

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**SINTONIA ELETRÔNICA E ESTÉREO DE LIGANTES
ANCILARES NA REATIVIDADE DE CATALISADORES
PARA POLIMERIZAÇÃO VIA METÁTESE.**

José Luiz Silva Sá

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, 2008.

MÃE

Dedico esta Dissertação a minha mãe Ivanice, que em todos os momentos da minha vida foi minha fortaleza e exemplo de força e perseverança. Agradeço por que ela esteve ao meu lado em mais uma barreira ultrapassada. E em cada tropeço dessa empreitada, toda vez que estive cansado e descrente pude, sem recusa alguma, contar com seu apoio, carinho e amor.

FILHO

“Hoje eu acordei num mundo de crianças, eram tantas danças, estórias pra contar. Tinham tantas cores vivas e um passarinho, saindo do ninho, pronto pra voar. Um arco-íris no céu, um grande pote de mel pra se lambuzar. Um palhaço pra sorrir, casa da árvore pra subir e asas pra voar. Lá tudo era tão lindo, á tudo era tão belo, de dia um sol amarelo e a noite a lua a brilhar”.

(José Luiz, ao meu filho amado Rafael)

SILVIA

Por cada telefonema, por cada palavra de apoio, por cada sorriso e por cada volta. Pelas boas lembranças, e pela certeza de um futuro maravilhoso. Por tantos sonhos, por tantas conquistas, por tanta cumplicidade. Por tanto carinho, por tanto afeto, por tanto respeito. Por cada minuto de preocupação, por cada gota de lágrima derramada de saudade, por cada passo em direção a um abraço. E principalmente por tanto amor, dedico esta Dissertação à minha mulher Silvia Pereira de Matos.

*Aos meus avós, **Pedro e Aleluia** pelo amor e preocupação que sempre tiveram por mim. Não seria possível chegar até aqui sem os exemplos de força, honestidade e responsabilidade que vieram das palavras e conselhos dos meus queridos avós.*

Aos tios e tias: **José Luiz, Ivanilde, Onélia, Cláudia, Luiz Carlos e José Wilson** (*in memory*).

Aos meus primos queridos: **Juliana e Pedro, Adriana e Júnior, João Pedro, Bárbara, Sabrina e Katerine, Lucrecia, Natércia e Júnior.**

*Ao meu irmão **Pedro Fernandes** (Silva), por
sempre acreditar em mim, e por todo amor
que eu sei que me tem. E por conceder mais
um motivo de festas e felicidade, o meu
sobrinho João Pedro.*

*Aos irmãos de estrada, **Magão** (Valdemiro),
Tipão (Jairo) e **Baxim** (Flávio) pelos
momentos memoráveis e por cada sorriso em
nossa querida Valdolândia.*

AGRADECIMENTOS

- *A Deus, pela saúde, pelos amigos e família. Agradeço também por cada dia em São Carlos, por cada volta em paz para casa e por cada retorno.*
- *Ao professor Benedito, por todo apoio para a realização desta pesquisa e também pela amizade.*
- *Ao professor Daniel pela amizade.*
- *Ao professor Nougá pela amizade e incentivo, pelos conselhos e por acreditar na capacidade de seus alunos como pesquisadores. E também pelos 50 reais no primeiro ano de São Carlos pra compra do gás... Valeu meu querido!*
- *A cada membro da família São Carlense: Magão (“Se mistura menino!”), Baxim (“Toca menino, toca!”), Tipão (“O errado ficou certo... Tem gente que ta de boa...”), Evânia (“Mas meu Deus Zé...”), Phob’s (“Ham, Ham, Ham, Ham... ou não”), Kiko (“Zé, tu ta me enrolando, traz a máquina!”), Palmito (“mas vem pra cá...ra rai.”), Camila (“Oh! encomenda doidaaaaa”), Baiano (“Vamos tocar o terror? Eu quero é a confusão”), Candango (bruumm...bruumm...bruumm...”).*
- *Aos grandes amigos do laboratório de cachaça: Duzão (vai Corinthians!), Wendel (“O Zé é um homem sem qualidade nenhuma”), Itapira, Carlão, Felipe, Fernanda e etc, por cada dose e por cada papo.*
- *Ao Fabinho, Bia, Rommel e Gê, Larissa (Lary), Dany, Orlando e Adriano, Alem, Junhão, Ana, Andréia, Sabrina, Baiana, Inara, Richele pela amizade, que dure por muitos e muitos anos.*

- *Aos amigos já formados: Janildo, Chicão e Milton por tanta amizade, consideração, respeito e pelo apoio no começo da jornada.*
- *Aos amigos da minha cidade natal: Rafael, Célio, Marcelo e etc. por ainda manter forte a amizade mesmo depois de tanto tempo longe.*
- *Aos queridos amigos e amigas de Teresina: Romero, Dayane, Rubim, Juliana, Kelson, Dulce, Joelma, Lucivane, Brandão, todos os amigos da graduação na UESPI e etc.*
- *Aos amigos do laboratório de inorgânica: Simone, Gustavo (barba), Jean, Gustavo (cabeludo), Haruo, Mário (pela grande amizade e conselhos) e etc. que direto ou indiretamente ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.*

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	vi
LISTA DE ESTRUTURAS OU FÓRMULAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Alguns Aspectos da Metátese de Olefinas	1
1.2 - Aspectos Gerais de ROMP de Olefinas	3
1.3 - Catalisadores para ROMP	5
1.4 - Pesquisas em Desenvolvimento do Grupo	7
1.5 - Proposta de Trabalho	9
2 - PARTE EXPERIMENTAL	11
2.1 - Procedimento Geral	11
2.2 - Sínteses dos Complexos	11
2.2.1 - Síntese do Complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_3]$	11
2.2.2 - Síntese dos Complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2\text{pip}]$	12
2.2.3 - Síntese dos Complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2(\text{L})_2]$, L = nic (3) ou isn (4)	12
2.3 - Procedimento Geral para ROMP de Norborneno	13
2.4 - Instrumentação	13
3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	15
3.1 - Caracterização dos Complexos no Estado Sólido	15
3.1.1 - Análise de Espectroscopia Paramagnética de Elétrons	15

3.1.2 -	Análise Elementar	15
3.1.3 -	Espectroscopia Vibracional dos Complexos	16
3.1 -	Caracterização por RMN	22
3.2 -	Atividade dos Complexos [RuCl₂(PPh₂Bz)₃] (1) e [RuCl₂(PPh₂Bz)₂pip] (2)	
3.2.1 -	Variação da Temperatura, Volume de EDA e Tempo Mantendo Constante a Razão [NBE]/[Ru]	31
3.2.2 -	Variação da Razão [NBE]/[Ru] pela Adição de Monômero	36
3.2.3 -	Variação da Razão [NBE]/[Ru] pela Adição de Ru	39
3.3 -	Atividade dos Complexos [RuCl₂(PPh₂Bz)₂(nic)₂] (3) e [RuCl₂(PPh₂Bz)₂(isn)₂] (4) em ROMP de Norborneno	40
3.4 -	TGA dos Polímeros Obtidos a Partir do Precursor 1 Variando a Razão [NBE]/[Ru]	42
4 -	CONCLUSÃO	45
5 -	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
		51

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Mecanismo geral para reações de metátese. 1
- Figura 2.** a) representação geral da reação de ROMP; b) representação geral da reação de RCM; c) representação geral da reação de ADMET. 2
- Figura 3.** Mecanismo de reação ilustrado para a polimerização via metátese por abertura de anel (ROMP) de uma olefina cíclica⁹. 3
- Figura 4.** Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[RuCl_2(PPh_2Bz)_3]$ (**1**), em partilha de CsI (1:100). 17
- Figura 5.** Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[RuCl_2(PPh_2Bz)_2pip]$ (**2**), em partilha de CsI (1:100). 18
- Figura 6.** Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[RuCl_2(PPh_2Bz)_2(nic)_2]$ (**3**), em partilha de CsI (1:100). 19
- Figura 7.** Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[RuCl_2(PPh_2Bz)_2(isn)_2]$ (**4**), em partilha de CsI (1:100). 21
- Figura 8.** Reação de dimerização do complexo $[RuCl_2(PPh_3)_3]$. 22
- Figura 9.** Espectro de RMN ^{31}P $\{^1H\}$ do complexo $[RuCl_2(PPh_2Bz)_3]$ em clorofórmio. 24
- Figura 10.** Espectro de RMN ^{31}P $\{^1H\}$ do complexo $[RuCl_2(PPh_2Bz)_3]$ em clorofórmio com excesso de 50 vezes de PPh_2Bz . 25
- Figura 11..** Estrutura monomérica do composto $[RuCl_2(PPh_2Bz)_3]$ 25

- Figura 12.** Espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_3]$ em 27
clorofórmio a 5 °C.
- Figura13.** Espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2\text{PIP}]$ 28
em clorofórmio.
- Figura 14.** Estruturas prováveis para isômeros do complexo 28
 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2\text{pip}]$ em solução.
- Figura 15.** Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2(\text{NIC})_2]$ 29
em clorofórmio.
- Figura 16.** Estrutura provável para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2(\text{nic})_2]$. 30
- Figura 17..** Exemplo de reação de backbiting 34
- Figura 18.** Exemplo de reações intermoleculares. 34
- Figura 19.** TGA de poliNBE sintetizado com o complexo **1** com precursor 43
catalítico. a) $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 1.000$; b) $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5.000$; c)
 $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 10.000$; d) $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 15.000$.
- Figura 20.** Sobreposição dos gráficos de TGA de poliNBE sintetizado com 43
o complexo **1** como precursor catalítico. A) $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] =$
 1.000 ; B) $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5.000$; C) $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 10.000$; D)
 $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 15.000$.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	<i>Análise elementar dos complexos precursores catalíticos.</i>	16
Tabela 2.	<i>ROMP de NBE catalisada por complexos do tipo $[RuCl_2(PPh_3Bz)_2L]$.</i>	32
Tabela 3.	<i>ROMP de NBE catalisada por complexos do tipo $[RuCl_2(PPh_3Bz)_2L]$ mudando a razão $[NBE]/[Ru]$.</i>	36
Tabela 4.	<i>ROMP de NBE catalisada por complexos do tipo $[RuCl_2(PPh_3Bz)_2L]$ mudando a razão $[NBE]/[Ru]$ mudando $[Ru]$.</i>	39
Tabela 5	<i>ROMP de NBE catalisada por complexos do tipo $[RuCl_2(PPh_2Bz)_2L_2]$ mudando a razão $[NBE]/[Ru]$ mudando $[Ru]$.</i>	41

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

NP: não polimeriza

NBE: norborneno

poliNBE: polinorborneno

EDA: etildiazoacetato

PPH₂Bz: benzildifenilfosfina

pip: piperidina

nic: nicotinamida

isn: isonicotinamida

IPD: índice de polidispersidade

N^{III}: N-heterocíclico

ROMP: ring opening metathesis polimerization

LISTA DE ESTRUTURAS OU FÓRMULAS

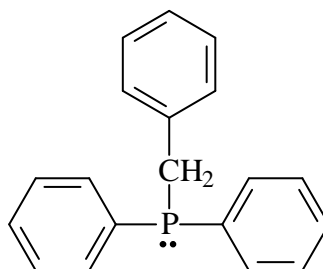
[RuCl₂(PPh₂Bz)₃] complexos **1**

[RuCl₂(PPh₂Bz)₂pip] complexo **2**

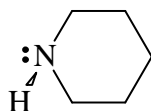
[RuCl₂(PPh₂Bz)₂(nic)₂] complexo **3**

[RuCl₂(PPh₂Bz)₂(isn)₂] complexo **4**

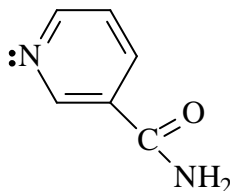
PPh₂Bz



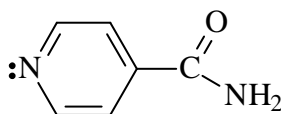
pip



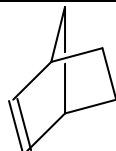
nic



isn



NBE



RESUMO

O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_3]$ (**1**) é ativo em ROMP de norborneno. À 50 °C na presença de EDA, observa-se prontamente precipitação de polímero. Obtendo-se cerca de 50% de rendimento tanto por 5 min como 30 min. O valor do IPD é alto quando aumenta-se o tempo de reação. Este complexo apresenta grandes rendimentos quando aumenta-se a razão $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$, com quantitativo rendimento quando $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 15.000$. Quando a razão $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ é 1.000, é obtido polímeros com cadeias polimodais. Trocando uma molécula de PPh_2Bz em **1** por piperidina, o novo complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2\text{pip}]$ (**2**) é ativo a 25 °C por 30 min com 92% de rendimento (PDI = 2.22). Observa-se rendimento quantitativo a 50 °C por 30 min. O aumento da razão $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ diminui o rendimento para este complexo. Os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2(\text{nic})_2]$ (**3**) e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2(\text{isn})_2]$ (**4**) não mostraram boa atividade a 25 °C por 30 min. Obtém-se 7.2% de rendimento a 50 °C por 5 min e 12.0% a 30 min com 5 μL de EDA.

ABSTRACT

The complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_3]$ (**1**) is active in ROMP of norbornene. At 50 °C in presence of EDA, it is observed promptly precipitation of polymer. It is obtained c.a. 50% yield at 50 °C for either 5 min or 30 min. The PDI value is larger when increasing the reaction time. This complex presents high yields when increasing the $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ ratio, with a quantitative reaction when $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 15,000$. When the $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ ratio is 1,000, it is obtained polymodal polymer chains. Changing one PPh_2Bz molecule in **1** for piperidine, the new complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2\text{pip}]$ (**2**) is active at 25 °C for 30 min with 92% yield (PDI = 2.22). Quantitative yield is obtained at 50 °C for 30 min. The increase of $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ ratio affords the decrease in the yield when using this complex. The complexes $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2(\text{nic})_2]$ (**3**) and $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2(\text{isn})_2]$ (**4**) do not show good activity at 25 °C up to 30 min. It is obtained 7.2% yield at 50 °C for 5 min and 12.0% for 30 min with 5 μL of EDA.

I - INTRODUÇÃO

1.1- Alguns Aspectos da Metátese de Olefinas

Na língua portuguesa, metátese significa - do gr *metathesis*, 'transposição', pelo lat. *Metathese* - significa troca entre fonemas do mesmo vocábulo, e formação de uma nova palavra com significado diferente. Em química, metátese de olefinas sugere a obtenção de novas moléculas insaturadas através da troca entre as duplas ligações de dois alcenos diferentes, onde qualquer outra forma para obtenção destas novas moléculas seria muito difícil e inviável¹⁻⁵. O mecanismo das reações de metátese (Figura 1) acontece a partir de um rearranjo entre os carbonos na presença de um complexo metálico¹⁻⁹.

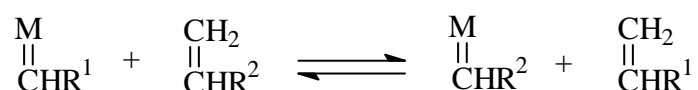


Figura 1: Mecanismo geral para reações de metátese.

E é justamente nesse composto metálico que se concentram a maioria dos estudos deste tipo de reação. Pois, é esse complexo metálico que é responsável pelas características dos produtos formados a partir das reações de metáteses¹⁻⁵.

Já conhecida na petroquímica e na química de polímero desde a década de 40¹, foi nos anos de 1990 que a metátese ascendeu como uma das principais reações da química orgânica. Foi nessa época que surgiram novos e eficientes catalisadores a base

de metais de transição^{1,2}. Os pesquisadores Yves Chauvin (Institut Français du Pétrole; Rueil-Malmaison, France), Robert H. Grubbs (CALTECH; Pasadena/CA, USA) e Richard R. Schrock (MIT; Cambridge/MA, USA) foram agraciados com o Prêmio Nobel de Química em 2005 por propiciarem esse desenvolvimento. Chauvin elucidou o mecanismo de reação, e os outros dois pesquisadores contribuíram no desenvolvimento de catalisadores.

Entre as diversas reações de metátese, pode-se destacar: ROMP (Ring-Opening Methatesis Polymerization); RCM (Ring-Closing Metathesis); ADMET (Acyclic Diene Metathesis). Exemplos destas reações estão ilustrados na Figura 2.

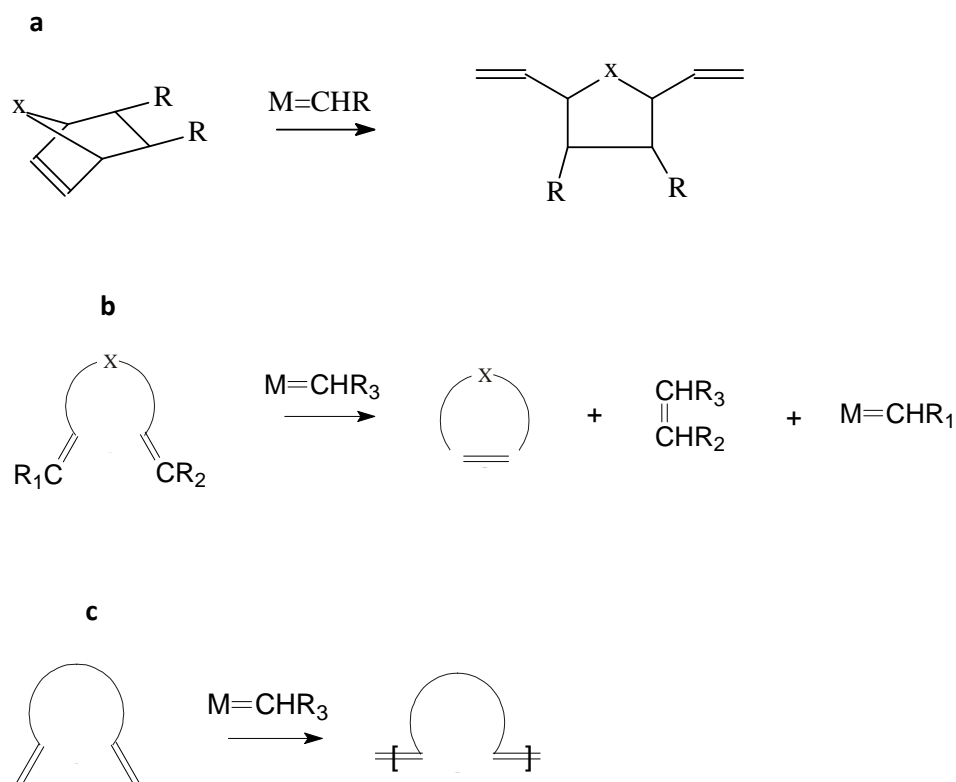


Figura 2. a) Representação geral da reação de ROMP; b) Representação geral da reação de RCM; c) Representação geral da reação de ADMET.

É possível obter polímeros via ROMP com interessantes propriedades mecânicas, biológicas e elétricas⁹. Este polímeros possuem em sua estrutura duplas ligações que os conferem propriedades particulares^{2,8,9}. Em RCM, ocorrem reações de metátese intramolecular formando olefinas cíclicas a partir de acíclicas. Neste tipo de metátese, geralmente, anéis de 5, 6, 7 e até 8 membros são formados com ou sem grupos funcionais ou mesmo com heteroátomos^{10,11}. Em ADMET dienos acíclicos terminais podem ser dimerizados e até polimerizados¹.

1.2 - Aspectos Gerais de ROMP de Olefinas

ROMP significa polimerização via metátese por abertura de anel. Trata-se de um processo onde uma olefina é convertida para um material polimérico⁹. Essa reação é catalisada por um metalo-carbeno, $M=CHR$, mimetizando uma das olefinas^{1,8}. O mecanismo de reação é ilustrado na Figura 3 com base na proposta de Chauvin para metátese de olefinas⁵⁻⁷.

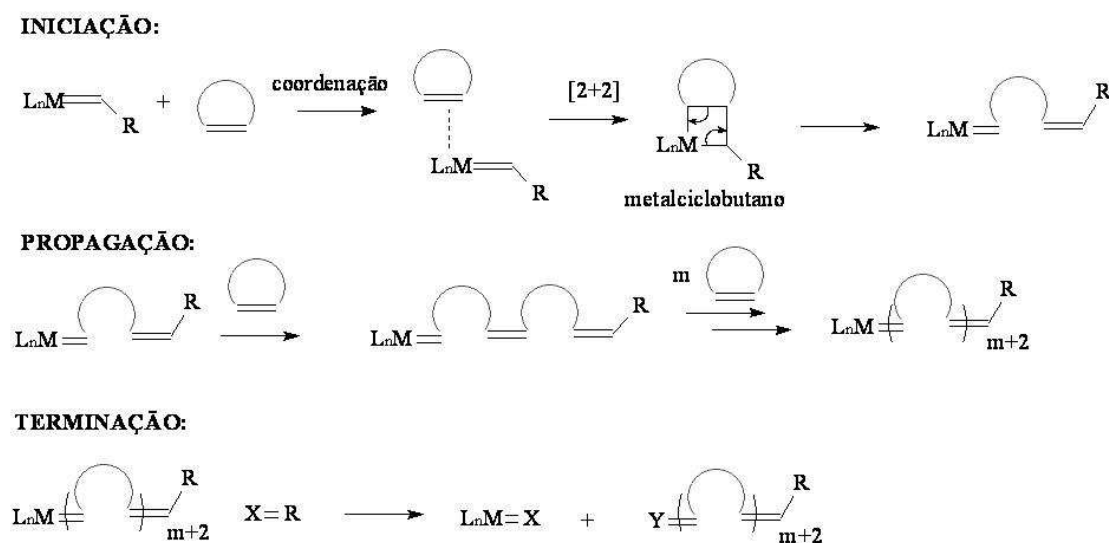


Figura 3. Mecanismo de reação para a polimerização via metátese por abertura de anel (ROMP) de uma olefina cíclica.

A reação inicia-se pela coordenação da olefina ao complexo metalo-carbeno, ocorrendo então a formação do intermediário metalociclobutano. Em seguida, este intermediário tem uma das ligações metal-carbono rompida, regenerando a espécie metalo-carbeno ligada a uma unidade monomérica. As mesmas etapas voltam a ocorrer na presença de mais monômeros, formando a cadeia polimérica. É importante observar que o processo continua até que todo o monômero seja consumido, devido a presença contínua da unidade metalo-carbeno em uma das extremidades do polímero^{1,5,8}.

Apesar da maioria destas reações serem reversíveis, são equilíbrios controlados onde o equilíbrio positivo pode ser predito por considerações termodinâmicas de polimerização. Na Figura 3 mostra-se, genericamente, o sentido positivo da reação^{8,9}. Como outra reação de polimerização via abertura de anel, a ROMP é dirigida de monômero para polímero devido a liberação da tensão associada ao anel⁹. Os

monômeros mais comumente usados são anéis com grau de tensão > 5 kcal/mol, como, ciclobuteno, ciclopenteno e norborneno¹³, por exemplo.

A reação de ROMP, considerando-se as velocidades de iniciação e propagação, depende da natureza do metal, dos ligantes coordenados ao centro metálico, da unidade carbeno inicial e aquela que se propaga, e do substrato^{1,2,5}. Conseqüentemente, as condições de sínteses dos polímeros, bem como suas propriedades físico-químicas, estão vinculadas às características do catalisador. O mesmo complexo de partida pode não promover reação quando alterações ocorrem no monômero, mesmo que sejam muito parecidos. Um exemplo muito simples é o caso de RuCl_3 promover a formação de polinorborneno em alta porcentagem *trans*, mas não polimeriza norbornadieno. Já OsCl_3 , polimeriza os dois tipos de monômeros em significativas porcentagens *cis* (60 – 95%)¹².

1.3- Catalisadores para ROMP

Há basicamente dois tipos de compostos empregados como catalisadores em ROMP, os *catalisadores de primeira geração* e os *catalisadores de segunda geração*. O primeiro caso refere-se a compostos que reagem diretamente com a olefina formando a espécie catalítica diretamente no meio reacional, promovendo a polimerização. Nesses compostos, a presença do EDA (etil-diazoacetato) pode aumentar a velocidade de polimerização já que favorece a formação da espécie catalítica¹. O segundo caso refere-se a compostos já contendo o grupo carbênico. São chamados *carbenos complexos bem*

*definidos*¹. Esses compostos permitem um melhor entendimento do mecanismo das reações de metátese do que usando catalisadores de primeira geração. Pois em ROMP, utilizando catalisadores de segunda geração, as espécies que participam da etapa de iniciação e propagação podem ser monitoradas, facilitando o controle das duas etapas e, conseqüentemente, definindo as características dos polímeros em formação¹.

Um dos primeiros pesquisadores a reportar a utilização de catalisadores bem-definidos foi Katz em 1976. Ele reporta uma série de complexos de tungstênio $(CO)_5W=CPhR$ (R = Ph ou OCH_3) que previamente foram preparados por Casey e Fischer¹⁴. Esses compostos foram bem usados para catalisar a polimerização de várias olefinas cíclicas, inclusive norborneno. No entanto, os polímeros sintetizados com estes complexos tinham baixo peso molecular e IPD de 1,85, em média¹⁴. Antes, os catalisadores eram bem sensíveis a grupos funcionais⁸. Outros catalisadores importantes foram os de Ti que primeiramente mediarão reações de *living polymerization*²¹. Logo após os complexos de Ti, uma série de novos catalisadores de tântalo foi introduzida por Schrock. Esses complexos mostraram uma forma bem controlada de formação de polinorborneno, com melhores atividades que os antecessores de Ti. Os polímeros apresentaram alto peso molecular, porém, com altos valores de IPD^{8,15}. Discuti-se que a alta polidispersidade dos polímeros é devido a reações de metátese secundárias, associada a alta atividade do catalisador^{8,15}.

Os catalisadores de Ru mostram baixa oxofilicidade e resistência a grupos funcionais, reagindo primeiramente com olefinas⁸. O uso deste metal como iniciador para metátese foi reportado somente na década de 1960, com os estudos usando $RuCl_3$ na polimerização de vários derivados do norborneno²¹. Cerca de duas décadas

atrás, o uso deste metal foi novamente investigado para obtenção de polímeros novos via ROMP em diferentes solventes orgânicos²². O primeiro bem-definido complexo de Ru ativo em ROMP foi o $(PPh_3)_2Cl_2Ru=CH-CH=CPh_2$. No entanto, este composto foiera ativo somente com olefinas bastante tencionadas²³. A parti da substituição da PPh_3 por PCy_3 , o novo complexo não só polimerizava olefinas bem tensionadas, como também induzia a reação com olefinas acíclicas. Além disso, este complexo promovia as mesmas reações promovidas por complexos de Mo e W (catalisadores de Schorrock), mas apresentava maior tolerância a grupos funcionais²⁴.

1.4– Pesquisas em Desenvolvimento do Grupo

A pesquisa de ROMP do nosso grupo concentra-se na síntese, caracterização e aplicação de novos complexos de Ru como iniciadores em reações de ROMP de olefinas. Estes compostos têm a espécie ativa formada *in situ*, por isso são chamados de *pré-catalisadores*. São compostos, em sua maioria, de Ru(II) e tem suas características determinadas pelos ligantes na esfera de coordenação, os chamados ligantes *ancilares*, os quais não são descoordenados do centro metálico e contribuem com suas propriedades estéreas e eletrônicas durante o processo catalítico. Entre tantos, destacam-se fosfinas, aminas e compostos sulfonados, coordenados ou não simultaneamente. Estes pré-catalisadores possuem atividade satisfatória formando polímeros com boas características em pequenos tempos reacionais e em baixas temperaturas (25 – 50 °C). Além disso, não há necessidade de armazenamento com umidade, pressão e temperatura

controladas, pois, estes compostos não sofrem substancial decomposição mediante condições tropicais.

Primeiramente, iniciou-se os estudos pela observação da polimerização dos monômeros 7-oxa-norborneno, o ácido *exo*, *exo*-7-oxabicyclo [2.2.1] hepta-5-eno dicarboxílico catalisada pelos compostos RuCl_3 ou $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{15}$. Posteriormente, a influência de sais neste tipo de reação foi investigada. Uma das principais conclusões desse estudo foi que a síntese de polinorborneno iniciada pelo complexo $[\text{Ru}(\text{MeOH})(\text{dppe})_2]^{+2}$ (dppe = bis-(difenilfosfina)etano), em meio $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$, ocorre com rendimento de 28% (50 °C, 5 min com $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 1000$), e na presença de sais como LiCl ou LiClO_4 chega a até 90% de rendimento nas mesmas condições de reação¹⁶.

Nos estudos com complexos sulfonados, pode-se destacar os realizados com *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_3(\text{DMSO})]$ e derivados com N-heterocíclicos como $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{L})_2]$, $\text{L} = \text{py}$, *isn* ou *nic*^{17,18}. No primeiro caso, pode-se observar 62% de rendimento de polinorborneno isolado em 5 min de reação e a 25 °C¹⁷. Aqui, novamente a presença de um sal, no caso NBu_4ClO_4 , aumentou o rendimento de reação, obtendo-se 90% de rendimento¹⁷. Nos casos com aminas, os complexos sintetizaram poliNBE com no máximo 20% (complexo com *nic*) em 1 hora de reação a 50,0 °C na presença de 5 μL de EDA¹⁸. Ainda nos estudos de compostos sulfonados, o hexacoordenado com Ru no estado de oxidação 3+, $[\text{RuCl}_3\text{Ph}_2\text{SO}_3]$, sintetiza poliNBE com 33% de rendimento por 5 minutos de reação e a 25 °C¹⁸.

Outros complexos pré-catalisadores estudados pelo grupo são os do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{III}})_x(\text{N}^{\text{III}})_y]$, com fosfinas e aminas simultaneamente ligadas a esfera de coordenação^{19,20}. Partindo de precursores de síntese do tipo $[\text{RuCl}_2\text{P}_3]$, tendo apenas fosfinas como ligantes ancilares, o intuito maior é a observação da influência de N-heterocíclicos com diferentes características eletrônicas e estéreas no rendimento e características dos polímeros sintetizados^{19,20}. Aminas como piperidina, piridina, 4-picolina, 4-aminopiridina, isonicotinamida, N-(2-hidroxietil)-isonicotinamida, imidazol, 2-metilimidazol, pirazina, difenilamina, dietanolamina, trietanolamina, anilina ou trietilamina têm sido exploradas neste sentido. Os resultados apresentaram rendimentos que variaram de 30 a 100%, mediante condições que variaram de 25 a 50 °C, com 1 a 5 min de reação^{19,20}.

1.5– Proposta de Trabalho.

Visto a importância do desenvolvimento de novos catalisadores para reações de ROMP, principalmente no que diz respeito à influência nas características de novos polímeros, pretendeu-se aqui desenvolver compostos de Ru(II) ativos para esse tipo de reação, aliando bom rendimento com boas características dos polímeros. É importante que tais compostos sejam estáveis em condições tropicais de ambientação (temperatura, presença de O₂, umidade, luz e pressão).

Partindo de um complexo do tipo $[\text{RuCl}_2\text{P}_n]$, desejou-se fazer a substituição de uma das fosfinas na esfera de coordenação por aminas com características estéreas e

eletrônicas diferentes, caracterizar, aplicar e observar os efeitos desses ligantes ancilares nas características e rendimento dos polímeros isolados. Bem como os derivados nitrogenados, também houve interesse na atividade do precursor apenas com fosfina.

Incisivamente, a proposta principal deste trabalho foi de entender como a influência dos ligantes ancilares aminas e fosfinas poderiam afetar as etapas do processo de polimerização. Relacionar impedimento estéreo e deslocamento eletrônico com as características dos polímeros formados, principalmente nos diferentes valores IPDs, M_w e rendimento.

Não se procurou aqui entender e acompanhar as diversas etapas do mecanismo de ROMP, uma vez que já é conhecido e estudado anteriormente⁵. No entanto, foi de interesse deste trabalho a etapa que antecede a polimerização propriamente dita: formação do *metal-carbeno*, principalmente no que diz respeito à influência da temperatura e concentração de monômero. E assim observar o quanto estes fatores poderiam influenciar na formação de espécie ativa e conseqüentemente nos resultados dos polímeros isolados.

Por fim, contribuir para formação de compostos que sejam alternativas viáveis como catalisadores em reações de ROMP, mais baratos e tão efetivos quanto os catalisadores bem-definidos.

II – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Procedimento geral

Todas as sínteses e polimerizações aconteceram mediante atmosfera de argônio. Os solventes utilizados neste trabalho foram de grau analítico. $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ da Stream, norborneno (NBE) da Across, etildiazoacetato (EDA), nic, isn e PPh_2Bz da Aldrich. Metanol, clorofórmio, hexano e acetona foram tratados por destilação. Éter etílico foi destilado, depois misturado a sulfato ferroso amoniacal, filtrado, e tratado com sódio metálico por 24 h.

2.2 – Sínteses dos Complexos

2.2.1 - Síntese do Complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_3]$ (1)

Dissolve-se 0,96 mmol de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,20 g) e 5,8 mmol de benzildifenilfosfina (1,6 g) em 50 mL de metanol e deixou-se a mistura em refluxo por 4 horas. Neste intervalo de tempo, o produto vai precipitando como um complexo de cor verde-claro. Filtrou-se à vácuo. Lavou-se com metanol e novamente secou-se á vácuo. Obteve-se 75% de rendimento.

2.2.2 - Síntese dos Complexos $[RuCl_2(PPh_2Bz)(pip)](2)$.

Dissolve-se 0,199 mmol (0,2 g) do complexo precursor **1** e 0,199 mmol (0,049 g) de piperidina em 50 mL de clorofórmio. A mistura permaneceu mediante agitação magnética constante a temperatura ambiente (23-25 °C) por uma hora e meia. Observou-se mudança de coloração instantaneamente após a adição do ligante. Diminuiu-se o volume de solução para ~10 mL por evaporação a vácuo. Adicionou-se hexano (25-30 mL) para extração do complexo. A solução é filtrada e o sólido amarelo-alaranjado é lavado em éter de petróleo. Obteve-se 72,0 % de rendimento.

2.2.3 - Síntese dos Complexos $[RuCl_2(PPh_2Bz)(L)_2]$, $L = nic$ (3) ou isn (4)

A síntese do $[RuCl_2(PPh_2Bz)_2(nic)_2]$ aconteceu a partir da dissolução de 0,199 mmol (0,2 g) do complexo precursor **1** e 0,399 mmol (0,049 g) de isonicotinamida em 50 ml acetona. A mistura permaneceu mediante agitação magnética constante à temperatura ambiente (23-25 °C) por uma hora e meia. Logo aos 10 minutos, observou-se a mudança de coloração da solução verde (cor do complexo precursor) para amarelo. Diminuiu-se o volume de solução para ~5 mL por evaporação a vácuo. Adicionou-se éter etílico gelado (25-30 mL) para extração do complexo. A solução foi filtrada e o sólido cristalino lavado com metanol. Obteve-se 68% de rendimento. Para o complexo $[RuCl_2(PPh_2Bz)_2(isn)_2]$ foram adotados os mesmos procedimentos de síntese do complexo **2**. A diferença se faz pela cor vermelha da solução obtida, precipitando-se um composto vermelho cristalino. Obteve-se 77% de rendimento.

2.3 - Procedimento Geral para ROMP de Norborneno

Tipicamente, para as reações de polimerização, 1 μmol do complexo foi dissolvido em 2,0 mL de clorofórmio termostatizado (25 ou 50 °C) adicionando-se diferentes proporções de monômeros. Em seguida, adicionou-se EDA. Decorrido o tempo desejado, o polímero foi suspenso em metanol. As reações foram realizadas em triplicata.

2.4 - Instrumentação

As análises elementar foram realizadas utilizando um EA 1110 CHNS-O Carlo Erba Instrument. Os espectros de RPE foram obtidos a 77 K feitas à temperatura ambiente ($24 \pm 1^\circ\text{C}$) utilizando um Bruker ESP 300C apparatus (X-band) equipado com um probe de cavidade, TE102 e um modulador de frequência HP 52152A. O sistema utilizado para a cromatografia de permeação em gel (GPC) foi um cromatógrafo Shimadzu CLASS-VPTM, equipado com uma bomba LC-10 AD, um injetor Rheodyne modelo 7725I com um loop de 100 μL , detector de índice de refração RID 10 A e duas colunas Plgel 5 μm MIXED-C (30 cm, $\varnothing = 7.5$ mm). Como eluente foi utilizado clorofórmio grau HPLC mediante fluxo de 0,5 mL/min. As massas moleculares e índices de polidispersidades foram obtidas utilizando-se padrões da Polymer Laboratories de poliestireno monodispersos, com massas moleculares na faixa de 570 a

1.036.000. As análises de TGA foram realizadas em um equipamento TGA-50 Shimadzu.

III- RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Caracterização dos Complexos no Estado Sólido.

3.1.1 – Análise de Espectroscopia Paramagnética de Elétrons.

Nenhum dos complexos discutidos neste trabalho apresentou sinais nos espectros de RPE. Isto indica que em todos os casos os centros metálicos de rutênio estão no estado de oxidação dois com configuração eletrônica d^6 de spin baixo.

3.1.2 – Análise Elementar.

A Tabela 1 apresenta os resultados de análise elementar (CHN) dos complexos. Observa-se que os valores experimentais são consistentes com as composições esperadas para obtenções dos complexos pentacoordenados ou hexacoordenados, em acordo com as estequiometrias de síntese nos casos dos complexos **1**, **2**, **3** e **4**.

Observa-se que, o ângulo de cone grande da PPh₂Bz favoreceu a formação de um complexo pentacoordenado (**1**), mesmo com estequiometria de reação 1:6. Já os demais complexos **2**, **3** e **4** tiveram o número de coordenação relativos as estequiometrias das reações: 1:1, para **2** (pentacoordenado); 1:2 para **3** e **4** (hexacoordenado).

Tabela 1. Análise elementar dos complexos precursores catalíticos.

	[RuCl ₂ (PPh ₂ Bz) ₃]		[RuCl ₂ (PPh ₂ Bz) ₂ (pip)]		[RuCl ₂ (PPh ₂ Bz) ₂ (nic) ₂]		[RuCl ₂ (PPh ₂ Bz) ₂ (isn) ₂]	
	(RuCl ₂ P ₃ C ₅₇ H ₅₁)		(RuCl ₂ P ₂ NC ₄₃ H ₄₅)		(RuCl ₂ P ₂ C ₄₈ H ₄₄ N ₂)		(RuCl ₂ P ₂ C ₄₈ H ₄₄ N ₂)	
	<i>Teórico</i>	<i>Prático</i>	<i>Teórico</i>	<i>Prático</i>	<i>Teórico</i>	<i>Prático</i>	<i>Teórico</i>	<i>Prático</i>
C	68,27	68,02	63,80	61,86	61,86	61,05	61,86	62,19
H	5,09	5,18	5,56	5,83	4,74	5,01	4,74	4,68
N			1,70	1,56	5,77	6,09	5,77	5,79

3.1.3 – Espectroscopia Vibracional dos Complexos

A Figura 4 apresenta o espectro vibracional na região do infravermelho do complexo **1**.

A banda em ~3050 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento vibracional C–H dos anéis aromáticos nos ligantes PPh₂Bz. A região entre 1600 a 1422 cm⁻¹ é relativa ao estiramento vibracional -C=C- também dos anéis aromáticos dos ligante.

Entre 795 a 740 cm⁻¹ diz respeito ao estiramento vibracional P–C em P–CH₂–Ar.

A banda em 319 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento vibracional da ligação Cl–Ru caracterizando que os íons cloretos estão *trans* posicionados, Cl–Ru–Cl.

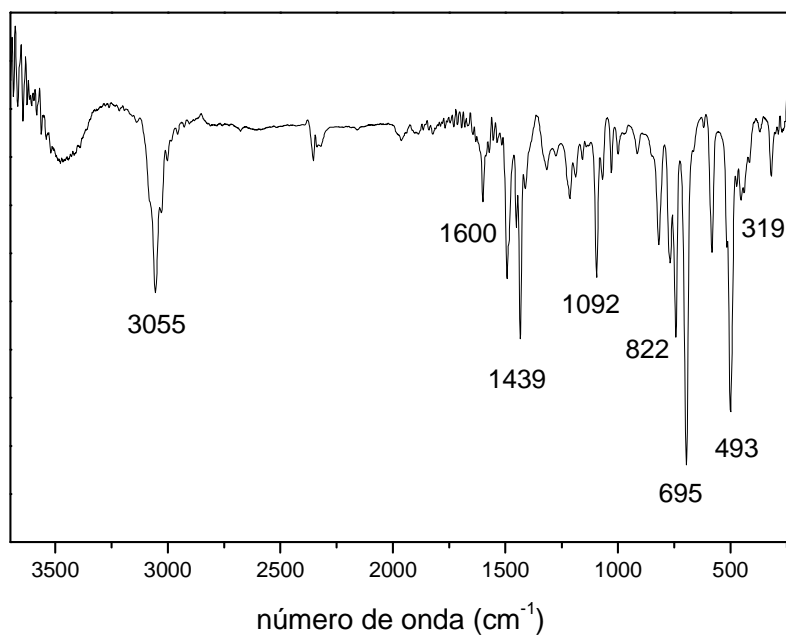


Figura 4. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[RuCl_2(PPh_2Bz)_3]$ (**1**), em pastilha de CsI (1:100 mg).

A Figura 5 apresenta o espectro vibracional na região do infravermelho do complexo **2**.

A banda em 3066 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento C-H do anel aromático do ligante PPh_2Bz . Para este ligante, atribui-se também as bandas que abrangem a região de 765 a 749 cm^{-1} , relativas ao estiramento vibracional P-C do ligante PPh_2Bz : P-CH₂-Ar.

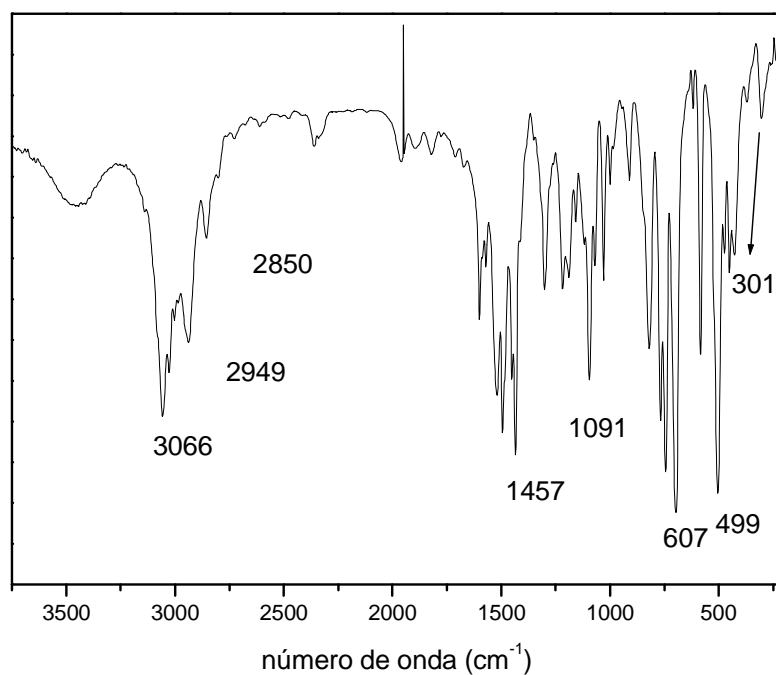


Figura 5. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[RuCl_2(PPh_2Bz)_2pip]$ (**2**), em pastilha de CsI (1:100 mg).

A principal banda relativa à substituição do ligante pip no complexo **2**, foi em 2949 cm^{-1} , atribuída ao estiramento vibracional N-H da amina.

A banda em 301 cm^{-1} é atribuída ao estiramento Ru-Cl *trans*-posicionado a outro íon cloreto.

A Figura 6 apresenta o espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo **3**.

A banda em 3395 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento vibracional N–H da amida nic. As bandas em 3201 e 3057 cm^{-1} foram atribuídas aos estiramentos vibracionais C–H do anel piridínico e C–H do anel aromático no ligante PPh_2Bz , respectivamente.

A banda em 1678 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento vibracional $\text{C}=\text{O}$ do grupo amida presente no anel piridínico. A banda em 1608 cm^{-1} é respectiva ao estiramento vibracional $\text{C}=\text{C}$ do anel aromático do ligante PPh_2Bz .

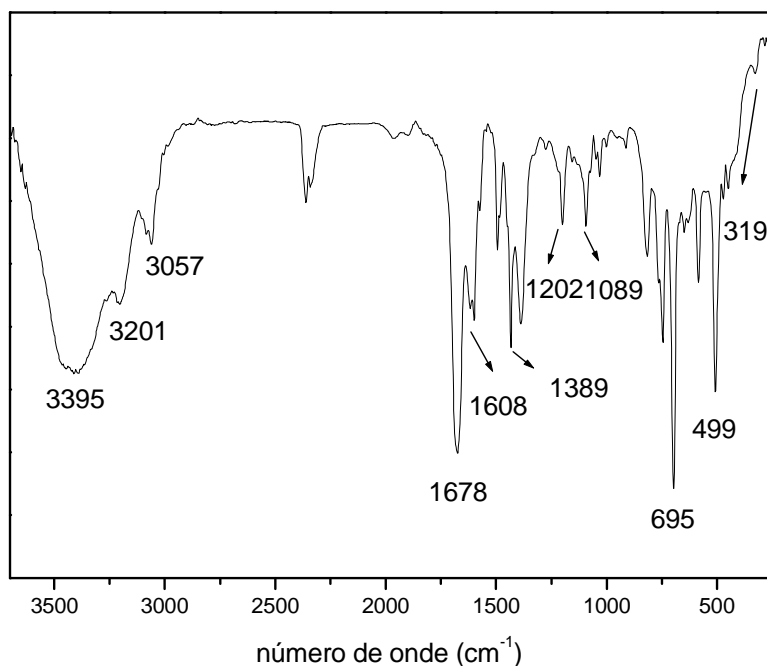


Figura 6. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2(\text{nic})_2]$ (**3**), em pastilha de CsI (1:100 mg).

Na região do espectro de infravermelho do complexo **3**, as bandas que se desdobram na região de 770 a 740, e de 740 a 512 cm^{-1} são relativas aos estiramentos vibracional P–C dos ligantes PPh_2Bz , P–CH₂–Ar, e a deformação vibracional N–H do ligante amida.

A exemplo do seu precursor de síntese, **1**, o complexo **3** também apresenta uma banda relativa ao estiramento vibracional Cl–Ru em 319 cm^{-1} , significando que os íons cloretos estão *trans*-posicionados.

A Figura 7 apresenta o espectro vibracional na região do infravermelho do complexo **4**.

A banda em 3378 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento vibracional N–H da amida isn. As bandas em 3195 e 3051 cm^{-1} foram atribuídas aos estiramentos vibracionais C–H do anel piridínico e C–H do anel aromático no ligante PPh_2Bz , respectivamente.

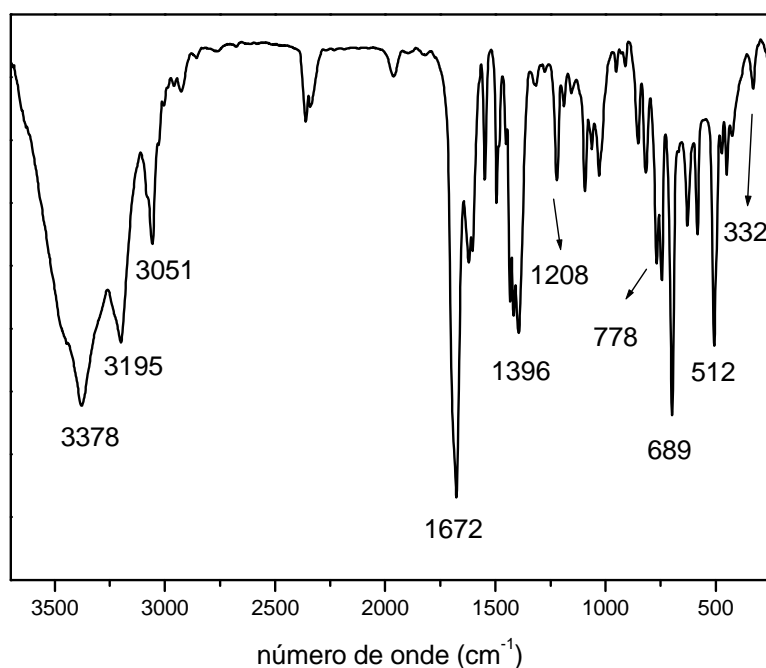


Figura 7. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[RuCl_2(PPh_2Bz)_2(isn)_2]$ (**4**), em pastilha de CsI (1:100 mg).

A banda em 1678 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento vibracional $-C=O$ da amida no anel piridínico. A banda em 1608 cm^{-1} é respectiva do estiramento vibracional $-C=C-$ no anel aromático do ligante PPh_2Bz .

A banda em 332 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento vibracional $Ru-Cl$ *trans*-posicionados a um íon Cl^- .

Uma das principais bandas para caracterização do complexo **1** e dos demais deste trabalho, é atribuída a ligação $Ru-Cl$. Sendo um forte doador σ e π , o íon cloreto pode contribuir para tornar o complexo mais inerte em solução se, por exemplo, estiver

trans posicionado a um ligante ácido π , forte pelo sinergismo $L \leftarrow Ru \leftarrow Cl$. Desta forma, a informação adquirida com o valor da banda correspondente ao íon cloreto no espectro vibracional na região do infravermelho pode ajudar a prever uma provável labilidade do complexo em solução. Porém, não se observa ligação Ru-Cl *trans*-posicionada a outro ligante diferente do íon cloreto. Sendo as diferentes atividades catalíticas dos complexos relacionada, principalmente, com as características particulares dos ligantes substituintes da fosfina PPh_2Bz no complexo precursor **1**.

3.1 – Caracterização por RMN.

Inicialmente deve ser lembrado que o complexo pentacoordenado $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ semelhante a **1**, dimeriza prontamente em solução, em acordo com a reação apresentada no Esquema 1:

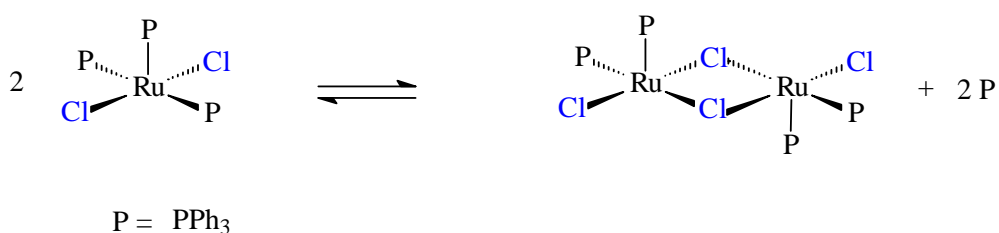


Figura 8. Reação de dimerização do complexo $[RuCl_2(PPh_3)_3]$.

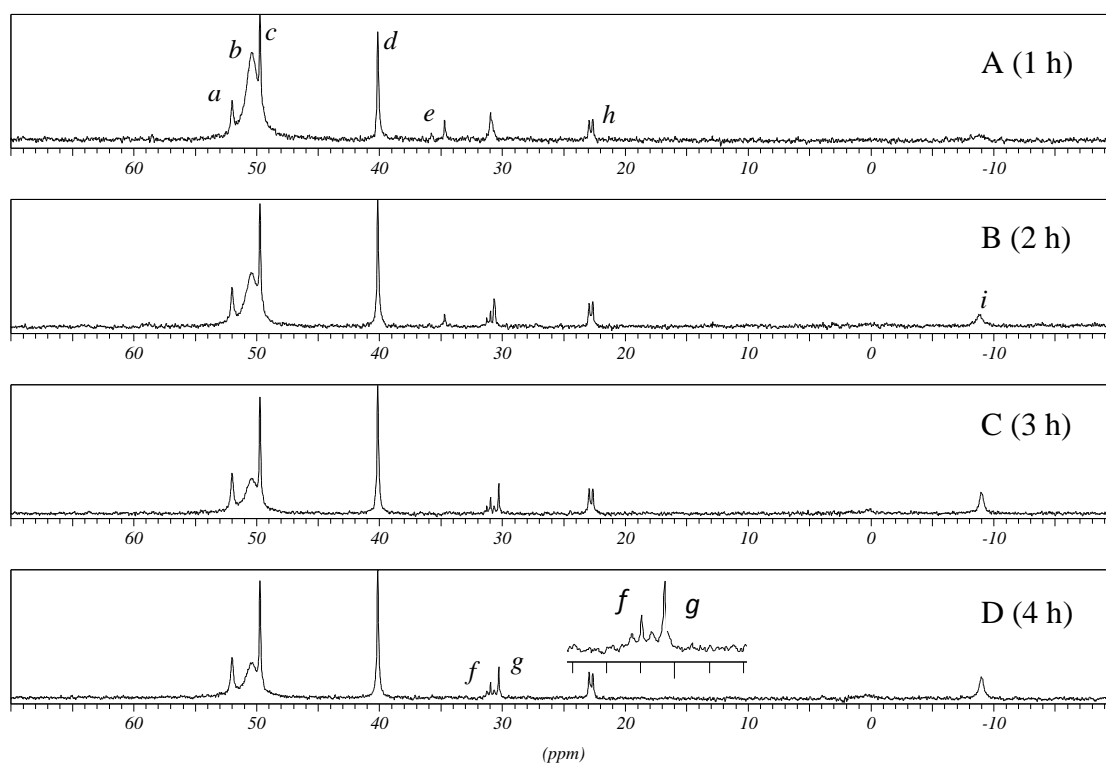
É observado no espectro de RMN $^{31}P \{^1H\}$ o sinal de PPh_3 livre em -4,0 ppm, em adição ao duplo dubleto característico do dímero²⁵.

A Figura 8 representa o espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo **1** em função do tempo. Acredita-se que haja a formação de uma espécie dimérica a exemplo do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]^{25,26}$, porém, com fosfinas não equivalentes. Os sinais relativos a esta estrutura são os *c* e *d*, no espectro com 1h. Observa-se que ocorre um aumento na intensidade do sinal *i* em função do tempo, relativo à fosfina livre, provavelmente oriundo da descoordenação do composto inicial para a formação do dímero. Na literatura²⁵ relata-se a formação de prováveis espécies diméricas pela dissociação de fosfina em compostos do tipo $[\text{RuCl}_2\text{P}_3]$ cujos espectros de RMN ^{31}P apresenta dois singletos. Isso corrobora com as observações discutidas acima. Em adição, esses sinais são suprimidos pela presença de excesso de fosfina (ver Figura 9).

Ainda na Figura 8, é possível observar sinais consistentes com a estrutura monomérica $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_3]$ (Figura 10): um tripleto (sinal *f*) e um dubleto (sinal *h*) com intensidades relativas 1:2. O primeiro é melhor definido a partir do espectro apresentado na Figura 8C. Na Figura 8D o sinal *g* é provavelmente relativo a espécie oxidada $\text{OPPh}_2\text{Bz}^{25,26}$. É possível que a observação da coalescência dos sinais *f* e *g* no espectro representado na Figura 8A seja devido à troca rápida entre a fosfina livre oxidada (OPPh_2Bz) e a espécie monomérica $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_3]$. Para o complexo semelhante $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, é observado um equilíbrio entre este composto e as espécies Ph_3PO e 'RuCl', suportando o fato de que as fosfinas em complexos de Ru(II) são extremamente sensíveis ao oxigênio e a coalescência de sinais devido à troca rápida entre as fosfinas coordenada não oxidada e a fosfina livre oxidada²⁵.

O tripleto *f* e o dubleto *g* na Figura 8D são melhores observados em experimentos com excesso da fosfina PPh_2Bz (Figura 9).

O sinal *e*, na Figura 8A, pode ser de pequenas amostras de espécies complexas oxidadas do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{O}_2)(\text{PPh}_2\text{Bz})_2]$ ou RuOPPh_2Bz , que desaparecem a partir do espectro representado na Figura 8C, em acordo com a literatura²⁵.



Sinal	a	b	c	d	e	f	g	h	i
ppm	52,0	50,4	49,7	40,1	34,7	30,9	30,0	22,5	-9,0

Figura 9. Espectro de RMN $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_3]$, em clorofórmio.

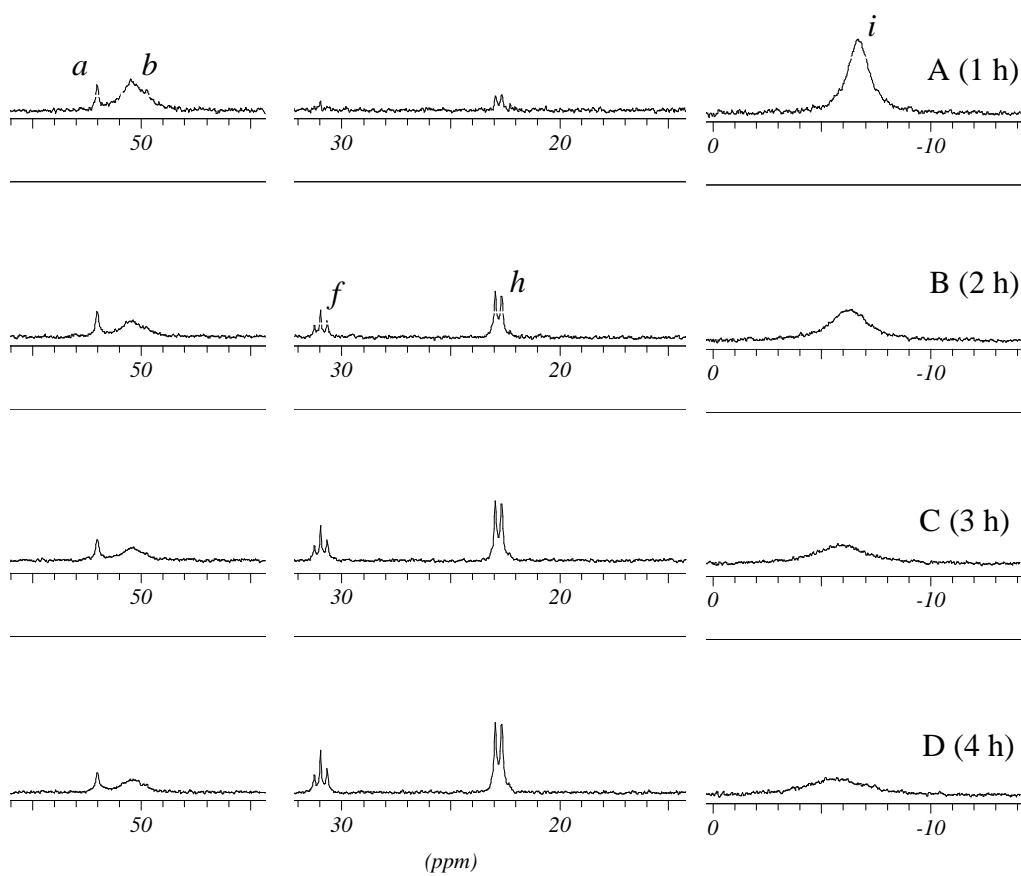


Figura 10. Espectro de RMN $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_3]$ em clorofórmio com excesso de 50 vezes de PPh_2Bz .

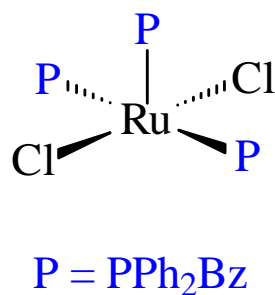


Figura 11. Estrutura monomérica do compostos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_3]$.

E em relação aos sinais *a* e *b* (Figura 8A), não há indícios que sejam relativos a alguma espécie formada a partir da dissociação de uma fosfina como no caso dos sinais *c* e *d*, uma vez estes sinais não são suprimidos na presença de excesso de PPh₂Bz (Figura 9). No entanto, em temperaturas mais baixas (5 °C), o sinal *b* é suprimido (Figura 11). Acredita-se que, os sinais *a* e *b* possam ser indicativos de espécies relativamente estáveis do tipo [RuCl₂P₃.P], com P = PPh₂Bz. Nessa espécie um movimento intramolecular entre as fosfinas pode formar sinais coalescidos. Esses sinais seriam, então, suprimidos em temperaturas mais baixas devido a diminuição do movimento entre os ligantes. Tolman *et al*²⁷ sugere, baseado em estudos de RMN de ³¹P que complexos deste tipo são muito bem representados em solução com a fórmula [RuCl₂P₃.P]. Relata-se também que o complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] em solução apresenta picos coalescidos em campo alto devido a uma provável pseudo-rotação intramolecular entre as fosfinas equatoriais e a fosfina apical²⁵. Assim, surge a idéia de que na Figura 11, o sinal *a* seria relativo a uma espécie hexacoordenada com 4 fosfinas no plano equatorial; pela reação entre a fosfina descoordenada na formação do dímero e a espécie monomérica pentacoordenada.

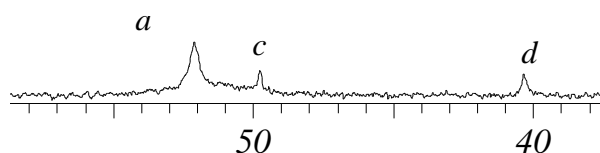


Figura 12. Espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_3]$ em clorofórmio a $5\text{ }^\circ\text{C}$.

Mais uma vez, para efeito de comparação, observa-se que o complexo **1** possui comportamento semelhante em solução ao pentacoordenado $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. Este complexo também forma diversas novas espécies, por exemplo: $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$, $[\{\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\}]$, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3.\text{PPh}_3]$. Além disso, pode formar compostos procedentes de reações com o oxigênio, o qual é extremamente sensível, como por exemplo, $[\text{RuCl}_2(\text{O}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ e $[\text{Ru}(\text{OPPh}_3)]^{25}$. Os dados de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ para o pentacoordenado $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ indicam que a forma predominantemente é uma espécie dimérica e a liberação de fosfina é detectada na solução²⁵.

A Figura 12 apresenta o espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2\text{pip}]$ em clorofórmio. Este espectro apresentou dois sinais, *j* e *l*. Aqui não se observou o sinal em $-9,0$ ppm correspondente a fosfina livre. A explicação seria a formação de isômeros geométricos, ambos com fosfinas equivalentes, em acordo com a literatura (Figura 13)²⁸.

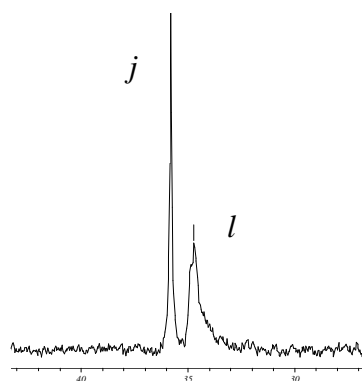


Figura13. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2\text{pip}]$ em clorofórmio.

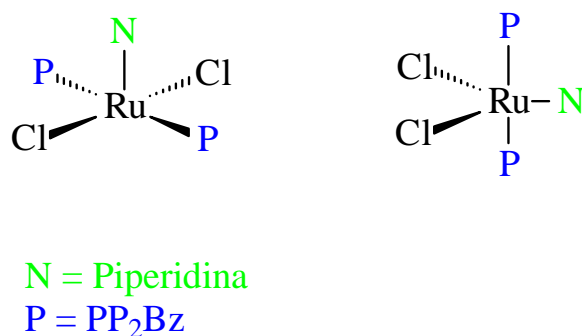
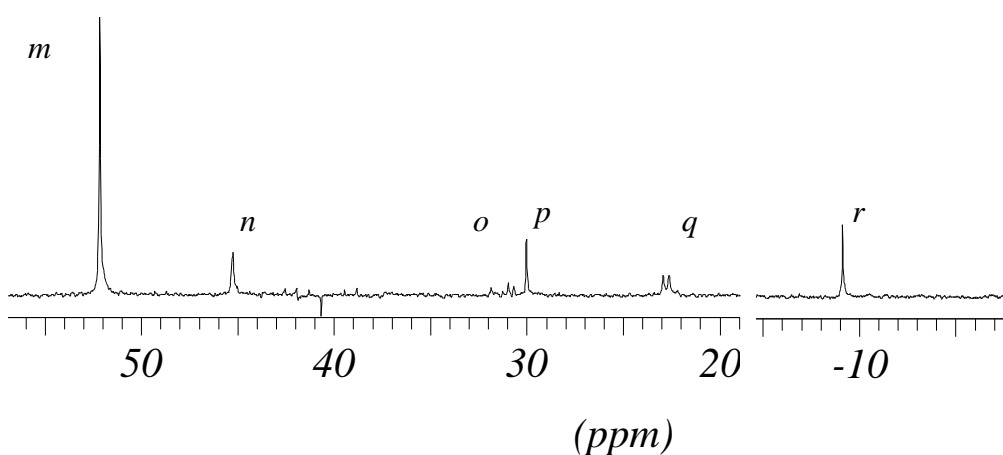


Figura 14. Estruturas prováveis para isômeros do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2\text{pip}]$ em solução.

A Figura 15 representa o espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2(\text{nic})_2]$ em clorofórmio. Não foi observada mudança no espectro com o tempo.



<i>Sinal</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>o</i>	<i>p</i>	<i>q</i>	<i>r</i>
<i>ppm</i>	52,0	45,9	31,1	30,0	22,8	-9,0

Figura 15. Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2(\text{nic})_2]$ em clorofórmio.

O sinal mais intenso *m* é forte indício de que no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2(\text{nic})_2]$ as fosfinas estejam equivalentes. Uma proposta para esta provável estrutura esta representada na Figura 16. O sinal *r* é correspondente a PPh_2Bz livre, que apresenta-se em pequena quantidade em solução.

O sinal *p* é provavelmente correspondente a espécies oxidadas do tipo PPh_2BzO , mesma espécie proposta anteriormente na discussão do complexo precursor

[RuCl₂(PPh₂Bz)₃] Acredita-se que, os sinais *o* e *q* são correspondentes a pequenas frações de [RuCl₂(PPh₂Bz)₃]. E o sinal *n* relativo a espécies complexas do tipo RuPPh₂BzO ou [RuCl₂(O₂)(PPh₂Bz)₂] decorrentes da pequena descoordenação de fosfina do composto inicial. Observou-se comportamento semelhante para o complexo 4.

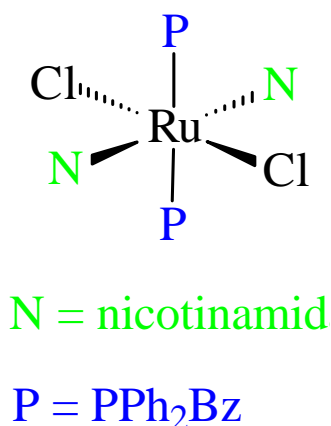


Figura 16. Estrutura provável para o complexo [RuCl₂(PPh₂Bz)₂(nic)₂].

3.2 - Atividade dos Complexos [RuCl₂(PPh₂Bz)₃] (1) e [RuCl₂(PPh₂Bz)₂pip] (2) em ROMP de Norborneno

3.2.1 – Variação da Temperatura, Volume de EDA e Tempo Mantendo Constante a Razão [NBE]/[Ru]

Os resultados de rendimentos, massas moleculares e IPD (índice de polidispersidade) de polinorborneno isolado, usando como precursores catalíticos os complexos pentacoordenados **1** e **2**, estão mostrados na Tabela 1.

Não se observou formação de polímero a 25 °C usando **1** como precursor (entradas 1-6). Entretanto, quando os experimentos foram realizados a 50 °C, este mesmo complexo sintetizou poliNBE na ordem de 50% (entradas 7-12). Os IPD dos polímeros variaram de 2,2 a 4,7 conforme se aumentou o tempo de reação de 5 para 30 min, e os M_w dos polímeros mantiveram-se na ordem de 10^6 . Usando **2** como precursor, notou-se formação de polímero a 25 °C, obtendo-se 92% de rendimento na presença de 3 μ L de EDA (entrada 16). A 50 °C, os rendimentos de poliNBE são favorecidos e obtêm-se 94,0% em 5 min de reação (entrada 19). Nesta mesma temperatura por 30 min, obteve-se poliNBE quantitativamente quando na presença de 3 μ L de EDA (entrada 22), diminuindo um pouco o rendimento usando 5 μ L de EDA (entrada 23). Os polímeros sintetizados com **2** têm M_w na ordem de 10^5 .

Tabela 2. ROMP de NBE catalisada por complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3\text{Bz})_2\text{L}]$.

Entrada	L (pK_a ; θ)	Tempo (min)	T (°C)	Vol. EDA (μL)	Rend. (%)	M_w (10^6)	IPD
1	PPh ₂ Bz (3,6; 152°)	5	25	3	NP		
2				5	NP		
3				7	NP		
4		30	25	3	<5,0		
5				5	<5,0		
6				7	<1,0		
7		5	50	3	50,2	2,4	2,74
8				5	50,7	1,4	2,86
9				7	40,2	0,2	2,18
10		30	50	3	50,2	1,7	4,72
11				5	52,3	1,5	6,28
12				7	41,9	1,6	4,26
13	Pip (11,2; 121°)			5	25	3	<5,0
14		5	NP				
15		7	NP				
16		30	25	3	92,2	0,2	2,22
17				5	51,6	0,2	2,89
18				7	21,3	0,3	2,55
19		5	50	3	94,1	0,5	2,32
20				5	77,6	0,3	3,45
21				7	40,1	0,2	3,31
22		30	50	3	99,5	0,2	4,32
23				5	93,8	0,5	4,45
24				7	51,3	0,4	2,63
25* ^a	PPh ₃ (2,73; 145°)	5	50	5	63,0	2,6	1,40
26* ^a	Pip (11,2; 121°)	<1	25	5	99,9	0,2	1,90

[Ru] = 1 μmol ; CHCl_3 ; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5.000$.

* complexo do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{L}]$.

^a Ref. [8]

Quando a reação de ROMP é realizada em temperaturas elevadas, a entalpia do sistema de polimerização pode não compensar a entropia desfavorecendo termodinamicamente este tipo de reação^{8,29}. Apesar deste fato, observou-se rendimentos mais altos de poliNBE a 50 °C para ambos os precursores catalíticos citados na Tabela 2. Isto pode estar relacionado ao favorecimento da reação entre EDA e complexo para formação da espécie ativa, M=CHR, por promover reações de substituições de ligantes.

Mesmo sem influenciar no rendimento de polimerização, a variação no tempo de reação afetou significativamente os valores de IPD dos polímeros sintetizados com **1** (entradas 7-12). Prováveis reações secundárias, principalmente *backbiting*, podem estar influenciando neste aumento de polidispersidade⁸. Este tipo de reação quebra os polímeros já formados pelo ataque do catalisador ainda ativo na ponta da cadeia (ver Figura 16)⁸. Como não foi observado aumento no rendimento de polimerização, acredita-se que reações do tipo *backbiting* sejam prioritárias a partir de determinado tempo reacional neste sistema. Raciocina-se que aconteçam reações secundárias também na ROMP com **2** como precursor, porém, não se observa diminuição no tamanho das cadeias. Dessa forma, este aumento no valor de IPD pode estar relacionado a outros tipos de reações secundárias, como por exemplo, reações *intermoleculares*. Estas por sua vez, aumentam o IPD sem necessariamente diminuir o tamanho da cadeia. Uma ilustração para tal está representada na Figura 18.

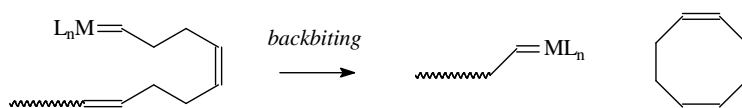


Figura 17. Exemplo de reação de backbiting.

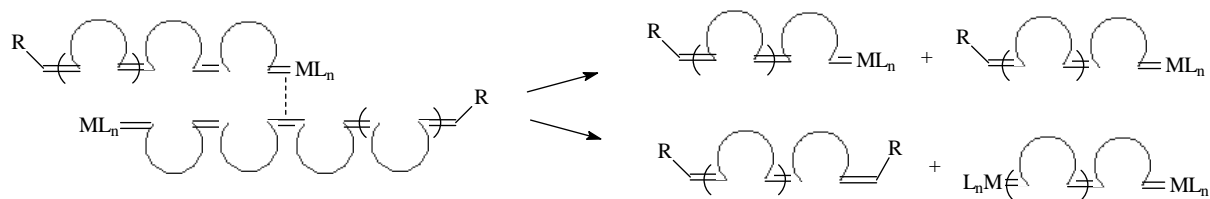


Figura 18. Exemplo de reações intermoleculares.

O excesso de EDA nas reações com ambos os complexos, diminuiu o rendimento de polimerização. Assim como observado para outros complexos semelhantes a **1** e **2**, discuti-se que haja uma competição pela coordenação no centro metálico entre o EDA em excesso e o monômero^{28,30}. O precursor catalítico [RuCl₂(PPh₃)₂pip] tem o rendimento de poliNBE diminuído de 99,9% para 0% quando o volume de EDA é variado de 5 para 50 μL²⁸. Raciocina-se que esta mesma competição influencia negativamente os sistemas catalíticos com **1** e **2** como precursores. Nos dados sumarizados na Tabela 1, o volume de EDA igual a 3 μL sintetiza polinorborno com melhores características e melhor rendimento.

O caráter doador-σ (estimado pelo pK_a = 11,2), combinado com o grande ângulo de cone (θ = 121°) da pip em **2**, pode ter proporcionado a síntese de polímeros com melhores características que **1** (Tabela 2). O efeito sinérgico pip $\xrightarrow{\sigma}$ Ru $\xrightarrow{\pi}$ olefina, deve favorecer a ativação da olefina e o impedimento estéreo deve ter aumentado a labilidade do complexo, permitindo que o complexo **2** seja ativo a 25 °C. Além disso, a formação de diversos novos compostos quando **1** encontra-se em solução pode interferir nas reações de polimerização, mesmo em pequenos tempos reacionais. Enquanto o complexo com amina retém a espécie monomérica.

Comparando **1** e [RuCl₂(PPh₃)₃] (entrada 8 e 25), observa-se que o efeito eletrônico da PPh₃ favorece as características dos polímeros, formando polímeros com cadeias longas e baixo valores de IPD que os polímeros sintetizados com **1**. A influência eletrônica é também observada quando comparando o precursor catalítico [RuCl₂(PPh₃)₂pip] e **2**, sintetizando polímeros com baixo IPD (entradas 17 e 26).

3.2.2 – Variação da Razão [NBE]/[Ru] pela Adição de Monômero

Na Tabela 3 estão representados os valores de rendimento e IPD dos polímeros obtidos a partir de **1** e **2** como precursores, variando-se a razão [NBE]/[Ru] na presença de 5 µL de EDA. Nestas reações, manteve-se constante a massa do complexo adicionada em 1mg, e variou-se a quantidade de monômero.

Tabela 3. ROMP de NBE catalisada por complexos do tipo [RuCl₂(PPh₃Bz)₂L] mudando a razão [NBE]/[Ru].

Entrada	L	[NBE]/[Ru]	Rend. (%)	Nº de grupos de polímeros no GPC	M _w (10 ⁶)	IPD
1	PPh ₂ Bz	1.000	54,4	Total	1,6	7,41
2				1	0,6	1,71
3				2	0,05	1,08
4				3	0,02	1,55
5		5.000	50,7		1,4	2,86
6		10.000	85,4		1,7	2,98
7		15.000	99,9		1,5	2,41
8	pip	1.000	36,5		0,3	11,3
9		5.000	77,6		0,3	3,45
10		10.000	51,6		1,0	2,57
11		15.000	64,5		0,8	2,20

[Ru] = 1 µmol; 5 µL EDA; CHCl₃; 50 °C; 5 min.

Quando **1** é o precursor, na proporção $[NBE]/[Ru]$ igual a 1.000, observa-se rendimento de polímero isolado semelhante ao observado com $[NBE]/[Ru]$ igual a 5.000 (entrada 1). No entanto, há formação de polímeros polimodais (entrada 1-5).

Em valores maiores que 5.000, nota-se aumento no rendimento de polinorborno, chegando a valores quantitativos quando a razão $[NBE]/[Ru]$ é igual a 15.000 (entrada 7, Tabela 2). Nestas condições, sintetizam-se polímeros com valores de IPD semelhantes aos valores apresentados quando esta razão é igual a 5000 (entrada 5). Nota-se também aumento no valor de M_w (entradas 6 e 7).

Para sistemas com **2** e $[NBE]/[Ru] = 1.000$, observa-se a diminuição no rendimento de polímero em relação ao observado quando a razão $[NBE]/[Ru] = 5.000$. Os polímeros formados apresentam valores altos de IPD, mas, não foram polimodais (entrada 8). Nestas condições, os polímeros sintetizados têm valor de M_w igual ao observado com razão $[NBE]/[Ru] = 5.000$ (entradas 8 e 9).

Em valores de $[NBE]/[Ru]$ acima de 5.000, os rendimentos diminuem. Os valores de M_w aumentam e o índice de polidispersidade dos polímeros é semelhante ao observado com $[NBE]/[Ru] = 5.000$ (entradas 10 e 11).

Os maiores rendimentos são observados quando se aumenta a razão monômero/catalisador. Provavelmente isso está relacionado com o favorecimento termodinâmico na energia livre de Gibbs. Ao contrário do aqui apresentado, quando em baixas concentrações, a maior entropia do sistema pode não ser compensada pela entalpia associada à liberação da tensão do anel²⁹. Geralmente, as reações de ROMP são favorecidas por maiores concentrações de monômero no meio reacional, principalmente em temperaturas brandas⁸. Também, para sistemas semelhantes aos

complexos **1** e **2**, constatou-se aumento no rendimento de polímero isolado utilizando os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{sec-NH}_2^s\text{Bu})_2]$, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NHPh}_2)_2]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{imidazol})_2]$ como precursores catalíticos, quando o valor da razão $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ varia de 1.000 para 5.000³⁰. Esta tendência não é observada para o complexo **2** com valores da razão $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ acima de 5.000 (entradas 10 e 11).

A síntese de polímeros polimodais (entradas 1-4) está provavelmente relacionada a reações secundárias *intermoleculares*, favorecendo a formação de novos grupos de cadeias. Nessas mesmas condições, quando **2** é o precursor catalítico, observa-se a mesma tendência. No entanto, sem formação de grupos de polímeros com pesos moleculares semelhantes, mas sim, com formação de polímeros altamente polidispersos. O menor rendimento observado corrobora com os dados obtidos na Tabela 1, onde, relativamente, o grande excesso de EDA diminui o rendimento de polimerização. Em adição, a presença de mais monômero no meio reacional contribuiu para formação de polímeros com maiores valores de M_w , tanto para **1** quanto para **2**.

Em alguns sistemas catalíticos relatados na literatura³⁰, também não se observou tendências de acréscimo ou decréscimo dos valores de IPD e M_w com a variação da razão monômero/catalisador. Por exemplo, com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{py})_2]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-NH}_2\text{-py})_2]$ constatou-se aumento no IPD com o aumento da razão $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$, já com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{py})_2]$, não se observou variação no IPD³⁰. Quando $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NH}_2^s\text{Bu})_2]$ é o precursor, houve diminuição no valor de IPD e aumento do M_w com o aumento da razão $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ ³⁰.

3.2.3 – Variação da Razão [NBE]/[Ru] pela Adição de Ru.

Na Tabela 4 estão representados os valores de rendimento e IPD dos polímeros obtidos com **1** e **2** como precursores, variando-se a razão [NBE]/[Ru] de tal forma que a massa do monômero permaneceu constante e variou-se a de catalisador.

Tabela 4. ROMP de NBE catalisada por complexos do tipo [RuCl₂(PPh₃Bz)₂L] mudando a razão [NBE]/[Ru] mudando [Ru].

Entrada	L	Ru (mg)	Rend. (%)	Nº de grupos de polímeros no GPC	M _w (10 ⁶)	IPD
1	PPh ₂ Bz	2	88,0		0,9	4,26
2		3	99,9	Total	1,1	4,49
3				1	0,6	1,81
4				2	0,04	1,43
5	PIP	2	99,9		0,07	6,61
6		3	99,9		0,6	12,4

[NBE] = 640 mg; 5 µL EDA; CHCl₃; 50 °C; 5 min.

Nota-se melhores rendimentos em todos os experimentos realizados com massa de precursores maiores que 1 mg (Tabela 4). São observados rendimentos quantitativos com 3 mg de **1** e a partir de 2 mg de **2**.

Para os polímeros obtidos com 2 mg de **1**, o IPD está na ordem de 4,26 e há formação de polímeros polimodais (entrada 1). Para **2**, não se observa formação de polímeros polimodais, mas, formação de polinorborno altamente polidisperso

(entrada 5). Os resultados a partir de **1** sugerem a existência de reações *intermoleculares* (ver Figura 17) e formação de diferentes grupos de polímeros com mesmos valores de M_w . Já com o complexo **2**, existe tendência de ocorrer reações do tipo *backbiting* (ver figura 16) com formação de polímeros com menores M_w e altamente polidispersos.

3.3-Atividade dos Complexos $[RuCl_2(PPh_2Bz)_2(nic)_2]$ (3**) e $[RuCl_2(PPh_2Bz)_2(isn)_2]$ (**4**) em ROMP de Norborneno.**

Os complexos hexacoordenados $[RuCl_2(PPh_2Bz)_2(nic)_2]$ (**3**) e $[RuCl_2(PPh_2Bz)_2(isn)_2]$ (**4**) são derivados do complexo precursor catalítico **1** a partir de uma reação de substituição com excesso dos respectivos N-heterocíclicos *nic* e *isn*. Os rendimentos, observados utilizando como precursores catalítico estes complexos, variando-se a temperatura, volume de EDA e o tempo de reação numa proporção $[NBE]/[Ru] = 5.000$, são apresentados na Tabela 4.

A 25 °C, não se observa formação de poliNBE utilizando-se ambos os precursores catalítico **3** e **4** (entradas 1-6 e 13-18). Elevando a temperatura para 50 °C quando **3** é o precursor, observa-se formação de poliNBE por 5 minutos. No entanto, com baixos rendimentos que não chegam a 8,0 % (entrada 8). Com **4**, em experimentos realizados nas mesmas condições de temperatura e tempo de reação, não se observa formação de polímeros (entradas 19-21). Mantendo-se a temperatura e variando-se o tempo de reação para 30 min, nota-se que ambos os complexos, sintetizam polímeros na ordem de 12 % de rendimento (entradas 10-12 e 22-24).

Tabela 5. ROMP de NBE catalisada por complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3\text{Bz})_2\text{L}_2]$ mudando a razão $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ mudando $[\text{Ru}]$.

Entrance	L (pK_a ; θ)	T ($^\circ\text{C}$)	Tempo (min)	Vol. EDA (μL)	Rend. (%)
1		25	5	3	NP
2				5	NP
3				7	NP
4			30	3	NP
5				5	NP
6	NIC			7	NP
7	(3.0; 90°)	50	5	3	6.8
8				5	7.2
9				7	4.0
10			30	3	9.9
11				5	12.0
12				7	8.7
13		25	5	3	NP
14				5	NP
15				7	NP
16			30	3	NP
17				5	NP
18	ISN			7	NP
19	(3.5; $<90^\circ$)	50	5	3	NP
20				5	NP
21				7	NP
22			30	3	5
23				5	12.2
24				7	5.1

$[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$; CHCl_3 ; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5.000$.

A exemplo do seu precursor de síntese (**1**), com os complexos **3** e **4** também há diminuição no rendimento de polimerização com excesso de EDA. O valor ótimo de etildiazoacetato em ambos os casos é 5 μ L.

As baixas atividades catalíticas dos complexos **3** e **4** provavelmente estão relacionadas aos deslocamentos eletrônicos π pelas ligações de retrodoação dos ligantes nic e isn, e aos fatores estéreos relativos aos pequenos ângulos de cone desses N-heterocíclicos (90°, nic, e < 90°, isn). Além disso, acredita-se que a maior estabilidade conferida a esses complexos por serem espécies de 18 elétrons, influencie também no processo dissociativo dos ligantes quando a espécie ativa (M=CHR) é formada.

Quando comparado **3** e **4**, nota-se que apenas o complexo com nic polimeriza poliNBE com 5 min a 50 °C (entradas 7-10). Esta melhor atividade esta relacionada com o maior ângulo de cone da nic, que aumenta a labilidade do complexo.

3.4 – TGA dos Polímeros Obtidos a Partir do Precursor 1 Variando a Razão [NBE]/[Ru].

Na Figura 19 estão representadas as curvas de TGA dos polímeros obtidos utilizando-se uma razão [monômero]/[Ru] igual a 1.000, 5.000, 10.000 e 15.000. As condições de reação são as mesmas apresentadas na Tabelas 3.

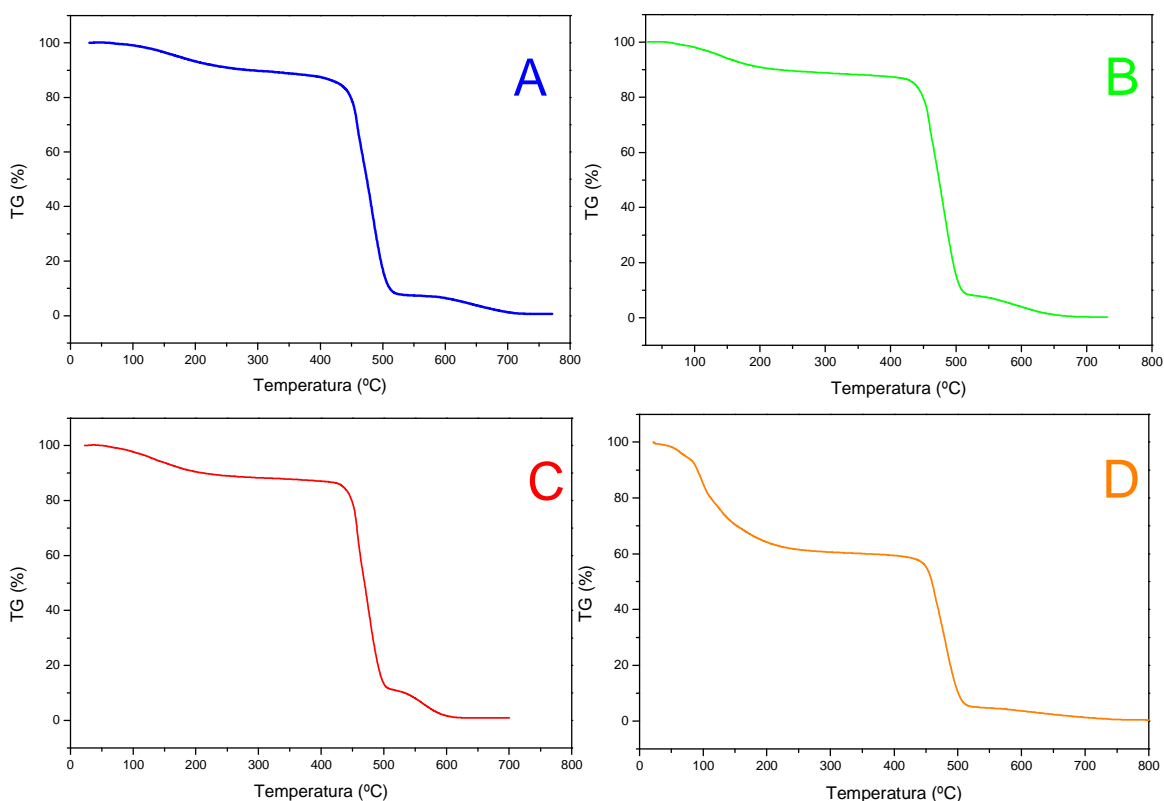


Figura 19. TGA de poliNBE sintetizado com o complexo **1** com precursor catalítico. a) $[NBE]/[Ru] = 1.000$; b) $[NBE]/[Ru] = 5.000$; c) $[NBE]/[Ru] = 10.000$; d) $[NBE]/[Ru] = 15.000$.

Essas curvas podem ser divididas em três regiões. A primeira de 25 a 150 °C, atribuída à perda de massa por evaporação do solvente. As curvas apresentadas nos quadros A, B e C tiveram suas amostras expostas ao ar à temperatura ambiente por uma semana, já a curva representada no quadro D teve sua amostra exposta ao ar em temperatura ambiente por apenas 48 h, justificando-se a perda de 30,0 % de massa da amostra neste intervalo de temperatura. Nos demais, observa-se perda de aproximadamente 5% até 150 °C.

Para melhor observação da diferença de massa perdida entre os polímeros secados por uma semana e o secado por 48 h, a Figura 20 apresenta a sobreposição dos gráficos de TGA da Figura 8.

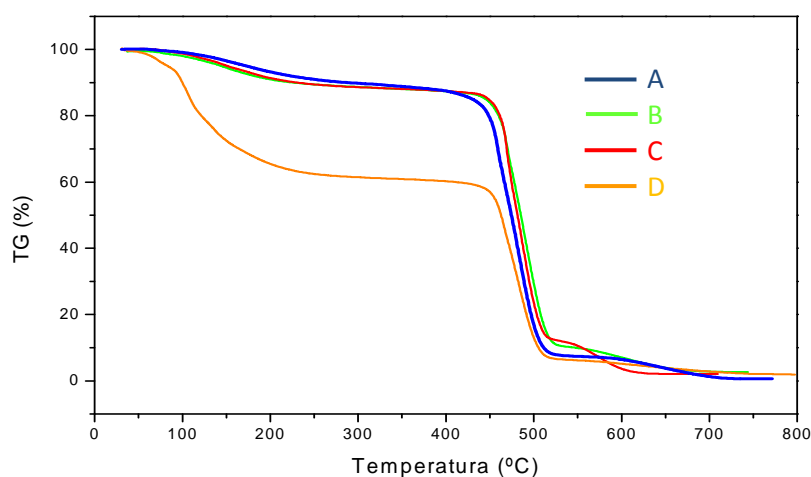


Figura 20. Sobreposição dos gráficos de TGA de poliNBE sintetizado com o complexo **1** com precursor catalítico. A) $[NBE]/[Ru] = 1.000$; B) $[NBE]/[Ru] = 5.000$; C) $[NBE]/[Ru] = 10.000$; D) $[NBE]/[Ru] = 15.000$.

A segunda região corresponde a TG dos polímeros, que sofrem degradação em 440 °C. Esta temperatura é indicativo da formação *trans*-polinorborneno³¹.

A terceira região, correspondente à massa de metal remanescente após a degradação do polímero.

Utilizando-se uma razão $[NBE]/[Ru] = 1.000$, a porcentagem de massa de metal é de 6,6 % da massa da amostra. Para razões iguais a 5.000, 10.000 e 15.000, as porcentagens de massas de Ru são de 7,0, 9,8 e 7,6 %, respectivamente. Isso equivale a uma massa de menos de 0,8 mg de metal em 10,0 mg de amostra.

IV - CONCLUSÃO

As propriedades eletrônicas, $pK_a = 3,6$, e estéreo, $\theta = 152^\circ$, do ligante benzildifenilfosfina (PPh_2Bz) propiciaram ao complexo **1** características de bom iniciador para ROMP. Apesar de formar polímeros com altos valores IPD, **1** sintetiza poliNBE com rendimento quantitativo em elevadas razões $[NBE]/[Ru]$ e com elevado M_w . O ângulo de cone grande da fosfina PPh_2Bz , certamente aumenta a labilidade deste complexo acelerando sua saída e formação da espécie ativa. Desta forma, a primeira etapa da polimerização é mais rápida que a de propagação, tornando os polímeros bastante polidispersos. Além disso, os resultados são consistentes com o acontecimento de reações secundárias durante a polimerização, formando polímeros polimodais. Porém, este complexo em suas melhores condições reacionais polimeriza quantitativamente *trans*-poliNBE, e mantém o IPD de cerca de 2,5.

A grande capacidade doador- σ do ligante piperidina somado ao ângulo de cone de 121° , forneceram a sintonia eletrônica e estérea necessária para que o complexo **2** apresentasse boa atividade em ROMP de norborneno. Diferentemente dos ligantes *nic* e *isn*, a *pip* não possui características de retrodoação, deixando o centro metálico rico em elétrons. Isto conseqüentemente proporciona maior deslocamento eletrônico $Ru \rightarrow$ olefina, acelerando a saturação dos orbitais $p\pi^*$ do norborneno. A substituição de uma PPh_2Bz por uma *pip* também auxiliou na retenção de espécies monoméricas em solução. O que provavelmente é responsável pelo complexo **2** apresentar atividade na temperatura de $25^\circ C$.

Os dados sugerem que a baixa atividade dos complexos **3** e **4** está relacionada com as características de retrodoação destes ligantes, bem como, com seus pequenos ângulos de cone, $\theta_{\text{nic}} = 90^\circ$ e $\theta_{\text{isn}} < 90^\circ$. O efeito sinérgico Cl→Ru→N-heterocíclico e a falta de impedimento estérico, que “acomoda” os ligantes na esfera de coordenação, diminui a labilidade dos complexos em solução. Dessa forma, a etapa que antecede a iniciação, formação da espécie ativa, é prejudicada. Por isso que a verdadeira atividade dos complexos **3** e **4** só é observada a 50 °C. Em adição, quando uma pequena quantidade de complexo tem a fosfina descoordenada e há a formação da espécie ativa, é provável que a condição de ácido π das aminas desfavoreça a ativação da olefina.

Sendo assim, pode-se concluir que, complexos precursores catalíticos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2(\text{N}^{\text{III}})_x]$ tem sua atividade coordenada pelo o efeito de ligantes ancilares. Neste trabalho foi possível observar que ângulos de cone maiores destes compostos auxiliam na labilidade dos precursores, aumentando a atividade catalítica. Porém, esta propriedade deve ser controlada para que não haja maior velocidade de iniciação que de propagação, ao ponto de forma polímeros polidispersos. Os efeitos eletrônicos, que também influenciam na nesta atividade, também precisam ser controlados para que não ocorra perda de atividade catalítica por efeitos receptores- π fortes.

V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. IVIN, K. J.; MOL, J. C.; EDITORS. **Olefin metathesis and metathesis polymerization.**: New York: Academic Press, 1997. 472 p.
2. GRUBBS, R. H. Olefin metathesis. **Tetrahedron**, v. 60, p. 7117-7140, 2004.
3. FRENZEL, U.; NUYKEN, O. Ruthenium-based metathesis initiators: development and use in ring-opening metathesis polymerization. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 40, p. 2895-2916, 2002.
4. DRAGUTAN, V.; DRAGUTAN, I.; BALABAN, A. T. Metathesis catalyzed by the platinum group metals a new strategy for the synthesis of organic compounds and polymers part III: Acyclic diene metathesis reactions and ring-opening metathesis polymerizations. **Platinum Metals Review**, v. 44, p. 168-172, 2000.
5. CHAUVIN, Y. Olefin metathesis: the early days (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie**, v. 45, p. 3741-3747, 2006.
6. BLANC, F.; COPERET, C.; THIOVOLLE-CAZAT, J.; BASSET, J.; LESAGE, A.; EMSLEY, L.; SINHA, A.; SCHROCK, R. R. Surface versus molecular siloxy ligands in well-defined olefin metathesis catalysts: $[(\text{RO})_3\text{SiO}]\text{Mo}(\text{:NAr})(\text{:CHtBu})(\text{CH}_2\text{tBu})$. **Angewandte Chemie**, v. 45, p. 1216-1220, 2006.
7. HILF, S.; BERGER-NICOLETTI, E.; GRUBBS, R. H.; KILLBINGER, A. F. M. Monofunctional metathesis polymers via sacrificial diblock copolymers. **Angewandte Chemie**, v. 45, p. 8045-8048, 2006.
8. BIELAWSKI, C. W.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 1-29, 2007.
9. GRUBBS, R. G.; CHANG, S. Recent advances in olefin metathesis and its application inorganic synthesis. **Tetrahedron**, v. 54, p. 4413-4450, 1998.

10. FU, G. C.; NGUYEN, S. T.; GRUBBS, R. H. Catalytic ring-opening metathesis of functionalized dienes by a ruthenium carbene complex. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, p. 9856-9857, 1993.

11. HOVEYDA, A. H.; GILLINGHAM, D. G.; VAN VELDHUIZEN, J. J.; KATAOKA, O.; GARBER, S. B.; KINGSBURY, J. S.; HARRITY, J. P. A. Ru complexes bearing bidentate carbenes: from innocent curiosity to uniquely effective catalysts for olefin metathesis. **Organic and Biomolecular Chemistry**, v. 2, p. 8-23, 2004.

12. BENSON S. W.; CRUICKSHANK F. R.; GOLDEN D. M.; HAUGEN G. R.; O'NEAL H. E.; RODGERS A. S. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties. **Chemical Reviews**, v. 69, p. 279–324, 1969.

13. CASEY C. P.; BURKHARDT T. J. Reactions of (diphenylcarbene) pentacarbonyltungsten(0) with alkenes. Role of metal– carbene complexes in cyclopropanation and olefin metathesis reactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 96, p. 7808–7809, 1974.

14. WALLACE K. C.; SCHROCK R. R. Ring-opening polymerization of norbornene by a tantalum catalyst: a living polymerization. **Macromolecules**, v. 20, p. 448–450, 1987.

15. BATISTA, N. C. **Sobre a formação in situ do catalisador de reações de polimerização de olefinas cíclicas via metáteses, tendo como material de partida compostos de Ru(III)**. 1999. 133 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

16. CARVALHO, R. M. **Investigação da influência de sais em reações de polimerização via metátese de norborneno catalisadas pelo íon $[\text{Ru}(\text{dppe})_2(\text{MeOH})]^{+2}$ ou complexo $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\text{TPPTS})_2]_2$** . 2002. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

17. SANTANA, S.A.A. **Polimerização de norborneno via metátese iniciada por $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_3(\text{DMSO})]$ e complexos derivados**. 2003. 124 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

18. CARVALHO-JUNIOR, V. P. **Reatividade de complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$ para ROMP de norborneno.** 2008. 103 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

19. 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.

20. INFORZATO, T. **Efeitos estéricos e eletrônicos da fosfina PCy_3 influenciando no centro metálico de Ru(II): reatividade em reações de ROMP.** 2007. 61 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

21. TRNKA, T. M.; GRUBBS, R. H. The development of $\text{L}_2\text{X}_2\text{Ru} \frac{1}{4}$ CHR olefin metathesis catalysts: an organometallic success story. **Account Chemical Reviews.** v. 34, p. 18-29, 2001.

22. PAMPUS, G.; LEHNERT, G. Cis–trans rearrangement of a polypentenamer. **Makromol Chemistry,** v. 175, p. 2605–2616, 1974.

23. 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.

24. 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, n. 21, p. 9858-9859, 1993.

25. ARMIT, P.W.; BOYD, A. S. F.; STEPHENSON, T. A. Synthesis and rearrangement reactions of dihalogenotris- and dialogenoterakis-(tertiary phosphine)ruthenium(II) compounds. **Journal Chemical Society, Dalton Transactions,** v. 22, p. 1663-1672, 1975.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

26. CAULTON, K. G. Solution behavior of triphenylphosphine complexes of ruthenium(II). **Journal of the American Chemical Society**, v. 9, p. 96, 1974.
27. TOLMAN, C. A.; SEIDEL, W. C.; GERLACH, D. H. Triarylphosphine and ethylene complexes of zerovalent nickel, palladium, and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 8, p. 2669, 1972.
28. MATOS, J. M. E.; LIMA-NETO, B. S. Piperidine as ancillary ligand in the novel $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidine})]$ complex for metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 222, p. 81–85, 2004.
29. ODIAN G. **Principles of polymerization**. 3. ed. New York: Wiley, 1991. 123 p.
30. MATOS, J. M. E.; LIMA-NETO, B. S. Development of easily accessible ruthenium-based catalysts for metathesis polymerization using 4-X-pyridines as ancillary ligands. **Catalysis Today**, v. 107–108, p. 282–288, 2005.
31. ESTERUELAS, M. A.; GONZÁLEZ, F.; HERRERO, J.; LUCIO, P.; OLIVÁN, M.; RUIZ-LABRADOR, B. Thermal properties of polynorbornene (cis- and trans-) and hydrogenated polynorbornene. **Polymer Bulletin**, v. 58, p. 923–931, 2007.