{PPh}_3$). *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 150, p. 261-271, 1978.

42. SOCRATES, G. Infrared and raman characteristic group frequencies. New York: John Wiley, 2001. p. 211.

43. POUCHERT, C. J. The Aldrich library of FT-IR spectra. Milwaukee: Aldrich Chemical Company, 1997. v.1, p. 95.

44. ARMIT, P. T.; BOYD, A. S. F.; STEPHENSON, T. A. Synthesis and rearrangement reactions of dihalogenotris- and dihalogenotetrakis-(tertiary phosphines)ruthenium(II) compounds. *Journal of Chemical Society Dalton*, p. 1663-1671, 1975.

45. VRIENDS, R. C. J; VAN KOTEN, G.; VRIEZE, K. Characterization of soluble $[\text{RuCl}_2\text{P}_2]_2$ ($\text{P} = \text{PPh}_3$), a species which has been postulated to be presented in solutions of RuCl_2P_3 ; Its synthesis from various Ru compounds via a novel catalytic process involving pyridylketones. *Inorganica Chimica Acta*, v. 26, p. L29-L31, 1978.

46. WOHRNATH, K.; BATISTA, A. A., FERREIRA, A. G.; ZUKERMAN-SPECTOR, J.; DE OLIVEIRA, L. A. A.; CASTELLANO, E. E. Physico-chemical parameter correlations in the $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]$ complexes ($\text{L} = \text{N-heterocycles}$). *Polyhedron*, v.17, p. 2013-2020, 1998.

47. AHMAD, N.; ROBINSON, S. D., UTTLEY, M. F. Transition-metal complexes containing phosphorus ligands. Part VII. New and improved syntheses of some triphenylphosphine complexes of rhodium, iridium, ruthenium, and osmium. *Journal of Chemical Society Dalton*, p. 843-847, 1972.

48. MATOS, José Milton Elias. Influência de ligantes aminas na reatividade de complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NIII})\text{X}]$ em reações de metátese de olefinas. 2005. 221 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

49. AHMED, S. R.; BULLOCK, S. E.; CRESCE, A. V.; KOFINAS, P. Polydispersity control in ring opening metathesis polymerization of amphiphilic norbornene diblock copolymers. *Polymer*, v. 44, p. 4943-4948, 2003.
50. LEVER, A. B. P. *Inorganic electronic spectroscopy*. Amsterdam: Elsevier Science Publisher, 1984. p. 77-96.
51. SIVAGAMASUNDARI, M.; RAMESH, R. Luminescent property and catalytic activity of Ru(II) carbonyl complexes containing N,O donor of 2-hydroxy-1-naphthylideneimines. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 66, p.427-433, 2007.
52. KUMAR, K. N.; RAMESH, R.; LIU, Y. Synthesis and Structure of cycloruthenated carbonyl complexes and their emission, redox and biological properties. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 100, p. 18-26, 2006.
53. SIGNORI, Cassia Aparecida. Síntese e caracterização de um novo carbonilo complexo de Ru(II). 1992. 108 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
54. CARVALHO JUNIOR, Valdemiro Pereira. Reatividade de complexos do tipo $[RuCl_2(S-dmsO)_2(NIII)_2]$ para ROMP de norborneno. 2008. 103 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
55. SÁ, José Luiz Silva. Sintonia eletrônica e estereo de ligantes ancilares na reatividade de catalisadores para polimerização via metátese. 2008. 65 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
56. INFORZATO, Tatiane. Efeitos estéricos e eletrônicos da fosfina PCy₃ influenciando no centro metálico de Ru(II): reatividade em reações de ROMP. 2007. 103 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.