UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Efeitos estéricos e eletrônicos da fosfina PCy_3
influenciando no centro metálico de Ru(II) : reatividade em
reações de ROMP.

Tatiane Inforzato

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da Universidade de
São Paulo, para obtenção do título de
Mestre em Ciências, na área de
concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto

São Carlos

2007

O Tempo

O despertador é um objeto abjeto
Nele mora o Tempo. O tempo não pode viver sem nós,
Para não parar
E todas as manhãs nos chama freneticamente como
um velho paralítico a tocar a campainha atroz.
Nós
é que vamos empurrando, dia a dia, sua cadeira de rodas,
nós, os seus escravos.
Só os poetas
os amantes
os bêbados
podem fugir
por instantes
ao Velho...Mas que raiva imponente dá no Velho
quando encontra crianças a brincar de roda
e não há outro jeito senão desviar delas a sua cadeira de rodas!
Porque elas, simplesmente, o ignoram...

Mário Quintana

Aos meus pais Abílio e Dilce e à minha irmã
Andreza pelo amor, apoio e pela educação
que proporcionaram em todos os momentos de
minha vida,principalmente nos difíceis anos de
estudo longe de casa. Aos verdadeiros amigos
pelos momentos prazerosos e de descontração.

Ao Clayston, pelo companheirismo e pela
paciência durante esses meses.

Durante o desenvolvimento desse trabalho tive a oportunidade de descobrir que verdadeiros amigos fazem com que o tempo passe rapidamente, dois anos mais parecem alguns poucos meses. Quando está terminando se vê o quanto cresceu, pessoalmente e profissionalmente. Esse crescimento se deve em grande parte à minha família que sempre ensinou que com honestidade, dedicação, estudo e humildade o trabalho se torna mais fácil e gratificante no final. Você vê que realmente valeu a pena todo esse tempo quando vê que não está saindo como entrou...

AGRADECIMENTOS

Aos meus colegas de laboratório da cachaça e da Inorgânica: Clayston, Renatinha, Haruo, Vitória, Natália, Mariana, Jean, Gustavo, Mário, Milton, Patrícia, Seca, Heloísa, Simone, Evânia, Sula, Wendel, Itapira, Carlão, Eduardo, Lú, Olívia, Waldemiro, Rafaela, André, Pedro, Silmara, Zé Luís, Viviane, Morte, Rafael, Flávio, Juliana.

A Vero pela amizade e por ter se mostrado sempre disposta a ajudar.

Ao Wendel, Itapira e Milton por me “socorrer” nos problemas durante o manuseio do GPC.

A Prof^a Ana Plepis e ao Júnior pela disponibilidade do aparelho de Análise térmica.

Aos amigos Haruo, Gustavo, Renata, Milton, Natália pela leitura desta dissertação e pelas valiosas sugestões. E principalmente ao Clayston, pelas leituras e releituras e pelas duras críticas que só enriqueceram o meu texto.

Aos amigos André, Lidervan, Jéssica, Josi, Aninha, Ana Paula, Gra, Nina, Antônio, Rodrigo, Thaís por ainda manterem o contato e por contar sempre com vocês.

Ao professor Douglas pela disponibilidade do aparelho de GPC.

A Lucimara da Embrapa pela disponibilidade do aparelho de RMN.

Aos funcionários da biblioteca, técnicos do CAQUI, Oficinas eletrônica, mecânica e vidraria que estiveram prontos a nos atender. Em especial, a Silvana do CAQUI pela disponibilidade e boa vontade em acompanhar nas análises de RMN na Embrapa.

Ao CNPq, CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro.

Por último eu gostaria de agradecer ao prof. Benedito por não ter deixado eu desistir desse trabalho. Devido a sua credibilidade em meu trabalho, pela orientação nos experimentos e estudos eu consegui concluir o meu mestrado. Olho para trás e vejo o quanto cresci e devo isso, em grande parte, a sua orientação.

SUMÁRIO

Lista de figuras.....	ii
Lista de tabelas.....	iv
Lista de abreviaturas.....	v
Lista de estruturas ou fórmulas.....	vi
Resumo.....	vii
Abstract.....	ix
I.Introdução	1
1.1. Metátese de olefinas.....	1
1.2. Reação de polimerização por abertura de anel via metátese (ROMP).....	11
II. Justificativa.....	15
III. Objetivo.....	16
IV. Parte Experimental.....	17
4.1. Reagentes utilizados	17
4.2. Equipamentos	18
4.3. Sínteses dos complexos	19
4.3.1. Complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	19
4.3.2. Complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$	19
4.4. Procedimento geral para a reação de ROMP de norborneno	20
4.4.1. Polimerização de norborneno em presença de excesso de ligantes	20
4.5. Reatividade da solução envelhecida dos complexos nas reações de ROMP	21
4.6. Caracterização dos polímeros	21
V. Resultados e discussões	22
5.1. Síntese e caracterização dos complexos no estado sólido.....	22
5.2. Caracterização dos complexos isolado e precursor por RMN- ^{31}P	25

5.35.3. Caracterização dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$ em solução por espectrofotometria no UV-vis.....	30
5.4. Reações de polimerização	32
5.4.1. Polimerização com o norborneno (NBE).....	32
5.4.2. Envelhecimento da solução do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$ em CHCl_3 a temperatura ambiente.....	36
5.4.3.Excesso de PPh_3 na solução durante a polimerização.....	38
5.4.4.Reações de polimerização com o norbornadieno.....	38
5.4.5. Efeito do volume do solvente nas reações de polimerização do norbornadieno	40
5.4.6. 5.4.5. Caracterização dos polinorbornadienos por RMN, TGA, DSC e MEV..	45
5.4.8.Polimerização com o monômero 1,5-ciclooctadieno	53
VI. Conclusões.....	54
VII. Referência Bibliográficas	56

Lista de Figuras

Figura 1. Metal-carbeno de tungstênio, um dos catalisadores de Shrock.....	6
Figura 2. Complexos de Grubbs com trifenilfosfina (PPh_3) e triciclohexilfosfina (PCy_3). Primeira Geração de Grubbs.....	7
Figura 3. Exemplo de metal-carbeno da Segunda Geração de Grubbs.....	8
Figura 4. Catalisadores de Grubbs apresentando diferentes ligantes ancilares na esfera de coordenação do Ru.....	9
Figura 5. Reatividade dos complexos da Figura 4 em reações de ROMP com o 1,5-ciclooctadieno [16].....	10
Figura 6. Espectro na região do infravermelho dos complexos em CsI na proporção de 1:100 $[\text{Ru}]/\text{CsI}$	24
Figura 7. Espectro de ^{31}P no RMN do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ em CDCl_3 a 25°C , após 4 horas.....	26

Figura 8. Espectro no RMN- ³¹ P do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (PCy ₃)] em CDCl ₃ a T.A. após 1 h	27
Figura 9. Espectro no RMN- ³¹ P do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (PCy ₃)] após 20 minutos.....	29
Figura 10. RMN- ³¹ P do complexo RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (PCy ₃), em CDCl ₃ , T.A., durante 15 horas.....	30
Figura 11. Evolução espectral por 12 horas na região no UV-vis do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] em diclorometano. [Ru ^{II}] = 3,0 . 10 ⁻⁴ mol . L ⁻¹ , T.A.....	31
Figura 12. Evolução espectral por 2 horas na região de UV-vis do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (PCy ₃)] em diclorometano. [Ru ^{II}] = 3,0. 10 ⁻⁴ mol . L ⁻¹ , T.A.	32
Figura 13. Efeito da adição em bateladas do NBE sobre os valores de M _n e IPD utilizando o complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (PCy ₃)].....	35
Figura 14. Rendimento do polímero em função do envelhecimento da solução do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (PCy ₃)].....	37
Figura 15. Queda no rendimento de poliNBD.....	39
Figura 16. Aquecimento da solução durante a reação de polimerização do NBD com o complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (PCy ₃)]. Razão 1/5000 complexo/NBD, 5 µL EDA, 5 minutos de reação e 2,0 mL de solvente CHCl ₃	41
Figura 17. Influência da [NBD] _i no ΔT (°C) da reação e no rendimento de poliNBD, sendo T _i = 24°C e 0,54 mL de NBD (5,1.10 ⁻³ mols).....	41
Figura 18. Formação de cross-linking durante as reações de polimerização de NBD via ROMP.....	43
Figura 19. Polímeros e suas respectivas concentrações de [NBD] _i . A: 0,2 mol.L ⁻¹ , B: 2,8 mol.L ⁻¹ . Polímero C trata-se da demonstração da elasticidade do polímero B.....	45
Figura 20. Espectros ¹³ C dos poliNBD. [NBD] 2,0 mol.L ⁻¹ , razão [Ru]/[NBD] de 2500 em CDCl ₃ , temperatura ambiente.....	46
Figura 21. DSC do poliNBD A, em atmosfera de N ₂ e a uma razão de 10 °C/min.....	47
Figura 22. DSC do poliNBD B, em atmosfera de N ₂ e a uma razão de 10 °C/min.....	48
Figura 23. TGA dos poliNBD A e poliNBD B, realizado em atmosfera de N ₂ e razão de 10 °C/min.....	49

razão de 10 °C/min.....	
Figura 24. TGA dos poliNBD A e poliNBD B envelhecidos por 6 meses, realizado em atmosfera de N ₂ e a razão de 10 °C/min.....	50
Figura 25. DSC do poliNBD A e poliNBD B envelhecidos por 6 meses, em atmosfera de N ₂ e a uma razão de 10 °C/min.....	50
Figura 26. Filme de polinorbornadieno analisado no infravermelho.....	51
Figura 27. Superfície do poliNBD, recém-preparado, visualizado por Mev e aumentada 100 vezes.....	52
Figura 28. Superfície do poliNBD, envelhecido 6 meses , visualizada por MEV e aumentada 100 vezes.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tendência de reatividade dos metais com diferentes grupos funcionais.	11
Tabela 2. Resultados da análise elementar, realizada em triplicata, do complexo oriundo da síntese entre 6 equivalentes da fosfina PCy ₃ e o complexo precursor [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃].....	25
Tabela 3. Resultados de polimerizações do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (PCy ₃)] e [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]*, 5µL de EDA, 5 minutos de reação, 2 mL de solvente CHCl ₃	33
Tabela 4. Resultados da reação de ROMP: adição em bateladas e em única etapa de 3000 equivalentes NBE, 5 µL de EDA, 2 mL de solvente CHCl ₃ e 25 °C.....	34
Tabela 5. Resultados dos valores de M _n , M _w e IPD da adição em bateladas de NBE	35
Tabela 6. Resultados da polimerização de NBE com solução envelhecida do complexo, 3000 equivalentes NBE/Ru, 5 µL de EDA, 5 minutos de reação, temperatura ambiente e T.A.....	37
Tabela 7. Variação da temperatura a reação de polimerização do NBD com o complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (PCy ₃)]	40

Lista de abreviaturas

1,5-COD:	1,5-ciclooctadieno
ADMET:	metátese de dienos acíclicos (Acyclic diene methateis)
CM:	polimerização cruzada (Cross-polymerization)
EDA:	etildiazoacetato
GPC:	cromatografia por Permeação em Gel (Gel Permeation Chromatography)
M_n :	massa molecular
M_w :	massa molecular média
M_w/M_n :	índice de polidispersidade
NBE:	norborneno
NBDE:	norbornadieno
PoliNBE:	polinorborneno
PoliNBD:	polinorbornadieno
RCM:	metátese por fechamento de anel (Ring Closing Metathesis)
RMN:	Ressonância Magnética Nuclear
ROM:	metátese por abertura de anel (Ring Opening Methatesis)
ROMP:	Polimerização <i>via</i> metátese por abertura de anel (ring opening metathesis Polymerization)
RPE(EPR):	Ressonância Paramagnética Eletrônica (Electronic Paramagnetic Resonance)
TA:	temperatura ambiente

Lista de Figuras

1,5-COD 1,5-ciclooctadieno

NBDE Norbornadieno

NBE Norborneno

PPh₃ trifenilfosfina

PCy₃ triclohexilfosfina

Resumo

A reação entre o composto $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e a fosfina PCy_3 resultou no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$. O centro metálico de Ru(II), deste complexo, possui dois tipos de fosfinas cujas características estéricas e eletrônicas são diferentes. Em solução, este novo complexo apresentou maior labilidade quando comparado ao complexo precursor, comprovada pelas técnicas de espectrofotometria no UV-vis e RMN- ^{31}P . Este complexo polimeriza norborneno (NBE; 48%) e norbornadieno (NBD; 92%) via ROMP à temperatura ambiente, na presença de 5 μL de etildiazoacetato na razão de $[\text{monômero}]/[\text{Ru}] = 5000$ em soluções recém preparadas. Nessas condições o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ não polimeriza nenhum desses monômeros, tornando-se ativo somente à 50 °C polimerizando 63% de norborneno e 6% de norbornadieno. O envelhecimento da solução do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$ em CHCl_3 provocou uma diminuição no rendimento de NBE e NBD, indício de que a espécie dimérica não é ativa em ROMP. Ainda, as reações de polimerização com o NBD são exotérmicas. O rendimento e o aspecto dos poliNBD isolados mostraram-se dependentes do volume de solvente CHCl_3 utilizado durante as reações. O poliNBD obtido com volumes menores apresentou maior rendimento e elasticidade. A substituição de uma das fosfinas PPh_3 no complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ pela fosfina PCy_3 resultou um complexo com algumas particularidades, como maior reatividade com o NBD quando comparado ao NBE e ainda reações exotérmicas com o NBD. Essas particularidades foram, até então, inéditas no grupo quando se utilizavam complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}^{\text{III}})_x]$. Assim, o presente trabalho enfocou estudos de caracterização e

aplicação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$ em reações de ROMP com os monômeros norborneno, norbornadieno e 1,5-ciclooctadieno.

Abstract

The reaction between $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ compound and PCy_3 produced a complex ($[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$) with two types of phosphines showing different electronic and hindering characteristics. In solution, the new complex presents higher lability compared to the $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$ complex confirmed by electronic and nuclear magnetic resonance spectroscopies. . The novel complex polymerizes both norbornene (NBE; 48%) and norbornadiene (NBD; 92%) *via* ROMP at room temperature, in presence of 5 μL of ethyldiazoacetate with $[\text{monômero}]/[\text{Ru}] = 5,000$. The polymerization reactions with norbornadiene were exothermic. Under the same reaction conditions, the $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ complex does not polymerize those monomers. The yield and the characteristic of the polyNBD is dependent on quantity of solvent (CHCl_3). Thus, the presence of the phosphine PCy_3 generated a novel complex with higher catalytic reactivity.

I.Introdução

1.1. Metátese de olefinas

A palavra metátese é uma combinação das palavras gregas *meta* (troca) e *tithemi* (lugar). Metátese de olefinas refere-se à troca de grupos entre duas olefinas [1].

No Esquema 1 está representada uma típica reação de metátese entre duas olefinas genéricas. Os carbonos C1 e C2, os quais estavam ligados anteriormente entre si, agora estão ligados aos carbonos C3 e C4, respectivamente.

Esquema 1. Reação de metátese entre duas olefinas genéricas.

Metátese de olefinas trata-se de uma reação química fundamental para sínteses orgânicas. É utilizada para unir, romper, fechar um anel, abrir um anel ou polimerizar moléculas olefínicas através do rearranjo dos átomos de carbonos da dupla ligação [2]. Devido a essa versatilidade, 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 Polimerization”), Esquema 2.

Esquema 2. Tipos de reações entre olefinas via metátese.

As reações de RCM são interessantes para viabilizar a preparação de anéis de 8 membros ou de olefinas tri e tetra-substituídas. Um exemplo da utilização da reação de RCM é o éster coroa, ilustrado no Esquema 3 [3]. O éster de coroa apresenta grande utilidade em sínteses orgânicas.

Esquema 3. Síntese do éster coroa utilizando a reação de RCM, utilizando o catalisador de Grubbs $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})$.

A reação de metátese cruzada (CM) foi empregada com sucesso na síntese do derivado da eritromicina 6-O-substituído, um composto macrolídeo com potencial atividade antibiótica. O produto obtido por CM apresentou excelente seletividade *E* quando utilizou-se o catalisador de

Grubbs, $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})$, porém com rendimento de apenas 39%. Melhores resultados foram obtidos empregando-se excesso do macrociclo, o que minimizou a formação de homo-dímeros, elevando o rendimento para 79% (Esquema 4) [4].

Esquema 4. Reação de metátese cruzada produzindo eritromicina 6-O-substituído. Alta seletividade, reagindo somente com a olefina [4].

A seqüência das reações de metátese ROM/CM propiciou a síntese do sistema pirrolazepina, Esquema 5, cuja estrutura está presente em alcalóides do tipo lemizidina e stemona. Para a síntese foram utilizados o complexo de Grubbs, $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{NHC})(=\text{CHPh})$ e o 2-tosil-7-azonorborneno (**1**) como matéria prima, Esquema 5 [5].

A reação de ADMET é utilizada na síntese de policetal e poliacetais [6]. Esses polímeros são utilizados para formar micropartículas na qual a catalase, uma enzima anti-inflamatória, é encapsulada (Esquema 6). Experimentos demonstraram que essas micropartículas melhoram a habilidade da catalase limpar peróxido de hidrogênio produzido pelos macrófagos [7].

Esquema 5. Reações de metátese em tandem, ROM seguida de CM para produção da pirrolazepina.

Esquema 6. A reação de ADEMÉT produz poliacetal, no qual a catalase será encapsulada.

As reações de ROM produzem polímeros a partir de olefinas cíclicas, mantendo a insaturação ao longo da cadeia polimérica [1]. Um exemplo é o polinorborneno, conhecido como Norsorex, utilizado em química ambiental como adsorvente de óleos [8].

Esquema 7. Polimerização via ROMP do monômero norborneno.

Devido à grande importância das reações de metátese, três pesquisadores receberam o Prêmio Nobel em Química de 2005, sendo eles Yves Chauvin (Institut Français du Pétrole Rueil-Malmaison, France), Robert H. Grubbs (California Institute of Technology, Pasadena, CA, USA), and Richard R. Schrock (Massachusetts Institute of Technology Cambridge, MA, USA) “for the development of the metathesis method in organic synthesis”.

Chauvin propôs o mecanismo de reação de metátese de olefinas, propiciada por um complexo de metal de transição. Schrock desenvolveu os primeiros metal-carbenos bem definidos e altamente ativos em metátese, utilizando complexos de W e Mo. Grubbs proveu a química sintética utilizando catalisadores de Ru ativos, os quais são mais resistentes ao ar e tolerantes a vários grupos funcionais, tais como ésteres, amidas, cetonas, aldeídos e igualmente em água e ácidos quando comparados aos complexos de W e Mo [9,10].

O mecanismo proposto por Chauvin pode ser observado no Esquema 8 [1]: inicialmente ocorre a coordenação da olefina ao carbeno-complexo, seguido da formação de um intermediário metalociclobutano. Nesta etapa, há um equilíbrio químico no qual a reação pode tanto gerar produtos como pode voltar aos reagentes. Após o rompimento das ligações, são obtidos

como produtos, olefinas distintas as dos reagentes. É importante ressaltar a presença da espécie ativa $M=C$ depois que a reação de metátese termina. Na presença de mais olefinas o ciclo reinicia.

Esquema 8. Formação da espécie intermediária metalociclobutano durante a reação de metátese.

Na década de 70, Schrock e Osborn desenvolveram uma nova classe de catalisadores de tungstênio bem definidos baseados na estrutura geral $W(=CHC(CH_3)_3)(OCH_2-t-Bu)_2Br_2$ (Figura 1) [11,12,13,14]. Esses catalisadores polimerizam uma variedade de derivados de norbornenos de maneira living e a baixas temperaturas, produzindo homopolímeros e copolímeros. Para isso, deve ser utilizado um ácido de Lewis (tal como $GaBr_3$) durante a reação de ROMP.

Figura 1. Metal-carbena de tungstênio, um dos catalisadores de Shrock.

O primeiro metal carbene bem definido de $Ru(II)$, sintetizado pelo Grupo de Grubbs [2], tinha em sua esfera de coordenação duas fosfinas PPh_3 , Figura 1. Posteriormente essa fosfina foi substituída pela PCy_3 (Figura

1), gerando um complexo com melhor desempenho catalítico, ativo até mesmo às olefinas inertes ao primeiro catalisador. Experimentos realizados com a substituição de diferentes fosfinas, demonstraram que aquelas com maior efeito estérico (θ , ângulo de cone) e maior caráter doador σ (pK_a como parâmetro utilizado), desempenharam melhores resultados [15]. Assim, a diferença na reatividade entre os complexos $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})$ e $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(=\text{CHPh})$ pôde ser esclarecida. Enquanto o ligante PPh_3 é uma fosfina menor ($\theta = 145^\circ$) e receptora π ($pK_a = 2,7$), a fosfina PCy_3 é maior ($\theta = 170^\circ$) e apresenta caráter σ doador mais intenso ($pK_a = 9,7$).

Figura 2. Complexos de Grubbs com trifenilfosfina (PPh_3) e triciclohexilfosfina (PCy_3). Primeira Geração de Grubbs

Os complexos da Segunda Geração de Grubbs, Figura 3, foram obtidos a partir da substituição de uma das fosfinas PCy_3 por um ligante nitrogenado com maior ângulo de cone e maior caráter doador σ . Esses catalisadores mostraram-se mais ativos para olefinas tri e tetrasubstituídas quando comparados aos complexos da primeira geração, os quais possuíam apenas fosfinas. [16].

Figura 3. Exemplo de metal-carbeno da Segunda Geração de Grubbs.

Devido a grande versatilidade das reações de metátese, tem surgido inúmeros trabalhos de complexos que proporcionam a catálise em ROMP. Recentemente, uma metodologia foi publicada para comparar a eficiência catalítica entre alguns catalisadores de Grubbs [17]. Para isso, considerou as características ilustradas no Esquema 9.

Esquema 9. Parâmetros que influenciam na eficiência catalítica dos complexos.

Os complexos utilizados apresentavam diferentes ligantes ancilares ligados ao centro metálico de rutênio, Figura 4. Os catalisadores a e b apresentam apenas fosfinas, enquanto os outros (c-g) apresentam grupos N-heterocíclicos.

Figura 4. Catalisadores de Grubbs apresentando diferentes ligantes ancilares na esfera de coordenação do Ru.

Para a avaliação da reatividade, esses complexos (Figura 4) foram aplicados nas reações de RCM, CM e ROMP. A atividade dos complexos a e b nas reações de ROMP com o 1,5-ciclooctadieno apresentaram menores reatividades quando comparadas aos complexos que possuíam o grupo N-heterocíclico (c-g). A comparação foi baseada na conversão do monômero em função do tempo, Figura 5.

Por tanto, a modelagem do centro metálico, dada pelos ligantes, tem sido um passo chave na atividade dos complexos. Os complexos de rutênio são muito utilizados devido a pouca reatividade com os grupos funcionais, reagindo preferencialmente com olefinas [1]. A Tabela 1 mostra a reatividade de alguns metais com diferentes grupos funcionais.

Figura 5. Reatividade dos complexos da Figura 4 em reações de ROP com o 1,5-ciclooctadieno [16].

Tabela 1. Tendência de reatividade dos metais com diferentes grupos funcionais. [1]

Titânio	Tungstênio	Molibdênio	Rutênio
Ácidos	Ácidos	Ácidos	Olefinas
Álcool, água	Álcool, água	Álcool, água	Ácidos
Aldeído	Aldeído	Aldeído	Álcool, água
Acetona	Acetona	Olefinas	Aldeído
Éster, amidas	Olefinas	Acetona	Acetona
Olefinas	Éster, amidas	Éster, amidas	Éster, amidas

 Reatividade aumenta

1.2. Reação de polimerização por abertura de anel via metátese (ROMP)

O presente trabalho enfocou os estudos em reações de polimerização por abertura de anel via metátese (ROMP). O sistema “living polymerization” é uma importante característica das reações de ROMP.

Em 1956, Swarzc definiu como “living polymerization” um processo no qual não há processos de transferência de cadeia ou de terminação. [18]. O “living polymerization” gera polímeros com alta massa molecular e baixo índice de polidispersidade (IPD). O IPD é uma medida da distribuição das cadeias poliméricas nos polímeros, quanto menor o valor de IPD maior a homogeneidade das cadeias [19].

Uma polimerização com característica “living polymerization” pode ser uma poderosa ferramenta na síntese de copolímeros em bloco. A quantidade de cada monômero ao longo da cadeia pode ser facilmente planejada, Esquema 10. Isto se deve ao fato da espécie ativa ($M=C$) ser

mantida, e ao adicionar outra espécie de monômero à cadeia, esta deve crescer e formar os copolímeros.

Esquema 10. Copolimerização em sistema “living polymerization”.

Os polímeros oriundos da reação de ROMP mantêm a insaturação ao longo da cadeia polimérica [1]. Alguns monômeros possuem duas insaturações, como o norbornadieno, e deverá mantê-las após a reação de ROMP. O resultado seria um polímero linear, 4-ciclopenteno-1,3-eno, como ilustrado no Esquema 11.

Esquema 11. Polímero linear 4-ciclopenteno-1,3-eno, obtido a partir da reação de ROMP do norbornadieno.

Porém, em alguns casos a reação de *cross-linking* pode ocorrer, propiciando a abertura da segunda dupla do anel, Esquema 12 [20].

Esquema 12. Polimerização do norbornadieno com abertura da segunda dupla ligação, polimerização com *crosslinking*.

Reações de *cross-linking* podem oferecer algumas vantagens. O monômero dibromofenileno, por exemplo, quando é polimerizado com ligação cruzadas produz o poli(dibromofenileno), aplicado em microeletrônicos ou como absorventes na medicina e na química [21].

Devido à versatilidade das reações de ROMP, muitos estudos e trabalhos têm sido publicados [19]. Alguns trabalhos têm demonstrado que a combinação dos efeitos estéricos e eletrônicos são os responsáveis pela reatividade do complexo [22,23,24]. A substituição de uma das fosfinas PPh_3 do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ por diferentes aminas mostrou diferentes reatividades. O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ polimeriza 63% de norborneno a 50°C , enquanto o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NH}_2\text{Bu})_2]$ polimeriza 85% de norborneno à temperatura ambiente e o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}(\text{EtOH})_3)_2]$ polimeriza somente 30% de norborneno a 50°C . Como pôde ser observado, os ligantes aminas substituídos no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ pode atuar de maneira positiva ou negativa na reatividade dos complexos de Ru (II) em reações de ROMP de norborneno.

Por tanto, busca-se complexos seletivos, fáceis de manusear e que realizem reações de ROMP de olefinas com um alto valor na razão monômero/metál e em um curto intervalo de tempo.

II. Justificativa

Pretende-se estudar complexos de Ru(II) coordenados simultaneamente às fosfinas PPh_3 e PCy_3 com o intuito de avaliar sua atividade em reações de ROMP. Sabe-se que diferentes combinações eletrônicas e estéricas, dada pelos ligantes ancilares, podem interferir na reatividade do centro de rutênio frente às olefinas [15,22,23,24].

Em estudos sobre a reatividade do complexo de Grubbs, observou-se que a atividade catalítica era maior quanto maior fossem o ângulo de cone (θ) e o caráter doador- σ da fosfina, e quanto menor e mais elétron-retirador fosse o haleto [15]. Ainda, neste mesmo estudo, observou-se que a descoordenação da fosfina precede a coordenação da olefina, lembrando um processo do tipo dissociativo [15]. Em outros estudos, tem-se substituído uma ou duas fosfinas no catalisador de Grubbs por ligantes N-heterocíclicos, onde o sítio ligante não é o carbono do anel [16,25,26,27]. Tem sido observado que a presença destes ligantes tem melhorado a performance do catalisador e também as características dos polímeros sintetizados [16,25].

Portanto, pretende-se investigar a combinação dos ligantes PCy_3 ($\theta = 170^\circ$ e pK_a 9,7) e PPh_3 ($\theta = 145^\circ$ e $\text{pK}_a = 2,7$) coordenadas ao centro metálico de Ru e aplicar o complexo oriundo dessa combinação em reações de ROMP de norborneno, norbornadieno e 1,5-ciclooctadieno. Os resultados com o complexo precursor deverão ser utilizados como parâmetro para avaliar a reatividade do complexo com PCy_3 .

Desta forma, espera-se contribuir para ampliar os conhecimentos sobre o efeito que os ligantes ancilares têm sobre a reatividade dos complexos nas reações de polimerização de olefinas via metátese.

III. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi investigar a influência da fosfina PCy₃ como ligante ancilar. Para isso, reagiu-se a fosfina PCy₃ com o complexo precursor [RuCl₂(PPh₃)₃]. O complexo oriundo dessa reação foi aplicado em reações de ROMP utilizando os monômeros norborneno, norbornadieno e 1,5-ciclooctadieno. A fosfina PCy₃ possui maior ângulo de cone e maior efeito σ doador em relação à PPh₃. Assim, as propriedades estéricas e eletrônicas foram os parâmetros utilizados para comparar o complexo sintetizado ao complexo precursor [RuCl₂(PPh₃)₃], o qual só possui fosfinas PPh₃. Para a análise da reatividade do complexo isolado foram realizados:

- Síntese e caracterização do complexo isolado;
- Aplicação em reações de ROMP com norborneno, norbornadieno, 1,5-ciclooctadieno;
- Estabelecer as condições de reação como tempo, temperatura, equivalente Monômero/Ru e solvente utilizado;
- Caracterização dos polímeros por GPC, RMN (¹H e ¹³C), TGA e DSC;
- Correlacionar às características dos polímeros e condições de reação às propriedades do complexo.
- Avaliar a influência do ligante ancilar PCy₃ na reatividade em ROMP.

IV. Parte Experimental

Todos os experimentos foram realizados em atmosfera de argônio ou N_2 , seguindo técnicas de manipulação em atmosfera inerte [28]. O gás de argônio ou N_2 passava por tubos contendo catalisador da BASF para remoção de traços de O_2 . Os solventes utilizados foram tratados seguindo métodos descritos na literatura [29].

Todas as temperaturas citadas no texto têm uma variação de $0,1\ ^\circ C$ ou $1\ ^\circ C$, tal como $25,0 \pm 0,1\ ^\circ C$, $50, 0 \pm 0,1\ ^\circ C$ ou $50 \pm 1\ ^\circ C$.

4.1. Reagentes utilizados

Para realização das sínteses e manipulações, foram utilizados reagentes e solventes de grau analítico. Etanol (EtOH), metanol (MeOH), clorofórmio ($CHCl_3$), diclorometano (CH_2Cl_2), foram de procedência Mallinckrodt. Tricloreto de rutênio hidratado ($RuCl_3 \cdot xH_2O$) e a triciclohexilfosfina carbono dissulfeto ($PCy_3 \cdot CS_2$) foram adquiridos da Strem Chemicals. Nas reações de polimerização, os monômeros utilizados foram norborneno (biciclo[2.2.1]hepta-2-eno; **NBE**), de procedência Across, norbornadieno (biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno; **NBDE**) e o etildiazoacetato ($N_2CHC(O)OC_2H_5$; **EDA**), de procedência Aldrich. Para estudos por RMN de 1H foi usado clorofórmio ($CDCl_3$ deuterado de procedência TEDIA. Para análises por GPC, foi utilizado $CHCl_3$ de grau HPLC de procedência J. T. Baker.

4.2. Equipamentos

Utilizou-se um espectrofotômetro de UV-visível (UV-vis) Perkin Elmer, duplo feixe, modelo Lambda 40. Foram utilizadas celas de quartzo, com tampa esmerilhada e caminho óptico de 1,00 cm. Os compartimentos das celas eram termostaticamente a $25,0 \pm 0,1$ °C.

Os espectros na região de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro BOMEM FTIR MB com amostras diluídas em pastilhas de CsI (1:100).

Análises dos elementos C, H e N foram feitas em um instrumento EA 1110 CHNS-O CE, Hitachi.

As análises térmicas foram efetuadas usando um Thermal gravimetric analyser TGA 2050 (TA Instrument) e um DSC 2010 Differential Scanning Calorimetry, com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de N₂ na faixa de temperatura de -100 a 600 °C.

Os experimentos de RMN de ¹H e ³¹P{¹H} foram realizados em um espectrômetro Bruker AC 200 na faixa de $25,0 \pm 0,1$ a $50,0 \pm 0,1$ °C, e epectrômetro Varian Inova 400 MHz.

O aparelho de RPE utilizado foi Bruker ESP 300 E apparatus (X-band) equipado com um probe de cavidade, TE102 e um modulador de frequência HP 52152A. Os espectros foram obtidos em amostra sólida a 77 K.

O sistema utilizado para 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 CHCl_3 em um 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.

4.3. Sínteses dos complexos

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

A síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ foi realizada dissolvendo-se 2,3 mmol de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e 13,5 mmol de trifenilfosfina em 150 mL de metanol. A solução ficou mediante refluxo durante três horas, em fluxo constante de argônio. Decorrido este tempo, a solução foi deixada em repouso até atingir a temperatura ambiente. Logo em seguida, o precipitado foi separado por filtração e lavado com éter etílico. Secagem a vácuo, com rendimento de 93% [30,31].

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

O ligante PCy_3 foi obtido a partir do aduto PCy_3CS_2 [32]. A síntese do complexo foi realizada sob atmosfera inerte de N_2 , utilizando as técnicas de Shclenk. O complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, 0,21 mmol (200 mg), foi solubilizado em 10 mL de CHCl_3 e acrescentado 6 equivalentes, 1,26 mmol (294 mg), da fosfina PCy_3 à solução que ficou sob agitação durante três horas. Reduziu-se o volume à aproximadamente 2 mL de solução e

precipitou-se o complexo com 20 mL de hexano gelado. Seguiu-se pela sua filtração e lavou-se mais três vezes com hexano gelado e éter etílico.

4.4. Procedimento geral para a reação de ROMP de norborneno

Para as reações típicas de polimerização, 1 mg do complexo (1,00 μ mol) foi dissolvido em 2,0 mL de clorofórmio, sendo a adicionado entre 262 e 463 mg do monômero (3,00 - 5,00 mmol) e 5 μ L de etildiazoacetato EDA (48 μ mol). Nesta seqüência, o polímero formado foi suspenso em metanol e isolado, após 5 minutos. A reação foi conduzida à temperatura ambiente ($24 \pm 1^\circ\text{C}$) ou a $50 \pm 1^\circ\text{C}$ (banho de óleo de silicone). Nas reações a 50°C , o EDA foi adicionado à solução termostatizada. O rendimento de reação foi calculado a partir da massa do polímero isolado, o qual foi previamente seco à temperatura ambiente.

4.4.1. Polimerização de norborneno em presença de excesso de ligantes

Com o objetivo de investigar quais ligantes seriam descoordenados durante a reação de ROMP, foram realizados experimentos em presença de excesso (5 equivalentes em relação ao metal) de PPh_3 . O ligante foi adicionado à solução contendo o complexo, adicionou-se o monômero e o EDA, nas mesmas proporções estabelecidas anteriormente, seguindo o procedimento adotado.

4.5. Reatividade da solução envelhecida dos complexos nas reações de ROMP

A reatividade quanto ao tempo de envelhecimento da solução do precursor catalítico foi investigada fazendo-se experimentos de ROMP a determinados intervalos de tempo. Uma solução do complexo em clorofórmio foi mantida à temperatura ambiente e ao abrigo da luz. Amostras foram recolhidas para reações de ROMP em determinados intervalos de tempo, adicionando-se quantidades apropriadas de monômero e carbeno, como descrito no procedimento geral de polimerização. Esta estratégia foi repetida durante um período de 3 horas.

4.6. Caracterização dos polímeros

Para os polímeros solúveis, foram determinadas as estereoseletividades por RMN ^{13}C (utilizando CDCl_3) e as massas moleculares com os respectivos índices de polidispersidade por GPC (CHCl_3). Para análises de RMN ^1H , os polímeros foram dissolvidos em CDCl_3 . Para análises em GPC, as amostras de polímero foram preparadas numa concentração de 100 a 500 ppm em CHCl_3 e mantidas por um período de, no mínimo, 24 horas, ou até completa dissolução. Após este tempo, as amostras foram filtradas utilizando um filtro da Milli-Pore de 4 μm e injetadas no cromatógrafo.

V. Resultados e Discussão

5.1. Síntese e caracterização dos complexos no estado sólido

Os trabalhos com rutênio(II) exigem normalmente o emprego de atmosfera inerte. Porém, no presente estudo, as massas dos complexos puderam ser medidas sem a necessidade de “glove box”. Já em solução, os complexos mostraram-se muito reativos à presença de O₂. Dessa forma, as sínteses foram realizadas utilizando as técnicas de Schlenck sob atmosfera de N₂.

Sintetizou-se o complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] reagindo-se o sal tricloreto de rutênio com um excesso de 6 equivalentes de trifenilfosfina em metanol, mediante refluxo, como descrito na literatura [31,32,33]. Este composto apresenta coloração marrom escuro. A reação entre [RuCl₂(PPh₃)₃] e 6 equivalentes de fosfina PCy₃ foi feita em 10 mL de clorofórmio durante 3 horas. O produto desta reação apresenta coloração marrom claro e é solúvel em clorofórmio, acetona e diclorometano. Entretanto, nos solventes hexano, éter de petróleo, éter etílico e metanol o mesmo demonstrou pouca solubilidade.

Ambos, o complexo sintetizado e seu precursor, não apresentaram sinais nos espectros de RPE, indicando, portanto, que o centro metálico (rutênio) está no estado de oxidação Ru^{II} e configuração eletrônica d⁶ de spin baixo.

No complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] os ligantes PPh₃ são fortes receptores π de elétrons e recebem, portanto, ligação de retrodoação do centro metálico

$\text{Ru(II)} \xrightarrow{\pi} \text{P}$. A retrodoação faz com que este complexo com apenas PPh_3 seja menos propício à oxidação pelo O_2 atmosférico. Já o complexo, no qual há a presença do ligante doador σ (PCy_3), apresenta maior sensibilidade a esta oxidação, indicando que este complexo proporciona um desdobramento de campo ligante menor do que o complexo anterior. Isto é esperado uma vez que o ligante PCy_3 não tem capacidade de receber retrodoação- π . Na presença do ligante PCy_3 , a densidade eletrônica fica mais localizada no centro metálico quando comparada ao complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, e o complexo final estaria mais sujeito à oxidação. Sugerindo, portanto, que a densidade eletrônica no centro metálico de Ru(II) foi alterada.

Na análise dos espectros na região do infravermelho dos complexos estudados, em Csl, Figura 6, pode ser verificado certa similaridade. Diferem nos sinais em 2923 e 2847 cm^{-1} , presentes apenas no espectro do complexo novo. Resultado coerente, uma vez que estes sinais são característicos da triciclohexilfosfina, PCy_3 . Há também a presença de sinais em 321 cm^{-1} e 322 cm^{-1} , nos espectros do complexo precursor e isolado, respectivamente. Estes sinais foram atribuídos aos dois ligantes Cl^- *trans* posicionados em relação ao centro de Ru , baseando-se em estudos com o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. Esse complexo apresenta uma geometria de pirâmide de base quadrada, com os dois cloretos *trans* posicionados ao Ru [33]. Considerando-se a similiaridade entre os espectros no infravermelho, o complexo final deve apresentar esta mesma estrutura.

Figura 6. Espectro na região do infravermelho dos complexos em Csl na proporção de 1:100 [Ru]/Csl.

As informações sobre alteração na coloração do complexo, na sensibilidade em relação à oxidação pelo O_2 atmosférico, ausência de sinal no EPR e nos sinais no infravermelho, suportam a suposição de que um novo complexo foi isolado, cujas características são distintas às do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. Os dados de análise elementar, Tabela 2, também sugerem a obtenção de um complexo pentacoordenado, com duas moléculas de PPh_3 e uma de PCy_3 , embora haja uma diferença na porcentagem analítica do elemento hidrogênio. Antecipadamente, os resultados a serem apresentados utilizando as técnicas espectrofotométricas no RMN- ^{31}P e UV-vis dão suporte a essa proposta, isto é, o complexo deve ter a estrutura $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$.

Tabela 2. Resultados da análise elementar, realizada em triplicata, do complexo oriundo da síntese entre 6 equivalentes da fosfina PCy_3 e o complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

Elemento	Massa molecular (%)		Erro (%)
	Esperado	Obtido	
C	66,2	65,54	1,0
H	6,74	3,54	47
C	66,2	65,86	0,5
H	6,74	2,97	56
C	66,2	66,35	0,15
H	6,74	3,06	55

5.2. Caracterização dos complexos isolado e precursor por RMN- ^{31}P

É conhecido que em solução o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ dissocia uma fosfina PPh_3 . Esta dissociação conduz à formação de uma espécie binuclear na qual as fosfinas estão *trans* posicionadas e os cloretos em ponte, Esquema 1 [34].

Esquema 1. Complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, em equilíbrio com a espécie dimérica em solução.

O espectro no RMN - ^{31}P do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ comprova a saída de uma das fosfinas PPh_3 , pois apresenta um sinal em -5 ppm, característico desta espécie livre Figura 7. A fosfina livre reage rapidamente com oxigênio produzindo óxido de trifenilfosfina, OPPh_3 , sinal em 32 ppm. A formação de dois dubletos entre as regiões de 45 e 50 ppm estão relacionados à formação da espécie dimérica apresentada no Esquema 1. Enquanto os dois sinais, presentes na região de 40 ppm, são referentes às fosfinas PPh_3 presentes na espécie monomérica. Pode-se observar que em solução existem as duas espécies em equilíbrio, a forma monomérica $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e a dimérica $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]_2$, de acordo com a literatura [35].

Figura 7. Espectro de ^{31}P no RMN do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ em CDCl_3 a 25°C , após 4 horas [36].

O espectro de RMN- ^{31}P do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$, Figura 8, apresenta sinais em -5 ppm e 32 pmm, característicos da descoordenação

da PPh_3 (seguida pela sua oxidação, gerando OPPh_3), similar ao que ocorre com o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. Como se propõe um complexo pentacoordenado, ao sair uma das fosfinas PPh_3 da esfera de coordenação, deverá ser formado um complexo tetracoordenado. Isto conduziria à formação de uma espécie dimérica, como no caso do precursor. Contudo, no espectro obtido após 1 hora, Figura 8, foram observados quatro sinais de dubletos posicionados em 49,77, 47,46, 41,81 e 39,67 ppm. Para justificar a presença destes sinais, o composto dimérico $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{PCy}_3)]_2$ deve apresentar quatro fósforos distintos e a estrutura provável está apresentada no Esquema 2 .

Figura 8 - Espectro no RMN- ^{31}P do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$ em CDCl_3 e T.A. após 1 h.

Esquema 2. complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$ em equilíbrio com a espécie dimérica.

Para uma solução recém-preparada e com um tempo total de aquisição de aproximadamente 20 minutos, foi possível observar a presença de sinais em 35,1 e 35,2 ppm, Figura 9. Estes sinais devem ser referentes às fosfinas presentes no complexo monomérico $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$ corroborando com a proposta de uma pirâmide de base quadrada. As duas fosfinas PPh_3 devem estar *trans*-posicionadas na base e a fosfina PCy_3 no ápice. Assim, se esperam um sinal referente as duas PPh_3 e outro à fosfina PCy_3 .

O espectro de RMN- ^{31}P do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$ na presença de 5 equivalentes de PPh_3 apresentou um espectro similar ao da Figura 9, demonstrando que esse excesso não deslocou o equilíbrio para a formação de mais espécies monoméricas. Portanto, as análises dos espectros no RMN- ^{31}P confirmam que realmente isolou-se um novo complexo. A presença dos quatro dubletos formados, por exemplo, só pode ser explicada se o complexo isolado realmente possuir as duas fosfinas distintas, PPh_3 e PCy_3 , presentes na espécie dimérica.

Figura 9. Espectro no RMN- ^{31}P do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$ após 20 minutos

Os espectros de RMN- ^{31}P do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$ não apresentaram mudanças em função do tempo de envelhecimento em solução mesmo após 1 hora, Figura 10. Conclui-se assim, que o complexo apresenta estabilidade em solução depois que a espécie dimérica é formada.

Figura 10. RMN- ^{31}P do complexo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)$, em CDCl_3 , T.A., durante 15 horas.

5.3. Caracterização dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$ em solução por espectrofotometria no UV-vis

O complexo isolado apresenta um comportamento distinto ao do precursor quando analisado por espectroscopia na região do UV-vis. A Figura 11 mostra o espectro eletrônico do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ em diclorometano. Inicialmente se observam três bandas em 360, 410 e 490 nm. O espectro sofre alterações em função do tempo e após 12 horas são observadas bandas em 390 e 630 nm.

O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$, Figura 12, apresentou inicialmente bandas em 360, 410 e 490 nm, similares ao complexo precursor. Observa-se a formação da banda em 390 nm em função do tempo, similar ao caso com

[RuCl₂(PPh₃)₃]. Os pontos isobésticos presentes nos dois casos são formados em regiões diferentes; no [RuCl₂(PPh₃)₃] ocorre em 310 nm, Figura 11, e no caso do complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(PCy₃)] em 345 nm, Figura 12. A principal diferença entre os dois espectros está na formação da banda em 630 nm no complexo precursor, Figura 11, essa banda está ausente no espectro do complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(PCy₃)] , Figura 12.

A saturação espectral do precursor ocorre em 12 horas e no complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(PCy₃)] ocorre em 2 horas. Este fato está em acordo com os estudos no RMN-³¹P no qual não se observa a presença da espécie monomérica no complexo novo após uma hora. Já no complexo precursor, por RMN-³¹P é possível observar a presença da espécie monomérica mesmo após 4 horas. Conclui-se, portanto, que o complexo obtido é mais lábil quando comparado ao complexo precursor.

Figura 11. Evolução espectral por 12 horas na região no UV-vis do complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] em diclorometano. [Ru^{II}] = 3,0 . 10⁻⁴ mol . L⁻¹, T.A .

Figura 12: Evolução espectral por 2 horas na região de UV-vis do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$ em diclorometano. $[\text{Ru}^{\text{II}}] = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, T.A.

5.4. Reações de polimerização

5.4.1. Polimerização com o norborneno (NBE).

O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$ apresenta reatividade em reações de ROMP com o norborneno, à temperatura ambiente, quando comparado ao complexo precursor, Tabela 3. O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ só apresenta reatividade a 50 °C.

Nas reações de polimerização do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$ utilizando 5000 equivalentes de NBE, o rendimento foi menor e o índice de polidispersidade maior quando comparado com os dados de 3000 equivalentes. Isso pode estar relacionado à elevada reatividade do complexo

[RuCl₂(PPh₃)₂(PCy₃)], Tabela 3, resultando também em polímeros com cadeias menores ou formação de oligômeros, prejudicando o valor de IPD e o rendimento, respectivamente.

Tabela 3. Resultados de polymerizações do complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(PCy₃)] e [RuCl₂(PPh₃)₃]*, 5μL de EDA, 5 minutos de reação, 2 mL de solvente CHCl₃.

Complexo	Razão [M]/[Ru]	Temperatura (°C)	poliNBE (%)	M _n	M _w	IPD (M _w /M _n)
[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]*	5000	25	N.P*	-	-	-
	3000	25	N.P*	-	-	-
	5000	50	63	2.2.10 ⁶	-	1,4
[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (PCy ₃)]	5000	25	29,8	6,4.10 ⁴	3,7.10 ⁵	4,8
	3000	25	59,9	3,6.10 ⁵	6,7.10 ⁵	1,96
	5000	50	28,9	1,5 10 ⁵	7,3.10 ⁵	3,6
	3000	50	59,3	2,6.10 ⁴	7,2.10 ⁵	2,6

*referência [4]. NP = Não polimeriza.

A diminuição nos valores de IPD está relacionada às etapas pelas quais os precursores catalíticos devem passar. Primeiramente, deve ser formado o complexo metal-carbeno, propiciado pela adição do etildiazoacetato (EDA). A etapa de iniciação é dada pela coordenação da primeira olefina. Na propagação da cadeia, deverá ocorrer o consumo do monômero presente na solução. Caso o metal-carbeno formado seja muito ativo, as primeiras unidades formadas devem propagar rapidamente.

Conforme sejam formados mais espécies metal-carbeno como iniciadores, as cadeias formadas inicialmente já estão crescidas e já consumiram grande parte do monômero. Esse efeito irá produzir polímeros cujas cadeias possuem diferentes comprimentos, resultando em altos valores de IPD. A adição sucessiva deverá servir como um moderador do crescimento das cadeias. À medida que se adiciona o monômero em bateladas, novos complexos metal-carbenos e iniciadores serão formados e as unidades metal-polímero crescerão mais uniformemente.

Tabela 4. Resultados da reação de ROMP utilizando o complexo isolado: adição em bateladas e em única etapa de 3000 equivalentes NBE, 5 μ L de EDA, 2 mL de solvente CHCl_3 e 25 °C.

Razão monômero/complexo	Polinorborneno (%)	M_n	M_w	IPD
3000 ^a	59,2	$4,3 \cdot 10^5$	$8,5 \cdot 10^5$	1,96
3000 ^b	Não isolado	$1,1 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^6$	1,36

^a adição de uma única vez o monômero (5 minutos de reação), ^b adição sucessiva (500 + 500+1000+1000, totalizando 25 minutos de reação).

A Figura 13 mostra os efeitos da adição sucessiva sobre as características dos polímeros. Observa-se claramente a diminuição do IPD a medida em que é adicionado o monômero na reação. O aumento da massa molecular média condiz com o esperado. As cadeias crescem uniformemente com a adição em bateladas, Tabela 5.

Tabela 5. Adição em bateladas de NBE, resultados dos valores de M_n , M_w e IPD dos polínorbornenos.

Equivalentes NBD/Ru	M_n	M_w	IPD
3000 eqv.	$3,6 \cdot 10^5$	$6,7 \cdot 10^5$	1,9
500	$1,04 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^5$	2,4
+500 (total 1000)	Não isolado	Não isolado	Não isolado
+1000 (total 2000)	$1,0 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^6$	1,5
+1000 (total 3000)	$1,1 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^6$	1,4

Figura 13. Efeito da adição em bateladas do NBE sobre os valores de M_n e IPD, utilizando o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$.

5.4.2. Envelhecimento da solução do complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2(PCy_3)]$ em $CHCl_3$ a temperatura ambiente.

Como comentado anteriormente, o complexo com PCy_3 forma dímeros em solução e acredita-se que as espécies diméricas não são ativas em ROMP. O experimento realizado com uma solução envelhecida demonstrou que a atividade catalítica diminui em função do tempo, Tabela 6. Os melhores desempenhos foram apresentados quando se utilizou uma solução recém-preparada. Como apresentado nos espectros de RMN- ^{31}P do complexo, Figura 14, após algum tempo já é possível observar a presença da espécie dimérica. Além disto, observa-se que os valores de rendimento permanecem constantes após 1 h de envelhecimento, Figura 14. Isto é coerente com os espectros no RMN- ^{31}P em função do tempo, Figura 10, no qual é observado que os sinais pertencentes às espécies diméricas permanecem constantes. No entanto, espera-se que exista uma pequena fração de espécie monomérica, não detectável por RMN- ^{31}P , que promova a reação de ROMP com norborneno.

No mais, observa-se que o envelhecimento da solução leva à uma diminuição no valor de IPD e aumento no valor de M_n . Isto pode estar relacionado ao fato das cadeias menores não terem sido isoladas.

Tabela 6. Resultados da polimerização de NBE: solução envelhecida do complexo, NBE/Ru = 3000 equivalentes, 5 μ L de EDA, 5 minutos de reação, temperatura ambiente.

Tempo de envelhecimento(h)	Rendimento poliNBE	M_n	M_w	IPD
Recém preparada	59,9	$3,6 \cdot 10^5$	$6,7 \cdot 10^5$	1,86
1	33,5	$3,9 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^5$	6,41
2	29,13	$9,9 \cdot 10^4$	$4,6 \cdot 10^5$	4,65
3	31,7	$1,4 \cdot 10^5$	$2,9 \cdot 10^5$	2,10

Figura 14. Rendimento do polímero em função do envelhecimento da solução do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$.

5.4.3. Excesso de PPh_3 na solução durante a polimerização

Ao realizar a reação de polimerização com excesso de 5 equivalentes da fosfina PPh_3 , o complexo se tornou inativo para reações com NBE. Esse experimento reforça a idéia de que a saída da PPh_3 fornece um sítio ligante para a coordenação da olefina. A fosfina PPh_3 em excesso irá competir com o centro metálico, dificultando a etapa de iniciação e de propagação.

5.4.4. Reações de polimerização com o norbornadieno (NBD)

Nas condições de 5 μ L de EDA, 24 ± 1 °C, 2 mL de $CHCl_3$ e 5 minutos de reação, o complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2(PCy_3)]$ polimerizou 92% do norbornadieno. Essa atividade foi inesperada, pois os complexos do tipo $[RuCl_2(PPh_3)_2(N^III)_x]$, sintetizados pelo grupo até então, apresentam maior desempenho catalítico com o norborneno [22,23,24]. O complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2(pip)]$, por exemplo, mostrou-se muito mais ativo nas reações de polimerização com o NBE, sendo o rendimento de polimerização de 99% para o norborneno e 48% para o norbornadieno em um minuto de reação e a temperatura ambiente [23].

Os polinorbornadienos obtidos com o complexo isolado apresentaram pouca solubilidade em diversos solventes (tais como clorofórmio, diclorometano, tetrahidrofurano, xileno) e por isso as análises por GPC não foram realizadas.

Nos estudos em que a solução com o complexo isolado envelheceu por algumas horas, houve uma queda no rendimento de polinorbornadieno

(poliNBD), similar ao que ocorre com o norborneno. Como discutido anteriormente, a formação de dímeros em função do tempo pode atrapalhar o desempenho catalítico. Porém, enquanto que com o norborneno a queda do rendimento em função do tempo de envelhecimento não varia muito após 1 h, no caso do rendimento com o NBD o rendimento cai continuamente, Figura 15.

Figura 15. Queda no rendimento de poliNBD.

O excesso de 5 equivalentes de PPh_3 também tornou inativo o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$ para a reação de polimerização com o NBD.

5.4.5. Efeito do volume do solvente nas reações de polimerização do norbornadieno.

Foi observada a liberação de calor em experimentos de polimerização de NBD utilizando o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$, como ilustrado na Figura 16 (Tabela 7). O aquecimento da solução inicia rapidamente, em menos de um minuto de reação, chegando à sua temperatura máxima em pouco mais de 2 minutos. Após esse intervalo a solução começa a se resfriar novamente como mostra a Figura 16.

Constatou-se que a liberação de calor estava associada à variação de volume de solvente CHCl_3 utilizado durante as reações de polimerização, Figura 17. Os valores de ΔT indicam que a reação é mais exotérmica ao utilizar volumes entre 2 e 3 mL, acima desses volumes os valores de ΔT começam a diminuir.

Tabela 7. Variação da temperatura na reação de polimerização do NBD com o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$.

Tempo (Minutos)	Temperatura (°C)	Tempo (Minutos)	Temperatura (°C)
0	18	3,0	40
0,5	22	3,3	38
1,0	30	4,0	37
1,5	41	4,3	34
2,11	42	5,0	32
2,38	41

Figura 16. Aquecimento da solução durante a reação de polimerização do NBD com o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$. Razão 1/5000 complexo/NBD, 5 μL EDA, 5 minutos de reação e 2,0 mL de solvente CHCl_3 .

Figura 17. Influência da $[\text{NBD}]_i$ no ΔT (°C) da reação e no rendimento de poliNBD, sendo $T_i = 24^\circ\text{C}$ e 0,54 mL de NBD ($5,1 \cdot 10^{-3}$ mols).

Não existem muitos exemplos de reações exotérmicas durante reações de polimerização via ROMP. Há alguns relatos sobre a liberação de calor durante a polimerização do monômero dicitlopentadieno (DCPD) [37,38]]. Na polimerização do DCPD, utilizando catalisadores de Grubbs da segunda geração, foi observado que a reação era exotérmica ($T_i = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_f = \sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$). Essa liberação de calor foi atribuída à abertura da dupla ligação do anel tensionado e se constatou, ainda, que um dos catalisadores atingia a temperatura máxima de reação em um intervalo de tempo menor do que os outros catalisadores. Esse fato está de acordo com a alta velocidade de iniciação desse complexo, observada também, ao aplicá-lo em reações de RCM [37].

No entanto, não foram encontrados na literatura trabalhos relatando reações exotérmicas de polimerização via ROMP com o monômero norbornadieno. Mas, a dependência da concentração inicial de norbornadieno durante as reações de polimerização via metátese foi discutida no trabalho utilizando o sistema $\text{WCl}_6/\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ [20]. Nesse trabalho, constatou-se que ao realizar as polimerizações com o NBD em concentrações acima de $0,2\text{ mol.L}^{-1}$ ocorria uma segunda etapa da polimerização, ou seja, a abertura da segunda dupla do pentadieno presente na cadeia polimérica, Figura 18.

Figura 18. Formação de *cross-linking* durante as reações de polimerização de NBD via ROMP.

Assim, com base nos estudos com DCPD [37] e nos dados de polimerização com o NBD utilizando o sistema $WCl_6/Sn(CH_3)_4$ [20], pode-se associar a variação da temperatura às sucessivas reações de *cross-linking*. As reações cruzadas são proporcionadas pelos metalo-carbenos presentes nos oligômeros ou no final da cadeia polimérica, esta última trata-se da reação de “back-biting”. No gráfico de temperatura versus tempo, Figura 16, verifica-se que o intervalo de tempo em que se atinge a temperatura máxima é pequeno, e portanto, a velocidade de iniciação desse complexo deve ser muito rápida.

Pode-se especular sobre a relação direta entre os valores de ΔT e a eficiência catalítica do complexo, observando-se que quanto menor o ΔT , menor será o rendimento também. A diluição da solução pode estar diminuindo o grau de *cross-linking*, isto se deve ao fato do maior volume físico dificultar reações de “back-biting” ou o ataque dos metalo-carbenos presentes nos oligômeros ao sítio ativo do ciclopentadieno da cadeia polimérica. A turvação da solução, verificada após a reação de polimerização, é um indício da presença de oligômeros. Observou-se que, ao cessar a reação de polimerização, quanto maior o volume de solvente

CHCl_3 utilizado mais turva se tornava a solução. A formação de oligômeros é um indício da elevada velocidade de iniciação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$, corroborando com o curto intervalo de tempo exotérmico observado durante as reações.

Quando se utiliza uma concentração de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de NBD, preparada com 25,0 mL de CHCl_3 , não há nenhuma alteração na temperatura no decorrer da polimerização, sendo o $\Delta T = 0$. A solução ficou muito mais turva no final da reação quando comparada às reações conduzidas com menores volumes, citados na Figura 17.

Para constatar a influência da concentração de $[\text{Ru}]$, a qual também foi variada com as diluições, sobre o rendimento e aspecto dos poliNBD, na reação de polimerização conduzida a 25 mL de CHCl_3 se utilizou a mesma concentração de complexo àquela conduzida à 2 mL. Para tanto, manteve-se $5,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de $[\text{Ru}]$, o rendimento e aspecto dos polímeros foram os mesmos apresentados ao utilizar uma concentração de $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. A concentração de NBD é o fator que influencia no rendimento e aspecto dos polímeros nestas condições.

As fotos presentes na Figura 19 mostram os polímeros resultantes das reações nas diferentes concentrações, $2,8 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de NBD, e demonstram as diferenças nos aspectos desses polímeros. A concentração da solução foi alterada somente variando o volume de solvente e se manteve a quantidade de NBD (5,1 mmols) em todas as reações. O polímero A apresenta uma camada quebradiça, enquanto o B apresenta elasticidade, dando indício de um elastômero, demonstrado na Foto C.

Figura 19. Polímeros e suas respectivas concentrações de [NBD]_i. A: 0,2 mol.L⁻¹, B: 2,8 mol.L⁻¹. Polímero C trata-se da demonstração da elasticidade do polímero B.

5.4.5. Caracterização dos polinorbornadienos por RMN, TGA, DSC e MEV.

Os polinorbornadienos isolados apresentaram pouca solubilidade em diversos solventes (CDCl₃ e CD₂Cl₂, por exemplo) e por isso, a reação de polimerização foi conduzida dentro do tubo de RMN para a análise. Esse método limitou a caracterização do polímero com uma concentração muito elevada de monômero. Quando se utilizou as condições de 2,8 mol.L⁻¹ o polímero formado apresentou bolhas, o que dificultou a análise. Conseguiu-se apenas caracterizar por ¹³C o polímero cuja solução ficou viscosa, com uma concentração de 2,0 mol.L⁻¹ e uma razão [Ru]/[NBD] de 2500. O espectro, apresentado na Figura 20, demonstra que o polímero obtido possui uma configuração *cis* e *trans* distribuída aleatoriamente ao longo da cadeia polimérica [39].

Figura 20. Espectros ^{13}C dos poliNBD. [NBD] 2,0 mol.L $^{-1}$, razão [Ru]/[NBD] de 2500 em CDCl_3 , temperatura ambiente.

Os polímeros A e B da Figura 19 foram investigados por TGA e DSC. Na análise de DSC, foram realizadas várias corridas com a mesma amostra com o objetivo de observar alguma transição reversível, como a transição vítrea T_g . A mesma amostra de poliNBD foi aquecida e resfriada a cada corrida. Durante a segunda e a terceira corrida do poliNBD A foi possível observar um processo endotérmico na região de -50 a -25 °C, Figura 21. O processo se mostrou reversível, sendo um indício de que esteja relacionado à transição vítrea (T_g) do polímero.

Figura 21. DSC do poliNBD A, em atmosfera de N_2 e a uma razão de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

O poliNBD B apresentou um comportamento similar ao poliNBD A, Figura 22. O primeiro processo endotérmico está localizado entre -50 e -25 , o qual deslocou um pouco na terceira corrida, podendo estar relacionado também à T_g do polímero. Valores de T_g nessa região são encontrados em elastômeros, estando de acordo com o comportamento apresentado pelo poliNBD B, o qual apresenta elasticidade. O deslocamento é esperado em reações de reticulação do polímero, portanto o polímero pode estar fazendo reações de *crosslinking*.

Figura 22. DSC do poliNBD B, em atmosfera de N₂ e a uma razão de 10 °C/min.

A TGA, Figura 23, dos polímeros indica uma perda gradual de massa inicial, sendo maior para o polímero B. Isso pode estar relacionado à perda de solvente, uma vez que o polímero absorve quase todo o solvente durante a reação de polimerização. A segunda etapa de perda de massa se inicia em aproximadamente 450 °C, a partir dessas temperaturas os polímeros começam a se degradar. Esse dado corrobora com os dados de DSC, no qual os processos exotérmicos presentes a partir de 400 °C devem estar relacionados à essa decomposição.

Os polinorbornadienos possuem muitas duplas ligações ao longo da cadeia polimérica e isso permite reações de *crosslinking* ou de oxidação. Os outros processos exotérmicos podem estar relacionados à termo-reticulação ou termo-oxidação. Experimentos futuros podem esclarecer a natureza desses processos.

Figura 23. TGA dos poliNBD A e poliNBD B, realizado em atmosfera de N_2 e a razão de 10 °C.

Durante o envelhecimento do poliNBD se observa a formação de uma camada quebradiça e amarela. A análise por TGA, Figura 24, revela uma grande perda de massa que se inicia em 220 °C, igualmente no caso dos dois polímeros. Essa temperatura foi menor do que no caso do polímero recém-preparado. O processo exotérmico em 100 °C presente nos polímeros recém preparados não se encontra no DSC do poliNBD B, e esse mesmo processo é deslocado para 138 °C para o poliNBD A, Figura 25. Esses resultados sugerem alterações nas propriedades dos polímeros com o envelhecimento.

Figura 24. TGA dos poliNBD A e poliNBD B envelhecidos por 2 meses, realizado em atmosfera de N_2 e a razão de 10 °C.

Figura 25. DSC do poliNBD A e poliNBD B envelhecidos por 2 meses, em atmosfera de N_2 e a uma razão de 10 °C/min.

Os espectros vibracionais da região no infravermelho do polímero envelhecido por 2 semanas, Figura 26, revelam a presença de sinais em 3445 cm^{-1} , referente á grupos $-OH$. Esse sinal é um indício de que o polímero sofre oxidação [40].

Figura 26. Filme de polinorbornadieno analisado no infravermelho.

As diferentes superfícies apresentadas pelos poliNBD, recém preparadas e envelhecidas após 6 meses, são visualizadas por MEV e estão ilustradas nas Figuras 27 e 28. O poliNBD B envelhecido apresenta rachaduras, Figura 28, indício da degradação por reação de *crosslinkink* ou oxidação.

Figura 27. Superfície do poliNBD B, recém-preparado, visualizada por MEVaumentada 100 vezes.

Figura 28. Superfície do poliNBD B, envelhecido 6 meses, visualizada por MEV aumentada 100 vezes.

5.4.8. Polimerização com o monômero 1,5-ciclooctadieno

O monômero 1,5-ciclooctadieno possui uma menor tensão anelar quando comparado aos anéis bicíclicos [1]. Por isso, a polimerização via ROMP desse monômero é menos favorecida, sendo o 1,5-ciclooctadieno utilizado, muitas vezes, para comparações nas reatividades de complexos. O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$ não apresentou atividade catalítica com o monômero 1,5 ciclooctadieno, utilizando as condições de 5000 equivalentes $[\text{COD}]/[\text{Ru}]$, 5 μL de EDA, 2 mL de solvente e 5 minutos de reação. A reação entre o complexo e o COD foi realizado também à 50 °C, porém não se obteve sucesso na polimerização. A diminuição da razão molar $[\text{COD}]/[\text{Ru}]$ para 4000, 3000 ou 500 unidades, ou aumento do tempo de reação para duas horas, também não propiciou a reação de ROMP desse monômero.

Foram realizadas reações de copolimerização, mas resultaram em um baixo rendimento dos polímeros isolados. Quando se adicionam o NBD e COD juntos, o rendimento caiu para 12%. Na reação de copolimerização em bloco, utilizando inicialmente o monômero 1,5 ciclooctadieno, após 5 minutos de reação observa-se que o catalisador se torna inerte até mesmo para reações com o norbornadieno. Esse fato sugere alguma interação do monômero, COD, ao centro metálico.

Conclusões

A reação entre 6 equivalentes da fosfina PCy_3 e o composto $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ resultou na isolamento do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$. A reação propiciou a substituição de apenas uma das fosfinas PPh_3 , baseando-se nos resultados da análise elementar, infravermelho e RMN- ^{31}P . A caracterização por RMN- ^{31}P em solução revelou que o novo complexo apresentou comportamento similar ao seu precursor em solução: liberação de uma fosfina PPh_3 conduzindo a formação da espécie dimérica $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{PCy}_3)]_2$. A dissociação é muito mais rápida quando comparada ao precursor, comprovada por RMN- ^{31}P e UV-vis.

A reatividade catalítica em ROMP do novo complexo é muito maior quando comparada ao do seu precursor. Enquanto o complexo precursor não polimeriza norborneno nem norbornadieno a temperatura ambiente, o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PCy}_3)]$ polimeriza aproximadamente 48% e 92%, respectivamente. A maior reatividade deve estar relacionada a fatores como maior labilidade e alteração da densidade eletrônica no centro metálico dada pelo ligante ancilar PCy_3 . Esses fatores favorecem a etapa da formação da espécie metal-carbeno e reatividade com a olefina, respectivamente.

Além disso, durante as reações de polimerização com o norbornadieno, a reação mostrou-se exotérmica. Os polinorbornadienos apresentam T_g na região entre -70 a -20 , característicos de elastômero e as características dos polímeros são dependentes do volume de CHCl_3 utilizado durante as reações de polimerização.

Portanto, conclui-se que a substituição do ligante PPh_3 pela fosfina PCy_3 na esfera de coordenação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ gerou um complexo com maior reatividade catalítica e ainda produzindo polinorbornadieno com características diferentes. Essas mudanças se devem á mudança nas propriedades estéricas e eletrônicas no centro metálico dadas pelo ligante PCy_3 .

Referências Bibliográficas

1. IVIN. , K. J.; MOL, J. C. **Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization**, Academic Press, New York, 1997.
2. SCHRODI, Y.; PEDERSON, R.L. Evolution and Applications of Second-Generation Ruthenium Olefin Metátese Catalysis. **Aldrichimica Acta**, v. 40, n. 2, p. 45-52, 2007.
3. KÖNIG, B.; HORN, C.A. New Route to Crown Ethers by Ruthenium-Catalyzed Ring Closing Metathesis **Synlett**, n.10, p. 1013-1015, 1996.
4. HSU, M. C.; JUNIA, A. J.; HAIGHT, A. R.; ZHANG, W. Synthesis of Erythromycin Derivatives via the Olefin Cross-Metathesis Reaction **Journal of Organic Chemistry**, v. 69, n. 11, p. 3907-3911, 2004
5. WEERESAKERE, G.M.; LIU, Z.; RAINIER, J.D. Regioselective Ring-Opening/Cross-Metathesis Reactions of 2- Sulfonylnorbornene Derivatives. **Organica Letters** , v.6, n.10, p.1625-1627, 2004
6. LEE, S.; YANG, S.C.; HEFFERNAN, M.J.; TAYLOR, W. R. ; MURTHY, N. Polyketal Microparticles: A New Delivery Vehicle for Superoxide Dismutase. **Bioconjugate Chemistry**, v.18, n.1, p. 4-7, 2007.
7. KHAJA, S.D.; LEE, S.; MURTHY, N. Acid-Degradable Protein Delivery Vehicles Based on Metathesis Chemistry. **Biomacromolecules**, v.8, n.5, p. 1391-1395, 2007.
8. FREDERICO, D.; BROCKSOM, U. ; BROCKSOM, T.J. A reação de metátese de olefinas: reorganização e ciclização de compostos orgânicos **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 692-702, 2005.

9. GRUBBS, R. H. Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials (Nobel Lecture), **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 23, p. 3760-3765, 2006
10. NGUYEN, S. T.; GRUBBS, R. H. Syntheses and activities of new single-component, ruthenium-based olefin metathesis catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v.115, n. 21, p. 9858-9859, 1993.
11. ROCKLAGE, S.M.; FELLMANN, J.D; RUPPRECHT, G. A.; MESSERLE, L.W.; SCHROCK, R.R. How Niobium and Tantalum Complexes of the Type $M(\text{CHCMe}_3)(\text{PR}_3)\text{Cl}_3$ Can Be Modified To Give Olefin Metathesis Catalyst, **Journal of the American Chemical Society**, v. 103, n. 6, p.1440-1447, 1981.
12. KRESS, J.; WESOLEK, M.; OSBORN, J.A. Tungsten (IV) carbenes, for the metathesis of olefins. Direct observation and identification of the chain carrying carbene complexes in a highly active catalyst system. **Journal of the Chemical Society- Chemical Communications**, v.9, p. 514-516, 1982.
13. KRESS, J.; OSBORN, J.A. Tungsten carbene complexes in olefin metathesis: a cationic and chiral active species. **Journal of the American Chemical Society**, v. 105, n. 20, p. 6346-6347, 1983
14. KRESS, J.; OSBORN, J.A. Stereochemically nonrigid tungsten alkylidene complexes. Barriers to rotation about the tungsten carbon double bond. **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, n. 13, p. 3953–3960, 1987.

15. DIAS E. L.; NGUYEN S. T.; GRUBBS R. H. Well-Defined Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts: Mechanism and Activity, **Journal of the American Chemical Society**, v.119, n. 17, p. 3887-3897, 1997.
16. GRUBBS, R.H. Olefin metathesis. **Tetrahedron**, v.60, n.34, p. 7117-7140, 2004.
17. RITTER,T.; HEJL, A.; WENZEL, A.G.; FUNK, T.W.; Grubbs, R.H. A Standard System of Characterization for Olefin Metathesis catalysts. **Organometallics**, v. 25, n. 24, p. 5740-5745, 2006.
18. DARLING, T.R.; DAVIS, T.P.; FRYD, M.; GRIDNEC, A.A.; HADDLETON, D.M.; ITTEL, S.D., et al. Living polymerization: rationale for uniform terminology. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 38, n. 10, p. 1706–1708, 2000
19. BIELAWSKI, C.W.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization, **Progress in Polymer Science**, v. 32, n.1, p.1-29, 2007.
20. REIF, L.; HOCKER, H. The Two-Step Polymerization of Norbornadiene with Metathesis Catalysts. **Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications**. v. 2, p. 745-747, 1981.
21. Celik, G.B.; Kısakürek, D. Simultaneous Novel Synthesis of Conducting, Nonconducting, and Crosslinked Polymers by Microwave Initiation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 6, p. 5427–5435, 2006.
22. 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, n.1-2, p. 286-291, 2006.
23. 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, n. 1-2, p. 81-85, 2004.
24. 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.
25. 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, n.17, p. 2895-2916, 2002.
26. SANFORD, M. S.; LOVE, J. A.; GRUBBS, R. H. Mechanism and activity of ruthenium olefin metathesis catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v.23, n.27, p.6543-6554, 2001.
27. HERRMANN, W. A.; SCHATTANMANN W. C.; NUYKEN, O.; GLANDER, S. C. Allylruthenium(IV) complexes as highly efficient ROMP catalysts. **Angewandte Chemie-International Edition in English** 35, v.35, n.10, p.1087-1088, 1996.
28. SHRIVER, D. F.; DREDZON, M. A. **The manipulation of air-sensitive compounds** New York: John Wiley, 320p, 1986.
29. PERRIN, D. D. ARMAREGO, W. L. F. **Purification of laboratory chemicals**. New York: Pergamon Press, 284p, 1988.

30. GILBERT, J. D.; WILKINSON, G. New complexes of ruthenium(II) with triphenylphosphine and others ligands. **Journal Chemical Society.** serie A, n. 11-12, p. 1749-1753, 1969.

31. RAMIREZ, L. R.; STEPHENSON, T. A.; SWITKES, E. S. New ruthenium(II) and ruthenium(III) complexes with triphenyl-arsine and -phosphine and others ligands. **Inorganic & Nuclear Chemistry Letters**, v. 8, n. 7, p. 593-598, 1972.

32. NEUBRAND, P.; POE, A.J.; VAN ELDIK, R. Activation Parameter Correlations for Nucleophile **Organometallics**, v.14 n.7, p.3249-3258, 1995.

33. LA PLACA, S.J.; IBEKS, J. I. A Five-Coordinated d6 complex: Structure of Dichloro tris(triphenylphosphine)ruthenium(II). **Inorganic Chemistry**, v.4, n.6, p. 778-783, 1965.

34. VRIENDS, R. C. J.; VANKOTEN, 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 present in solutions of RuCl_2P_3 ; its synthesis from various Ru compounds via a novel catalytic process involving pyridylketones. **Inorganic Chimica Acta**, v.26, p. L29-L31, 1978.

35. HOFFMAN, P.R.; CAULTON, K. G. Solution Structure and Dynamics of Five-Coordinate d^6 Complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 97, n. 15, p. 4221-4228, 1975.

36. Matos, J.M., Influência de ligantes aminas na reatividade de complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}^{\text{III}})_x]$ em reações de metátese de olefinas, 2005, 199p, tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

37. HEJL, A, DAY, M.W., GRUBBS, R.H. Latent Olefin Metathesis Catalysts Featuring Chelating Alkylidenes, **Organometallics**, v.25, n.26, p.6149-6154, 2006.
38. KELSEY, D. R.; CHUAH, H. H.; ELLISON, R.H.; HANDLIN, D.L.; SCARDINO, B.M. Ring-Opened Metathesis Polymers from Cyclohexenylnorbornene and Related Diels-Alder Adducts of Cyclopentadiene with Vinyl and Divinyl Cyclohydrocarbons. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry** v. 35, n.14 p. 3049–3063, 1997.
39. 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, n.1, p. 61-73, 1992.
40. Dimonie, D.; Dimonie, M.; Munteanu, H lov; Couve, J.; Abadie, M.J. Nature of the first exothermic peak on the DSC curve of linear polydicyclopentadiene obtained with a special catalytic system. **Polymer Degradation and Stability**, v. 70, n. 3, p. 319-324, 2000.