UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

REATIVIDADE DE COMPLEXOS DO TIPO $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$ PARA ROMP DE NORBORNENO.

Valdemiro P. de Carvalho Júnior

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 Santos Lima-Neto

São Carlos, 2008

*Foi lá que Cristo me disse
Rapaz deixe de tolice
Não se deixe atormentar
Fui eu que criou a terra
Enchi o rio, fiz a serra
Não deixei nada faltar
Hoje o homem criou asas
e na maioria das casas
Eu também não posso entrar*

(Zé Geraldo)

À Deus, por ter me concedido
saúde, paz, sabedoria, alegria e amigos,
imprescindíveis para a realização deste trabalho.

*“Filho agora é chegada a hora
de saíres campo a fora rumo à estância do saber.
Que este teu velho peão pobre
a muito que junta uns cobres pra te mandar aprender.
Anda, vai e doma a leitura,
te amança em literarura e prende no laço a ciência.
Que ao longo da tua ansência
hei de rezar ao senhor.
Pra que voltes pra querência
um verdadeiro doutor.”*

(W. Paim, L. Alves e R. Renner)

Aos meus pais, **Valdemiro e Elza**, por
me ensinarem a nunca abandonar a batalha:
Que a pedra no caminho
nos tornam mais fortes.
E a perseverança
nos faz vencedores.
Amo vocês.

*“A amizade sincera
é um grande remédio, é abrigo seguro.
É natural da amizade um abraço,
um aperto de mão, um sorriso.
Por isso se for preciso,
conta comigo, amigo disponha.
Lembre-se sempre que mesmo modesta
minha casa será sempre sua”*

(Renato Teixeira)

Aos meus irmãos: **Daniele e Erisson**,
pela força e incentivo.
Aos irmãos de estrada: **Zé, Flávio e Jairo**,
Pela amizade, paciência
e pôr fazer diminuir a saudade da família
e dos amigos que deixamos em Teresina.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Benedito Santos Lima-Neto pela oportunidade de participar de seu grupo de pesquisa, pela orientação, pelo apoio “*O feijão eu garanto*” e amizade no decorrer destes anos.

Ao Prof. Dr. Nougá Cardoso Batista que foi um dos responsáveis à minha vinda a São Carlos e início da caminhada de pesquisador, obrigado meu querido!!!

Aos meus amigos que moram e já passaram pela valdolândia: Zé, Baxinho, Tipão, Europeu, Janildo, Chicão, que fizeram daquele “apartamento” um lugar divertido de se morar e ficar na história no meu livro da vida.

Aos grandes amigos que conheci em São Carlos, Evania, Simone, Fob’s “hammmm”, Kiko, Romel e Gê, Palmito, Sabrina, Inara, Bené, Kastor, Herbert, Juliana, Mateus, Baiano, Orlando, Adriano. André, toda galera da cachaca.

A Bia pela incansável dedicação na melhoria deste trabalho e pelo seu jeito carinhoso de ser, proporcionando-me dias mais agradáveis aqui em São Carlos.

Ao Baiano e Chicão pela valiosa ajuda e dicas nas correções deste trabalho.

Aos amigos de laboratório, que de forma direta me deram suporte para a realização desse trabalho, nas discussões do dia a dia, valeu pessoal!!!

Aos amigos da CAQI Maurinho e Silvana pelas inúmeras ajudas.

Ao pessoal da biblioteca e da Secretaria de Pós-graduação (Andréia e Silvia) e a Verô.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Alguns aspectos sobre a reação de metátese de olefinas	1
1.2. Catalisadores para ROMP	6
1.3. Desenvolvimento de catalisadores de rutênio para metátese de olefinas	9
1.4. A Pesquisa no IQSC com metátese de olefinas	11
1.5. Aspectos gerais do DMSO	12
1.6. Proposta de trabalho	13
1.7. Referências citadas	15
2. OBJETIVOS	22
3. PARTE EXPERIMENTAL	23
3.1. Reagentes utilizados	23
3.2. Equipamentos	24
3.3. Sínteses dos complexos	25
3.3.1. Síntese do <i>fac</i> -[RuCl ₂ (S-dms ₂) ₃ (O-dms ₂)]	25
3.3.2. Síntese do [RuCl ₂ (dms ₂) ₂ (py) ₂]	25
3.3.3. Síntese do [RuCl ₂ (dms ₂) ₂ (isn) ₂]	26
3.3.4. Síntese do [RuCl ₂ (dms ₂) ₂ (nic) ₂]	26
3.4. Procedimento geral de polimerização de norborneno	26
3.5. Reatividade dos complexos nas reações de ROMP de norborneno após reação cinética	27

3.6.	Reatividade dos complexos nas reações de ROMP de norborneno na presença de sal	28
3.7.	Reatividade dos complexos nas reações de ROMP de norborneno após irradiação	28
3.8.	Referência citada	29
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1.	O precursor	30
4.1.1.	Atividade catalítica e mecanismo de reação do fac-[RuCl ₂ (S-dms ₂) ₃ (O-dms ₂)] em ROMP	33
4.2.	Caracterização dos complexos do tipo [RuCl ₂ (dms ₂) ₂ (N ^{III}) ₂], onde N ^{III} = piridina, isonicotinamida e nicotinamida	36
4.2.1.	Espectroscopia na região do Infravermelho	37
4.2.1.1.	Espectro vibracional do complexo [RuCl ₂ (S-dms ₂) ₃ (O-dms ₂)]	38
4.2.1.2.	Espectro vibracional do complexo [RuCl ₂ (S-dms ₂) ₂ (py) ₂]	41
4.2.1.3.	Espectro vibracional do complexos [RuCl ₂ (S-dms ₂) ₂ (isn) ₂]	45
4.2.1.4.	Espectro vibracional do complexos [RuCl ₂ (S-dms ₂) ₂ (nic) ₂]	48
4.2.2.	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – (RMN)	50
4.2.2.1.	Espectro de RMN de ¹ H do complexo [RuCl ₂ (S-dms ₂) ₂ (py) ₂]	52
4.2.2.2.	Espectro RMN de ¹ H do complexo [RuCl ₂ (S-dms ₂) ₂ (isn) ₂]	53
4.2.2.3.	Espectro RMN de ¹ H do complexo [RuCl ₂ (S-dms ₂) ₂ (nic) ₂]	55
4.3.	Atividade catalítica dos complexos do tipo [RuCl ₂ (dms ₂) ₂ (N ^{III}) ₂] para ROMP de norborneno	57
4.4.	Estudos cinéticos dos complexos do tipo [RuCl ₂ (S-dms ₂) ₂ (N ^{III}) ₂]	62
4.5.	Atividade catalítica dos complexos do tipo [RuCl ₂ (dms ₂) ₂ (N ^{III}) ₂] para ROMP de norborneno na presença salina	66

4.6.	Atividade catalítica dos complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$ para ROMP de norborneno na presença de luz	68
4.6.1.	Comportamento fotoquímico do complexo cct- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{nic})_2]$	69
4.7.	O complexo $[\text{RuCl}_3(\text{Ph}_2\text{SO})_3]$	73
4.7.1.	Síntese	73
4.7.2.	Análise Elementar	74
4.7.3.	Espectroscopia na região do Infravermelho	74
4.7.4.	Espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons - (RPE)	76
4.7.5	Atividade catalítica em ROMP de norborneno	78
5.	CONCLUSÃO	80
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
7.	ANEXO	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Complexo <i>fac</i> -[RuCl ₂ (S-dmso) ₃ (O-dmso)], indicando apenas os átomos ligantes.	31
Figura 2 –	Espectro de RMN ¹ H do complexo <i>fac</i> -[RuCl ₂ (S-dmso) ₃ (O-dmso)] em CDCl ₃ .	32
Figura 3 –	Processo de iniciação para as reações de ROMP utilizando um complexo hexacoordenado (ML ₆).	34
Figura 4 –	Espectros de RMN de ¹ H do complexo <i>fac</i> -[RuCl ₂ (S-dmso) ₃ (O-dmso)] (a), complexo <i>fac</i> -[RuCl ₂ (S-dmso) ₃ (O-dmso)] na presença de EDA (b) e poliNBE (c) em CDCl ₃ .	35
Figura 5 –	Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo <i>fac</i> -[RuCl ₂ (S-dmso) ₃ (O-dmso)].	39
Figura 6 –	Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo <i>fac</i> -[RuCl ₂ (S-dmso) ₂ (py) ₂].	42
Figura 7 –	Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo [RuCl ₂ (S-dmso) ₂ (isn) ₂].	45
Figura 8 –	Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo [RuCl ₂ (S-dmso) ₂ (nic) ₂].	48
Figura 9 –	Espectro de RMN de ¹ H do complexo [RuCl ₂ (S-dmso) ₂ (py)] em CDCl ₃ . (a) proposta para o isômero A; (b) proposta para o isômero B.	52
Figura 10 –	Espectro de RMN de ¹ H do complexo [RuCl ₂ (S-dmso) ₂ (isn)] em DMSO- <i>d</i> ₆ . (a) proposta para o isômero A; (b) proposta para o isômero B.	54
Figura 11 –	Espectro de RMN de ¹ H do complexo <i>cct</i> -[RuCl ₂ (S-dmso) ₃ (nic)] em DMSO- <i>d</i> ₆ .	56
Figura 12 –	a) Espectro de absorção do complexo [RuCl ₂ (S-dmso) ₂ (nic) ₂] a 50 °C em função do tempo. b) Gráfico de absorbância em λ=358 nm versus tempo do complexo [RuCl ₂ (S-dmso) ₂ (nic) ₂] a 50 °C para todo o tempo de reação.	63

- Figura 13 –** a) Espectro de absorção do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{isn})_2]$ a 50 °C em função do tempo. b) Gráfico de absorbância em $\lambda=370$ nm versus tempo do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{isn})_2]$ a 50 °C para todo o tempo de reação. **64**
- Figura 14 –** a) Espectro de absorção do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{py})_2]$ a 50 °C em função do tempo. b) Gráfico de absorbância em $\lambda=314$ nm versus tempo do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{py})_2]$ a 50 °C para todo o tempo de reação. **65**
- Figura 15 –** Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível do complexo *cct*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_2(\text{nic})_2]$ em acetonitrila, mostrando mudanças sucessivas, após irradiação em 420 nm. **70**
- Figura 16 –** a) Gráfico de absorbância versus tempo do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{nic})_2]$ a após irradiação, formação do intermediário. b) Gráfico de absorbância versus tempo do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{nic})_2]$ a após irradiação, produto final. **71**
- Figura 17 –** Espectro de RMN de ^1H do complexo *cct*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_2(\text{nic})_2]$ em acetonitrila, após irradiação em 420 nm. **72**
- Figura 18 –** Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{Ph}_2\text{SO})_3]$. **75**
- Figura 19 –** Espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica para o complexo $[\text{RuCl}_3(\text{Ph}_2\text{SO})_3]$ sólido, a 77 K. **77**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Reatividade de metais usados como catalisadores em metátese de olefinas	7
Tabela 2 –	Resultados das análises elementar dos complexos sintetizados de Ru(II).	37
Tabela 3 –	Bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo <i>fac</i> -[RuCl ₂ (S-dmso) ₃ (O-dmso)].	41
Tabela 4 –	Bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo [RuCl ₂ (S-dmso) ₂ (py) ₂].	44
Tabela 5 –	Bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo [RuCl ₂ (S-dmso) ₂ (isn) ₂].	47
Tabela 6 –	Bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo [RuCl ₂ (S-dmso) ₂ (nic) ₂].	50
Tabela 7 –	Formação de polinorborneno iniciada por complexos do tipo [RuCl ₂ (S-dmso) ₂ (N ^{III}) ₂].	58
Tabela 8 –	Rendimento de polinorborneno iniciado por complexos do tipo [RuCl ₂ (S-dmso) ₂ (N ^{III}) ₂], após reação cinética com os complexos.	66
Tabela 9 –	Rendimento de polinorborneno iniciado por complexos do tipo [RuCl ₂ (S-dmso) ₂ (N ^{III}) ₂] na presença de sal.	67
Tabela 10 –	Rendimento de polinorborneno iniciado por complexos do tipo [RuCl ₂ (S-dmso) ₂ (N ^{III}) ₂] na presença de luz.	69
Tabela 11 –	Dados de análise elementar para o complexo [RuCl ₃ (Ph ₂ SO) ₃].	74
Tabela 12	Rendimento de polinorborneno iniciado por [RuCl ₃ (Ph ₂ SO) ₃], com e sem a presença de sal.	79

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

EDA: Etildiazoacetato

GPC: Cromatografia de permeação em gel

isn: isonicotinamida

M_w/M_n : Índice de polidispersidade

N^{III} : N-heterocíclico

NBE: Norborneno

nic: Nicotinamida

O-dmso: Dimetilsulfóxido coordenado pelo átomo de oxigênio

py: Piridina

PoliNBE: Polinorborneno

PTBA: Perclorato de tetrabutilamônio

ROMP: Ring Opening Metathesis (Polimerização via metátese por abertura de anel)

RPE: Ressonância paramagnética de elétrons

S-dmso: Dimetilsulfóxido coordenado pelo átomo de enxofre

TA: Temperatura ambiente

RESUMO

Este trabalho reporta sínteses e caracterizações de complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$, onde N^{III} = piridina, isonicotinamida e nicotinamida. Os complexos foram aplicados em ROMP de norborneno de modo investigar os efeitos cooperativos entre os ligantes ancilares dmsO e aminas neste tipo de reação.

O complexo com nicotinamida apresentou a maior atividade catalítica em 60 min a 50 °C (20% de rendimento; $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,98$). Os outros complexos derivados foram praticamente inertes para ROMP.

Usando uma solução envelhecida por 140 min a 50 °C do complexo com isonicotinamida, não foi observada mudanças significativas na atividade catalítica por 60 min a 50 °C (17% de rendimento; $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 4,24$).

Experimentos com uma solução do complexo com isonicotinamida na presença do sal NBu_4ClO_4 , o rendimento foi de 19% ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,78$) mediante as mesmas condições.

Usando soluções irradiadas com luz branca (5–10 min) à temperatura ambiente, os complexos com piridina e isonicotinamida mostraram rendimentos de 36% ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,8$) e 26% ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,7$) por 60 min a 50 °C, respectivamente.

O complexo $[\text{RuCl}_3(\text{Ph}_2\text{SO})_3]$ foi também isolado e sua atividade em ROMP para norborneno foi de 33% ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,32$) à temperatura ambiente por 5 min. O rendimento aumentou para 58% ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,41$) a 50 °C por 30 min. Na presença do sal NBu_4ClO_4 , o rendimento de reação não apresentou mudanças significativas.

Dos resultados obtidos, conclui-se que os ligantes dmsO e as aminas estudadas podem ser empregados como ligantes ancilares em complexos de Ru(II) para as reações de ROMP, considerando um efeito cooperativo de sintonia eletrônica.

ABSTRACT

This work reports the synthesis and characterizations of $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$ complexes, where N^{III} = pyridine, isonicotinamide and nicotinamide. The complexes were applied in ROMP of norbornene in order to investigate the cooperative effects among the dmso and amines as ancillary ligands in this kind of reaction.

The complex with nicotinamide showed the highest catalytic activity for 60 min at 50 °C (20% yield; $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,98$). The other derivatives were roughing inert for ROMP.

Using an aged solution for 140 min at 50 °C of the isonicotinamide complex, it was observed a significant change in their catalytic activity for 60 min at 50 °C (17% yield; $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 4,24$).

Experiments using isonicotinamide complex solution in presence of the salt NBu_4ClO_4 , the yield was 19% ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,78$) under similar conditions.

When using irradiated solution with white lamp (5–10 min) at room temperature, the pyridine (for 10 min) and isonicotinamide (for 5 min) complexes showed yields of 36% ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,8$) and 26% ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,7$) for 60 min at 50 °C respectively.

The complex $[\text{RuCl}_3(\text{Ph}_2\text{SO})_3]$ was also isolated and the ROMP active for norbornene was 33% ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,32$) at room temperature for 5 min. The yield increased to 58% ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,41$) at 50 °C for 30 min. In the presence of the salt NBu_4ClO_4 , the yield showed no significant changes.

It is concluded that the ligands dmso and the studied amines can be selectively used as ancillary ligands in Ru(II) complexes for ROMP reactions inside of an electronic tuning cooperative effect.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Alguns aspectos sobre a reação de metátese de olefinas	1
1.2. Catalisadores para ROMP	6
1.3. Desenvolvimento de catalisadores de rutênio para metátese de olefinas	9
1.4. A Pesquisa no IQSC com metátese de olefinas	11
1.5. Aspectos gerais do DMSO	12
1.6. Proposta de trabalho	13
1.7. Referências citadas	15
2. OBJETIVOS	22
3. PARTE EXPERIMENTAL	23
3.1. Reagentes utilizados	23
3.2. Equipamentos	24
3.3. Sínteses dos complexos	25
3.3.1. Síntese do <i>fac</i> -[RuCl ₂ (S-dms _o) ₃ (O-dms _o)]	25
3.3.2. Síntese do [RuCl ₂ (dms _o) ₂ (py) ₂]	25
3.3.3. Síntese do [RuCl ₂ (dms _o) ₂ (isn) ₂]	26
3.3.4. Síntese do [RuCl ₂ (dms _o) ₂ (nic) ₂]	26
3.4. Procedimento geral de polimerização de norborneno	26
3.5. Reatividade dos complexos nas reações de ROMP de norborneno após reação cinética	27

3.6.	Reatividade dos complexos nas reações de ROMP de norborneno na presença de sal	28
3.7.	Reatividade dos complexos nas reações de ROMP de norborneno após irradiação	28
3.8.	Referência citada	29
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1.	O precursor	30
4.1.1.	Atividade catalítica e mecanismo de reação do fac-[RuCl ₂ (S-dms ₂) ₃ (O-dms ₂)] em ROMP	33
4.2.	Caracterização dos complexos do tipo [RuCl ₂ (dms ₂) ₂ (N ^{III}) ₂], onde N ^{III} = piridina, isonicotinamida e nicotinamida	36
4.2.1.	Espectroscopia na região do Infravermelho	37
4.2.1.1.	Espectro vibracional do complexo [RuCl ₂ (S-dms ₂) ₃ (O-dms ₂)]	38
4.2.1.2.	Espectro vibracional do complexo [RuCl ₂ (S-dms ₂) ₂ (py) ₂]	41
4.2.1.3.	Espectro vibracional do complexos [RuCl ₂ (S-dms ₂) ₂ (isn) ₂]	45
4.2.1.4.	Espectro vibracional do complexos [RuCl ₂ (S-dms ₂) ₂ (nic) ₂]	48
4.2.2.	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – (RMN)	50
4.2.2.1.	Espectro de RMN de ¹ H do complexo [RuCl ₂ (S-dms ₂) ₂ (py) ₂]	52
4.2.2.2.	Espectro RMN de ¹ H do complexo [RuCl ₂ (S-dms ₂) ₂ (isn) ₂]	53
4.2.2.3.	Espectro RMN de ¹ H do complexo [RuCl ₂ (S-dms ₂) ₂ (nic) ₂]	55
4.3.	Atividade catalítica dos complexos do tipo [RuCl ₂ (dms ₂) ₂ (N ^{III}) ₂] para ROMP de norborneno	57
4.4.	Estudos cinéticos dos complexos do tipo [RuCl ₂ (S-dms ₂) ₂ (N ^{III}) ₂]	62
4.5.	Atividade catalítica dos complexos do tipo [RuCl ₂ (dms ₂) ₂ (N ^{III}) ₂] para ROMP de norborneno na presença salina	66

4.6.	Atividade catalítica dos complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$ para ROMP de norborneno na presença de luz	68
4.6.1.	Comportamento fotoquímico do complexo cct- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{nic})_2]$	69
4.7.	O complexo $[\text{RuCl}_3(\text{Ph}_2\text{SO})_3]$	73
4.7.1.	Síntese	73
4.7.2.	Análise Elementar	74
4.7.3.	Espectroscopia na região do Infravermelho	74
4.7.4.	Espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons - (RPE)	76
4.7.5	Atividade catalítica em ROMP de norborneno	78
5.	CONCLUSÃO	80
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
7.	ANEXO	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Complexo <i>fac</i> -[RuCl ₂ (S-dms ₂) ₃ (O-dms ₂)], indicando apenas os átomos ligantes.	31
Figura 2 –	Espectro de RMN ¹ H do complexo <i>fac</i> -[RuCl ₂ (S-dms ₂) ₃ (O-dms ₂)] em CDCl ₃ .	32
Figura 3 –	Processo de iniciação para as reações de ROMP utilizando um complexo hexacoordenado (ML ₆).	34
Figura 4 –	Espectros de RMN de ¹ H do complexo <i>fac</i> -[RuCl ₂ (S-dms ₂) ₃ (O-dms ₂)] (a), complexo <i>fac</i> -[RuCl ₂ (S-dms ₂) ₃ (O-dms ₂)] na presença de EDA (b) e poliNBE (c) em CDCl ₃ .	35
Figura 5 –	Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo <i>fac</i> -[RuCl ₂ (S-dms ₂) ₃ (O-dms ₂)].	39
Figura 6 –	Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo <i>fac</i> -[RuCl ₂ (S-dms ₂) ₂ (py) ₂].	42
Figura 7 –	Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo [RuCl ₂ (S-dms ₂) ₂ (isn) ₂].	45
Figura 8 –	Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo [RuCl ₂ (S-dms ₂) ₂ (nic) ₂].	48
Figura 9 –	Espectro de RMN de ¹ H do complexo [RuCl ₂ (S-dms ₂) ₂ (py)] em CDCl ₃ . (a) proposta para o isômero A; (b) proposta para o isômero B.	52
Figura 10 –	Espectro de RMN de ¹ H do complexo [RuCl ₂ (S-dms ₂) ₂ (isn)] em DMSO- <i>d</i> ₆ . (a) proposta para o isômero A; (b) proposta para o isômero B.	54
Figura 11 –	Espectro de RMN de ¹ H do complexo <i>cct</i> -[RuCl ₂ (S-dms ₂) ₃ (nic)] em DMSO- <i>d</i> ₆ .	56
Figura 12 –	a) Espectro de absorção do complexo [RuCl ₂ (S-dms ₂) ₂ (nic) ₂] a 50 °C em função do tempo. b) Gráfico de absorbância em λ=358 nm versus tempo do complexo [RuCl ₂ (S-dms ₂) ₂ (nic) ₂] a 50 °C para todo o tempo de reação.	63

- Figura 13 –** a) Espectro de absorção do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{isn})_2]$ a 50 °C em função do tempo. b) Gráfico de absorbância em $\lambda=370$ nm versus tempo do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{isn})_2]$ a 50 °C para todo o tempo de reação. **64**
- Figura 14 –** a) Espectro de absorção do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{py})_2]$ a 50 °C em função do tempo. b) Gráfico de absorbância em $\lambda=314$ nm versus tempo do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{py})_2]$ a 50 °C para todo o tempo de reação. **65**
- Figura 15 –** Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível do complexo *cct*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_2(\text{nic})_2]$ em acetonitrila, mostrando mudanças sucessivas, após irradiação em 420 nm. **70**
- Figura 16 –** a) Gráfico de absorbância versus tempo do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{nic})_2]$ a após irradiação, formação do intermediário. b) Gráfico de absorbância versus tempo do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{nic})_2]$ a após irradiação, produto final. **71**
- Figura 17 –** Espectro de RMN de ^1H do complexo *cct*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_2(\text{nic})_2]$ em acetonitrila, após irradiação em 420 nm. **72**
- Figura 18 –** Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{Ph}_2\text{SO})_3]$. **75**
- Figura 19 –** Espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica para o complexo $[\text{RuCl}_3(\text{Ph}_2\text{SO})_3]$ sólido, a 77 K. **77**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Reatividade de metais usados como catalisadores em metátese de olefinas	7
Tabela 2 –	Resultados das análises elementar dos complexos sintetizados de Ru(II).	37
Tabela 3 –	Bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo <i>fac</i> -[RuCl ₂ (S-dmsO) ₃ (O-dmsO)].	41
Tabela 4 –	Bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo [RuCl ₂ (S-dmsO) ₂ (py) ₂].	44
Tabela 5 –	Bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo [RuCl ₂ (S-dmsO) ₂ (isn) ₂].	47
Tabela 6 –	Bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo [RuCl ₂ (S-dmsO) ₂ (nic) ₂].	50
Tabela 7 –	Formação de polinorborneno iniciada por complexos do tipo [RuCl ₂ (S-dmsO) ₂ (N ^{III}) ₂].	58
Tabela 8 –	Rendimento de polinorborneno iniciado por complexos do tipo [RuCl ₂ (S-dmsO) ₂ (N ^{III}) ₂], após reação cinética com os complexos.	66
Tabela 9 –	Rendimento de polinorborneno iniciado por complexos do tipo [RuCl ₂ (S-dmsO) ₂ (N ^{III}) ₂] na presença de sal.	67
Tabela 10 –	Rendimento de polinorborneno iniciado por complexos do tipo [RuCl ₂ (S-dmsO) ₂ (N ^{III}) ₂] na presença de luz.	69
Tabela 11 –	Dados de análise elementar para o complexo [RuCl ₃ (Ph ₂ SO) ₃].	74
Tabela 12	Rendimento de polinorborneno iniciado por [RuCl ₃ (Ph ₂ SO) ₃], com e sem a presença de sal.	79

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

EDA: Etildiazoacetato

GPC: Cromatografia de permeação em gel

isn: isonicotinamida

M_w/M_n : Índice de polidispersidade

N^{III} : N-heterocíclico

NBE: Norborneno

nic: Nicotinamida

O-dmso: Dimetilsulfóxido coordenado pelo átomo de oxigênio

py: Piridina

PoliNBE: Polinorborneno

PTBA: Perclorato de tetrabutilamônio

ROMP: Ring Opening Metathesis (Polimerização via metátese por abertura de anel)

RPE: Ressonância paramagnética de elétrons

S-dmso: Dimetilsulfóxido coordenado pelo átomo de enxofre

TA: Temperatura ambiente

RESUMO

Este trabalho reporta sínteses e caracterizações de complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$, onde N^{III} = piridina, isonicotinamida e nicotinamida. Os complexos foram aplicados em ROMP de norborneno de modo investigar os efeitos cooperativos entre os ligantes ancilares dmso e aminas neste tipo de reação.

O complexo com nicotinamida apresentou a maior atividade catalítica em 60 min a 50 °C (20% de rendimento; $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,98$). Os outros complexos derivados foram praticamente inertes para ROMP.

Usando uma solução envelhecida do complexo com isonicotinamida por 140 min a 50°C, não foi observada mudanças significativas na atividade catalítica por 60 min a 50 °C (17% de rendimento; $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 4,24$).

Em experimentos com uma solução do complexo com isonicotinamida na presença do sal NBu_4ClO_4 , o rendimento foi de 19% ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,78$) mediante as mesmas condições.

Usando soluções irradiadas com luz branca (5–10 min) à temperatura ambiente, os complexos com piridina e isonicotinamida mostraram rendimentos de 36% ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,8$) e 26% ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,7$) por 60 min a 50 °C, respectivamente.

O complexo $[\text{RuCl}_3(\text{Ph}_2\text{SO})_3]$ foi também isolado e sua atividade em ROMP para norborneno foi de 33% ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,32$) à temperatura ambiente por 5 min. O rendimento aumentou para 58% ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,41$) a 50 °C por 30 min. Na presença do sal NBu_4ClO_4 , o rendimento de reação não apresentou mudanças significativas.

Dos resultados obtidos, conclui-se que os ligantes dmso e as aminas estudadas podem ser empregados como ligantes ancilares em complexos de Ru(II) para as reações de ROMP, considerando um efeito cooperativo de sintonia eletrônica.

ABSTRACT

This work reports the synthesis and characterizations of $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$ complexes, where N^{III} = pyridine, isonicotinamide and nicotinamide. The complexes were applied in ROMP of norbornene in order to investigate the cooperative effects among the dmso and amines as ancillary ligands in this kind of reaction.

The complex with nicotinamide showed the highest catalytic activity for 60 min at 50 °C (20% yield; $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,98$). The other derivatives were roughing inert for ROMP.

Using an aged of the isonicotinamide complex solution for 140 min at 50 °C, it was observed a significant change in their catalytic activity for 60 min at 50 °C (17% yield; $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 4,24$).

In experiments using isonicotinamide complex solution in presence of the salt NBu_4ClO_4 , the yield was 19% ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,78$) under similar conditions.

When using irradiated solution with white lamp (5–10 min) at room temperature, the pyridine (for 10 min) and isonicotinamide (for 5 min) complexes showed yields of 36% ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,8$) and 26% ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,7$) for 60 min at 50 °C respectively.

The complex $[\text{RuCl}_3(\text{Ph}_2\text{SO})_3]$ was also isolated and the ROMP active for norbornene was 33% ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,32$) at room temperature for 5 min. The yield increased to 58% ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,41$) at 50 °C for 30 min. In the presence of the salt NBu_4ClO_4 , the yield did not changes significantly.

It is concluded that the ligands dmso and the studied amines can be selectively used as ancillary ligands in Ru(II) complexes for ROMP reactions inside of an electronic tuning cooperative effect.

I - Introdução

1.1. Alguns aspectos sobre a reação de metátese de olefinas

Embora seja conhecida desde meados do século XX¹⁻⁹. A metátese de olefinas só teve um avanço significativo a partir da década de noventa, após o desenvolvimento de complexos carbênicos para atuarem como catalisadores em fase homogênea. Os pesquisadores Yves Chauvin (Institut Français du Pétrole; Rueil-Malmaison, France), Robert H. Grubbs (CALTECH; Pasadena/CA, USA) and Richard R. Schrock (MIT; Cambridge/MA, USA) foram agraciados com o Prêmio Nobel de Química em 2005 por propiciarem este desenvolvimento. Chauvin elucidou o mecanismo de reação¹⁰, e os outros dois contribuíram no desenvolvimento de catalisadores^{11,12}.

É uma reação de interesse industrial e tem sido aplicada em síntese de fármacos, pesticidas, corantes, estabilizantes, sabores, aromas, polímeros condutores, polímeros funcionalizados, co-polímeros, etc¹⁻²⁰.

A palavra metátese é uma combinação das palavras gregas *meta* (troca) e *tithemi* (lugar)^{1,3}. Assim, reação de metátese se refere à troca de átomos ou grupos entre duas moléculas^{1,3}. Tratando-se de olefinas, isto ocorre entre os átomos de carbono que formam as duplas ligações olefínicas (Esquema 1)¹⁻¹². Um processo similar também é observado com alcinos¹.

Esquema 1. Ilustração da reação de metátese entre duas olefinas genéricas.

A metátese de olefinas pode ser representada por cinco tipos principais de reações ilustradas no Esquema 2, onde olefinas acíclicas e cíclicas são transformadas em outras olefinas¹⁻¹⁴.

Esquema 2. Tipos de reações de metátese de olefinas: ADMET (“Acyclic Diene Metathesis”), ROM (“Ring Opening Metathesis”), RCM (“Ring Closing Metathesis”), CM (“Cross-Metathesis”) e ROMP (“Ring Opening Metathesis Polimerização”)².

A reação é catalisada por um metalo-carbeno, $M=CHR$, mimetizando uma das olefinas na reação da Esquema 1¹⁰. O mecanismo de reação pode ser ilustrado pela síntese de polímeros a partir de uma olefina cíclica via ROMP (Esquema 3)¹⁻¹⁴.

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

A reação se inicia pela coordenação da olefina ao complexo metalo-carbeno, ocorrendo então à formação do intermediário metalociclobutano. Em seguida, este intermediário tem uma das ligações metal-carbono rompida, através de uma reação de cicloneversão, regenerando a espécie metalo-carbeno ligada a uma unidade monomérica, onde sua reatividade para olefinas cíclicas é similar ao iniciador. 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 à presença contínua da unidade metalo-carbeno em uma das extremidades do polímero. Se o metalo-polímero continuar com as características de um metalo-carbeno, o processo pode propiciar síntese de co-polímeros (Esquema 4)¹⁻⁵.

Esquema 4. Formação de co-polímero a partir da polimerização do norborneno, seguido da polimerização do 7-oxanorborneno.

Podemos observar três características importantes a respeito das reações de ROMP. Primeiro, é importante notar que no processo de iniciação as etapas podem ocorrer com velocidades diferentes, podendo estar na forma de metalo-monômero, metalociclobutano ou metalo-carbeno. Estas diferenças dependem do metal de transição e seus ligantes associados, bem como as condições reacionais. Segundo, como na maioria das reações de metátese de olefinas, as reações de ROMP são geralmente reversíveis. Assim, o mecanismo básico ilustrado no Esquema 5 pode ser prosseguido no sentido oposto como mostrado. Terceiro, embora a maioria das reações de ROMP seja reversível, elas são controladas a partir do

equilíbrio e a posição do equilíbrio (monômero *vs.* polímero) pode ser predito considerando a termodinâmica da polimerização⁴.

Esquema 5. Mecanismo geral para a típica reação de ROMP.

Uma característica marcante na reação de ROMP é a retenção da insaturação ao longo da cadeia do polímero. Esta é uma importante característica que distingue ROMP das polymerizações típicas de adição de olefinas, por ex., etileno→polietileno⁴. No caso do substrato ser uma olefina acíclica, o produto da reação é formado na segunda etapa, juntamente com uma nova unidade metalo-carbeno a qual estaria pronta para ativar outra olefina. Uma vantagem deste tipo de polimerização é que pode ser obtido um sistema “living”, aquele no qual a razão de término de cadeia e de transferência de cadeia é lenta na escala de tempo da polimerização e a razão de iniciação é aproximadamente igual ou maior que a razão de propagação^{21,22}. Tais sistemas são importantes porque eles permitem um alto grau de controle dos produtos poliméricos. Os polímeros obtidos têm uma estreita distribuição de massa molecular, em que a massa molecular numérica média (M_n) é diretamente proporcional à conversão. Neste caso, o polímero é essencialmente monodisperso, isto é, o índice de polidispersidade ($PDI = M_w/M_n$) aproxima-se do valor ideal de 1^{1,23}. Em adição,

devido à falta do passo de rescisão, o polímero permanece preso ao catalisador. Completando a reação, a polimerização pode ser reiniciada por adição do mesmo monômero (Esquema 3)²⁴, para formar uma longa cadeia polimérica, ou de um diferente para formar um bloco copolímero¹⁻⁵.

Em reações de ROMP, a tensão no anel da olefina cíclica contribui na energética do processo catalítico¹. Norborneno ($\Delta H^{\circ}_{\text{alto polimerização}} = - 62,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta G^{\circ}_{\text{alto polimerização}} = - 47 \text{ kJ.mol}^{-1}$, 25 °C)¹ é normalmente usado em pesquisa como um monômero de referência para testar a reatividade de complexos metálicos em temperaturas brandas (TA até 80 °C), mas as pesquisas são direcionadas para polimerizações de monômeros menos tencionados.

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 substrato¹⁻¹². Conseqüentemente, as condições de sínteses dos polímeros, bem como suas propriedades físico-químicas, estão vinculadas às características do catalisador. Uma das etapas mais importantes nas reações de polimerização é a velocidade de iniciação para a coordenação da olefina ao metal-carbeno¹. Nesta etapa da reação ocorre a ativação da dupla ligação carbono-carbono, e para que o processo não seja prejudicado por reações paralelas do metal com grupos funcionais do monômero ou com o solvente^{1,24}. Este processo deve ser catalisado por complexos que não desenvolva estas reações paralelas. Espera-se assim, a obtenção de maior eficiência nas reações de polimerização e formação de polímeros com propriedades químicas desejáveis e em grande escala.

1.2. Catalisadores para ROMP

Há duas classes de compostos empregados para metátese de olefina. Uma delas, compostos que reagem diretamente com a olefina, formando a espécie catalítica diretamente no meio reacional, promovendo a polimerização. Estes compostos, na presença de etildiazoacetato, podem aumentar a velocidade de polimerização, pois a formação da espécie catalítica é favorecida. Estes sistemas são denominados catalisadores de primeira geração¹. Sabe-se que os complexos deste tipo de sistemas agem como catalisadores pela formação da espécie carbênica, porém estes compostos não resultam em uma etapa de iniciação bem definida, dificultando o estudo dos processos de iniciação e propagação¹.

A segunda classe é aquela na qual os complexos carbênicos podem agir diretamente como iniciadores neste tipo de reação, sendo denominados catalisadores de segunda geração¹. Estes compostos permitem um controle mais preciso e um melhor entendimento do mecanismo das reações de metátese de olefinas. As espécies que participam da iniciação e propagação podem ser monitoradas, e, em alguns casos, complexos coordenados ao metalociclobutanos podem ser observados por ressonância magnética nuclear (RMN)^{1,23}. Dessa forma, no caso de ROMP, pode-se estudar o polímero formado pela adição de um terminador ou então de um agente de transferência de cadeia¹. lembrando que no caso da ROMP não há uma etapa de terminação definida, necessitando da adição de um ligante específico, o qual se coordene ao metal, ocorrendo à desativação, no caso um envenenador¹.

Muitos complexos têm sido usados em metátese de olefinas¹⁻⁵. Entretanto, diversos metais de transição são muitas vezes inapropriados para serem usados como catalisadores nestas reações. Um dos aspectos é a afinidade por grupos funcionais do substrato ou de outras moléculas presentes no meio, tal como o solvente¹⁻⁵. Assim, um ponto importante no desenvolvimento de catalisadores é que eles reajam preferencialmente com a olefina do

substrato. É importante também que não sejam muito sensíveis ao ar e umidade, o quê pode restringir suas aplicações.

Grupos funcionais no substrato contendo átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre podem interferir na atividade catalítica uma vez que podem se coordenar fortemente ao centro metálico e desativar o catalisador. Assim, o passo chave para aperfeiçoar essa tolerância a estes grupos funcionais em metátese de olefinas é o desenvolvimento de catalisadores que reajam preferencialmente com olefinas na presença de grupos funcionais.

A relação de estrutura e reatividade dos catalisadores é muito importante. A literatura apresenta este fato correlacionando os metais com funções orgânicas/solventes (Tabela 1). De uma maneira geral, tem sido observado que os catalisadores de metais de transição reagem mais seletivamente com olefinas à medida que aumenta o número do grupo na tabela periódica²⁵.

Ti/Ta	W	Mo	Ru
Ácidos	Ácidos	Ácidos	Olefinas
Alcoóis	Alcoóis	Alcoóis	Ácidos
Aldeídos	Aldeídos	Aldeídos	Alcoóis
Cetonas	Cetonas	Olefinas	Aldeídos
Ésteres/Amidas	Olefinas	Cetonas	Cetonas
Olefinas	Ésteres/Amidas	Ésteres/Amidas	Ésteres/Amidas

Tabela 1. Reatividade de metais usados como catalisadores em metátese de olefinas²⁵.

Na procura por catalisadores para serem usados em metátese de olefinas, vários complexo carbênico têm sido sintetizados, tais como os complexos de Schrock (complexo de

tungstênio e molibdênio), e os complexos carbênicos de Fischer (como $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{C}(\text{Ph})(\text{OMe}))]$)^{26,27}.

Em 1978, Fred Tebbe e colaboradores demonstraram que complexo de titânio eram ativos para reações de metátese²⁸. Embora mostrando pouca atividade, o mesmo serviu como um ótimo modelo para estudos posteriores (Esquema 6).

Esquema 6

Baseado nas observações de Tebbe, o grupo de Grubbs publicou seus primeiros trabalhos com complexos de titânio em 1980^{26,27}.

Corroborando com trabalhos anteriores, em 1987, Ivin e colaboradores publicaram um sistema catalítico como o complexo $[\text{W}(\text{CH-t-Bu})(\text{OCH}_2\text{-t-Bu})_2\text{Br}_2.\text{GaBr}_3]$ que se mostrou ativo para as reações de metátese²⁹. Schrock (1980), e depois Basset (1986; 1992), ambos trabalhando com tungstênio desenvolveram complexos que mostraram boa atividade^{30,31}. No grupo de Schrock foram desenvolvidos complexos de molibdênio e tungstênio que se mostraram bastante eficientes para reações de metátese³²⁻³⁴. Em 1986, o grupo de Grubbs observou que o complexo descrito por Tebbe formava um metalociclo com norborneno, e com aquecimento feito na presença de mais norborneno, o polímero seria formado³⁵. O polímero resultante continha um titanociclobutano no final da cadeia e a 20 °C se mostrava ativo para reações de ROMP, sendo até então o iniciador mais estável para metátese,

caracterizando a polimerização ativa (“living polymerization”) do norborneno (Esquema 7)^{35,36}.

Esquema 7

1.3. Desenvolvimento de catalisadores de rutênio para metátese de olefinas

Em 1988, Grubbs descreveu os primeiros sistemas de catalisadores com Ru^{37,38}, demonstrando que RuCl₃ polimerizava olefinas em água gerando polímeros de alto peso molecular (10⁶).

Catalisadores formados com Ru(II) têm apresentado boa reatividade com substratos funcionalizados dada à preferência eletrônica por olefinas¹⁻⁹. Destacam-se em relação a compostos de Ti, W e Mo, por apresentarem menor afinidade por álcoois, fenóis, éteres, ácidos orgânicos ou água, por exemplo. Isto aumenta o número de olefinas funcionalizadas que podem ser ativadas com alto grau de reatividade e seletividade.

Estudos cinéticos e mecanísticos foram de fundamental importância para se chegar aos chamados catalisadores bem definidos, hoje conhecidos como primeira e segunda gerações de catalisadores de Grubbs^{2-9,12}. Por exemplo, o produto da reação entre [RuCl₂(PPh₃)₃] e difenilciclopropeno (Esquema 8), só apresenta atividade para polimerização de olefinas rica em elétrons e bem tensionadas tal como norborneno³⁹. Entretanto, substituindo PPh₃ por PCy₃, a qual é uma fosfina com maior efeito estérico e com maior basicidade, observou-se polimerização de olefinas não tensionadas ou acíclicas^{40,41}.

Esquema 8. Formação de um dos primeiros metalo-carbenos bem definido de Grubbs.

Em 1998, foi reportado que a troca das fosfinas PCy_3 pelo dialquil imidazol-2-ilideno (um carbeno N-heterocíclico) levava a um catalisador com propriedades superiores ao reportado por Grubbs (Esquema 9a)⁴². Em seguida, foi demonstrado que o complexo era mais ativo com uma fosfina e uma única unidade de N-heterocíclico (Esquema 9b)^{43,44}.

Um novo catalisador baseado no sistema N-heterocíclico desenvolvido no Grupo de Grubbs mostrou-se ainda mais ativo que os anteriores, sendo termodinamicamente mais estável que seu análogo com uma única fosfina, e apresentando reatividade e seletividade superiores (Esquema 9c)⁴⁵. Estes são conhecidos como catalisadores de Grubbs de segunda geração^{2-9,12}.

Esquema 9. Formação dos metalo-carbenos derivados com carbeneos N-heterocíclicos.

1.4. A Pesquisa no IQSC com metátese de olefinas

A pesquisa no instituto de química de São Carlos (IQSC) tem se voltado para síntese e aplicação de catalisadores em metátese do tipo ROMP, em meio aquoso ou orgânico. Existe o interesse no desenvolvimento de complexo de Ru(II) e de Ru(III) com diversos ligantes ancilares contendo átomos de enxofre, fósforo ou nitrogênio como sítios de coordenação. O balanço eletrônico no centro metálico, variando a natureza ácido- π /base- σ dos ligantes coordenados, é explorado como uma ferramenta fundamental para propiciar a reatividade química dos complexos. O objetivo maior é proporcionar fundamentos para compreender o desempenho de catalisadores, e então prever e planejar sistemas químicos que combinem

atividade catalítica e síntese de polímeros com características desejáveis, ou que representem um novo processo químico.

Dentre outros trabalhos desenvolvidos no grupo, tem sido estudado o comportamento do complexo *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(O-dmso)], onde dmso é dimetilsulfóxido coordenado pelos átomos do S ou O, em reações de ROMP de norborneno (NBE) em meio de clorofórmio em presença de EDA (etildiazoacetato; N₂CHCOOEt)⁴⁶. Com esse complexo, obteve-se poliNBE com 62% de rendimento à temperatura ambiente, por 5 minutos. Na presença de NBu₄ClO₄, o rendimento aumenta para 90%. Substituindo um ou dois ligantes dimetilsulfóxido por moléculas de piridina, imidazol ou 2-metil-imidazol, a atividade catalítica diminui, uma vez que o complexo torna-se inerte⁴⁶.

1.5 - Aspectos gerais do DMSO

Nos últimos 40 anos, numerosos trabalhos têm sido publicados em torno da química de sulfóxidos. Inicialmente, o interesse pela química de coordenação de sulfóxidos deu-se principalmente devido à descoberta da utilidade do dimetilsulfóxido como reagente e solvente. Embora se tenha conhecimento de complexos com vários metais, o interesse voltou-se principalmente para complexos de rutênio. O complexo de maior destaque da série rutênio-dmso, o *cis*-diclorotetrakisdmso, foi descoberto na década de 70⁴⁷. Devido a configuração geométrica dos ligantes dimetilsulfóxido no *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(O-dmso)], onde se tem 3 (S-dmso) e 1 (O-dmso) coordenados ao metal, este complexo possui características que o tornam excelente material de partida para síntese de novos compostos de rutênio (II), dada a presença de um sítio lábil (O-dmso)⁴⁸. Isto propicia reação de substituição para obtenção de diversos derivados. Tem-se observado que boa parte destes derivados apresenta fórmula geral [RuCl₂(dmso)₂(L)_n], onde n = 1 ou 2, e L é um ligante diferente de sulfóxido, na maioria

nitrogenados^{47,49}. Além do ligante O-dmso, um dos S-dmso equatorial é facilmente labilizado, promovendo a substituição destes na presença de excesso de outros ligantes. A substituição dos 4 ligantes dmso não é comum, exceto em condições drásticas⁴⁷. Também, a labilização dos cloretos não parece ser favorecida⁵⁰. Em todos os derivados, os dmso que permanecem na esfera de coordenação estão ligados pelo átomo de enxofre⁵⁰.

1.6. Proposta de trabalho

Os ligantes exercem um papel fundamental no que se diz respeito à sintonia eletrônica e impedimento estérico junto ao centro metálico, os quais são parâmetros decisivos nos mecanismos de reação em termos de seletividade⁵¹⁻⁵⁴.

Assim, o plano de trabalho consiste principalmente na elaboração de sínteses de complexos de Ru(II) contendo simultaneamente em sua esfera de coordenação ligantes ancilares de aminas (N-heterocíclico aromático) e sulfóxidos, onde o último citado pode ser explorado como receptor- π através dos orbitais $3d_{\pi}^0$, quando coordenado pelo átomo de enxofre⁵. Portanto, nossos estudos envolvem complexos do tipo: N–Ru–S, para serem aplicados em ROMP de norborneno. Já temos demonstrado que os complexos já estudados com aminas coordenadas evitaram dimerização da espécie ativa em solução, aumentando a reatividade do complexo frente às reações de ROMP⁵⁵⁻⁵⁷.

A idéia é que com as características dos ligantes selecionados para um dado complexo, obtenha-se combinações que resultem em diferentes densidades eletrônicas no centro de rutênio, bem como variações no espaço físico na esfera de coordenação. Conseqüentemente, pode-se obter uma situação ideal para bons rendimentos em ROMP e polímeros com características desejáveis, testando-se uma série de ligantes N-heterocíclicos com

características bem distintas. Muitas vezes, aminas podem ser mais fáceis de manipulação, de disponibilidade no mercado e também mais baratas.

Os ligantes são selecionados principalmente com base nos valores de ângulo de cone (θ), os quais indicam o impedimento estérico ao redor do centro metálico, e nos valores de pK_a , os quais refletem a capacidade doadora- σ do ligante ao metal^{52,58,59}.

O estudo auxiliará no sentido de melhorar o conhecimento da influência de diferentes ligantes ancilares nas velocidades de iniciação de ROMP. A descoordenação de ligantes será um dos fatores decisivos para a reação, pois o complexo necessita de duas posições livres para a formação do catalisador *in situ*. Uma vez formado o catalisador, acredita-se que a combinação dos ligantes terá uma forte influência nos passos seguintes de propagação. Isto tem sido bem suportado pelos complexos de rutênio contendo ligantes nitrogenados, com rendimentos quantitativos na ROMP de NBE⁵⁷.

Através da espectrofotometria de UV-Vis, serão investigadas as estabilidades dos complexos em solução para observar as perdas de ligantes coordenados ou substituições com o solvente. Estudos de labilidade destes compostos são vitais para diferenciar o material de partida de um precursor catalítico mais propriamente dito.

1.7. Referências citadas

1. IVIN, K. J.; MOL, J. C. **Olefin metathesis and metathesis polymerization**. New York: Academic Press, 1997. p. 472.
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. BIELAWSKI, C. W.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 1-29, 2007.
5. FÜRSTNER, A. Olefin metathesis and beyond. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 39, p. 3013-3043, 2000.
6. COPÉRET, C. Molecular design of heterogeneous catalysts: the case of olefin metathesis. **New Journal of Chemistry**, v. 28, p. 1-10, 2004.
7. 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.
8. ROY, R.; DAS, S. K. Recent applications of olefin metathesis and related reactions in carbohydrate chemistry. **Chemical Communications**, p. 519-529, 2000.
9. LEEUWENBURGH, M. A.; VAN DER MAREL, G. A.; OVERKLEEF, H. S. Olefin metathesis in glycobiology: new routes towards diverse neoglycoconjugates. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 7, p. 757-765, 2003.
10. CHAUVIN, Y. Olefin metathesis: The early days (Nobel lecture) **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 45, p. 3740-3747, 2006.

11. SCHROCK, R. R. Multiple metal-carbon bonds for catalytic metathesis reactions (Nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 3748-3759, 2006.

12. GRUBBS, R. H. Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (Nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 3760-3765, 2006.

13. MOL, J. C. Industrial applications of olefin metathesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 213, p. 39-45, 2004.

14. MOL, J. C. Catalytic metathesis of unsaturated fatty acid esters and oils. **Topics in Catalysis**, v. 27, p. 97-104, 2004.

15. GRUBBS, R. H.; SCHWAB, P.; ZILLER, J. W. Application of ring-closing metathesis to the synthesis of rigidified amino acids and peptides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, p. 9606-9614, 1996.

16. WESKAMP, T.; SCHATTELMANN, W. C.; APIEGLER, M.; HERRMANN, W. A. A novel class of ruthenium catalysts for olefin metathesis. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 37, p. 2490-2493, 1998.

17. HAMILTON, J. G.; IVIN, K. J.; ROONEY, J. J. Microstructure and mechanism of formation of the ring-opened polymers of syn and anti-7-methylbicyclo-[2.2.1]hept-2-ene initiated with metathesis catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 28, p. 255-278, 1985.

18. 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 A: Chemical**, v. 77, p. 61-73, 1992.

19. HAMILTON, J. G.; ROONEY, J. J.; SNOWDEN, D. G. Ring-opening metathesis polymerization of 7-methylnorbornadiene. **Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 24, p. 2907-2922, 1993.

20. BIELAWSKI, C.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 1-29, 2007.

21. ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 3. ed. New York: Wiley, 1991. p. 123.
22. QUIRK, R. P.; LEE, B. Experimental criteria for living polymerizations. **Polymer International**, v. 27, p. 359-367, 1992.
23. IMAMOGLU, Y.; KARAN, B. Z.; AMASS, A. J. **Olefin Metathesis and Polymerization Catalysts: synthesis, mechanism and utilization**. Dordrecht: Kluwer Academic, 1989. p. 237.
24. FRANCE, M. B.; UFFELMAN, E. S. Ring opening metathesis polymerization with a well defined ruthenium carbene complex. **Journal of Chemical Education**, v. 76, p. 661-665, 1999.
25. GRUBBS, R. H. The development of functional group tolerant ROMP catalysts. **Pure and Applied Chemistry**, v. A31, n. 11, p. 1829-1833, 1994.
26. PINE, S. H.; ZAHLER, R.; EVANS, D. A.; GRUBBS, R. H. Titanium-mediated methylene-transfer reactions. Direct conversion of esters into vinyl ethers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, n. 9, p. 3270-3272, 1980.
27. HOWARD, T. R.; LEE, J. B.; GRUBBS, R. H. Titanium Metallacarbene-metallacyclobutane reaction: stepwise metathesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, n. 22, p. 6876-6878, 1980.
28. TEBBE, F. N.; PARSHALL, G. W.; REDDY, G. S. Olefin homologation with titanium methylene-compounds. **Journal of the American Chemical Society**, v. 100, n. 11, p. 3611-3613, 1978.
29. KRESS, J.; OSBORN, J. A.; GREENE, R. M. E.; IVIN, K. J.; ROONEY, J. J. First direct observation of the simultaneous presence and of the interconversion of chain-propagating metal-carbene and metallacyclobutane complexes in a catalytic olefin metathesis reaction: the ring opening metathesis polymerization of norbornene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, n. 3, p. 899-901, 1987.
30. WENGROVIUS, J. H.; SCHROCK, R. R.; CHURCHILL, M. R.; MISSERT, J. R.; YOUNGS, W. J. Multiple metal-carbon bonds. 16. Tungsten-oxo alkylidene complexes as olefin metathesis catalysts and the crystal structure of $W(O)(CHCMe_3(Pet_3)Cl_2)$. **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, n. 13, p. 4515-4516, 1980.

31. COUTURIER, J. L.; PAILLET, C.; LECONTE, M.; BASSET, J. M.; WEIS, K. A cyclometalated aryloxy(chloro)neopentylidenetungsten complex: A highly active and stereoselective catalyst for the metathesis of *cis*- and *trans*-2-pentene, norbornene, 1-methylnorbornene, and ethyl oleate. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 31, n. 5, p. 628-631, 1992.
32. SCHROCK, R. R.; FELDMAN, J.; CANNIZZO, L. F.; GRUBBS, R. H. Ring-opening metathesis polymerization of norbornene by a living tungsten alkylidene complex. **Macromolecules**, v. 20, n. 5, p. 1169-1172, 1987.
33. KLAVETTER, F. L.; GRUBBS, R. H. Polycyclooctatetraene (polyacetylene): synthesis and properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, n. 23, p. 7807-7813, 1988.
34. SWAGER, T. M.; DOUGHERTY, D. A.; GRUBBS, R. H. Strained rings as a source of unsaturation: polybenzvalene, a new soluble polyacetylene precursor. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, n. 9, p. 2973-2974, 1988.
35. GILLION, L. R.; GRUBBS, R. H. Titanacyclobutane derived from strained, cyclic olefins: the living polymerization of norbornene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n. 4, p. 733-742, 1986.
36. GILLION, L. R.; GRUBBS, R. H. A titanacyclobutane precursor to alkyl-substituted titanium carbene complexes. **Organometallics**, v. 5, n. 4, p. 721-724, 1986.
37. NOVAK, B.M., GRUBBS, R.H., The ring-opening metathesis polymerization of 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene derivatives - a new acyclic polymeric ionophore. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, p. 960-961, 1988.
38. NOVAK, B.M., GRUBBS, R.H. Catalytic organometallic chemistry in water - The aqueous ring-opening metathesis polymerization of 7-oxanorbornene derivatives. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, p. 7542-7543, 1988.
39. 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.

40. NGUYEN, S.T.; GRUBBS, R.H.; ZILLER, J.W. Syntheses and activities of new single-component ruthenium-based olefin metathesis catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, p. 9858-9859, 1993.
41. FU, G.C., NGUYEN, S.T., GRUBBS, R.H. Catalytic ring-closing metathesis of functionalized dienes by a ruthenium carbene complex. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, p. 9856-9857, 1993.
42. HERRMANN, W.A.; ELISON, M.; FISCHER, J.; KOCHER, C.; ARTUS, G. R. J. Metal-complexes of n-heterocyclic carbenes - a new structural principle for catalysts in homogeneous catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 34, p. 2371-2374, 1995.
43. HUANG, J.K.; STEVENS, E. D.; NOLAN, S. P.; PETERSON, J. L. Olefin metathesis-active ruthenium complexes bearing a nucleophilic carbene ligand. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, p. 2674-2678, 1999.
44. FRENZEL, U.; WESKAMP, T.; KOHL, F. J.; SCHATTENMANN, W. C.; NUYKEN, O.; HERRMANN, W. A. N-Heterocyclic carbenes: application of ruthenium-alkylidene complexes in ring-opening metathesis polymerization. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 586, p. 263-265, 1999.
45. SCHOLL, M.; DING, S.; LEE, C. W.; GRUBBS, R. H. Synthesis and activity of a new generation of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with 1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene ligands. **Organic Letters**, v. 1, p. 953-956, 1999.
46. SANTANA, S. A. A. **Polimerização de norborneno via metátese iniciada por [RuCl₂(DMSO)₃(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.
47. EVANS, I. P.; SPENCER, A.; WILKINSON, G. Dichlorotetrakis(dimethyl sulfoxide)ruthenium(II) and its use as a source material for some new ruthenium(II) complexes. **Journal of the Chemical Society Dalton Transactions**, v. 2, p. 204-209, 1973.

48. ALESSIO, E.; MESTRONI, G.; NARDIN, G.; ATTIA, W. M.; CALLIGARIS, M.; SAVA, G.; ZORZET, S. *Cis-* and *trans*-dihalotetrakis(dimethyl sulfoxide)ruthenium(II) complexes ($\text{RuX}_2(\text{DMSO})_4$; X = Cl, Br): synthesis, structure, and antitumor activity. **Inorganic Chemistry**, v. 27, p. 4099-4106, 1988.
49. SILVA, D. O.; TOMA, H. E. Propriedades e importância dos sulfóxidos de rutênio. **Química Nova**, v. 16, n. 1, p. 40-48, 1993.
50. DAVIES, J. A. The coordination chemistry of sulfoxides with transition metals. **Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry**, v. 24, p. 115-187, 1981.
51. WILKINSON, C.; BOCHMANN, M.; COTTON, F.A.; MURILLO, C.A. **Advanced Inorganic Chemistry**. 6. Ed. New York: John Wiley, 1999. p.1282-1285.
52. TOLMAN, C.A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 77, p. 313-348, 1977.
53. PARSHALL, G.W.; ITTEL, S. D. **Homogeneous Catalysis**. New York: John Wiley, 1992. p. 221.
54. HEGEDUS, L. S. **Transition metals in the synthesis of complex organic molecules**. Mill Valley: University Science Books, 1994. p. 431-446.
55. 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.
56. 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.
57. 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.

58. SELIGSON, A. L.; TROGLER, W. C. Cone angles for amine ligands - x-ray crystal-structures and equilibrium measurements for ammonia, ethylamine, diethylamine, and triethylamine complexes with the (bis(dimethylphosphino)ethane)methylpalladium(ii) cation. **Journal American of the Chemical Society**, v. 113, p. 2520-2527, 1991.
59. URUSKA, I, ZIELKIEWCZ, SZPAKOWSKA, M. Coordination state of copper(ii) ion in cu(o2cme)2-pyridine derivative-diluent mixtures - the steric effect of the amine ligand. **Journal of the Chemical Society Dalton Transactions**, p. 733, 1990.

II. OBJETIVOS

- Sintetizar e caracterizar complexos de Ru(II) coordenados a ligantes N-heterocíclico e sulfóxido.
- Aplicar os complexos sintetizados em reação de polimerização de norborneno via metátese.
- Estabelecer uma correlação entre as características dos polímeros isolados com as características dos complexos.
- Investigar o mecanismo de reação para obtenção dos catalisadores gerados *in situ* para iniciarem as reações de polimerização, mediante condições específicas de reação (compostos latentes).

III. PARTE EXPERIMENTAL

Todas as reações foram feitas sob atmosfera de argônio. Possíveis traços de oxigênio do argônio de grau comercial foram eliminados conduzindo-o através de frascos lavadores contendo íons Cr^{2+} , resultado da redução de Cr^{3+} em solução ácida com amálgama de zinco.

3.1. Reagentes utilizados

Para realização das sínteses e manipulações, foram utilizados reagentes e solventes de grau analítico. Metanol, clorofórmio, diclorometano, acetona, hexano e éter etílico, de procedência Mallinckrodt, foram destilados por fracionamento. O éter etílico foi destilado ao abrigo da luz, secado com sódio metálico, filtrado, deixado em contato com sulfato de ferro amoniacal por 16 horas e redistilado novamente ao abrigo da luz. Tricloreto de rutênio trihidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$), difenilsulfóxido (Ph_2SO), piridina (py), isonicotinamida (isn) e nicotinamida (nic) foram adquiridos da Aldrich e o dimetilsulfóxido (DMSO) foi adquirido da Merck. Nas reações de polimerização, os monômeros utilizados foram norborneno (biciclo[2.2.1]hepta-2-eno; NBE), de procedência Across. O iniciador etildiazoacetato ($\text{N}_2\text{CHC}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$; EDA) foi de procedência Aldrich. Para estudos por RMN de ^1H foram usados clorofórmio, acetonitrila ou DMSO deuterado de procedência TEDIA. Para análises por cromatografia por permeação em gel (GPC), foi utilizado CHCl_3 de grau HPLC de procedência J. T. Baker. O sal utilizado para o estudo da influência salina foi o perclorato de tetrabutilamônio (NBu_4ClO_4) de procedência Fluka.

3.2. Equipamentos

Os espectros de absorção na região Uv-visível dos complexos foram registrados em um espectrofotômetro Varian modelo Cary 500 NIR ou em um HITACHI modelo U-3501, usando-se celas de quartzo com 1 cm de caminho ótico.

Os espectros na região de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro BOMEM FTIR MB SERIES na região de $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$, com amostras diluídas em pastilhas de CsI (1:100).

Análises de C, H, S and N foram feitas em um instrumento EA 1110 CHNS-O CE, Hitachi.

Espectros de RMN de ^1H foram realizados em um espectrômetro Bruker AC 200 na faixa de $25,0 \pm 0,1$ a $50,0 \pm 0,1$ °C, equipado com um probe operando a 200,13 MHz. Todos os deslocamentos químicos (δ) são dados em unidades de ppm usando-se como referência para os sinais de hidrogênio o grupo metílico do tetrametilsilano (TMS).

O aparelho de RPE utilizado foi Bruker ESP 300 E apparatus (X-band) equipado com um probe de cavidade, TE120 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 , detetor 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 em um fluxo de 0,5 mL/min. As massas moleculares e polidispersidades foram obtidas utilizando padrões da Polymer Laboratories de poliestireno monodispersos, com massas moleculares na faixa de 570 a 1.036.000.

Os experimentos de fotólise foram realizados em um equipamento Oriel mod. 68805 Universal Arc Lamp usando-se uma lâmpada 200W de Xenônio com filtros de interferência apropriados (Oriel) ou utilizando-se um reator fotoquímico Rayonet modelo RMR-600 com lâmpadas RMR-4200. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente em uma cela retangular de 1,00 cm de caminho ótico de quartzo. A solução foi agitada magneticamente e desaerada. O pregresso da fotorreação foi monitorado por espectrofotometria de absorção Uv-vis.

3.3. Sínteses dos complexos

3.3.1. *fac*-[RuCl₂(S-dmsO)₃(O-dmsO)]

O complexo *fac*-[RuCl₂(S-dmsO)₃(O-dmsO)] foi preparado seguindo o método proposto por Evans e colaboradores¹: 800 mg de RuCl₃.3H₂O (3,0 mmols) foram totalmente dissolvidos em 5 mL de dimetilsufóxido (70 mmols) e em seguida a solução foi colocada em refluxo por exatamente 5 minutos. O volume foi reduzido à metade e acetona (20 mL) foi adicionado, formando um precipitado amarelo. O complexo foi separado por filtração, lavado com acetona e éter e em seguida secado a vácuo. Sob repouso e refrigeração, a água-mãe gerou mais complexo. O rendimento foi de 92 %.

3.3.2. Síntese do [RuCl₂(dmsO)₂(py)₂]

O complexo *cis*-[RuCl₂(dmsO)₂(py)₂] foi preparado pelo método proposto por Evans e colaboradores¹: 150 mg do complexo *fac*-[RuCl₂(S-dmsO)₃(O-dmsO)] (0,3 mmol) foram dissolvidos em 10 mL de clorofórmio e a solução foi colocada em refluxo por 30 minutos na

presença de 0,1 mL de piridina (1,2 mmols). A solução foi resfriada, o volume reduzido e o precipitado amarelo foi lavado com acetona e dietil éter gelados e em seguida secado a vácuo. O rendimento foi de 92 %.

3.3.3. Síntese do $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{isn})_2]$

A síntese do $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{isn})_2]$ foi realizada dissolvendo-se 150 mg (0,3 mmol) do complexo *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_3(\text{O-dmsO})]$ e 151 mg (1,24 mmol) de isonicotinamida em 50 mL de clorofórmio. A solução ficou mediante refluxo durante 1 hora, em fluxo constante de argônio. Decorrido este tempo, formou-se um precipitado amarelo claro, o qual foi filtrado, lavado com clorofórmio e éter etílico e seco a vácuo. Rendimento 75%.

3.3.4. Síntese do $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{nic})_2]$

A síntese do $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{nic})_2]$ foi realizada dissolvendo-se 150 mg (0,3 mmol) do complexo *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_3(\text{O-dmsO})]$ e 151 mg (1,24 mmol) de nicotinamida em 50 mL de clorofórmio. A solução ficou mediante refluxo durante 1 hora, em fluxo constante de argônio. Decorrido este tempo, formou-se um precipitado amarelo claro, o qual foi filtrado, lavado com clorofórmio e éter etílico e secado a vácuo. O rendimento foi de 80%.

3.4. Procedimento geral de polimerização de norborneno

Para as reações típicas de polimerização (Esquema 10), 1 mg dos complexos foram dissolvido em 2,0 mL de CHCl_3 ou DMF/ CHCl_3 (1:9), conforme a solubilidade sendo então adicionados uma razão de 1/5000 [catalisador/monômero] e 5 μL de EDA (48 μmol s). Nesta

seqüência, o polímero formado foi suspenso em metanol e isolado, após o período de tempo desejado. A reação foi conduzida à temperatura ambiente ou a 50° C (± 1 °C), em um banho de óleo de silicone. No segundo caso, o EDA foi adicionado à solução termostatzada. O rendimento de reação foi calculado a partir da massa do polímero isolado, o qual foi previamente seco à temperatura ambiente. Todas as reações foram realizadas por, no mínimo, 3 vezes, na presença de argônio.

Esquema 10. Esquema simplificado do procedimento padrão de polimerização.

3.5. Reatividade dos complexos nas reações de ROMP de norborneno após reação cinética

A reatividade da solução contendo o catalisador após um tempo de envelhecimento foi investigada nas reações de ROMP, isto após as reações alcançarem um equilíbrio cinético em solução acompanhada por espectrofotometria. A solução do complexo foi mantida a 50 °C. Após a saturação espectral as amostras foram recolhidas, adicionou-se o monômero e 5 μL de etildiazoacetato e deixou-se por um tempo de 60 minutos. Após este período, o polímero foi suspenso em metanol, a solução foi filtrada e o polímero formado foi secado e pesado.

3.6. Reatividade dos complexos nas reações de ROMP de norborneno na presença de sal

As reações de polimerização na presença de NBu_4ClO_4 foram realizadas após adição de 50 mg do sal à solução contendo catalisador. A solução ficou mediante agitação por 30 minutos, quando então adicionou-se o monômero e 5 μL de etildiazoacetato. As reações foram mantidas a 50 °C, por um período de 60 minutos. Após este período, o polímero foi suspenso em metanol, a solução foi filtrada e o polímero formado foi secado e pesado.

3.7. Reatividade dos complexos nas reações de ROMP de norborneno após irradiação

Com o objetivo de facilitar a dissociação dos ligantes da esfera de coordenação, e assim diminuir o tempo de iniciação na reação de ROMP, foram realizadas irradiações com luz branca na solução contendo o complexo catalisador acompanhando por espectrofotometria Uv-vis. Após a irradiação adicionou-se o monômero e 5 μL de etildiazoacetato e deixou-se reagindo por um tempo de 60 minutos a 50 °C. Após este período, o polímero foi suspenso em metanol, a solução foi filtrada e o polímero formado foi secado e pesado.

3.8. Referência citada

1. EVANS, I. P.; SPENCER, A.; WILKINSON, G. Dichlorotetrakis (dimethyl sulfoxide)ruthenium(II) and its use as a source material for some new ruthenium(II) complexes. **Journal of the Chemical Society Dalton**, v. 2, p. 204-209, 1973.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. O precursor

O complexo *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(O-dmso)] (Figura 1) foi utilizado como precursor para as sínteses dos derivados do tipo [RuCl₂(S-dmso)₂(N^{III})₂]. O modo de coordenação das moléculas de sulfóxido no complexo citado, confere a este características extremamente importantes para a sua escolha como precursor na obtenção de novos complexos de Ru(II). Uma destas características é a existência de dois pontos lábeis no complexo. O ponto que apresenta maior labilidade neste complexo é o dmso coordenado pelo átomo de oxigênio no eixo axial *trans* a uma molécula de dmso coordenada pelo enxofre. O íon Ru(II) é mole e não tem afinidade com oxigênio que tem características duras, ocorrendo a rápida dissociação em solução¹. O segundo ponto de maior labilidade é uma das moléculas de dmso que encontra-se no plano equatorial do complexo, devido a uma competição eletrônica dos orbitais que estão envolvidos na ligação de retrodoação- π do Ru(II) $\rightarrow$ S-dmso¹.

Vários trabalhos publicados na literatura descrevem as sínteses de novos derivados de Ru(II) a partir do *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(O-dmso)]. A maioria desses trabalhos estão relacionados com a produção de complexos mistos contendo dmso e outros ligantes de interesse em catálise ou em química medicinal^{2,3,4,5,6,7,8}.

Figura 1. Complexo *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(O-dmso)], indicando os átomos ligantes.

Um ponto negativo do complexo *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(O-dmso)] é a sua síntese que parece ser bastante simples mas que requer cuidado. Observou-se que em temperatura muito elevada forma-se um material escuro do qual não se consegue isolar o produto desejado. Por outro lado, temperaturas muito baixas levam a produtos de coloração alaranjada, seguindo a mesma rota de síntese da literatura⁹. O complexo *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(O-dmso)] é fotossensível, pois irradiando-se durante 4 horas com luz branca obtém-se o complexo *trans*-[RuCl₂(S-dmso)₄]. Este regenera-se termicamente a forma *cis*¹⁰. Diante da facilidade do complexo *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(O-dmso)] em formar espécies isoméricas, isso se torna um problema para a utilização do mesmo como complexo de partida para sínteses de seus derivados.

O espectro de RMN de ¹H do complexo *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(O-dmso)] apresenta um conjunto de sinais, possivelmente devido a seus isômeros (Figura 2). Um sinal intenso foi observado referente aos prótons do ligante livre (singlete, 2,63 ppm), como descrito por Barnes e colaboradores¹¹. O sinal que em 2,73 ppm é atribuído aos prótons referente a ligação O-dmso. Na região entre 3,3–3,6 ppm aparecem vários sinais referentes à ligação S-dmso. A presença de somente três sinais como esperado para o complexo *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(O-dmso)] não foi observada, e sim a presença de vários sinais indicando isômeros. A

dissociação dos ligantes dmso do complexo citado foi suprimida pela adição de ligante livre, onde os sinais remanescentes indicaram a presença de isômeros de $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_4]$. Apenas um sinal na região do O-dmso foi observado, sugerindo que os sinais não esperados na região da ligação S-dmso são, provavelmente devido ao isômero *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_4]$ ¹¹. Deve-se ressaltar que os dados de microanálise e EPR são consistentes com a fórmula esperada. Isto assegura a utilização do *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_3(\text{O-dmso})]$ como complexo de partida, sugerindo que os sinais adicionais nos espectros RMN de ^1H podem ser atribuídos a isômeros do complexo em solução.

Figura 2. Espectro de RMN ^1H do complexo *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_3(\text{O-dmso})]$ em CDCl_3 .

4.1.1. Atividade catalítica e mecanismo de reação do *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(O-dmso)] em ROMP

Os rendimentos de polinorborneno (poliNBE) formado utilizando o *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(O-dmso)] como precursor e o mecanismo de reação foram determinados através do acompanhamento dos espectros de RMN de ¹H em cada etapa da reação. Tais espectros permitem observar quais ligantes saem da esfera de coordenação e predizer a espécie ativa do catalisador.

O complexo *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(O-dmso)] conduz a um rendimento de 62% de poliNBE à temperatura ambiente, durante 5 minutos de reação. O rendimento da reação aumenta para 88% quando a temperatura atinge 50 °C e permanece por 30 minutos nesta condição. A reação não ocorre na ausência de EDA. Assim, é possível sugerir que o processo catalítico inicia-se pela formação do carbeno complexo, seguido por uma reação com uma olefina¹².

Como o complexo é um sistema hexacoordenado, espera-se a dissociação de dois ligantes da esfera de coordenação. A primeira descoordenação deve ocorrer para que seja formada a espécie ativa do catalisador, o metalcarbeno. Isso irá ocorrer a partir da adição de carbeno (EDA) ao meio reacional. Após a formação do catalisador *in-situ*, deve ocorrer a dissociação do segundo ligante para que ocorra a aproximação do monômero, no caso o norborneno (NBE). Esses dois processos são de grande importância no mecanismo de reação e devem ser otimizados com o objetivo de se obter sucesso na reação de ROMP (Figura 3).

Figura 3 Processo de iniciação para as reações de ROMP utilizando um complexo hexacoordenado (ML_6).

O espectro de RMN de 1H do *fac*- $[RuCl_2(S\text{-}dmsO)_3(O\text{-}dmsO)]$ após a reação com EDA, mostrou um aumento do sinal em 2,63 ppm atribuído ao dmsO livre, supostamente devido à dissociação de ligantes dmsO da esfera de coordenação (Figura 4b). Sabe-se que a ligação O-dmsO no eixo axial é de fácil dissociação devido ao seu comportamento químico duro, contrário ao do Ru(II), como comentado anteriormente. A presença do sinal em 2,73 ppm é referente à ligação O-dmsO do complexo. Assim, supõe-se que ocorre uma isomerização do ligante S-dmsO *trans* ao EDA, de S-dmsO para O-dmsO no momento que ocorre a substituição. Esse tipo de isomerização é induzida por ligantes π -receptores, devido a uma forte competição eletrônica por elétrons d_π do metal, como já foi observada em casos semelhantes por Alessio e colaboradores¹³. A ligação metal-carbeno possui uma influência *trans* equivalente a uma ligação S-dmsO. Isto explica a isomerização ocorrida no eixo axial do

complexo. Outra evidência da coordenação do EDA no complexo é o deslocamento dos sinais na região da ligação S-dmso (Figura 4b). Assim, é possível sugerir que a reação inicia-se com a formação do carbeno complexo substituindo a ligação O-dmso, seguido por uma reação com uma olefina substituindo uma ligação S-dmso. O espectro de RMN de ^1H do poliNBE (Figura 4c) catalisado pelo *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_3(\text{O-dmso})]$ confirma a presença da ligação O-dmso agindo como ligante ancilar na reação de ROMP de NBE, confirmado pela presença do sinal em 2,71 ppm. A partir desses dados é possível propor um mecanismo de reação para o complexo no processo de iniciação frente à reação de ROMP (Esquema 11).

Figura 4. Espectros de RMN de ^1H do complexo *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_3(\text{O-dmso})]$ (a), do complexo *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_3(\text{O-dmso})]$ na presença de EDA (b) e poliNBE (c) em CDCl_3 .

Esquema 11. Mecanismo de reação para reação de ROMP de NBE catalisada pelo complexo precursor *fac*-[RuCl₂(S-dmsos)₃(O-dmsos)].

4.2. Caracterização dos complexos do tipo [RuCl₂(dmsos)₂(N^{III})₂, onde N^{III} = piridina, isonicotinamida e nicotinamida

Todos os complexos isolados não apresentaram sinais nos espectros de ressonância paramagnética de elétrons (RPE). Isto indica que em todos os casos o centro de rutênio está no estado de oxidação dois com configuração d⁶ de spin baixo. A Tabela 2 apresenta os resultados das microanálises. Os resultados da análise elementar permitem dizer que os valores experimentais estão de acordo com a formulação proposta, considerando o erro. Observa-se que houve em todos os casos a substituição de dois N-heterocíclicos na esfera de coordenação do complexo precursor, garantindo assim sua forma hexacoordenada.

Tabela 2. Resultados das análises elementar dos complexos sintetizados de Ru(II).

Complexos	Análise elementar - Esperado (Obtido)		
	%C	%H	%N
[RuCl ₂ (dmsO) ₄]	19,83 (19,80)	4,99 (4,79)	–
[RuCl ₂ (S-dmsO) ₂ (py) ₂]	27,21 (27,09)	4,77 (4,81)	2,88 (2,70)
[RuCl ₂ (S-dmsO) ₂ (isn) ₂]	33,46 (33,50)	4,20 (4,90)	9,75 (9,87)
[RuCl ₂ (S-dmsO) ₂ (nic) ₂]	33,46 (32,94)	4,20 (4,83)	9,75 (9,72)

4.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional é uma técnica de análise na qual se utiliza radiação eletromagnética para observar o comportamento vibracional de moléculas. Um espectro na região do infravermelho é obtido pela passagem de luz infravermelha, através de uma amostra, sendo que uma fração da radiação incidente é absorvida. Para que esta energia seja absorvida é preciso que ocorra uma variação no momento dipolar elétrico da molécula. Essa radiação, quando absorvida, se converte em energia de vibração molecular e a frequência (e conseqüentemente o comprimento de onda) da radiação absorvida, dependem das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria em torno do átomo metálico. A técnica de espectroscopia no infravermelho tem sido utilizada tanto em análises qualitativa e quantitativa, sendo extremamente útil na elucidação de eventos que podem ser associados ao movimento vibracional, tais como a identificação de grupos químicos, interações intermoleculares e outros^{14,15}.

Em química de coordenação esta técnica é utilizada para se obter informações sobre o efeito da coordenação dos ligantes e a natureza da ligação metal-ligante, pois o aparecimento de novas bandas pode ocorrer devido a uma mudança na simetria do ligante

quando coordenado ao metal. Quando se compara os espectros do ligante livre e coordenado, nota-se deslocamentos e intensificação de bandas, sendo esta uma maneira de verificar se uma reação ocorreu ou não.

Os espectros vibracionais dos complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$ apresentam um grande número de bandas dos ligantes, dificultando sua análise. Com base na comparação com o espectro do complexo *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_3(\text{O-dmso})]$, procurou-se fazer uma discussão dos deslocamentos das bandas após a coordenação dos N-heterocíclicos nos complexos obtidos.

4.2.1.1. Espectro vibracional do complexo *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_3(\text{O-dmso})]$

A Figura 5 mostra o espectro vibracional do complexo *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_3(\text{O-dmso})]$, onde o dmso é o ligante que caracteriza o perfil do espectro de infravermelho.

A região de 3020 a 2927 cm^{-1} é característica de modos vibracionais de estiramento $\nu(\text{CH})$ de grupos metilas¹⁵.

As bandas que aparecem na região de 1435 a 1290 cm^{-1} correspondem às vibrações de deformação angular no plano dos grupos metilas $[\delta(\text{CH}_3)]$. Essas bandas foram observadas no complexo e não apresentaram um deslocamento apreciável, porém ocorre uma intensificação dos ombros em 1405 e 1296 cm^{-1} com a coordenação.

Figura 5. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(O-dmso)] em pastilha de CsI (1:100).

A banda correspondente ao estiramento da ligação $\nu(\text{SO})$ do dmso livre (1040 cm^{-1}) desdobra-se no espectro do complexo *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(O-dmso)], originando bandas em 1105 e 1085 cm^{-1} e em 936 cm^{-1} ¹⁶. As duas primeiras bandas, que aparecem deslocadas para frequências maiores, quando comparadas ao sulfóxido livre, atribui-se ao $\nu(\text{SO})$ do S-dmso e a última ao $\nu(\text{SO})$ do O-dmso^{14,15,16}

A frequência da vibração $\nu(\text{SO})$ do S-dmso é alta, indicando que a retrodoação metal→sulfóxido não é tão forte como no caso do [Ru(NH₃)₅dmso](PF₆)₂¹⁶, onde $\nu(\text{SO}) = 1045\text{ cm}^{-1}$, por exemplo. Isto evidencia uma competição dos três dmso pelos elétrons $d\pi$ do Ru(II), que faz diminuir a retrodoação- π Ru(II) $\rightarrow$ S-dmso no tetrakis(dmso). A presença de

bandas múltiplas na região desta vibração pode estar associada à não equivalência das moléculas de sulfóxidos no complexo²⁷.

Os modos de estiramento assimétrico e simétrico das ligações CSC ($\nu_{as}(CSC)$ e ($\nu_s(CSC)$), que encontram-se, respectivamente, em 695 e 665 cm^{-1} no espectro do dmso livre, sofrem deslocamentos para energias maiores no espectro do complexo ($\nu_{as}(CSC) = 725 \text{ cm}^{-1}$) e ($\nu_s(CSC) = 680 \text{ cm}^{-1}$). Estas bandas são sensíveis à coordenação, uma vez que os comprimentos das ligações C–S podem ser afetados por mudanças na geometria da molécula, quando coordenada via átomo de enxofre¹⁶.

As bandas de frequências 480 e 425 cm^{-1} correspondem aos estiramentos $\nu(\text{Ru–O})$ e $\nu(\text{Ru–S})$, respectivamente.

A Tabela 3 apresenta as bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(O-dmso)].

Tabela 3 Bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(O-dmso)].

Ligante	Frequência vibracional (cm ⁻¹)	Intensidade	Atribuição
dmso	3020–2920	Fraca	$\nu(\text{C-H})$
	1405, 1296	Fraca	$\delta(\text{CH}_3)$
	1105, 1085	Forte	$\nu(\underline{\text{S}}=\text{O})$
	936	Forte	$\nu(\text{S}=\underline{\text{O}})$
	725, 680	Média	$\nu(\text{CSC})$
	480	Fraca	$\nu(\text{Ru-O})$
	421	Média	$\nu(\text{Ru-S})$
cloreto	315, 342	Fraca, Média	$\nu(\text{Ru-Cl})$

4.2.1.2. Espectro vibracional do complexo [RuCl₂(S-dmso)₂(py)₂]

O espectro vibracional do complexo [RuCl₂(S-dmso)₂(py)₂] mostrado na Figura 6 está de acordo com a sugestão de presença dos ligantes dmso e py no complexo. As vibrações do N-heterocíclico podem ser identificadas baseadas nas bandas do ligante livre. Com a coordenação ao Ru(II), não ocorre mudanças na simetria local da molécula e, portanto, em termos de número de bandas, o complexo deve apresentar um espectro semelhante ao da piridina livre.

Figura 6 Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{py})_2]$ em pastilha de CsI (1:100).

As bandas que se encontram na região de alta energia, compreendida entre 3107 e 2920 cm^{-1} , foram atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{CH})$ da piridina e dmso, respectivamente¹⁵.

As frequências em 1605 e 1487 cm^{-1} são características dos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel piridínico.

Entre 1450 e 1310 cm^{-1} , aparecem bandas que estão relacionadas às contribuições referentes às vibrações de deformação angular no plano dos grupos metilas $\delta(\text{CH}_3)$.

O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{py})_2]$ apresenta bandas com estiramentos característicos da ligação $\nu(\text{SO})$ em 1093 e 1076 cm^{-1} . O deslocamento da banda para maior frequência em relação ao dmso livre (1040 cm^{-1}) deve estar relacionado a ligação S–

dmso→Ru(II), no qual ocorre um deslocamento de densidade eletrônica do átomo de enxofre para o metal. Concomitantemente, ocorre também deslocalização de elétrons do átomo de oxigênio para próximo do átomo de enxofre, devido à parcial deficiência eletrônica no átomo de S com a coordenação, fortalecendo a ligação S=O. Porém, quando se compara esta banda com a mesma banda referente ao complexo *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(O-dmso)], citada anteriormente, pode-se dizer que o poder de retrodoação dos ligantes S-dmso no complexo [RuCl₂(S-dmso)₂(py)₂] aumentou, isso porque não há mais a competição eletrônica dos três S-dmso como no tetra-kis.

Nenhuma banda foi observada em 925 cm⁻¹, referente ao estiramento da ligação v(SO) quando a ligação metal–dmso ocorre via átomo de oxigênio. Também não foi observada a banda em 480 cm⁻¹, correspondente a vibração de estiramento v(Ru–O), confirmando que os dois ligantes dmso coordenados ao metal estão ligados por S-dmso.

As bandas de vibração de estiramento assimétrico e simétrico das ligações CSC (v_{as}(CSC) e (v_s(CSC)), que encontram-se, respectivamente em 704 cm⁻¹ e 679 cm⁻¹ no espectro do complexo [RuCl₂(S-dmso)₂(py)₂] (Figura 6) foram deslocadas para frequências menores quando comparadas com o complexo tetrakis(dmso). No complexo [RuCl₂(S-dmso)₂(py)₂] a presença do N-heterocíclico causou um aumento da densidade eletrônica no centro de Ru(II), que fez aumentar a retrodoação–π Ru(II)→S-dmso, diminuindo a carga positiva do átomo de enxofre. Com isso, fazendo relaxar a ligação C–S–C, onde os metilenos desempenhavam o papel de compensar a carga positiva no S-dmso, como no caso com o tetrakis(dmso) onde a competição eletrônica é maior, fato que desfavorece a retrodoação–π como já comentado anteriormente. A força da ligação C–S–C diminuiu no complexo [RuCl₂(S-dmso)₂(py)₂] quando comparado com tetrakis(dmso), portanto, isso explica o fato do deslocamento para frequências menores.

A banda de frequência em 424 cm⁻¹ corresponde ao estiramento v(Ru–S).

Quando se faz uma comparação entre o espectro do precursor *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(O-dmso)] e do derivado com piridina, observa-se uma quantidade maior de bandas de absorção, sendo que as mudanças no novo espectro sugerem a coordenação do N-heterocíclico ao metal, formando a nova espécie.

A Tabela 4 apresenta as bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo [RuCl₂(S-dmso)₂(py)₂].

Tabela 4. Bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo [RuCl₂(S-dmso)₂(py)₂].

Ligante	Frequência vibracional (cm ⁻¹)	Intensidade	Atribuição
dmso	3107–2920	Fraca	ν(C–H)
	1450, 1310	Fraca	δ(CH ₃)
	1093, 1076	Forte	ν(<u>S</u> =O)
	704, 679	Média	ν(CSC)
	424	Média	ν(Ru–S)
piridina	3600–3270	Média	ν(N–H)
	3107–2920	Média	ν(C–H)
cloreto	290, 244	Fraca, Média	ν(Ru–Cl)

4.2.1.3. Espectro vibracional dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{isn})_2]$

No espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{isn})_2]$ como para os demais derivados, as principais bandas para sua caracterização são aquelas referentes aos grupos Ru-dmso e Ru-Cl. As bandas apresentadas no espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo citado, foram analisadas e atribuídas de maneira comparativa com as bandas do derivado $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{py})_2]$.

O espectro na região do infravermelho do composto, visualizado na Figura 7, apresenta duas bandas em 3007 e 2926 cm^{-1} e estas são características de vibrações de estiramento $\nu(\text{CH})$ dos grupos metilas.

Figura 7. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{isn})_2]$ em pastilha de CsI (1:100).

As frequências em 1624 e 1419 cm^{-1} são características dos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel piridínico.

As bandas que aparecem em 1313 a 1296 cm^{-1} correspondem às vibrações de deformação angular no plano dos grupos metilas $\delta(\text{CH}_3)$.

Para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{isn})_2]$ observou-se duas bandas em 1065 e 1050 cm^{-1} que correspondem aos estiramentos $\nu(\text{SO})$ da ligação S–dmso, constatando que as duas moléculas de dimetilsulfóxido estão ligadas ao íon Ru(II) via átomo de enxofre. Fato confirmado pela ausência da banda de estiramento $\nu(\text{SO})$ da ligação O–dmso. A doação de densidade eletrônica dos N-heterocíclicos ao centro de Ru^{II} proporcionou uma estabilidade eletrônica no complexo. Esse bombeamento de elétrons favoreceu a coordenação do dmso via ácido- π .

As duas bandas de estiramento assimétrico e simétrico CSC ($\nu_{\text{as}}(\text{CSC})$) e ($\nu_{\text{s}}(\text{CSC})$) no espectro do dmso livre, encontram-se em 703 e 695 cm^{-1} , respectivamente. Já que os comprimentos das ligações C–S podem ser alterados por mudanças na geometria da molécula quando a coordenação é feita via átomo de enxofre, estas bandas se tornam sensíveis à coordenação¹⁷. Desta forma, as bandas que aparecem em 723 e 683 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento ($\nu_{\text{as}}(\text{CSC})$) e ($\nu_{\text{s}}(\text{CSC})$).

A banda correspondente ao estiramento $\nu(\text{Ru-S})$ aparece em 430 cm^{-1} .

Em relação ao complexo com o ligante isonicotinamida foram observadas bandas típicas deste ligante. Para amidas primárias, duas bandas de média intensidade são observadas, atribuídas às vibrações de estiramento assimétrica e simétrica da ligação ($\nu_{\text{as}}(\text{NH})$) e ($\nu_{\text{s}}(\text{NH})$). Essas bandas aparecem na região de 3350 e 3200 cm^{-1} , respectivamente para o ligante livre. Porém, ocorre um deslocamento para frequências maiores com a coordenação, aparecendo em 3389 e 3194 cm^{-1} . As bandas de estiramento $\nu(\text{CH})$ ocorrem na região de 3100-3010 cm^{-1} para a isonicotinamida livre¹⁵. A banda em 3074 cm^{-1} de fraca

intensidade foi atribuída ao estiramento $\nu(\text{CH})$ e a banda em 1667 cm^{-1} , atribuiu-se ao estiramento $\nu(\text{CO})$.

A Tabela 5 apresenta as bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{isn})_2]$.

Tabela 5. Bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{isn})_2]$.

Ligante	Frequência vibracional (cm^{-1})	Intensidade	Atribuição
dmso	3007, 2926	Fraca	$\nu(\text{C-H})$
	1313–1296	Fraca	$\delta(\text{CH}_3)$
	1065, 1050	Forte	$\nu(\text{S=O})$
	703, 695	Média	$\nu(\text{CSC})$
	424	Média	$\nu(\text{Ru-S})$
isonicotinamida	3389, 3194	Média	$\nu(\text{N-H})$
	3074	Média	$\nu(\text{C-H})$
	1667	Forte	$\nu(\text{C=O})$
cloreto	301, 248	Fraca, Média	$\nu(\text{Ru-Cl})$

4.2.1.4. Espectro vibracional dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{nic})_2]$

O espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{nic})_2]$ mostrado na Figura 8 apresenta bastante similaridade com o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{isn})_2]$ apresentando poucas variações nas atribuições das bandas analisadas.

As bandas responsáveis pelas vibrações de estiramento assimétrica e simétrica da ligação ($\nu_{\text{as}}(\text{NH})$) e ($\nu_{\text{s}}(\text{NH})$) foram observadas em 3367 e 3170 cm^{-1} , respectivamente.

As bandas que se encontram na região de 2960 e 2922 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações de estiramento $\nu(\text{CH})$ dos grupos metilas.

Figura 8. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{nic})_2]$ em pastilha de CsI (1:100).

A banda observada em 1687 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento $\nu(\text{CO})$. As bandas observadas na região de 1630 a 1294 cm^{-1} correspondem as vibrações de deformação angular

no plano dos grupos metilas $\delta(\text{CH}_3)$, como aparecem também bandas que estão relacionadas à contribuições de estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel piridínico.

As bandas atribuídas às vibrações de estiramento da ligação $\nu(\text{SO})$ da ligação S-dmso são observadas em 1087 e 1070 cm^{-1} . As bandas observadas em 700 e 681 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico ($\nu_{\text{as}}(\text{CSC})$) e ($\nu_{\text{s}}(\text{CSC})$), respectivamente¹⁸.

A banda em 421 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento da ligação $\nu(\text{Ru}-\text{S})$.

A Tabela 6 apresenta as bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{nic})_2]$.

Nos espectros vibracionais dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{py})_2]$, $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{isn})_2]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{nic})_2]$ (Figura 6, Figura 7 e Figura 8), respectivamente, aparece a banda correspondente a vibração de estiramento $\nu(\text{SO})$ da ligação S-dmso. A banda referente ao estiramento da ligação $\nu(\text{SO})$ quando coordenado pelo átomo de oxigênio está ausente nos espectros de todos os complexos citados. Esta observação nos permite afirmar que todos os ligantes dmso estão coordenados via S-dmso.

Em relação à vibração de estiramento da ligação $\nu(\text{Ru}-\text{Cl})$ dos complexos citados em todos os casos observou-se a presença de duas bandas na região entre 330-220 cm^{-1} . O aparecimento de duas bandas nesta região evidencia que os cloretos estão *cis* posicionados^{19,20}. Nos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{dimetilpirazina})_2]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{terc-butil piridina})_2]$, essas bandas aparecem em (325, 225 cm^{-1}) e (295, 240 cm^{-1}), respectivamente. Neste caso foram sugeridas uma configuração *cis*- Cl_2 para complexos^{19,20}.

Tabela 6. Bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{nic})_2]$.

Ligante	Frequência vibracional (cm^{-1})	Intensidade	Atribuição
dmso	2960, 2922	Fraca	$\nu(\text{C-H})$
	1630–1294	Fraca	$\delta(\text{CH}_3)$
	1087, 1070	Forte	$\nu(\text{S=O})$
	1013, 910	Forte	$\rho(\text{CH}_3)$
	700, 681	Média	$\nu(\text{CSC})$
	421	Média	$\nu(\text{Ru-S})$
nicotinamida	3367, 3170	Média	$\nu(\text{N-H})$
	3072	Média	$\nu(\text{C-H})$
	1687	Forte	$\nu(\text{C=O})$
cloreto	295, 245	Fraca, Média	$\nu(\text{Ru-Cl})$

4.2.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – (RMN)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é basicamente outra forma de espectroscopia de absorção, semelhante à espectroscopia de infravermelho e ultravioleta. Esta absorção se apresenta em função de determinados núcleos da molécula. Assim, os espectros de RMN nada mais são do que um registro gráfico das frequências dos picos de absorção contra suas intensidades.

Para a caracterização dos três complexos envolvidos neste trabalho utilizou-se a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (RMN de ^1H), o quais foram realizadas em $\text{DMSO-}d_6$ ou CDCl_3 devido a solubilidade dos complexos nesses solventes.

Nos espectros de RMN de ^1H dos complexos (Figura 9, Figura 10 e Figura 11) observam-se sinais na região de 7 a 9 ppm, indicando a presença dos hidrogênios referente aos anéis piridínicos e na região de 2 a 4 ppm estão presentes os sinais dos hidrogênios metílicos referentes ao dmso coordenados pelo S ou O, conforme descrito na literatura^{19,20,21}.

Os complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$ podem apresentar isômeros geométricos. A composição do material de partida contribui significativamente para a formação de misturas, devido à possibilidade de se obter misturas de isômeros de ligação do dmso na síntese, como comentado anteriormente ou no procedimento experimental. Por exemplo, como no caso da síntese do $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{imidazol})_2]$ onde os isômeros *cis,cis,cis* e *trans,cis,cis* são encontrados²². Este acontecimento é favorecido pela versatilidade do dmso como forte ligante ambidentado, podendo ligar-se tanto pelo átomo de enxofre (S–dmso) ou oxigênio (O–dmso), dependendo tanto de fatores eletrônicos como estéricos²³. Nesses complexos, o ligante dmso coordena-se ao Ru(II) preferencialmente pelo átomo de enxofre (S-dmso). A coordenação do dmso pelo átomo de oxigênio com íons Ru(II) leva a complexos menos estáveis e mais lábeis, isso devido as características eletrônicas do metal.

4.2.2.1. Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{py})_2]$

A análise do espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{py})_2]$ (Figura 9) confirma a presença de dois isômeros que são facilmente diferenciados através desta técnica²⁴.

No caso do isômero **A**, um único sinal foi observado para os dois ligantes dmso a 3,21 ppm. A presença de um único sinal nessa região indica que os dois ligantes dmso ocupam posições equivalentes no complexo e estão coordenados via átomo de enxofre^{19,20,24}.

No caso do isômero **B**, o sinal para os dois ligantes dmso apresentam-se divididos em dois dubletos, a 3,65, 3,36 e a 2,79, 2,67 ppm, indicando que os ligantes dmso não são equivalentes²⁰.

Figura 9. Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{py})_2]$ em CDCl_3 . (a) proposta para o isômero A; (b) proposta para o isômero B.

Para a coordenação da piridina nos isômeros **A** e **B**, observou-se conjuntos de sinais sobrepostos devido a presença dos isômeros, impossibilitando uma atribuição exata dos sinais da piridina referente as espécies presentes na mistura; tentativamente pode-se atribuir que os sinais na região entre 9,09 a 8,74 ppm são devidos aos H-*orto* (8 H), na região entre 8,72 a 7,60 ppm são devidos aos H-*para* (4 H) e os sinais entre 7,33 a 7,13 ppm atribuídos aos hidrogênios referentes a posição *meta* (8 H)²⁰.

Baseado nas informações dos dados espectrais do RMN de ¹H, o isômero **A**, o qual apresenta dois ligantes cloretos na configuração *cis*, pode apresentar os ligantes dmso e piridina em sítios equivalentes com duas configurações (Cl, dmso, py) *cis,trans,cis* (*ctc*) ou *cis,cis,trans* (*cct*). Entretanto, espera-se que o isômero *cis,cis,trans* (Figura 9a) seja a forma mais estável, do ponto de vista das interações cooperativas no complexo^{19,20}. A única espécie exibindo dois ligantes dmso e py não equivalentes é o isômero *cis,cis,cis*, correspondente ao isômero **B** (Figura 9b). Na verdade, esta configuração foi proposta para complexos do tipo [RuCl₂(dmso)₂(L)₂], sendo L igual a 2- e 4-nitroimidazol baseado em XPS, RMN de ¹H e espectroscopia de IV^{25,26}.

4.2.2.2. Espectro RMN de ¹H do complexo [RuCl₂(S-dmso)₂(isn)₂]

A análise do espectro de RMN de ¹H do complexo [RuCl₂(S-dmso)₂(isn)₂] (Figura 10), assim como no complexo [RuCl₂(S-dmso)₂(py)] indica a presença de dois isômeros **A** e **B**. Sendo que um dos dois apresenta-se em maior concentração na mistura.

Devido a pouca resolução espectral, tornou-se difícil caracterizar os sinais da isonicotinamida presente na região de 7,5 a 9,0 ppm. A análise do espectro concentrou-se somente nos sinais do dmso. As integrações destes sinais revelaram a presença dos dois isômeros.

Figura 10. Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{isn})]$ em $\text{DMSO-}d_6$. (a) proposta para o isômero A; (b) proposta para o isômero B.

No caso do isômero **A**, um único sinal foi observado para os dois ligantes dmso a 3,13 ppm. A existência de um único sinal evidencia a equivalência dos quatro grupos metilas dos dois ligantes S-dmso coordenados ao metal. Assim, o isômero **A**, com dois ligantes cloretos na configuração *cis*, deve apresentar os ligantes S-dmso em sítios equivalentes e podem ser representados por duas configurações: *cis,trans,cis* (*ctc*) e *cis,cis,trans* (*cct*). Como comentado anteriormente, sabe-se que a configuração *cis,cis,trans* (Figura 10a) é a mais estável devido a efeitos *trans*-cooperativos^{19,20}, sendo então a proposta mais justificável para o isômero **A**.

No caso do isômero **B**, o sinal para os dois ligantes dmso apresentam-se divididos em dois dubletos, a 3,57, 3,27 e a 2,73, 2,62 ppm, indicando que os ligantes dmso não são equivalentes. Sendo os ligantes cloretos *cis*-posicionados, a única estrutura possível para os ligantes S-dmso não equivalentes é a configuração *cis,cis,cis* (Figura 10b)²⁰

4.2.2.3 – Espectro RMN de ¹H do complexo [RuCl₂(S-dmso)₂(nic)₂]

O espectro de RMN de ¹H do complexo [RuCl₂(S-dmso)₂(nic)₂] (Figura 11) apresentou um singlete a 3,13 ppm referente aos hidrogênios dos grupos metilas do ligante dmso coordenado pelo átomo de enxofre. Devido à proximidade do centro metálico, há uma diminuição da densidade eletrônica ao redor do átomo de S, com propagação dos efeitos indutivos. O efeito sobre a ligação C–S é considerável, causando a desblindagem dos hidrogênios dos grupos metilas, o que faz deslocar seus sinais para campo mais baixo, em relação ao dmso livre (2,63 ppm). Os efeitos de retrodoação- π Ru(II)→S, no entanto, atuam em sentido oposto, contribuindo para o aumento da densidade eletrônica ao redor de S.

Os sinais da nicotinamida coordenada são detectados na região de 9,39 a 9,00 ppm (4 H; *orto*-H), 8,29 a 8,25 ppm (2 H; *para*-H), dois sinais largos em 8,12 e 7,64 ppm (4 H; NH₂) e 7,50 a 7,43 ppm (2 H; *meta*-H). Os hidrogênios dos anéis aromáticos dos ligantes N-heterocíclico deslocam-se para campo mais baixo com a coordenação. A desproteção destes deve-se, principalmente, à diminuição da densidade eletrônica no anel aromático, causada pelos efeitos indutivos da carga positiva do íon metálico²⁷. Porém também neste caso, a retrodoação – π Ru(II)→L pode atuar no sentido oposto, contribuindo para o aumento da densidade eletrônica ao redor dos prótons aromáticos²⁷.

Figura 11. Espectro de RMN de ^1H do complexo $cct\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{nic})_2]$ em $\text{DMSO-}d_6$.

A existência de um único sinal em 3,13 ppm evidencia a equivalência dos quatro grupos metilas dos dois ligantes S-dmso coordenados ao metal. Correlacionando estes dados com o espectro de IV do complexo, confirma-se que os ligantes cloretos estão *cis*-posicionados. Assim, é possível considerar apenas duas configurações estruturais para o complexo, a configuração *cis,cis,trans* ou *cis,trans,cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{nic})_2]$. Neste sentido, deve-se notar que uma interação *trans*-cooperativa é favorecida quando um ligante π -doador, tais como Cl^- , está *trans*-posicionado a um ligante π -receptor, exemplo dmso, como no caso da configuração *cct*. No caso *ctc*, os ligantes dmso na posição *trans* iriam competir pelos elétrons d_π do Ru(II), levando a uma configuração menos favorável^{19,20}.

Baseado nos argumentos termodinâmicos o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{nic})_2]$ possui configuração *cis,cis,trans*, devido à ocorrência de interações *trans*-cooperativas do tipo: $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Ru(II)} \rightarrow \text{S}$ (receptor – π), no plano da molécula^{19,20}.

4.3. Atividade catalítica dos complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$ para ROMP de norborneno

A atividade catalítica dos complexos em ROMP de NBE em função do tempo de reação são apresentados na Tabela 7. O precursor *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_3(\text{O-dmsO})]$ (**1**) polimeriza NBE a 50 °C por 5 minutos, com rendimento de 65%, aumentando para 94% durante 30 minutos de reação¹².

O complexo $\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{nic})_2$ (**2**) mostra-se reativo em reações de ROMP sintetizando poliNBE com rendimento de 2% ($M_w/M_n = 3,64$) por 30 min de reação e 20% ($M_w/M_n = 1,98$) por 60 minutos de reação ambos a 50 °C. O poliNBE neste caso, apresentou uma dependência de natureza quali e quantitativa com o tempo. O complexo **2** apresentou um comportamento inerte nos primeiros minutos de reação, mostrando-se ativo com 30 minutos de reação. Para este complexo observou-se também que dobrando o tempo reacional (60 minutos), o rendimento de poliNBE aumenta 18 pontos percentuais, diminuindo a polidispersidade.

As reações de polimerização para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{isn})_2]$ (**3**) realizadas em função do tempo mostrou que a atividade do complexo independe do tempo no que se diz respeito ao rendimento, onde a atividade catalítica do complexo não ultrapassou 1%. Porém, ocorreu uma diminuição na polidispersidade do polímero (4.72→2.41) no intervalo de tempo reacional, podendo-se dizer que houve uma melhora no processo de iniciação da reação de ROMP.

O complexo $\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{py})_2$ (**4**) mostrou-se totalmente inerte na reação de ROMP de NBE. Estudos demonstram uma correlação direta entre o caráter doador- σ do ligante e a velocidade de iniciação da polimerização²⁸. A dissociação dos ligantes está intrinsecamente relacionada com o processo de iniciação. A piridina possui uma forte interação σ -doadora com o centro metálico prejudicando o processo dissociativo da reação, impedindo assim o sucesso da reação de ROMP.

Tabela 7 Formação de poliNBE iniciada por complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$; $[\text{Ru}] = 2 \mu\text{mol}$; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$; 5 μL de EDA, a $50^\circ\text{C} \pm 1$; NP = não polimeriza.

Complexos	Solvente	Tempo (min)	Rend. (%)	M_w/M_n
$[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ (1)	CHCl_3	5	65	1,70
		30	94	1,93
$\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{nic})_2$ (2)	DMF/CHCl_3 -1:9	5	NP	-
		30	2,1	3,64
		60	20,0	1,98
$\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{isn})_2$ (3)	DMF/CHCl_3 -1:9	5	NP	-
		30	1	4,72
		60	1	2,41
$\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{py})_2$ (4)	CHCl_3	5	<1	-
		30	<1	-

Os baixos rendimentos observados com **2** e **3** como catalisador, devem estar relacionados devido suas baixas solubilidades em CHCl_3 . Os experimentos de ROMP com estes complexos foram efetuados em uma mistura DMF/CHCl_3 (1:9), acontecendo provavelmente uma competição entre o DMF e o monômero pelo centro metálico na etapa de iniciação, haja vista que o DMF é um solvente coordenante.

Os polímeros sintetizados através dos complexos utilizados neste trabalho apresentaram altos valores de polidispersidade, indicando um processo de iniciação desorganizado.

Alguns estudos mostram que o aumento da razão polidispersidade ocorre com o aumento da temperatura²⁹. Um comportamento semelhante também é observado nos polímeros sintetizados neste trabalho (Tabela 7), onde as reações de polimerização foram realizadas a 50 °C e os polímeros apresentaram altos valores de polidispersidade (1,98–4,72)

Apesar das reações de ROMP geralmente serem favorecidas por menores temperaturas³⁰, observou-se que à temperatura ambiente os complexos estudados não demonstraram atividade catalítica para ROMP de NBE. A atividade catalítica a 50 °C caracteriza uma dependência térmica na reação de iniciação dos complexos. Pode-se dizer que, a dependência da temperatura está relacionada com o favorecimento da reação entre o complexo e o EDA, formando a espécie ativa ($Ru=CHR$) e o catalisador propriamente dito.

Os complexos estudados são inativos em ROMP na ausência de EDA. Trabalhos similares mostram que o rendimento de polímero é diretamente proporcional a razão molar de EDA até 5 μL ($[EDA]/[Ru] = 48$) e que para valores maiores que 50 μL o rendimento diminui. Isto ocorre devido a um aumento na concentração de EDA resultando em uma competição entre o EDA e o monômero pelo centro metálico e assim, envenenando o sistema, confirmando que o grau de polimerização é dependente da concentração de diazocomposto^{12,31}.

Os estudos com o complexo **1** mostraram que com 1 μL (9,5 μmol s) de EDA há uma pequena conversão de NBE, na ordem de 21% para PoliNBE. Rendimentos significativos são observados a partir de 2 μL (19 μmol s), e permanecem constantes usando-se mais que 4 μL (38 μmol s). Já com 5 μL (48 μmol s) observou-se um bom desempenho¹². Assim, o motivo

pelo qual este volume (5 μ L) foi escolhido como padrão para as reações de ROMP de norborneno realizadas neste trabalho, foi baseado nesses dados descritos.

Na tentativa de saber quais ligantes participam do processo de iniciação da reação de ROMP utilizando os complexos estudados, foram realizados experimentos nas condições de polimerização utilizando excesso dos ligantes, acompanhados por espectrofotometria a 50 °C. Utilizando-se um excesso de ligante, dmsO ou amina separadamente, observaram-se mudanças nos espectros dos complexos **2** e **3** em função do tempo. Isto é uma forte evidência de que ocorre a dissociação de amina e dmsO da esfera de coordenação. Caso ocorresse somente a saída de N-heterocíclico ou de dmsO, esta reação seria suprimida pelo excesso de ligante no meio reacional, obedecendo ao princípio de Le Chatelier.

Nenhuma reação foi observada nas reações de polimerização realizadas a 50 °C durante 60 min com excesso de ligantes (dmsO ou N-heterocíclico), indicando a participação destes dois ligantes no processo de iniciação da reação de ROMP. Os complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$ mostraram uma diminuição da reatividade quando comparados ao complexo precursor **1**. Através desses dados, sugere-se que a espécie ativa do catalisador partindo dos complexos **2**, **3** e **4** possuem ligantes dmsO e N-heterocíclico, atuando como ligantes ancilares na espécie ativa do catalisador.

Nos complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$, a dissociação é promovida pela saída dos ligantes nitrogenados e/ou dmsO da esfera de coordenação de Ru para que ocorra as reações de polimerização¹². Esta baixa atividade catalítica observada nos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$ pode ser explicada pela forte interação Ru–N. Sabe-se que Ru(II) possui afinidade por ligantes piridínicos receptores de elétrons π , esta forte interação proporcionou um sistema pouco dinâmico em solução causando assim uma dependência cinética no processo de dissociação dos ligantes, o que justifica os resultados.

A reatividade dos complexos utilizados na reação de ROMP pode ser discutida através dos efeitos estéricos e eletrônicos. Ligantes ancilares que apresentam pequeno ângulo de cone ($<100^\circ$) observa-se que as características eletrônicas prevalecem, no que se diz respeito à reatividade do sistema no centro de Ru(II). O efeito σ -doador das aminas parece envenenar o catalisador, devido à forte ligação dos ligantes ancilares presente no complexo e é suportada pelo efeito sinérgico causado pela ligação fosfina $\leftarrow$ Ru(II) $\leftarrow$ amina³².

Os efeitos eletrônicos e estéricos são elementos importantes a serem analisados para se explicar o comportamento dos complexos **2**, **3** e **4** com relação as suas baixas atividades catalíticas nas reações de ROMP, estas componentes se somam de tal forma a serem responsáveis pela reatividade do complexo. Nos complexos citados, o efeito eletrônico proporcionou aos complexos um comportamento distinto, onde foi possível correlacionar os resultados obtidos com os aspectos eletrônicos e estéricos. Assim, observou-se que diminuindo o caráter doador- σ e aumentando a habilidade da acidez- π nos ligantes N-heterocíclicos, ocorreu um aumento na reatividade do complexo, como pode ser observado na Tabela 7. Este fato pode ser explicado devido a um favorecimento da ligação de retrodoação- π Ru(II) $\rightarrow$ L, o que causa uma maior competição eletrônica dos elétrons d_π do Ru(II) entre os ligantes no centro metálico, favorecendo assim a labilidade do complexo. Juntamente a isto, o efeito estérico pode estar contribuindo positivamente, facilitando o processo de dissociação do complexo.

Quando se compara os complexos Ru-nic ($pK_a=3,4$) e Ru-isn ($pK_a=3,5$), observa-se que o efeito estérico é um fator importante no processo dissociativo, visto que a contribuição eletrônica neste caso é bastante similar, tendo como diferencial o volume que o ligante ocupa no centro metálico. O complexo Ru-nic, devido ao substituinte amida estar na posição meta, ocupa um maior espaço na esfera de coordenação quando comparado com a isonicotinamida,

facilitando seu desligamento com o metal, o que gera uma maior reatividade quando comparado ao Ru-isn.

Nos complexos Ru-py e Ru-isn, onde os ligantes possuem um ângulo de cone igual ($\theta=91,9^\circ$), o complexo Ru-isn apresentou-se mais reativo que Ru-py, supostamente devido a isonicotinamida, que por possuir um maior caráter π -receptor, gerou uma competição eletrônica no centro de Ru(II), contrariamente à piridina.

4.4. Estudos cinéticos dos complexos do tipo $[RuCl_2(S-dmso)_2(N^{III})_2]$

Os experimentos cinéticos foram realizados para verificar o comportamento dos complexos em solução e foram acompanhados espectrofotometricamente. A temperatura foi mantida constante a $50,0^\circ C \pm 0,1$. A constante de pseudo-primeira ordem foi determinada por meio de gráficos $\ln(A_\infty - A_t)$ em função do tempo, onde A_∞ é absorbância no tempo infinito e A_t é a absorbância em um dado tempo t .

O Gráfico $\ln(A_\infty - A_t)$ em função do tempo fornece valores de $t_{1/2}$ das reações que cada complexo sofre em solução. O tempo de meia-vida das reações pode informar o tempo de labilização do ligante no meio reacional.

Os espectros eletrônicos na região do Uv-vis em função do tempo mostraram mudanças espectrais nos complexos **2** (Figura 12a), **3** (Figura 13a) e **4** (Figura 14a), possivelmente devido a uma reorganização na esfera de coordenação, reação de substituição ou dissociação do complexo com a saída de ligantes.

Estes estudos foram realizados com o objetivo de se obter informações sobre o comportamento e a dinâmica dos complexos em solução. Tais informações são importantes para um entendimento mais detalhado das propriedades catalíticas destes complexos, analisando a reatividade dos mesmos frente a reações ROMP.

O complexo **2** demonstra ser um complexo mais dinâmico em solução. Através da Figura 12b observa-se que a reação se completa em aproximadamente 90 min. Obteve-se um valor de $t_{1/2}$ de 12,5 minutos ($k_{\text{obs}} = 5,5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$). Este fato corrobora com o melhor desempenho catalítico do complexo **2** (Tabela 7).

Figura 12. a) Espectro de absorção do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dms})_2(\text{nic})_2]$ à 50 °C em função do tempo. b) Gráfico de absorbância em $\lambda=358 \text{ nm}$ versus tempo do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dms})_2(\text{nic})_2]$ à 50 °C para todo o tempo de reação.

O espectro eletrônico do complexo **3** passa por uma evolução espectral observando-se o desaparecimento da banda em 328 nm. O gráfico na Figura 13b mostra que a reação se completa em aproximadamente 140 min. Obteve-se um $t_{1/2}$ de 29,1 minutos ($k_{\text{obs}} = 2,4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$).

Figura 13. a) Espectro de absorção do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{isn})_2]$ à 50 °C em função do tempo. b) Gráfico de absorbância em $\lambda=370$ nm versus tempo do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{isn})_2]$ à 50 °C para todo o tempo de reação.

O equilíbrio da reação com o complexo **4** ocorre em aproximadamente 200 min (Figura 14b). Obteve-se um $t_{1/2}$ de 140 minutos ($k_{\text{obs}} = 4,94 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Dos complexos estudados este apresentou um maior tempo para o estágio de saturação, mostrando-se um complexo pouco dinâmico, ou seja, inapropriado para se usar em reações de ROMP, os dados aqui demonstrados corroboram com sua atividade catalítica (Tabela 7). Este complexo possui o N-heterocíclico com maior poder doador- σ ($\text{pK}_a = 5,23$) dos estudados neste trabalho. Com isso, este ligante deve ter gerado uma forte interação com o centro metálico, deixando o complexo inerte.

Figura 14. a) Espectro de absorção do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{py})_2]$ a 50 °C em função do tempo. b) Gráfico de absorbância em $\lambda=314$ nm versus tempo do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{py})_2]$ a 50 °C para todo o tempo de reação.

Os espectros eletrônicos destes complexos para a solução pura recém-preparada apresentam bandas com um determinado $\lambda_{\text{máx}}$ que com o tempo sofre alterações. Essas alterações indicam que uma reação está ocorrendo. Estudos cinéticos com complexos similares aos estudados neste trabalho mostram que estes sofrem uma reação térmica, com labilização preferencial do N-heterocíclico¹⁹. Acredita-se que as mudanças observadas nos espectros eletrônicos dos complexos estudados tenham um comportamento similar ao observado por Denise e colaboradores¹⁹.

De forma geral, o comportamento dos complexos **2**, **3** e **4** em solução é definido como lento e pouco dinâmico para o processo de iniciação na reação de ROMP, confirmando os baixos rendimentos de polimerização (Tabela 7).

Após observar o comportamento dos complexos em solução nas condições da reação de polimerização, verificou-se a atividade catalítica dos mesmos após a saturação espectral de cada um (Tabela 8).

Tabela 8. Rendimento de poliNBE iniciado por complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$, $[\text{Ru}] = 2 \mu\text{mol}$; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$; $5 \mu\text{L}$ de EDA, a $50^\circ\text{C} \pm 1$, após reação cinética com os complexos.

Complexos	Solvente	Tempo (min)	Rendimento (%)	M_w/M_n
$\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{isn})_2$	DMF/ CHCl_3 -1:9	60	17	4,24
$\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{nic})_2$	DMF/ CHCl_3 -1:9	60	24	3,12
$\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{py})_2$	CHCl_3	60	5	1,74

A atividade catalítica do complexo **2** alcançou 24% de rendimento ($M_w/M_n = 3,12$), demonstrando um comportamento similar aos dados da Tabela 7. Para ROMP de NBE, apenas o complexo **3** apresentou uma mudança significativa em sua atividade catalítica. Para este, a conversão de NBE em poliNBE foi de 17% ($M_w/M_n = 4,12$). O derivado com piridina continuou demonstrando uma baixa atividade catalítica sintetizando poliNBE com rendimento de 5% ($M_w/M_n = 1,74$).

4.5. Atividade catalítica dos complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$ para ROMP de norborneno na presença salina

Existem trabalhos que estuda a ROMP na presença de sais para ativação de complexos que atuam como pré-catalisadores nessas reações^{12,33,34}.

O sal selecionado foi o perclorato de tetrabutilamônio (NBu_4ClO_4), levando em consideração a sua solubilidade no meio reacional utilizado nas reações de ROMP neste trabalho e por ter demonstrado bons resultados em outros sistemas semelhantes^{12,33,34}.

Para o complexo precursor **1**, na presença de NBu_4ClO_4 , o rendimento foi de 90% ($M_w/M_n = 1,66$) à temperatura ambiente por 5 min e 94% ($M_w/M_n = 2,12$) a 50°C por 30 min, utilizando $5 \mu\text{L}$ de EDA; $[\text{PTBA}] = 146 \mu\text{mol}$ e $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ em CHCl_3 ¹².

Foram realizados testes nas reações de ROMP utilizando os três complexos sintetizados na presença de sal (NBu_4ClO_4) (Tabela 9). O complexo **2** conduz a 38% ($M_w/M_n = 1,86$) de poliNBE a 50 °C, ocorrendo um aumento considerável na produção de polímero com esse catalisador. Em reações utilizando-se o complexo **3** como precursor, observou-se a formação de poliNBE com rendimento de 19% ($M_w/M_n = 1,78$) a 50 °C. O complexo **4** sintetiza poliBNE com 12% ($M_w/M_n = 1,35$) de rendimento a 50 °C.

A presença do sal no sistema influenciou de maneira positiva na reatividade dos complexos, provavelmente devido a um aumento da labilidade, de forma que os catalisadores iniciem a reação de ROMP de forma mais rápida.

Uma possível hipótese do que possa estar ocorrendo no meio reacional é uma interação entre os cátions NBu_4^+ com os átomos de oxigênio da molécula de S-dmso por par iônico, facilitando a substituição dos ligantes na esfera de coordenação e consequentemente promovendo a reação de ROMP com maiores rendimentos.

Na presença de NBu_4ClO_4 os polímeros apresentaram valores de M_w/M_n relativamente baixos, mesmo a 50 °C. O sal influenciou de alguma maneira a etapa de iniciação, deixando a propagação mais uniforme, gerando polímeros menos polidispersos.

Tabela 9. Rendimento de poliNBE iniciado por complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$ na presença de NBu_4ClO_4 [PTBA = 146 μmol], $[\text{Ru}] = 2 \mu\text{mol}$; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$; 5 μL de EDA, a 50 °C ± 1 .

Complexos	Solvente	Tempo (min)	Rendimento (%)	M_w/M_n
$\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{py})_2$	CHCl_3	60	12	1,35
$\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{isn})_2$	DMF/CHCl_3 -1:9	60	19	1,78
$\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{nic})_2$	DMF/CHCl_3 -1:9	60	38	1,86

4.6. Atividade catalítica dos complexos do tipo $[RuCl_2(dmsO)_2(N^{III})_2]$ para ROMP de norborneno na presença de luz

Devido à dependência cinética na dissociação dos ligantes nos complexos estudados para que ocorra a reação de ROMP, procurou-se otimizar o processo de dissociação dos ligantes através de uma reação fotodissociativa. Estudos referentes à fotolabilização tem sido investigado em complexos do tipo $[RuCl_2(S-dmsO)_2(N^{III})_2]$ ³⁵.

Os complexos foram irradiados com luz branca em função do tempo, seguido por adição de EDA e NBE. A luz interferiu na etapa de iniciação da polimerização, acelerando de alguma forma a dissociação de ligantes.

A presença de luz proporcionou aos complexos uma maior reatividade, conduzindo a um aumento no rendimento dos poliNBE. Os dados de polímero isolado obtidos para as reações de ROMP na presença de luz estão resumidos na Tabela 10. Foi observado que na presença de luz, o complexo **2** mostrou uma reatividade moderada sintetizando poliNBE a 50 °C por 60 min com um rendimento de 30% ($M_w/M_n = 2,3$). O comportamento catalítico para o complexo **3**, foi considerado inesperado, apresentando um rendimento de 36% ($M_w/M_n = 1,8$) de conversão de NBE em poliNBE, devido o ângulo de cone do isn ser menor do que nic. Nos três casos houve um aumento na reatividade dos complexos. Porém, o complexo **4** sintetizou poliNBE com rendimento de 26% ($M_w/M_n = 1,7$) a 50 °C por 60 min, apresentando uma mudança significativa na sua reatividade; já que inicialmente este complexo era inerte (Tabela 7).

Tabela 10. Rendimento de poliNBE iniciado por complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$ na presença de luz, $[\text{Ru}] = 2 \mu\text{mol}$; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$; $5 \mu\text{L}$ de EDA, a $50^\circ\text{C} \pm 1$.

Complexos	Solvente	Rendimento (%)	Irradiação (min)	M_w/M_n
$\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{isn})_2$	DMF/ CHCl_3 -1:9	36	5	1,8
$\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{nic})_2$	DMF/ CHCl_3 -1:9	30	5	2,3
$\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{py})_2$	CHCl_3	26	10	1,7

4.6.1. Comportamento fotoquímico do complexo *cct*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{nic})_2]$

O espectro eletrônico do complexo **2** apresenta-se na Figura 15. A análise dos espectros foi feita de maneira simplificada, já que uma análise mais profunda necessita de cálculos e experimentos mais detalhados. Desse modo, a análise a seguir é feita em comparação com sistemas semelhantes reportados na literatura³⁵.

O espectro de Uv-vis mostra cinco bandas em 250, 272, 290, 354 e 430 nm. As três bandas em 272, 290 e 354 nm, são consistentes com a transferência de carga do metal $\rightarrow$ nic, e a banda pouco intensa em 430 nm é atribuída a uma transição de campo ligante como observado por Denise e colaboradores^{35,20}. No complexo *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_3(\text{O-dmso})]$, a banda atribuída a transição de campo ligante é observada em 315 nm demonstrando a força da ligação S-dmso no complexo³⁵.

Figura 15. Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível do complexo *cct*-[RuCl₂(S-dmsO)₂(nic)₂] em acetonitrila, mostrando mudanças sucessivas, após irradiação em 420 nm.

O complexo **2** em solução é sensível a luz. Quando exposto a luz branca por 5 min foi observada a mudança de cor na solução indicando a ocorrência de um fotoprocesso.

O complexo **2**, quando dissolvido em acetonitrila (ligante auxiliar) e irradiado sofre alterações evidenciando a fotossustituição. A Figura 15 mostra o acompanhamento do espectro eletrônico de uma solução do complexo **2** irradiada no comprimento de onda 420 nm. Assim, observou-se alterações na região das bandas de transferência de carga metal→nic ($\lambda=290$ nm). Houve também uma diminuição da intensidade da banda em 290 nm e o aparecimento de uma nova banda aproximadamente em 320 nm indicando um processo intermediário (Figura 16a), em seguida o aparecimento de uma nova banda intensa em 354 nm. Com duas horas de irradiação, observou-se a saturação do processo determinando o final do fotoprocesso (Figura 16b).

O complexo **2** sofreu uma fotossustituição da ligação S-dmso por solvente (CH_3CN). O produto intermediário da fotoreação ocorreu com 35 minutos de irradiação com o aparecimento da banda em torno de 313 nm ($k_{\text{obs}} = 1,15 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ à TA). A segunda etapa da fotoquímica com a formação da banda em 354 nm foi atribuída a fotodissociação da segunda ligação S-dmso no complexo e coordenação do solvente ($k_{\text{obs}} = 2,5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ à TA).

Figura 16. a) Gráfico de absorbância versus tempo do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{nic})_2]$ a após irradiação, formação do intermediário. b) Gráfico de absorbância versus tempo do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{nic})_2]$ a após irradiação, produto final.

A fotólise do complexo *cct*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{tbpy})_2]$ (tbpy = tetrabutilpiridina) similar ao **2**, mostrou também uma labilização seletiva dos ligantes S-dmso, formando o complexo correspondente com solvente (CH_3CN) substituído, esta nova espécie absorve em 358 nm³⁵. Entretanto, após a fotossustituição dos dois ligantes S-dmso por solvente no complexo **2**, esta banda é observada em 354 nm, confirmando a maior força de campo ligante da nic em relação ao ligante tbpy.

Através do espectro de RMN de ^1H (Figura 17) foi possível provar que a substituição ocorreu nos ligantes S-dmso. Estes dados foram suportados pelo desaparecimento

do sinal em 3,13 ppm referente a ligação S-dmso, seguido do aparecimento do sinal em 1,41 ppm atribuído aos hidrogênios da CH₃CN coordenada.

Figura 17. Espectro de RMN de ¹H do complexo *cct*-[RuCl₂(dmso)₂(nic)₂] em acetonitrila, após irradiação em 420 nm.

Após a análise dos resultados obtidos, pode-se propor um mecanismo de reação (Esquema 12) para o processo de iniciação do complexo **2** quando este catalisa a reação de ROMP de NBE na presença de luz.

Esquema 12. Mecanismo de reação para reação de ROMP de norborneno catalisada pelo complexo $cct\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsol})_2(\text{nic})_2]$, na presença de luz.

4.7. O complexo $[\text{RuCl}_3(\text{Ph}_2\text{SO})_3]$

Na procura da síntese do complexo parente do $fac\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dmsol})_4]$ com ligantes Ph_2SO e observar as características estéricas deste ligante na esfera de coordenação frente às reações de ROMP, obteve-se o complexo $[\text{RuCl}_3(\text{Ph}_2\text{SO})_3]$, um complexo pentacoordenado, com estado de oxidação +3.

4.7.1. Síntese

A síntese do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{Ph}_2\text{SO})_3]$ foi realizada dissolvendo-se 200 mg (0,75 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e 1,21 g (6 mmol) de difenilsulfóxido em 40 mL de metanol. A solução ficou sob refluxo durante 4 horas, em fluxo constante de argônio. Reduziu-se o volume para aproximadamente 5 mL e adicionou-se 20 mL de uma mistura de hexano/acetona

(8:2); formando-se um precipitado amarelo, o qual foi filtrado, lavado com hexano e secado a vácuo. O rendimento foi de 89%.

4.7.2. Análise elementar

O resultado de análise elementar para C, H e S é apresentado na Tabela 11 e é concordante com a formulação proposta.

Tabela 11. Dados de análise elementar para o complexo $[\text{RuCl}_3(\text{Ph}_2\text{SO})_3]$.

Elementos	Teórico (%)	Experimental (%)
Carbono	52,9	52,8
Hidrogênio	3,6	3,58
Enxofre	11,7	13,6

4.7.3. Espectroscopia na região do infravermelho

As frequências vibracionais características das ligações do complexo estão apresentadas na Figura 18.

As bandas de vibrações de estiramento da ligação $\nu(\text{CH})$ do anel aromático são observadas na região de $3080\text{--}3010\text{ cm}^{-1}$ ¹⁵. No espectro vibracional do complexo sintetizado a presença dos grupos fenílicos do ligante Ph_2SO pode ser confirmado pela presença desta banda observada em 3060 cm^{-1} .

Para o complexo sintetizado observou-se uma banda em torno de 1440 e 1477 cm^{-1} de forte intensidade, atribuída à vibração de estiramento da ligação $\nu(\text{C}=\text{C})$. No ligante livre esta vibração é observada na região entre $1625\text{--}1430\text{ cm}^{-1}$ ¹⁵.

A presença da banda de média intensidade em 1128 cm^{-1} confirma que no complexo há presença de ligante Ph_2SO coordenado pelo átomo de enxofre. Essa banda é atribuída ao estiramento da ligação $\nu(\text{SO})$ quando se observa uma coordenação do tipo Ru-S utilizando o ligante Ph_2SO ³⁶.

Figura 18. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{Ph}_2\text{SO})_3]$ em pastilha de CsI (1:100).

Observou-se a presença da banda em 930 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação $\nu(\text{SO})$ quando a ligação $\text{Ru-Ph}_2\text{SO}$ ocorre via átomo de oxigênio. Confirmando a coordenação proposta, observou-se uma banda de fraca intensidade em 465 cm^{-1} referente ao estiramento ligação $\nu(\text{Ru-O})$ ³⁶. Esta coordenação já era esperada devido à pequena disponibilidade de densidade eletrônica no centro metálico, já que se trata de um complexo de Ru^{III} .

A banda observada em 440 cm^{-1} corresponde ao estiramento $\nu(\text{Ru-S})$, quando a coordenação do ligante Ph_2SO ocorre via átomo de enxofre³⁶.

A banda responsável pela vibração de estiramento $\nu(\text{Ru-Cl})$ no complexo é observada em 342 cm^{-1} .

4.7.4. Espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons - (RPE)

O íon Ru^{3+} apresenta configuração eletrônica de um sistema $4d^5$ e geralmente forma complexos hexacoordenados de spin baixo³⁷. De acordo com o desdobramento do campo cristalino, o centro metálico Ru^{3+} apresenta uma configuração (t_{2g}^5), sendo capaz de atuar como um forte π -receptor.

Essas características de possuir orbitais semipreenchidos é que torna viável a utilização da espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, pois o fenômeno da RPE está diretamente relacionado aos elétrons desemparelhados no átomo, no caso Ru.

Neste trabalho, a RPE foi uma ferramenta muito útil para se verificar a simetria local em torno do íon Ru^{3+} quando coordenado ao ligante Ph_2SO .

O espectro de RPE do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{Ph}_2\text{SO})_3]$ no estado sólido apresenta-se na Figura 19, onde apresentou uma simetria rômica. Para sistemas com simetria rômica (Esquema 13b) os eixos x, y e z não são equivalentes e, portanto, existem três valores de g diferentes os quais são chamados de g_1 , g_2 e g_3 . Os valores de g são $g_1 = 2,47$, $g_2 = 2,35$ e $g_3 = 1,85$.

Figura 19. Espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica para o complexo $[\text{RuCl}_3(\text{Ph}_2\text{SO})_3]$ sólido, a 77 K.

Os valores de g para um íon metálico paramagnético podem ser determinados com referência aos principais eixos da molécula (Esquema 13a), tornando-se possível verificar os valores de g_{xx} , g_{yy} e g_{zz} , os quais estão relacionados às direções espaciais.

Esquema 13. Representação de dois sistemas de eixo para uma molécula $\text{ML}_3(\text{L}')_3$.

Para um sistema isotrópico, em que o ambiente químico é o mesmo com $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$, o sinal que aparecerá no espectro é um sinal com um único valor de g , como é o caso do complexo $[\text{RuCl}_6]^{3-}$.

Os dados sugerem que o complexo sintetizado refere-se ao mesmo complexo sintetizado por Alessio e colaboradores, onde dois dos três sulfóxidos estão coordenados via O- Ph_2SO e um S- Ph_2SO , utilizando-se outra rota de síntese³⁶. No presente caso, os estudos estão em andamento.

4.7.5. Atividade catalítica em ROMP de norborneno

Foi investigada a atividade catalítica deste complexo na reação de polimerização de norborneno, seguindo o mesmo procedimento e as mesmas condições aplicadas aos complexos **2**, **3** e **4** e estão apresentados na Tabela 12. Os resultados foram melhores a 50 °C por 30 minutos, demonstrando tratar-se de um complexo mais lábil que os complexos discutidos anteriormente.

O complexo $[\text{RuCl}_3(\text{Ph}_2\text{SO})_3]$, mostrou-se ativo com 33% de rendimento por 5 min à temperatura ambiente, já com 30 min a 50 °C, o rendimento aumentou para 58%. O índice de polidispersidade (M_w/M_n) para os polímeros obtidos foi 1,32 e 1,41, respectivamente.

A atividade catalítica foi investigada na presença de sal (NBu_4ClO_4), mas o complexo $[\text{RuCl}_3(\text{Ph}_2\text{SO})_3]$ não mostrou nenhuma mudança significativa na sua atividade, produzindo poliNBE com 48% ($M_w/M_n = 1,31$) à TA por 5 min e 54% ($M_w/M_n = 1,39$) a 50 °C por 30 min.

Tabela 12. Rendimento de poliNBE iniciado por $[\text{RuCl}_3(\text{Ph}_2\text{SO})_3]$ em CHCl_3 , $[\text{Ru}] = 2 \mu\text{mol}$; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$; 5 μL de EDA, a $50^\circ\text{C} \pm 1$, com e sem a presença de sal.

Sem sal		
complexo	TA/5 min	50 °C/30 min
	(M_w/M_n)	(M_w/M_n)
$[\text{RuCl}_3(\text{Ph}_2\text{SO})_3]$	33% (1,32)	58% (1,41)
Com sal		
complexo	TA/5 min	50 °C/30 min
	(M_w/M_n)	(M_w/M_n)
$[\text{RuCl}_3(\text{Ph}_2\text{SO})_3]$	48% (1,31)	54% (1,39)

V. CONCLUSÃO

O complexo *fac*-[RuCl₂(S-dms_o)₃(O-dms_o)] é versátil frente as reações de ROMP de norborneno, mesmo se tratando de um sistema hexacoordenado, polimerizando NBE em condições brandas. Baseados em informações dos espectros de RMN de ¹H, após um monitoramento de cada etapa da ROMP com este complexo, propôs-se um mecanismo de reação. Porém, quando um N-heterocíclico aromático é inserido formando complexos do tipo [RuCl₂(dms_o)₂(N^{III})₂], observou-se uma diminuição considerável da reatividade, que deve estar relacionada a uma forte interação com os N-heterocíclicos gerando complexos pouco lábeis, pré-requisito para um precursor obter sucesso neste tipo de reação.

Estudos cinéticos a 50 °C comprovaram que os complexos demonstram uma dependência cinética na dissociação dos ligantes. Complexos similares aos complexos estudados neste trabalho mostram que estes sofrem uma reação térmica, com labilização preferencial do N-heterocíclico. Assim, essa dependência é atribuída à forte interação Ru-N-heterocíclico.

A presença do sal no sistema influenciou de maneira positiva a reatividade dos complexos, provavelmente devido a um aumento na sua labilização, acelerando a etapa de iniciação, provavelmente devido a uma interação entre os cátions NBu₄⁺ com os átomos de oxigênio da molécula de S-dms_o por par iônico. Isto facilitaria a substituição dos ligantes na esfera de coordenação e conseqüentemente promove a reação de ROMP com maiores rendimentos.

A presença de luz proporcionou aos complexos uma maior reatividade, conduzindo a um aumento no rendimento dos poliNBEs. Através de um estudo mais detalhado com *cct*-[RuCl₂(S-dms_o)₂(nic)₂], observou-se que mediante irradiação ocorre uma fotossustituição, observando-se uma labilização seletiva dos ligantes S-dms_o. Assim, foi sugerido um

mecanismo de reação para o processo de iniciação do complexo **2**, quando este catalisa a reação de ROMP de NBE na presença de luz.

IV. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ FARREL, N.; OLIVEIRA, N. G. Behavior of metal-sulfoxide complexes in aqueous solution: Base-labilisation of S-bound dimethylsulfoxide. **Inorganica Chimica Acta**, v. 44, p. L255-L256, 1980.
- ² RILEY, D. P.; OLIVER, J. D. Ruthenium(II) catalyzed thioether oxidation. 1. Synthesis of mixed sulfide and sulfoxide complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 25, p. 1814-1821, 1986.
- ³ RILEY, D. P.; OLIVER, J. D. Ruthenium(II)-catalyzed thioether oxidation. 2. Synthesis and crystal structures of two ruthenium(II) complexes with the new linear tridentate ligand 3-(ethylthio)-1-((3-(ethylthio)propyl)sulfinyl)propane. **Inorganic Chemistry**, v. 25, p. 1821-1825, 1986.
- ⁴ RILEY, D. P.; OLIVER, J. D. Ruthenium(II)-catalyzed thioether oxidation. 3. Syntheses and structure of model complexes with the new linear tridentate ligand bis(3-(ethylsulfinyl)propyl) sulfide. **Inorganic Chemistry**, v. 25, p. 1825-1830, 1986.
- ⁵ RILEY, D. P.; SHUMATE, R. E. Mechanistic studies of the selective oxygen oxidation of sulfides to sulfoxides catalysed by dihaloruthenium(II) complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 106, p. 3179-3184, 1984.
- ⁶ RILEY, D. P. Selective molecular oxygen oxidation of alkyl sulfides to sulfoxides catalysed by dichlorotetrakis(dimethyl sulfoxide)ruthenium(II). **Inorganic Chemistry**, v. 22, p. 1965-1967, 1983.
- ⁷ SAVA, G.; ZORZET, S.; GIRALDI, T.; MESTRONI, G.; ZASSINOVICH, G. Antineoplastic activity and toxicity of an organometallic complex of ruthenium(II) in comparison with cis-PDD in mice bearing solid malignant neoplasms. **European Journal of Cancer & Clinical Oncology**, v. 20, n. 6, p. 841-847, 1984.
- ⁸ MESTRONI, G.; ALESSIO, E.; SAVA, G.; PACOR, S.; COLUCCIA, M.; BOCCARELLI, A. Water-soluble ruthenium(III)-dimethyl sulfoxide complexes: chemical behavior and pharmaceutical properties. **Metal Based Drugs**, v. 1, n. 1, p. 41-63, 1993.
- ⁹ EVANS, I. P.; SPENCER, A.; WILKINSON, G. Dichlorotetrakis (dimethyl sulfoxide)ruthenium(II) and its use as a source material for some new ruthenium(II) complexes. **Journal of the Chemical Society Dalton Transactions**, v. 2, p. 204-209, 1973.

- ¹⁰ ALESSIO, E.; MESTRONI, G.; NARDIN, G.; ATTIA, W. M.; CALLIGARIS, M.; SAVA, G.; ZORZET, S. *cis*- and *trans*-dihalotetrakis(dimethyl sulfoxide)ruthenium(II) complexes ($\text{RuX}_2(\text{DMSO})_4$; X = Cl, Br): synthesis, structure, and antitumor activity. **Inorganic Chemistry**, v. 27, p. 4099-4106, 1988.
- ¹¹ BARNES, J. R.; GOODFELLOW, R. J. Proton N.M.R Studies on the structures of some dimethyl sulphoxide complexes of ruthenium(II) in solution. **Journal of Chemical Research (M)**, v. 11, p. 4301-4336, 1979.
- ¹² 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.
- ¹³ SERLI, B.; ZANGRANDO, E.; LENGU, E.; MESTRONI, G.; YELLOWLEES, L.; ALESSIO, E. Synthesis and structural, spectroscopic, and electrochemical characterization of new ruthenium dimethyl sulfoxide nitrosyls. **Inorganic Chemistry**, v. 41, p. 4033-4043, 2002.
- ¹⁴ NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. New York: John Wiley, 1978. p. 484.
- ¹⁵ SOCRATES, G. **Infrared and raman characteristic group frequencies**. 3. Ed. New York: John Wiley, 2001. p. 211.
- ¹⁶ DAVIES, J. The coordination chemistry of sulfoxides with transition metals. **Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry**, v. 24, p. 115-187, 1981.
- ¹⁷ JASWINDER, S.; RETTIG, S. J.; JAMES, B. R. Ruthenium(III) complexes containing dimethylsulfoxide or dimethylsulfide ligands, and a new route to *trans*-dichlorotetrakis(dimethylsulfoxide) ruthenium(II). **Canadian Journal of Chemistry**, v. 68, p. 1808, 1990.
- ¹⁸ BORA, T.; SINGH, M. M. Sulfoxide complexes of ruthenium. **Transition Metal Chemistry**, v. 3, p. 27-31, 1978.
- ¹⁹ TOMA, H. E.; OLIVEIRA, D. Chromatographic, spectroscopic and electrochemical characterization of geometrical isomers of the dichlorobis(2,6dimethylpyrazine)bis(dimethylsulphoxide)ruthenium(II) complex. **Polyhedron**, v. 10, n. 14, p. 1699-1704, 1991.

- ²⁰ SILVA, D. O.; TOMA, H. E. Linkage isomerization and electrochemical behavior of two geometrical isomers of dichlorobis(dimethylsulfoxide)bis(*t*-butylpyridine) ruthenium(II). **Canadian Journal of Chemistry**, v. 72, p. 705-1708, 1994.
- ²¹ PAUL, B. C.; SARMA, V.C.; PODDAR, R. K. Reactivity and catalytic activity of [RuBr₂(dms_o)₃]. **Inorganica Chimica Acta**, v. 179, p. 17-23, 1991.
- ²² HENN, M.; ALESSIO, E.; MESTRONI G.; CALLIGARIS, M.; ATTIA, W. M. Ruthenium(II)-dimethyl sulfoxide complexes with nitrogen ligands: synthesis, characterization and solution chemistry. The crystal structures of *cis, fac*-RuCl₂(DMSO)₃(NH₃) and *trans, cis, cis*-RuCl₂(DMSO)₂(NH₃)₂.H₂O. **Inorganica Chimica Acta**, v. 187, p. 39-50, 1991.
- ²³ SILVA, D. O.; TOMA, H. E. Propriedades e importância dos sulfóxidos de rutênio. **Química Nova**, v. 16, n. 1, p. 40-48, 1993.
- ²⁴ ALESSIO, E.; Synthesis and reactivity of Ru-, Os-, Rh-, and Ir-halide-sulfoxide complexes. **Chemical Reviews**, v.187, p.39-50, 1991.
- ²⁵ CHAN, P. K. L.; CHAN, P. K. H.; FROST, D. C.; JAMES, B. R.; SKOV, K. A. Ruthenium(II) complexes of 4-nitroimidazoles: their characterization, solution chemistry, and radiosensitizing activity. **Canadian Journal of Chemistry**, v.66, p. 117-122, 1988.
- ²⁶ CHAN, P. K. L.; JAMES, B. R.; FROST, D. C.; CHAN, P. K. H.; HU, H-L.; SKOV, K. A. Effects of halide (X) and sulfoxide (R₂SO) replacement within the ruthenium(II) nitroimidazole complexes, RuX₂(R₂SO)_m(nitroimidazole)_n, m = 1-3, n=1 or 2: their characterization, solution chemistry, radiosensitizing activity, and related properties. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 67, p. 508-516, 1989.
- ²⁷ OLIVEIRA, Denise. **Estrutura e Reatividade de Sulfóxidos de Rutênio com Bases Heterocíclicas Nitrogenadas**. 1990. 208 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1990.
- ²⁸ LOVE, J. A.; SANFORD, M. S.; DAY, M. W.; GRUBBS, R. H. Synthesis, structure, and activity of enhanced initiators for olefin metathesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 33, p. 103-109, 2003.
- ²⁹ OPSTAL, T.; VERPOORT, F. Easily accessible and robust olefin-metathesis catalysts based on ruthenium vinylidene complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 200, p. 49-61, 2003.

- ³⁰ BIELAWSKI, C.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 1-29, 2007.
- ³¹ 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.
- ³² 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.
- ³³ 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. 119f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2002.
- ³⁴ PUZZI, P. N. **Síntese e caracterização de complexos do tipo Ru(II)-PR₃ e suas reatividades em reações de polimerização via metátese de olefinas cíclicas**. 2003. 55f. Monografia - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2003.
- ³⁵ SILVA, D. O.; SAIKA, J. J.; TOMA, H. E. Photochemical behavior of the dichlorobis (dimethylsulfoxide) bis-(t-butylpyridine)ruthenium(II) complex. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 112, p. 209-212, 1998.
- ³⁶ CALLIGARES, M.; FALESCHINI, P.; TODONE, F.; ALESSIO, E.; GEREMIA, S. Steric Properties of Sulfoxide Ligands. Synthesis and Crystal Structure of *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{Ph}_2\text{SO})_3]$. **Journal of Chemical Society Dalton Transactions**, p. 1653-1661, 1995.
- ³⁷ SEDDON, E.; SEDDON, K. R. **The chemistry of ruthenium**. New York: Elsevier Science, 1984. p. 107.