Tiago Breve da Silva

**LIGANTES ANCILARES DEFININDO A ESTRUTURA
E REATIVIDADE DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO EM
ROMP: ESTUDOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS**

Tese apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da
Universidade de São Paulo como
parte dos requisitos para a obtenção
do título de doutor em ciências. Área
de concentração: Química Inorgânica
e Analítica

Orientador: Prof. Dr. Benedito dos
Santos Lima-Neto

São Carlos, 2016

Nenhum homem realmente produtivo pensa
como se estivesse escrevendo uma
dissertação.

Albert Einstein

À **Deus**, que me permite acordar todos os dias, me proporcionando
uma nova chance de fazer tudo diferente; e pelo
amparo que.....bem, só ele sabe o que se
passa em nossa mente, em nosso coração,
e supriu-me do que precisei para a
realização deste trabalho

Os nossos pais amam-nos porque somos seus filhos,
é um fato inalterável. Nos momentos de sucesso,
isso pode parecer irrelevante, mas nas ocasiões de fracasso,
oferecem um consolo e uma segurança
que não se encontram em qualquer outro lugar.

Bertrand Russell

Aos meus pais, **Narciso** e **Lúcia**, que sempre me deram apoio
quando mais precisei, e que ainda, se for pra fazer
tudo novamente, ali estarão eles.
Amo vocês.

Quem é
mais amigo de um irmão
do que seu irmão?

Salústio

Ao meu irmão, **Gustavo**,
pelo incentivo, apoio, e
pela força que sempre me deu.

Há 2 espécies de chatos: os chatos propriamente ditos e os amigos, que são os nossos chatos prediletos.

Mário Quintana

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela saúde, pelos amigos e pela família. Agradeço por cada dia vivido em São Carlos e por tudo que pude aprender.

Agradeço ao Professor Benedito pela orientação e pelo apoio para a realização desse trabalho. O “Zé Tiago” agradece imensamente.

Aos professores Douglas, Daniel e Rose, pelo convívio e pelo aprendizado.

E agradeço também, como diria “Zé Luiz”: A cada membro da família São Carlense: Magão, Zé Luiz, Henrique, Camila, Evânia, Danizinha, Larissa, Marcela, Ricardo, Carlão, Henrique, Vinicius, Pedrão, J. Clécio, Dani, Joacilia.

Aos amigos que me aturam todos os dias no laboratório de inorgânica: Gustavo, Naná, André, Thiago Abraão, Maycon, Silvia, Dani Truzzi, Natalinha, Andressa, , Leandro, Thiago Papa, Felipão, Augusto, Carol, Pedro Ivo, Willy, Fernando.

Aos amigos de república: Denivaldo, Alan, Marcelo, Carlos Teó, Valadão, Bene.

Aos amigos da caminhada: Ricardo Correia, Dany Queiroz, Vanessa Nascimento, Karina Zaniolo, Thales Rafael, Moisés, Mayara, Samirys, Amilcar, Fernanda Feijó.

Aos técnicos da CAQI que eu tanto torrei a paciência: Silvana (RMN), Carlinhos (A.E. e ICP), André (RMN), Audimar (FTIR)

LISTA DE ARTIGOS E TRABALHOS APRESENTADOS

- A. **SILVA, T. B.**; LIMA NETO, B. S. Síntese de polímeros via ROMP com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NH}_2\text{Ph})_2]$. In: Workshop Pós 2010, 2010, São Carlos - SP.
- B. **SILVA, T. B.**; LIMA NETO, B. S. A variação da amina coordenada em catalisadores de Ru para polimerização via metátese de olefinas cíclicas: o caso da fenilamina e benzilamina. In: 16º Congresso Brasileiro de Catálise, 2011, Campos do Jordão - SP.
- C. **SILVA, T. B.**; LIMA NETO, B. S. n Butilanilina como ligante ancilar em catalisador de Rutênio para ROMP de olefinas cíclicas. In: 34ª RASBQ, 2011, Florianópolis - SC.
- D. **SILVA, T. B.** ; LIMA NETO, B. S. Tuning the electronic and steric effect of the amine in $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amine})_x]$: - What is the most important effect?. In: 20th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry, 2013, Nara - Japan.
- E. **SILVA, T. B.**; LIMA NETO, B. S. Influência da isomeria *cis/trans* na reatividade de pré-catalisadores do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_3(\text{L})]$, L = DMSO ou n butilamina, em reação de ROMP de norborneno. In: 17º Congresso Brasileiro de Catálise e VII Congresso de Catálise do Mercosul, 2013, Gramado-RS.
- F. **SILVA, T.B.** ; FERNANDES, R.J.; HAIDUKE, R.L.A.; LIMA-NETO, B.S. Métodos computacionais na determinação de isômeros estruturais do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$. In: XI ERCat – Encontro Regional de Catálise, 2014, Campinas-SP
- G. FERNANDES, R.J.; **SILVA, T.B.**; HAIDUKE, R.L.A.; LIMA-NETO, B.S. Estudo teórico do efeito estérico sobre os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{L})]$ (L = pirrolidina, piperidina, azepano, azocano). In: V SEEDMOL - Simpósio de Estrutura e Dinâmica Molecular, 2014, Pirenópolis – GO.
- H. **SILVA, T.B.**; CAMARGO, R.S.; LIMA-NETO, B.S. Electronic vs. Steric Hindrance Effects in Amine Ligands to Ru-Based Initiators for ROMP. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 25, p. 2425-2432, 2014.
- I. FERNANDES, R.J.; **SILVA, T.B.**; HAIDUKE, R.L.A.; LIMA-NETO, B.S. Structural and Kinetic Insights into the Mechanism for Ring Opening Metathesis Polymerization of Norbornene with $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidine})]$ as Initiator Complex. **J. Mol. Catal A: Chemical**, 410 p. 58–65, (2015)
- J. **SILVA, T.B.**; MAIA, P. I. da S.; LIMA-NETO, B.S. Influence of *cis/trans* isomery on the reactivity of catalysts type $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_3(\text{L})]$ in ROMP reaction of norbornene. Status: em fase final de redação.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

θ : Ângulo de cone

BDA: Benzildiazoacetato

EDA: Etildiazoacetato

DMSO: Dimetil sulfóxido

FT-IR: Espectrofotometro na região do Infra Vermelho

M_n : Massa molecular numérica média

M_w : Massa molecular ponderal média

IPD: Índice de polidispersidade

pip: Piperidina

py: piridina

isn: isonicotinamida

nic: nicotinamida

im: imidazol

NBE: Norborneno

NBD: Norbornadieno

DCPD: Diciclopentadieno

COD: 1,5-ciclooctadieno

Pip: Piperidina

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

ROMCP: Ring Opening Metathesis Copolymerization (copolimerização via metátese por abertura de anel)

SEC: Size-Exclusion Chromatograph ou Gel permeation chromatograph (cromatografia de permeação em gel)

TBDA: Tert-butildiazoacetato

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplo geral de metátese.	1
Figura 2. Síntese de neohexeno a partir de 2,2,4-trimetil-2-penteno usando uma mistura catalítica de WO_3/SiO_2 e MgO (1:3) à 370 °C e 30 bar através de Metátese Cruzada (CM - Cross Metathesis).	2
Figura 3. Os principais tipos de metátese de olefinas.	2
Figura 4. Mecanismo carbeno/ciclotetralobutano proposto por Chauvin e Hérisson em 1971.	3
Figura 5. Ilustração do mecanismo de polimerização de olefinas via ROMP.	4
Figura 6. Ilustração do mecanismo de polimerização de olefinas via ROMP. Etapa de iniciação.	5
Figura 7. Coordenação da (a) olefina ao centro metálico e (b) formação do ciclotetralobutano em termos de orbitais moleculares.	6
Figura 8. Ilustração do mecanismo de polimerização de olefinas via ROMP. Etapa de propagação.	6
Figura 9. Reações secundárias intermoleculares (a) e intramoleculares (b).	7
Figura 10. Ilustração do mecanismo de polimerização de olefinas via ROMP. Etapa de terminação.	7
Figura 11. Ilustração do mecanismo de polimerização de olefinas via ROMP. Período de indução.	8
Figura 12. Copolímero de polinorborneno funcionalizado com ϵ -caprolactana e norborneno com grupo ciano. Adaptada da referência 17.	9
Figura 13. Catalisadores para metátese de olefinas baseados em Ti, Mo, W e Ru.	10

Figura 14. Catalisadores para metátese de olefinas de Grubbs, Grubbs-Hoyeda e modificações.....	12
Figura 15. Exemplos de fosfinas e fosfito.....	14
Figura 16. Ligação- σ e ligação- π entre metal e ligantes fosforados (retrodoação). ...	14
Figura 17. Complexos sintetizados pelo grupo.....	18
Figura 18. Monômeros utilizados.	26
Figura 19. Espectro de FT-IR para o complexo <i>fac</i> -[RuCl ₂ (DMSO) ₃ (butilamina)] em pastilha de CsI. Precursor <i>fac</i> -[RuCl ₂ (S-DMSO) ₃ (DMSO)] em preto.	31
Figura 20. Espectro de RMN ¹ H em CDCl ₃ para <i>fac</i> -[RuCl ₂ (DMSO) ₃ (butilamina)] (1).	33
Figura 21. Espectro de RMN ¹³ C em CDCl ₃ para <i>fac</i> -[RuCl ₂ (DMSO) ₃ (butilamina)] (1).	34
Figura 22. Espectros eletrônicos de <i>fac</i> -[RuCl ₂ (DMSO) ₄], complexo 2 e <i>fac</i> -[RuCl ₂ (DMSO) ₃ (butilamina)], complexo 3 em CHCl ₃ a 25 °C.	35
Figura 23 (a) Espectro eletrônico de <i>fac</i> -[RuCl ₂ (DMSO) ₃ (<i>n</i> -butilamina)] (1) em CHCl ₃ sobre irradiação em 350 nm, analisado de 1 em 1 minuto. Ru ^{II} = 2.15x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ a 25 °C. (b) Espectro eletrônico de <i>fac</i> -[RuCl ₂ (DMSO) ₄] (2) em CHCl ₃ sobre irradiação a 350 nm, analisado de 1 em 1 minuto. Ru ^{II} = 5.2x10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ a 25 °C.	37
Figura 24. Gráfico para absorvância x tempo de irradiação para os complexos 2 → 4 em 436 nm e complexos 1 → 3 em 430 nm.....	38
Figura 25. Espectro eletrônico do complexo <i>fac</i> -[RuCl ₂ (DMSO) ₃ (butilamina)] (1) em CHCl ₃ . Excitação no comprimento de onda de 350 nm. Ru ^{II} = 2.15x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ a 25 °C.....	38
Figura 26. Voltamograma cíclico para os complexos <i>fac</i> -[RuCl ₂ (DMSO) ₃ (<i>n</i> -butilamina)] (1) e <i>fac</i> -[RuCl ₂ (DMSO) ₄] (2) em CH ₂ Cl ₂ a temperatura ambiente.	39

Figura 27. Representação elipsóide da estrutura molecular de <i>fac</i> -[RuCl ₂ (DMSO) ₃ (butilamina)]. Parte do grupo butil (C5 e C6) estão desordenados em duas diferentes posições com ocupação de 70.4% para A e 29.6% para B.	41
Figura 28. Ligações de hidrogênio observadas na estrutura do cristal de <i>fac</i> -[RuCl ₂ (DMSO) ₃ (ⁿ butilamina)].	41
Figura 29. Espécies ativas para a ROMP com 1, 2, 3 e 4.	46
Figura 30. Ilustração de dupla coordenação que pode ocorrer em complexos de rutênio.	49
Figura 31. Rendimentos de polimerização para a ROMP de norborneno usando <i>fac</i> -[RuCl ₂ (DMSO) ₄] e <i>fac</i> -[RuCl ₂ (DMSO) ₃ (<i>n</i> -butilamina)] após irradiação em 355 nm. ..	50
Figura 32. Espectro de ³¹ P RMN em CDCl ₃ para o complexo RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (pip)] ⁴¹ . .	57
Figura 33. Mecanismo proposto para a ROMP de NBE com [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (pip)] utilizando EDA como fonte de carbeno.	59
Figura 34. Etapas determinantes da reação global e suas respectivas constantes de velocidade estimadas por cálculos computacionais a 298 K.	63
Figura 35. (A) Espectro de ³¹ P RMN do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (pip)] puro, (B) com meia razão molar de EDA, (C) com excesso de EDA, (D) com adição de NBE à temperatura ambiente.	64
Figura 36. Espectro de ¹ H RMN do experimento (D) da Figura 35.	64
Figura 37. Espectro de ³¹ P RMN do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (pip)] com meia razão molar de EDA registrado a - 40°C.	65
Figura 38. Espectro eletrônico do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (pip)] na presença de PPh ₃ e EDA na proporção 1:20:20 a 20 °C.	67
Figura 39. Espectro eletrônico do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (pip)] na presença de Cl ⁻ e EDA.	68

Figura 40. (a) Espectro eletrônico para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ em CHCl_3 na presença de EDA. (b) Visualização detalhada na região de 650 nm.....	69
Figura 41. Absorbância vs tempo para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ em CHCl_3 na presença de EDA. $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 50$	70
Figura 42. Absorbância vs tempo para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ na presença de diferentes volumes do diazocomposto EDA.	71
Figura 43. Absorbância vs tempo para o comprimento de onda de 650 nm, nas razões de 25, 50, 100 e 200 em relação ao complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$	73
Figura 44. Dependência do rendimento em relação ao volume de TBDA, para a ROMP de NBE com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 à 25°C por 5 minutos.....	75
Figura 45. Dependência do rendimento em relação ao volume de TBDA, para a ROMP de NBE com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 à 25°C por 5 minutos.....	76
Figura 46. Reações concorrentes provenientes da formação da espécie carbeno em solução.	76
Figura 47. Competição entre olefina e EDA pelo centro metálico na presença de excesso de EDA.	77
Figura 48. Dependência do rendimento em relação à temperatura, para a ROMP de NBE com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ usando TBDA e BDA em 2 mL de CHCl_3 por 5 minutos.....	78
Figura 49. Dependência do rendimento em relação à razão molar, para a ROMP de NBD com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ usando TBDA em 2 mL de CHCl_3 por 5 minutos.	80
Figura 50. Ilustração de dupla coordenação que pode ocorrer em complexos de rutênio.....	80

Figura 51. Formação de entrecruzamento na ROMP de norbornadieno.	81
Figura 52. Dependência do rendimento em relação a razão molar [TBDA]/[Ru], para a ROMP de NBE com [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (pip)]; [NBE]/[Ru] = 5000; [Ru] = 1 μmol em 2 mL de CHCl ₃ à 25 °C e 50 °C por 5 minutos.	82
Figura 53. Dependência do rendimento em relação a razão molar [BDA]/[Ru], para a ROMP de NBE com [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (pip)]; [NBE]/[Ru] = 5000; [Ru] = 1 μmol em 2 mL de CHCl ₃ à 25 °C e 50 °C por 5 minutos.	83
Figura 54. Espécies predominantes em equilíbrio no mecanismo proposto..	86
Figura 55. (A) Espectro de ³¹ P RMN do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (pip)] puro, (B) com meia razão molar de TBDA, (C) com excesso de TBDA, (D) com adição de NBE à temperatura ambiente.	87
Figura 56. (A) Espectro de ³¹ P RMN do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (pip)] puro, (B) com meia razão molar de BDA, (C) com excesso de BDA, (D) com adição de NBE à temperatura ambiente.	87
Figura 57. Espectro de ³¹ P RMN para a reação de TBDA e BDA com PPh ₃	88
Figura 58. a) Espectro de ¹ H RMN do experimento (D) da Figura 55. b) Espectro de ¹ H RMN do experimento (D) da Figura 56.	89
Figura 59. Dependência do rendimento em relação ao volume de carbeno para a ROMP de NBE com [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (pip)]; [NBE]/[Ru] = 5000; [Ru] = 1 μmol em 2 mL de CHCl ₃ à 25°C por 5 minutos.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tolerância e reatividade em reações de metátese de catalisadores de metais de transição frente a alguns grupos funcionais em ordem decrescente de reatividade.	11
Tabela 2 - Resultados de ROMP de norborneno (NBE) com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{L}_x]$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$, $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5.000$, 5 μL EDA em CHCl_3	20
Tabela 3 – Dados da análise elementar para os complexos de Ru^{II} sintetizados.	30
Tabela 4. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos ($^\circ$) para <i>fac</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_3(\text{butilamina})]$	42
Tabela 5. Dados cristalográficos da estrutura para <i>fac</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_3(\text{butilamina})]$	43
Tabela 6. Polimerização de norborneno por 5 minutos com os complexos 1, 2, 3 e 4.	44
Tabela 7. Polimerização de norbornadieno por 30 min com os complexos 1, 2, 3 e 4.	47
Tabela 8 - Comprimentos (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligação para complexos do tipo <i>fac</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{S-DMSO})_3(\text{L})]$, onde $\text{L} = \text{O-DMSO}$, NH_3 e butilamina.	53
Tabela 9 - Dependência do rendimento, M_n , M_w e IPD em relação ao volume de TBDA, para a ROMP de NBE com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})_2]$; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 à 25°C por 5 minutos.	74
Tabela 10 - Dependência do rendimento, M_n , M_w e IPD em relação ao volume de BDA, para a ROMP de NBE com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 à 25°C por 5 minutos.	75

Tabela 11. Dependência do rendimento, M_n , M_w e IPD em relação à razão molar [NBE]/[Ru] para a ROMP de NBE com $[RuCl_2(PPh_3)_2(pip)]$; [Ru] = 1 μ mol em 2 mL de $CHCl_3$ à 25°C por 5 minutos.....	79
Tabela 12. Dependência do M_n , M_w e IPD em relação à razão molar [NBE]/[Ru] para a ROMP de NBE com $[RuCl_2(PPh_3)_2(pip)]$; [Ru] = 1 μ mol em 2 mL de $CHCl_3$ à 25 e 50 °C por 5 minutos.....	84
Tabela 13. Parâmetros geométricos da espécie 2.....	93
Tabela 14. Parâmetros geométricos da espécie 4.....	93
Tabela 15. Parâmetros geométricos da espécie 5.....	95
Tabela 16. Dados de polimerização utilizando os três carbenos*	98

RESUMO

A influência da isomeria *cis/trans* na reatividade de complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_3(\text{L})]$, onde $\text{L} = \text{DMSO}$ (**1**;**2**), *n*-butilamina (**3**;**4**) na polimerização via metátese por abertura de anel (ROMP) foi investigada. Os complexos **1** e **3** apresentaram isomeria *fac*, enquanto que os complexos **2** e **4** foram *trans* e *mer*, respectivamente. Os dados cristalográficos sugerem uma conformação *fac* para o novo complexo **2**. Os parâmetros eletrônicos e estéreo dos ligantes, medidos pelos valores de pK_a e θ , respectivamente, foram usados para interpretação dos resultados. Os monômeros cíclicos usados foram norborneno (NBE), norbornadieno (NBD) e dicitopentadieno (DCPD), considerando como parâmetros as razões molares monômero/complexo, temperatura, tempo de reação e estrutura geométrica. Complexos *cis* foram mais ativos do que os complexos *trans* para a polimerização de norborneno e de norbornadieno, sendo os resultados a 50 °C melhores do que os resultados a 25 °C. Na polimerização de norbornadieno, ao contrário da polimerização com norborneno, os melhores rendimentos foram obtidos com os complexos contendo os ligantes cloro *trans*-posicionados. Os compostos isolados foram caracterizados por análise elementar, FTIR, voltametria cíclica, espectroscopia na região do UV-vis, RMN de ^1H e ^{13}C e espectroscopia de difração de raio-x. Em adição, combinação de resultados teóricos e dados experimentais para a reação de ROMP de norborneno usando $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ mostra a otimização estrutural das espécies envolvidas na catálise e o perfil termodinâmico de toda reação. Fatores entrópicos explicam a espontaneidade observada para a dissociação de grupos de saída, que são processos endotérmicos. Logo após a etapa determinante da velocidade, ocorre a coordenação de uma molécula de norborneno e um efeito *trans*-sinérgico entre este monômero e o ligante piperidina ativa a catálise. O uso de outros diazocompostos (TBDA e BDA) foi feito para analisar as influências eletrônicas e estéricas do carbeno em questão. Efeitos eletrônicos tem menos influência sobre a estrutura da espécie ativa do que os efeitos estéricos, influenciando nos rendimentos e nos dados dos polímeros formado.

Palavras-chave: Rutênio, amina, dms, romp, mecanismo.

ABSTRACT

The influence of *cis/trans* isomery on the reactivity of complexes of the type $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_3(\text{L})]$, where $\text{L} = \text{DMSO}$ (**1**; **2**), *n*-butylamine (**3**; **4**) in the ring-opening metathesis polymerization (ROMP) was investigated. The complexes **1** and **3** showed isomerism *fac*, while the complexes were **2** and **4** were *trans* and *mer*, respectively. The crystallographic data suggest a *fac* conformation for the new complex **2**. The electronic and steric parameters from ligands, measured by pK_a values and θ , respectively, were used for interpretation of the results. The cyclic monomers used were norbornene (NBE), norbornadiene (NBD) and dicyclopentadiene (DCPD), given as parameters the molar ratios monomer/complex, temperature, reaction time and geometric structure. The *cis* complexes were more active than the *trans* complex for polymerization of norbornene and norbornadiene, and the results at 50 °C better than the results at 25 °C. The polymerization of norbornadiene, unlike the polymerization of norbornene, best yields were obtained with complexes containing *trans*-positioned chloro ligands. All compounds were characterized by elemental analysis, FTIR, cyclic voltammetry, UV-vis spectroscopy, NMR ^1H and ^{13}C spectroscopy and x-ray diffraction. In addition, combination of theoretical and experimental results data for ROMP reactions of norbornene using $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidine})]$ shows the structural optimization of the species involved in the catalysis and the thermodynamic profile of the whole reaction. Entropic factors explain the spontaneity observed for dissociation from both leaving groups, which are endothermic processes. Immediately after the rate-determining step occurs the coordination of a norbornene molecule and a *trans*- synergistic effect between the monomer and ligand piperidine activates the catalysis. The use of other diazocompostos (TBDA and BDA) was done to analyze the electronic and steric influences of the carbene in question. Electronic effects had less influence on the structure of the active species than the steric effects, influencing the yield and the data of the polymers formed.

Keywords: Ruthenium, amine, dms, romp, mechanism.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Alguns Aspectos da Metátese de Olefinas	1
1.2. ROMP – Ring-Opening Metathesis Polymerization	4
1.3. Desenvolvimento de catalisadores para polimerizações via ROMP	9
1.4. Alguns aspectos sobre ligantes ancilares	13
1.5. A pesquisa sobre Metátese de Olefinas no IQSC.....	16
1.6. O auxílio da química teórica na determinação de mecanismos de reação	18
1.7. Proposta de trabalho.....	19
2. OBJETIVOS.....	23
2.1. Objetivos referentes a Parte I	23
2.2. Objetivos referentes a Parte II	23
3. PARTE EXPERIMENTAL	24
3.1. Procedimento Geral	24
3.2. Síntese dos Complexos	24
3.2.1. Síntese do complexo <i>fac</i> -[RuCl ₂ (S-DMSO) ₃ (O-DMSO)] (2)	24
3.2.2. Síntese do complexo <i>trans</i> -[RuCl ₂ (DMSO) ₄] (4).....	25
3.2.3. Síntese do complexo <i>fac</i> -[RuCl ₂ (DMSO) ₃ (ⁿ butilamina)] (1)	25
3.2.4. Síntese do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₂ (DMSO) ₃ (ⁿ butilamina)] (3).....	25
3.2.5. Síntese do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (piperidina)] (5).....	26
3.3. Procedimento Geral para ROMP de norborneno, norbornadieno e dicitlopentadieno.....	26
3.4. Estudos de ³¹ P RMN do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (pip)]	27
3.4.1. Espectro de ³¹ P RMN do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (pip)] na presença de EDA, TBDA e BDA e NBE.....	27

3.4.2.	<i>Espectro de ^{31}P RMN de EDA, TBDA e BDA na presença de PPh_3</i>	27
3.4.3.	<i>Espectro de ^{31}P RMN do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ na presença de EDA, TBDA e BDA à baixa temperatura</i>	27
3.5.	Instrumentação	28
3.6.	Detalhes computacionais	28
3.7.	Voltametria cíclica	28
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES: PARTE I	30
4.1.	Análise Elementar e sínteses	30
4.2.	Análise espectroscópica na região do infravermelho	31
4.3.	Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C	32
4.4.	Caracterização por Espectroscopia Eletrônica na Região do Uv-Vis	35
4.5.	Caracterização por Voltametria Cíclica dos complexos	39
4.6.	Dados Cristalográficos	40
4.7.	Atividade dos complexos 1, 2, 3 e 4 na ROMP de NBE, NBD e DCPD	44
4.8.	Análise para os complexos 1, 2, 3 e 4.	50
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES: PARTE II	56
5.1.	Caracterização do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$	56
5.2.	Evidências do mecanismo de polimerização de NBE com o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ na presença de EDA	56
5.2.1.	<i>Evidências teóricas e proposta de mecanismo de reação</i>	56
5.2.2.	<i>Evidências obtidas através dos estudos de ^{31}P RMN</i>	63
5.2.3.	<i>Evidências obtidas através dos estudos cinéticos e de espectroscopia eletrônica na região do UV-vis</i>	66
5.3.	Atividade catalítica na ROMP de NBE e NBD utilizando o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ na presença de EDA, TBDA e BDA	73

5.3.1. Determinação do volume ideal de carbeno	74
5.3.2. Efeito da razão molar [monômero]/[Ru].....	77
5.3.3. Efeito da temperatura	81
5.4. Comparação entre os três carbenos utilizados quanto à atividade catalítica e evidências teóricas e experimentais.....	84
5.4.1. Dados teóricos e de RMN ^{31}P relativos ao mecanismo proposto, entalpias e energias livres de Gibbs	84
5.4.2. Dados relativos às distancias de ligação e ângulos de ligação	92
5.4.3. Dados da atividade catalítica.....	95
6. CONCLUSÃO	99
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102
ANEXO 1 – Cromatogramas (SEC)	110
ANEXO 2 – Artigo gerado através deste trabalho	112

1. INTRODUÇÃO

1.1. Alguns Aspectos da Metátese de Olefinas

A palavra metátese é uma combinação das palavras gregas *meta* (troca) e *tithemi* (lugar). Enquanto em gramática trata-se da transposição de fonemas ou sílabas de um lugar para outro (ex: casa, saca), em química, refere-se à troca de átomos ou grupos entre duas moléculas¹⁻³. Já na química de olefinas, isso descreve a troca de átomos de carbono entre o par das duplas ligações, conforme pode ser visto na Figura 1.

Figura 1. Exemplo geral de metátese.

Há aproximadamente 60 anos foi descoberta acidentalmente a metátese de olefinas². Da década de 50 até meados da década de 80, as reações de metátese eram feitas a partir de multicomponentes homogêneos e sistemas catalíticos heterogêneos mal-definidos, sendo uma mistura de sais de metais de transição e grupos alquilantes ou depositados em suportes sólidos, tais como $\text{WCl}_6/\text{Bu}_4\text{Sn}$, $\text{WOCl}_4/\text{EtAlCl}_2$ e $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ^{2,3}. Sistemas como esses foram utilizados em aplicações comerciais como o Shell Higher Olefin Process, utilizado para síntese de olefinas de cadeias lineares grandes, a partir do eteno³.

Esses sistemas foram utilizados também, na síntese de neohexeno (3,3-dimetil-1-buteno), intermediário na síntese do Tonalide®, perfume sintético do Musk e da Terbinafina®, um agente anti-fungo (Figura 2)¹⁻³.

Figura 2. Síntese de neohexeno a partir de 2,2,4-trimetil-2-penteno usando uma mistura catalítica de WO₃/SiO₂ e MgO (1:3) à 370 °C e 30 bar através de Metátese Cruzada (CM - Cross Metathesis).

A Metátese de olefinas é uma reação química fundamental para reações orgânicas. Ela é funcional para fechar e abrir um anel ou polimerizar moléculas olefinicas através do rearranjo das duplas ligações. Existem diferentes tipos de metátese¹⁻⁵. As principais são “Ring Closing Metathesis” (RCM), “Ring Opening Metathesis” (ROM), “Cross-Metathesis” (CM) “Acyclic Diene METathesis” (ADMET) ou “Ring-Opening Metathesis Polymerization” (ROMP), como ilustra a Figura 3.

Figura 3. Os principais tipos de metátese de olefinas.

Os pesquisadores Yves Chauvin (Institut Français Du Pétrole; Rueil-Malmaison, France)⁶, Robert H. Grubbs (CALTECH; Pasadena/CA, USA)⁷ e Richard

R. Schrock (MIT; Cambridge/MA, USA)⁸ foram agraciados com o Prêmio Nobel de Química em 2005 por propiciarem o desenvolvimento da metátese em química. Chauvin elucidou o mecanismo de reação, e Grubbs e Schrock contribuíram no desenvolvimento de catalisadores. O mecanismo proposto por Chauvin em 1971, e chamado de mecanismo carbeno/ciclotmetalobutano⁹, é ilustrado na Figura 4.

Figura 4. Mecanismo carbeno/ciclotmetalobutano proposto por Chauvin e Hérisson em 1971⁹.

As reações de metátese de olefinas são catalisadas por complexos metálicos que têm carbenos em suas esferas de coordenação, denominados metalo-carbenos. Os sistemas catalíticos mais usados são baseados em compostos facilmente acessíveis de Mo, Ru, Re e W, nos quais as atividades catalíticas dependem das características dos centros metálicos, dos tipos de carbenos e dos demais ligantes coordenados aos metais^{3-5,10}.

O mecanismo de reação de metátese é muito versátil. A reação via ROMP (Figura 5), possibilita a obtenção de polímeros com retenção da insaturação olefínica⁴. O processo se inicia pela coordenação da olefina ao complexo metálico contendo um carbeno, a unidade metal-carbeno mimetiza uma das olefinas, assim como acontece no mecanismo proposto por Chauvin, na Figura 4⁹. Uma nova ligação metal-carbeno é formada. Caso a olefina não fosse cíclica, a reação estaria completa, formando uma nova olefina e um novo complexo metalo-carbeno que

estaria pronto para reagir com mais uma olefina. Como a olefina é cíclica, o átomo de carbono da unidade carbeno está ligado a uma unidade monomérica que propicia a propagação da cadeia polimérica na presença de mais monômero, através da mesma sequência de reações. Isto continua até que todo o monômero seja consumido, uma vez que a unidade metalo-carbeno continua presente em uma das extremidades do polímero (Figura 5)⁴.

Figura 5. Ilustração do mecanismo de polimerização de olefinas via ROMP⁴.

1.2. ROMP – Ring-Opening Metathesis Polymerization

A ROMP (Ring-Opening Metathesis Polymerization), uma das vertentes da metátese de Olefinas, se apresenta como uma poderosa ferramenta para a síntese de moléculas com grande massa molecular, estereoquímica desejada e funcionalidades para diversas aplicações¹¹. A ROMP é utilizada na preparação de polímeros e copolímeros. Por sua característica única de conservar a insaturação no material polimérico formado, ela difere de outros tipos de polimerização de olefinas como: radicalar, aniônica, catiônica ou Ziegler-Natta; e essa característica da ROMP proporciona versatilidade, podendo se preparar polímeros com diversas propriedades, baseadas na manutenção da insaturação ao longo da cadeia. Vários metais têm sido utilizados na síntese de catalisadores para serem iniciadores deste tipo de reação, como o titânio, tântalo, molibdênio, tungstênio e rutênio⁴. Com o

advento dos catalisadores de molibdênio de Schrock e de rutênio de Grubbs, uma grande variedade de monômeros tem sido abordada, principalmente em sistemas contendo anéis tensionados, como o norborneno e seus derivados, permitindo a síntese de polímeros altamente funcionalizados¹².

O mecanismo da ROMP consiste em três etapas principais: iniciação, propagação e terminação¹⁻¹¹. Na etapa de iniciação (Figura 6), ocorre a coordenação da olefina ao complexo metal-carbeno, que tem a função de mimetizar uma olefina. Os elétrons d_{π} do metal, através de uma ligação de retrodoação, populam os orbitais π^* da olefina. A olefina contendo elétrons em seus orbitais π e π^* , tem sua ordem de ligação diminuída, sendo a ligação π enfraquece, ativa a olefina e rompe a dupla ligação.

INICIAÇÃO

Figura 6. Ilustração do mecanismo de polimerização de olefinas via ROMP. Etapa de iniciação.

Forma-se o intermediário ciclometalobutano, espécie instável formada pelo rompimento da ligação metal-carbeno e a olefina. Neste momento, ocorre uma [2+2] cicloadição, formando novamente um complexo contendo a ligação metal carbeno, e formando a primeira unidade polimérica. A constante de velocidade associada à formação da primeira unidade polimérica partindo de um iniciador metal-carbeno é chamada k_i .¹⁻³

Figura 7. Coordenação da (a) olefina ao centro metálico e (b) formação do ciclometalobutano em termos de orbitais moleculares^{13,14}.

Na etapa de propagação (Figura 8), outro monômero pode se coordenar ao metalo-carbeno contendo a primeira unidade polimérica, através da mesma sequência de reações da etapa de iniciação, permitindo o crescimento da cadeia polimérica. Na presença de uma quantidade n de monômero, o processo continua até que todo monômero seja consumido, pois como o catalisador continua ativo com a ligação metal-carbeno presente, se após o término de todo monômero da reação, seja adicionado mais monômero, ele será polimerizado, caracterizando uma polimerização viva (“*living polymerization*”)⁴. Se adicionar um monômero diferente do inicial, são formados copolímeros, ou seja, uma cadeia polimérica com meros diferentes que podem estar organizados em bloco ou aleatoriamente. A constante de velocidade associada à propagação da cadeia polimérica é chamada k_p .

PROPAGAÇÃO

Figura 8. Ilustração do mecanismo de polimerização de olefinas via ROMP. Etapa de propagação.

Na etapa de propagação, em determinadas circunstâncias, pode-se ocorrer reações secundárias: as reações intermoleculares (Figura 9a) e/ou intramoleculares (“back biting”)(Figura 9b), bem como a formação de oligômeros⁴.

Figura 9. Reações secundárias intermoleculares (a) e intramoleculares (b).

Na etapa de terminação (Figura 10), é adicionado um agente de transferência de cadeia ou agente de terminação, por exemplo, etil vinil éter, que tem a função de mimetizar uma olefina, e retirar o metal da cadeia polimérica para cessar a polimerização^{3-5,11}.

TERMINAÇÃO

Figura 10. Ilustração do mecanismo de polimerização de olefinas via ROP. Etapa de terminação.

Para sistemas homogêneos, onde a espécie ativa é formada *in situ*, existe o período de indução (Figura 11) que antecede a etapa de iniciação da ROMP. Nesse período a espécie ativa metal-carbeno é formada pela descoordenação de ligantes, isomerização, coordenação do grupo carbeno, ativação por luz e/ou calor, entre outras¹⁵. Devido a essa etapa adicional, as espécies ativas não são formadas todas ao mesmo tempo, propiciando assim que cadeias comecem a ser polimerizadas antes que todas as espécies ativas sejam formadas, o que acarreta em um alto índice de polidispersidade (IPD).

PERÍODO DE INDUÇÃO

Figura 11. Ilustração do mecanismo de polimerização de olefinas via ROMP. Período de indução.

Dentre os monômeros estudados na ROMP, pode-se citar o norbornadieno (NBD), dicitlopentadieno (DCPD) e 1,5-ciclooctadieno (COD), merecendo destaque o norborneno (NBE). Devido a sua fácil preparação e alta tensão anelar, polimerizando com aproximadamente completa conversão do monômero em polinorborneno com alta massa molecular, sem ocorrer nenhuma ciclização intramolecular secundária ou formação de algum subproduto importante. Polinorbornenos têm sido sintetizados devido às suas excelentes propriedades para aplicações elétricas e também ao seu baixo custo quando comparados aos outros materiais utilizados na microeletrônica. Aumentou-se o interesse na ROMP de norbornenos contendo grupos funcionais, obtendo polímeros com propriedades

atrativas e larga aplicação, devido às suas propriedades e resistência química¹⁶. Na Figura 12 é apresentado um exemplo de polinorborneno funcionalizado¹⁷.

Figura 12. Copolímero de polinorborneno funcionalizado com ϵ -caprolactana e norborneno com grupo ciano. Adaptada da referência 17.

1.3. Desenvolvimento de catalisadores para polimerizações via ROMP

Existem duas categorias de compostos empregados para metátese de olefinas. Uma delas compreende os catalisadores de primeira geração⁵. Esses compostos são aqueles em que a espécie ativa é formada *in situ* através da reação com um composto diazo, como por exemplo, o etildiazoacetato. É sabido que esses compostos se tornam catalisadores ativos através da formação da ligação carbênica em solução, porém compostos dessa natureza não resultam em boas etapas de iniciação e propagação, dificultando o estudo desses processos⁴.

A segunda categoria é a que compreende os catalisadores de segunda geração, que são compostos onde a espécie ativa é formada *ex situ*, ou seja, o

catalisador já possui a ligação metal-carbeno. Sendo assim, permite-se um estudo mais aprofundado do mecanismo das reações, pode-se até monitorar as espécies formadas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)^{1,3-5}.

Na busca por sistemas catalíticos para serem usados na metátese de olefinas, vários complexos têm sido sintetizados, tais como os complexos de Schrock (W e Mo) e Fischer (W), Tebbe (Ti), Basset (W), bem como os catalisadores de Grubbs (Ru). Alguns deles estão exemplificados na Figura 13.

Figura 13. Catalisadores para metátese de olefinas baseados em Ti, Mo, W e Ru^{3,4}.

Em 1988, o grupo de Grubbs descreveu o desenvolvimento dos primeiros sistemas de catalisadores de rutênio, utilizando o $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, bem conhecido como iniciador da reação de metátese devido a sua tolerância a oxigênio, água e grupos funcionais, permitindo polimerizações em água e alcoóis e gerando polímeros de alta massa molecular. Apesar disso, os rendimentos são baixos e é limitado para polimerizações de cicloolefinas altamente tensionadas como norborneno^{3-5,18}. Além de resistência a grupos funcionais, os catalisadores a base de rutênio apresentam maior seletividade frente às olefinas, destacando-se dentre os outros catalisadores com diferentes metais de transição (Tabela 1).

Tabela 1 - Tolerância e reatividade em reações de metátese de catalisadores de metais de transição frente a alguns grupos funcionais em ordem decrescente de reatividade.

Ru	Mo	W	Ti/Ta
olefinas	Ácidos	Ácidos	Ácidos
Ácidos	Alcoóis	Alcoóis	Alcoóis
Alcoóis	Aldeídos	Aldeídos	Aldeídos
Aldeídos	olefinas	Cetonas	Cetonas
Cetonas	Cetonas	olefinas	Éster/amidas
Éster/amidas	Éster/amidas	Éster/amidas	olefinas

Diversos estudos, tanto cinéticos quanto mecanísticos foram importantes para se chegarem aos catalisadores bem definidos desenvolvidos por Grubbs e colaboradores, conhecidos como catalisadores de primeira, segunda e terceira geração de Grubbs. O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ reagindo com difenilciclopropeno, para gerar a ligação metal-carbeno, apresentava atividade para polimerização de olefinas, porém, somente olefinas ricas em elétrons e bem tensionadas tal como o norborneno¹⁹. Substituindo PPh_3 por PCy_3 (Primeira Geração de Grubbs, **G1**), que é uma fosfina com maior ângulo de cone e maior basicidade, foi observado polimerização de olefinas pouco tensionadas e até acíclicas^{19,20}.

No ano de 1998, Grubbs reporta a troca de uma fosfina PCy_3 pelo grupamento dialquilimidazol-2-ilideno (um carbeno N-heterocíclico) gerando um catalisador com atividade catalítica superior ao **G1**, chamado de segunda geração de Grubbs, **G2**²¹. Em 2002 foram reportados os catalisadores de terceira geração de Grubbs, **G3**, onde ocorre a troca da fosfina PCy_3 por piridinas, propiciando características intrínsecas ao novo catalisador. A partir desta data, novos catalisadores baseados em Ru^{II} surgiram, como **H2**, **M2** e **M31**, através dos

pesquisadores Grubbs , Hoyeda, entre outros^{22,23}. Os catalisadores **G1**, **G2**, **G3**, **H2**, **M2** e **M31** estão apresentados na Figura 14.

Figura 14. Catalisadores para metátese de olefinas de Grubbs, Grubbs-Hoyeda e modificações^{22,23}.

A velocidade de coordenação da olefina ao metalo-carbeno é essencialmente importante e a reação não pode ser dificultada por reações paralelas entre o metal e os grupos funcionais do substrato ou espécies presentes no meio¹⁻⁵. Portanto, para se obter maior eficiência em reações, o processo via metátese deve ser catalisado por complexos que não tenham afinidade química com grupos funcionais tais como álcoois, carboxilatos, tióis, amidas, cetonas, aldeídos, etc (Tabela 1). Com ausência de reações paralelas, podem-se obter polímeros com propriedades químicas desejáveis e em grande escala. Assim, a atividade catalítica, as características dos produtos e as condições de reação são determinadas pelo tipo do metal de transição

e a combinação com os mais variados tipos de ligantes (óxidos, haletos, fosfinas, alquilas e outros)^{4,5}.

Catalisadores formados por metais do grupo da platina, em particular o rutênio^{24,25}, têm apresentado reatividade e seletividade superiores aos catalisadores derivados de titânio, tungstênio e molibdênio. São ativos em solventes polares ou próticos, tais como alcoóis, água, fenóis e em ácidos fortes, como por exemplo, ácido tricloroacético²⁶. São tolerantes a muitos grupos funcionais orgânicos, ampliando o número de substratos que podem ser usados. São ativos à pressão ambiente e operam em temperaturas abaixo de 100 °C, além das reações poderem ser conduzidas em solventes comuns sem prévia purificação²⁷.

1.4. Alguns aspectos sobre ligantes ancilares

Como já observado, a reação de polimerização via metátese, bem como as propriedades dos polímeros sintetizados, dependem do tipo de metal empregado. Como se trata de complexos, a atividade catalítica deste metal vai depender da natureza dos ligantes coordenados ao centro metálico que não são envolvidos diretamente na reação, denominados ligantes ancilares^{3-8,18-23}.

Os ligantes ancilares com diferentes características estéricas e eletrônicas podem modificar o processo catalítico, produzindo polímeros com diferentes propriedades, como a massa molecular, o IPD e sua microestrutura^{1,18,22,23}.

Por exemplo, os ligantes de fósforos trivalentes (fosfinas, PR_3 , ou fosfitos, $P(OR)_3$) favorecem a atividade do metal (Figura 15), controlando a densidade eletrônica no centro metálico e os efeitos estéricos na esfera de coordenação²⁸⁻³¹. Isto reflete na formação das ligações com os substratos (olefina), bem como na descoordenação dos produtos (nova olefina ou polímero)^{32,33}. Assim, os efeitos

(natureza cinética) e influência (natureza termodinâmica) dos ligantes ancilares em catálise homogênea, em geral, são de importância significativa no rendimento e seletividade de reação^{1,29-32}.

Figura 15. Exemplos de fosfinas e fosfito.

Fósforo trivalente possui orbitais capazes de aceitarem elétrons dos orbitais d_π dos metais de transição, formando em adição à ligação- σ ligante $\rightarrow$ metal, uma ligação- π de retro-doação metal $\rightarrow$ ligante (Figura 16). A versatilidade dos compostos de fósforo está associada ao fato destes ligantes serem bons labilizantes no centro metálico e estabilizarem baixos estados de oxidação dos metais²⁹⁻³². Ainda, podem ser volumosos, o que faz com que formem complexos que liberem facilmente sítios na esfera de coordenação do centro metálico para a ativação por coordenação dos substratos²⁹⁻³¹.

Figura 16. Ligação- σ e ligação- π entre metal e ligantes fosforados (retrodoação).

Rutênio(II) apresenta configuração eletrônica d^6 , sendo um bom íon metálico para se ligar a ligantes ancilares de fosfinas ou fosfitos²⁹. Complexos de $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-P}^{\text{III}}$ têm atuado como catalisadores homogêneos em reações de polimerização via

metátese^{5,19-22,32}. Neste tipo de complexo, o rutênio apresenta-se com spin baixo, comportando-se como moderado σ -receptor e bom π -doador de elétrons³³⁻³⁵.

Em estudos sobre a reatividade do complexo de Grubbs $[\text{RuX}_2\text{P}_2(=\text{CHR})]$ em RCM variando-se a fosfina (P) e o haleto (X), observou-se que a atividade catalítica era maior quanto maior o ângulo de cone e maior o caráter doador- σ da fosfina, e quanto menor e menos elétron-doador fosse o haleto²⁰. Ainda, neste mesmo estudo, observou-se que ocorre descoordenação da fosfina para que ocorra a coordenação da olefina, lembrando um processo do tipo dissociativo²⁰. Em outros estudos, foram substituídas uma ou duas fosfinas por carbenos N-heterocíclicos¹⁹⁻²⁴ devendo-se observar que nos carbenos N-heterocíclicos os sítios ligantes não são os átomos de nitrogênio.

Observou-se que a combinação dos carbenos N-heterocíclicos e ligantes fosfinas sobre o centro de rutênio melhoram o desempenho do catalisador e também as características dos polímeros sintetizados²¹⁻²³.

Complexos metálicos com ligantes com características doadoras tais como aminas, despertam também interesse por causa da sua habilidade em labilizar ligantes *cis* ou *trans* posicionados em relação aos outros ligantes²⁰. Este tipo de complexo tem facilitado diversas transformações estequiométricas e catalíticas de moléculas orgânicas, tais como tautomerizações de acetileno para vinilideno, ou conversões de metal- $(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)$ para metal- $(\text{H})(\eta^1\text{-CH}=\text{CH}_2)$ ¹⁶. Esses compostos são efetivos precursores para oligomerizações e polimerizações de olefinas, carbonilações de metanol e acetato de metila, e hidrogenações³⁴.

Nas últimas quatro décadas, diversos trabalhos tem sido publicados em torno da química de sulfóxidos. Inicialmente pela química de coordenação de sulfóxidos, deu-se devido ao descobrimento do dimetilsulfóxido como reagente e solvente.

Embora sejam conhecidos diversos complexos com vários metais, o interesse é voltado principalmente para complexos de rutênio. O complexo de maior destaque da série rutênio-DMSO, o *cis*-diclorotetrakisdmso, foi descoberto na década de 70³⁶. Devido a configuração geométrica dos ligantes DMSO no *cis*-[RuCl₂(S-DMSO)₃(O-DMSO)], onde tem-se três S-DMSO e um O-DMSO coordenados ao metal, este complexo apresenta características que o tornam excelente material de partida para síntese de novos complexos de rutênio (II), dada a presença de um sítio lábil (O-DMSO)³⁷. Isto favorece reação de substituição para preparação de diversos derivados. Tem-se observado que uma grande parcela destes derivados apresenta fórmula geral [RuCl₂(DMSO)₂(L)_n], onde n = 1 ou 2, e L é um ligante diferente de sulfóxido, em sua maioria nitrogenados³⁶⁻³⁸. Além do ligante O-DMSO, um dos S-DMSO equatorial é facilmente labilizado provendo a substituição destes na presença de excesso de ligantes. A substituição dos quatro ligantes DMSO não é comum, exceto condições drásticas³⁶. Também, a labilização dos cloretos não é favorecida³⁹. Em todos os derivados, os DMSO que permanecem na esfera de coordenação estão ligados pelo átomo de enxofre³⁹.

Assim como ligantes fosforados, ligantes nitrogenados e outros podem ser empregados como ligantes ancilares, desde que não envenenem o catalisador.

1.5. A pesquisa sobre Metátese de Olefinas no IQSC

A pesquisa tem se voltado para a síntese e aplicação de catalisadores em metátese do tipo ROMP, em meio aquoso ou orgânico. Existe o interesse no desenvolvimento de complexos de Ru^{II} e de Ru^{III} com diversos ligantes ancilares contendo átomos de enxofre^{II}, fósforo^{III} ou nitrogênio^{III} como elementos de coordenação. Existe a preocupação no desenvolvimento de sistemas que propiciem

a reatividade química mediante condições tropicais do Brasil (luz, calor e umidade; e até mesmo a presença de O₂). O balanço eletrônico no complexo é explorado como uma ferramenta fundamental, buscando para tanto o uso de ligantes relativamente simples de serem adquiridos. Os efeitos estéricos também são explorados⁴⁰.

Estudos alavancaram o desenvolvimento de complexos contendo simultaneamente ligantes de P e N trivalentes do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{III}})_x(\text{N}^{\text{III}})_y]$ ^{41,42}. Foi observado o efeito das aminas cíclicas e acíclicas como ligantes ancilares na atividade catalítica. Algumas aminas que já foram utilizadas são: piperidina, piridina, 4-picolina, 4-aminopiridina, isonicotinamida, N-(2-hidroxietil)-isonicotinamida, imidazol, 2-metilimidazol, pirazina, difenilamina, dietanolamina, trietanolamina, anilina ou trietilamina⁴²⁻⁴⁵. Os rendimentos dos polímeros formados variaram entre 30% e 100% à temperatura ambiente ou a 50 °C, com 1 a 5 minutos de reação, em CHCl₃, variando o tipo de ligante nitrogenado. Para as aminas cíclicas, pode-se citar como exemplo, o complexo pentacoordenado $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ ⁴¹. Este complexo polimeriza prontamente norborneno de forma quantitativa à temperatura ambiente, na presença de 5 µL de EDA, sendo melhor que o complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. Isso ocorre usando a razão molar $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ de até 5000/1, resultando em polímero monodisperso ($M_w/M_n = 1,05$) e com cadeias longas ($M_n = 2,6 \times 10^6$). Para as aminas acíclicas, pode-se citar, o complexo hexacoordenado $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{anilina})_2]$ ⁴⁴ que nas mesmas condições de reação, rende polímeros poucos dispersos ($M_w/M_n = 1,62$) e com cadeias longas ($M_n = 9,4 \times 10^4$). O centro metálico neste polímero mostra-se ativo na presença de mais monômeros, caracterizando o processo de “living polymerization”. Outro exemplo, é o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{secbutilamina})_2]$ ⁴⁴, neste caso, a reação é semi-quantitativa (92%), com baixa distribuição de peso molecular ($M_w/M_n = 1,37$), demonstrando que mesmo um

complexo hexacoordenado com ligantes relativamente simples, pode ser ativo em metátese de olefinas. Estas aminas ilustram tipos bem distintos de ligantes em termos de valores de pK_a e ângulo de cone (θ) para atuarem como ligantes ancilares. Por exemplo, ^{sec}butilamina apresenta $\theta \approx 113^\circ$ e $pK_a = 10,6^{44}$, e anilina apresenta $\theta \approx 111^\circ$ e $pK_a = 4,60^{44}$. (Figura 17)

Figura 17. Complexos sintetizados pelo grupo⁴⁴.

Considerando-se esses resultados⁴⁰⁻⁴⁴, conclui-se que as aminas são ativas e promissoras para as reações de ROMP de norborneno e de outras olefinas cíclicas (norbornadieno, norbornenos substituídos e 7-oxanorbornenos substituídos). O emprego de aminas como ligantes ancilares deve-se ao fato de serem mais comuns para serem obtidas em grande variedade no mercado nacional e serem de fácil manuseio.

1.6. O auxílio da química teórica na determinação de mecanismos de reação

O estudo teórico sobre os mecanismos de reação de compostos de coordenação pode ser considerado uma ferramenta poderosa para propor novos

catalisadores. A química teórica evoluiu significativamente nas últimas décadas e agora é capaz de prever satisfatoriamente muitas propriedades importantes das espécies que participam no mecanismo de catálise, baseando-se em diferentes métodos computacionais⁴⁶⁻⁴⁷. Neste aspecto, os cálculos podem levar a resultados importantes nos casos em que os dados experimentais são difíceis de serem obtidos. Dentre essas contribuições, podemos citar as investigações realizadas por Koga e Morokuma, Musaev e Morokuma, Ziegler e Salahub et al.⁴⁸, que investigaram a aplicação de métodos *ab initio* e Teoria do Funcional de Densidade (DFT – do inglês “*Density Functional Theory*”) para estudos de estrutura eletrônica em complexos de metais de transição. Com essa simplicidade e uma acurácia notável, os métodos desenvolvidos segundo a DFT ganharam uma enorme popularidade nos últimos anos, sendo considerados referência em cálculos envolvendo metais de transição⁴⁹.

1.7. Proposta de trabalho

Complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{aminas acíclicas})_x]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{aminas cíclicas})_x]$ tem sido sintetizados a partir da reação entre $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e aminas, para serem utilizados na reação de ROMP, onde tem sido concluído a efetiva participação das aminas como ligantes ancilares (Tabela 2)⁴⁴. Um fator de destaque é o ângulo de cone (θ), bem como deve ser considerado o caráter doador- σ avaliado pelo valor de pK_a . A Tabela 2 apresenta resultados referentes às reações de ROMP de norborneno (NBE), onde muitos complexos com aminas apresentaram boas reatividades⁴⁴.

Tabela 2 - Resultados de ROMP de norborneno (NBE) com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{L}_x]$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$, $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5.000$, $5 \mu\text{L}$ EDA em CHCl_3 ⁴⁴.

Ligante ancilar (L)	pK _a	θ	x	Temp.(°C)	T(min)	Rend (%)	M _n (10 ⁴)	M _w /M _n
PPh ₃	2,73	145°	1	50	5	63	190	1,40
imidazol	6,95	82,9°	2	50	5	19	3.0	6,30
NH(EtOH) ₂	8,96	125°	2	50	5	30	89	1,57
N(EtOH) ₃	7,76	150°	2	50	5	36	23	2,43
4-H ₂ N-py	9,17	91,9°	2	50	5	63	19	1,80
py ^a	5,23	91,9°	2	50	5	67	4.2	1,32
NEt ₃	10,8	150°	NI	TA	5	67	64	2,00
4-H ₃ C-py ^a	5,98	91,9°	2	50	5	70	4.3	1,46
NH ₂ Ph	4,60	111°	2	50	5	78	9.4	1,62
4-H ₃ C-py ^a	5,98	91,9°	2	50	120	83	80	1,72
NH ₂ ^s Bu	10,6	113°	2	TA	5	85	73	1,46
NHPh ₂	0,78	136°	NI	50	5	90	62	1,90
NH ₂ ^s Bu	10,6	113°	2	50	5	92	62	1,37
4-H ₂ NC(O)-py	3,61	91,9°	2	50	5	94	17	1,45
4-H ₂ NC(O)-py	3,61	91,9°	2	50	120	94	83	1,20
NEt ₃	10,8	150°	NI	50	5	98	69	1,70
piperidina	11,2	121°	1	TA	<1	99	120	1,90

NI = complexo não foi isolado; ^a $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 3000$; TA = Temperatura ambiente.

Atentando para as variações causadas pelos efeitos estéricos e eletrônicos dos ligantes, pode-se observar os dados publicados pelo grupo onde esses efeitos são primordiais para a atividade dos complexos sintetizados⁴².

Complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})_x]$, com NH₂Ph ($x = 2$), NH₂Bz ($x = 2$) e NHBuPh ($x = 1$) na presença de EDA, tem sido aplicados em reações de ROMP de norborneno (NBE), norbornadieno (NBD) e dicitopentadieno (DCPD). Rendimentos quantitativos de poliNBE foram obtidos a 50 °C por 30 min usando

[RuCl₂(PPh₃)₂(NH₂Ph)₂], e por 5 min usando [RuCl₂(PPh₃)₂(NH₂Bz)₂]. Isso ocorreu a 25 °C por 5 min quando foi usado [RuCl₂(PPh₃)₂(NHBuPh)],. Os valores do índice de polidispersidade (IPD) variaram de 3,5 a 1,6 ($M_w = 10^4$ - 10^5 g mol⁻¹). O complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(NHBuPh)] foi ativo para ROMP de NBD e DCPD, bem como para copolimerização de NBE com NBD ou com DCPD. O maior caráter σ -doador de NH₂Bz em [RuCl₂(PPh₃)₂(NH₂Bz)₂], em relação a NH₂Ph em [RuCl₂(PPh₃)₂(NH₂Ph)], favoreceu a reatividade do complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(NH₂Bz)] que é hexacoordenado como [RuCl₂(PPh₃)₂(NH₂Ph)]. O ângulo de cone de NHBuPh definiu a pentacoordenação em [RuCl₂(PPh₃)₂(NHBuPh)] e a sua melhor reatividade para ROMP, apesar do baixo caráter σ -doador como o de NH₂Ph⁴⁴.

Considerando a atividade das aminas acíclicas, esse trabalho tem como proposta fazer a variação do ligante L em *cis*-[RuCl₂(DMSO)₃(L)], no qual serão analisados conforme suas propriedades eletrônicas e estéricas. Assim, pretende-se estudar complexos de Ru^{II} simultaneamente coordenado com DMSO e amina acíclica do tipo NH₂Bu⁴⁴, com o intuito de avaliar a atividade catalítica destes complexos como iniciadores de reações de ROMP. Este estudo auxiliará no sentido de melhorar o conhecimento da influência das aminas como ligantes ancilares em reações de metátese.

Ainda no âmbito desta proposta de trabalho, assim como determinar atividade catalítica dos diversos tipos de catalisadores, é importante determinar como se dá o seu funcionamento, determinar seu mecanismo é de suma importância.

Com isso, este trabalho leva também como proposta a combinação de dados teóricos e experimentais do complexo iniciador [RuCl₂(PPh₃)₂(piperidina)], bem como, a reação de ROMP de norborneno envolvendo este catalisador.

A proposta é combinar dados oriundos dos cálculos de estrutura eletrônica, otimização de geometria, estados de transição calculados através de métodos computacionais baseados em DFT – Density Functional Theory com dados oriundos de experimentos baseados na técnica de Ressonância magnética nuclear de ^{31}P e ^1H para elucidar o mecanismo de ROMP para esse tipo de catalisador.

É importante ressaltar que a pesquisa aqui proposta baseia-se na combinação de resultados teóricos e experimentais. Tal abordagem é mais propensa a ter sucesso na busca do caminho mais plausível para essa reação.

2. OBJETIVOS

Os objetivos deste projeto são divididos em Objetivos I e Objetivos II:

2.1. Objetivos referentes a Parte I

- a) Sintetizar e caracterizar complexos de Ru(II) coordenados simultaneamente a DMSO e amina acíclica NH_2Bu ;
- b) Aplicar os complexos sintetizados em reações de polimerização via ROMP de norborneno, norbornadieno e dicitlopentadieno.
- c) Estabelecer uma correlação entre os rendimentos dos polímeros isolados com as características dos complexos.
- d) Avaliar a influência da isomeria *cis/trans* nos complexos formados.

2.2. Objetivos referentes a Parte II

- a) Interpretar os dados obtidos dos ensaios computacionais para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ para a elaboração de ensaios experimentais.
- b) Realizar estudos cinéticos utilizando espectrofotometria na região do Ultra violeta – Visível.
- c) Aplicar o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ na ROMP de NBE utilizando como fonte de carbeno os diazocompostos TBDA e BDA.
- d) Realizar estudos de espectroscopia de ressonância magnética de ^{31}P na polimerização de NBE utilizando EDA, TBDA e BDA.
- e) Interpretar simultaneamente os dados computacionais e experimentais para determinação do mecanismo de polimerização do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Procedimento Geral

Todas as sínteses dos complexos aconteceram sob atmosfera de argônio. Os possíveis traços de oxigênio do argônio comercial foram eliminados conduzindo-os através de frascos lavadores contendo íons Cr^{2+} , resultado da solução ácida de Cr^{3+} na presença de amalgama de zinco.

Os solventes (metanol, acetona, clorofórmio e *n*-hexano) foram de grau HPLC da J. T. Baker ou Tedia e usados como adquiridos. O éter etílico, da Mallinckrodt, foi destilado ao abrigo da luz, em seguida misturado a sulfato ferroso amoniacal, filtrado, e tratado com sódio metálico ao abrigo da luz por 24 h. Os reagentes utilizados foram $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, norborneno (biciclo[2.2.1]hepta-2-eno; NBE), norbornadieno (biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno; NBD), dicitlopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3,8-dieno; DCPD), dimetilsulfóxido (DMSO), ⁿbutilamina (ⁿbutN) e etildiazoacetato (EDA), da Aldrich. Para os estudos de RMN de foi utilizado CDCl_3 (Tedia) 99%. Temperatura ambiente (TA) foi de 25 ± 1 °C.

3.2. Síntese dos Complexos

3.2.1. Síntese do complexo *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-DMSO})_3(\text{O-DMSO})]$ (**2**)

A síntese foi feita seguindo a metodologia descrita por Alessio e Calligaris³⁷ com modificações. $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (1.52 mmol; 0.47 g) foi adicionado em uma solução degaseada de dimetilsulfóxido puro (15 mL). Após a dissolução do sal de Ru, a

solução foi deixada em banho de silicone (210 °C) em sistema de refluxo. Após ~5 min a solução se tornou amarelo-escura e o balão foi removido do banho de silicone. O solvente foi totalmente removido até a precipitação de um pó amarelo formado por *fac*-[RuCl₂(S-DMSO)₃(O-DMSO)]. O complexo foi lavado com acetona gelada, filtrado e seco a vácuo. Rendimento 85%.

3.2.2. Síntese do complexo *trans*-[RuCl₂(DMSO)₄] (**4**)

O complexo **4** foi obtido *in situ* fotoquimicamente a partir de **2** usando irradiação (comprimento de onda; 350 nm) como descrito na literatura³⁷.

3.2.3. Síntese do complexo *fac*-[RuCl₂(DMSO)₃(ⁿbutilamina)] (**1**)

Em uma solução de ⁿbutilamina (0.84 mmol) e, acetona/CHCl₃ (10:5 mL) foi adicionado o complexo **2** (0.42 mmol). A mistura resultante foi agitada magneticamente por 3 h a temperatura ambiente. O volume de solução foi reduzido para ~5 mL por evaporação de solvente mediante fluxo de argônio. Hexano gelado foi adicionado e a solução foi mantida no freezer para render cristais amarelos. Os cristais foram filtrados e lavados com hexano e seco a vácuo. Rendimento 90%.

3.2.4. Síntese do complexo *mer*-[RuCl₂(DMSO)₃(ⁿbutilamina)] (**3**)

O complexo **3** foi obtido *in situ* fotoquimicamente a partir de **1** usando irradiação (comprimento de onda; 350 nm) como descrito na literatura³⁷.

3.2.5. Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ (**5**)

O complexo **5** foi obtido através da síntese do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ com a amina piperidina (pip) como descrito na literatura⁴².

3.3. Procedimento Geral para ROMP de norborneno, norbornadieno e dicitlopentadieno

Em um típico experimento de ROMP, 2.1 μmol de catalisador (**1** – **4**) foi dissolvido em 2 mL de CHCl_3 , determinada quantidade de monômero (NBE, NBD ou DCPD) e 5 μL de EDA foram adicionadas ao balão (no caso dos complexo *trans*, a solução foi irradiada por luz em 350 nm por 20 min). A solução foi deixada por diferentes períodos a 25 ou 50 ± 1 °C em banho de silicone. A TA, ~5 mL de metanol foi adicionado à solução e o polímero foi filtrado, lavado com metanol e seco a vácuo a 27 °C até uma massa constante ser alcançada. Os rendimentos reportados são medias dos valores de corridas feitas pelo menos três vezes, com um máximo de erro de 10%.

Os monômeros utilizados são apresentados abaixo. (Figura 18)

Norborneno (NBE)

Norbornadieno (NBD)

Dicitlopentadieno (DCPD)

Figura 18. Monômeros utilizados.

3.4. Estudos de ^{31}P RMN do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$

3.4.1. *Espectro de ^{31}P RMN do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ na presença de EDA, TBDA e BDA e NBE*

Em um tubo de RMN foram adicionados 15 mg de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ em CDCl_3 e o espectro de ^{31}P RMN foi registrado dentro de 10 minutos. Após o espectro ter sido obtido, foi adicionado EDA/TBDA/BDA no mesmo tubo de RMN e outro espectro foi registrado. Em seguida, NBE foi adicionado à mistura e o espectro foi novamente medido.

3.4.2. *Espectro de ^{31}P RMN de EDA, TBDA e BDA na presença de PPh_3*

Em um tubo de RMN foram adicionados PPh_3 e EDA em quantidades equimolares, em CDCl_3 , e o espectro de ^{31}P NMR foi registrado dentro de 10 minutos.

3.4.3. *Espectro de ^{31}P RMN do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ na presença de EDA, TBDA e BDA à baixa temperatura*

Em um tubo de RMN com CDCl_3 foram adicionados 15 mg de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ a 40°C negativos. Após esse procedimento, meia razão molar de EDA foi adicionada ao tubo e o espectro de ^{31}P RMN foi instantaneamente registrado.

3.5. Instrumentação

Análises elementares de CHN foram realizadas usando um EA1110 CHNS-O Carlo Erba Instrument. Espectros de infravermelho foram feitos em pastilhas de Csl (1:100) em um Bomem FTIR MB 102. Espectros de RMN ^{13}C , ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ foram obtidos em CDCl_3 a $25,0$ ou $-40\text{ }^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ usando um Agilent MR 500 Ultrashield espectrômetro. O deslocamento químico foi reportado em ppm relativo à frequência do TMS ou à frequência de 85% H_3PO_4 .

3.6. Detalhes computacionais

Os cálculos de estrutura eletrônica do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ foram realizados com o pacote Gaussian 03. Quase todos os resultados teóricos desse trabalho foram obtidos com o funcional B3LYP e o conjunto de base LanL2DZ (*Los Alamos National Laboratory 2-double-zeta basis sets*). Os deslocamentos químicos de ^{31}P , em ppm, foram determinados em relação ao ácido fosfórico. Finalmente, a busca pelos estados de transição foi feita através do método STQN (do inglês - “*Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton*”) nas variantes QST2 e QST3^{50,51}.

3.7. Voltametria cíclica

As análises de voltametria cíclica dos complexos foram feitas em um potenciostato PAR Model 264A, utilizando eletrodos de Pt como eletrodo de trabalho e contra-eletrodo, e eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência. O

eletrólito foi TBA (Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio) em CH_2Cl_2 na concentração de 0,1 M e os complexos como analito na concentração de 0,001 M.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES: PARTE I

4.1. Análise Elementar e sínteses

A Tabela 3 apresenta os resultados de análise elementar (CHN) para o complexo isolado a partir da reação de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e DMSO, e do complexo resultante de **2** com a amina n butilamina. Observa-se que os valores experimentais são consistentes com complexos hexacoordenados. Em **1** se deu a substituição de uma molécula de dimetilsulfóxido (DMSO) por uma amina alifática no complexo precursor. Em **5** o complexo se apresenta pentacoordenado com a substituição de uma molécula de PPh_3 pelo ligante piperidina.

Tabela 3 – Dados da análise elementar para os complexos de Ru^{II} sintetizados.

Análise elementar: Esperado (Obtido)				
Complexos	%C	%H	%N	%S
1 <i>fac</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$	19.8(20.1)	5.0(4.9)	-	26.5(26.2)
2 <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$	-	-	-	-
3 <i>fac</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_3(n\text{butN})]$	25.1(25.2)	6.1(6.2)	3.0(3.0)	20.0(19.7)
4 <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_3(n\text{butN})]$	-	-	-	-
5 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$	63.1 (63.0)	5.2 (5.1)	1.8 (1.7)	-

Pode-se interpretar que todos os complexos são hexacoordenados devido ao baixo ângulo de cone dos ligantes envolvidos (Cl^- , DMSO, $n\text{butN}$; $\theta = 90^\circ$), exceto o complexo contendo a amina piperidina, o qual se apresenta pentacoordenado.

As espécies **3** e **4** não foram isoladas. Foram geradas em solução por irradiação²³.

4.2. Análise espectroscópica na região do infravermelho

Os espectros do complexo precursor 2 e complexo 1 são apresentados na Figura 19.

Figura 19. Espectro de FT-IR para o complexo *fac*-[RuCl₂(DMSO)₃(butilamina)] em pastilha de Csl. Precursor *fac*-[RuCl₂(S-DMSO)₃(DMSO)] em preto.

O espectro do complexo apresenta bandas características de compostos contendo sulfóxidos ligados e centros metálicos^{23,52} na região de 915 - 1120 cm⁻¹, que correspondem ao modo vibracional de estiramento $\nu_{S=O}(\text{O-DMSO})$ e $\nu_{S=O}(\text{S-DMSO})$ e vibrações de estiramento $\nu(\text{C-H})$ na região de 2900 - 3020 cm⁻¹ com intensidade variável. Essas bandas são atribuídas ao ligante DMSO. Observa-se a banda em 915 cm⁻¹ no complexo precursor correspondente ao ligante DMSO ligado

ao centro metálico pelo átomo de oxigênio, e não pelo enxofre como nos outros ligantes DMSO. No complexo após a coordenação da amina, essa banda é inexistente, o que indica que o ligante O-DMSO é mais facilmente substituído pela amina²³, reflexo da baixa oxofilicidade do Ru^{II} que mesmo só permite a coordenação do ligante DMSO pelo átomo de oxigênio devido ao alto caráter π -retirador do mesmo, diminuindo a deficiência eletrônica no centro metálico. Em adição, as bandas na região de 2900 – 3020 cm⁻¹ correspondem ao estiramento C-H das metilas e metilenos do ligante butilamina, bem como a banda do estiramento N-H do ligante amina⁴⁸ na região de 3100-3300 cm⁻¹.

4.3. Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e ¹³C

O espectro de RMN ¹H em CDCl₃ do complexo *fac*-[RuCl₂(DMSO)₃(butilamina)] (Figura 20) mostram sinais característicos aos ligantes utilizados no complexo^{53,54}.

É possível ver em 0,92 ppm um tripleto referente aos hidrogênios do carbono terminal da butilamina, sendo os hidrogênios mais blindados, aparecem em menor ppm. Pode-se ver em 1.36 ppm e 1.54 ppm os hidrogênios dos metilenos internos da butilamina, um sexteto referente aos hidrogênios do carbono mais distante do sítio coordenante e um quinteto referente aos hidrogênios do carbono intermediário, em 2.72 ppm é possível ver um quinteto referente aos hidrogênios do carbono ligado diretamente ao átomo de nitrogênio, e em 1.60 ppm é visto o sinal dos hidrogênios dos átomos de nitrogênio. Em 3.42 ppm é visto um tripleto referente aos sinais das metilas dos ligantes DMSO.

Analisando as integrais para os grupos de sinais vistos no espectro é encontrado que para o tripleto em 0.92 ppm tem-se 3H equivalentes, para o sexteto

em 1.36 ppm tem-se 2H equivalentes, para o quinteto/singlete em 1.56 e 1.60 ppm tem-se integral equivalente a 4H, e para o tripleto em 3.42 ppm tem-se integral equivalente para 18H dos 3 ligantes DMSO.

Figura 20. Espectro de RMN ^1H em CDCl_3 para *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_3(\text{butilamina})]$ (1).

O espectro de RMN ^{13}C em CDCl_3 do complexo *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_3(\text{butilamina})]$ (Figura 21) mostram sinais característicos aos ligantes utilizados no complexo.

É possível ver em 13.75 ppm o sinal referente ao carbono terminal da butilamina, sendo o carbono mais blindado, aparece em menor ppm. Pode-se ver em 19.82 ppm e 34.91 ppm os carbonos internos da butilamina, respectivamente, sendo um o carbono mais distante do sítio coordenante e mais blindado e o outro o carbono mais desblindado dentre eles, em 43.91 ppm é possível ver o sinal referente ao carbono ligado diretamente ao átomo de nitrogênio e, portanto, mais desblindado que todos os outros.

Figura 21. Espectro de RMN ^{13}C em CDCl_3 para $\text{fac}[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_3(\text{butilamina})]$ (1).

Em uma análise inicial, esperava-se apenas um sinal para os carbonos das metilas dos ligantes DMSO, porém são vistos três sinais diferentes, em 46.15, 46.26 e 47.88 ppm. Após a visualização de mais de um sinal para os átomos de carbono dos ligantes DMSO, e observando a estrutura do complexo, é possível separar em dois grupos de sinais, os sinais dos carbonos dos ligantes DMSO *trans*-posicionados a ligantes cloreto (46.15 e 46.26 ppm), e o sinal do carbono do ligante DMSO *trans*-posicionado ao ligante butilamina (47.88 ppm). Porém ainda é visto um deslocamento de 0.11 ppm entre o sinal dos carbonos dos ligantes DMSO *trans*-posicionados a ligantes cloreto, e isso pode ser atribuído as ligações de hidrogênio entre os hidrogênios do ligante butilamina com um dos ligantes DMSO *trans*-posicionados a ligantes cloreto, e isso pode ser atribuído as ligações de hidrogênio entre os hidrogênios do ligante butilamina com um dos ligantes DMSO *trans*-posicionados a um cloreto. Em adição, o mesmo cloreto faz ligação de hidrogênio com outro hidrogênio da *n*-butilamina.

4.4. Caracterização por Espectroscopia Eletrônica na Região do Uv-Vis

Experimentos foram feitos para verificar as transições eletrônicas nos complexos em solução. Como comparação, na Figura 22 é mostrado o espectro do complexo **2**, *fac*-[RuCl₂(DMSO)₄], o qual mostra um comportamento estável a 25 °C em CHCl₃ para os 60 min investigados, como descrito na literatura³⁷. O espectro eletrônico para o complexo **1**, *fac*-[RuCl₂(DMSO)₃(*n*-butilamina)], a 25°C em CHCl₃ por 60 min é mostrado na Figura 22, e é observado que o complexo é, também, estável a temperatura ambiente. Transições eletrônicas são observadas em 308/355 nm para o complexo **2** e, 294/355 nm para o complexo **1**. Essas transições são observadas numa região de alta energia, uma vez que os ligantes DMSO, que são ligantes de campo forte, desdobram fortemente o campo cristalino nesses sistemas.

Figura 22. Espectros eletrônicos de *fac*-[RuCl₂(DMSO)₄], complexo **2** e *fac*-[RuCl₂(DMSO)₃(*n*-butilamina)], complexo **3** em CHCl₃ a 25 °C.

Os complexos foram irradiados usando um simples reator acoplado com uma lâmpada UV (350 nm) o qual permitiu mostrar as mudanças nos espectros eletrônicos, demonstrando a sensibilidade desses compostos frente à irradiação (Figura 23a-b). Inicialmente, para o complexo **1** é possível observar a inversão da intensidade das bandas em 355 e 294 nm, e após isso, o desaparecimento da banda em 355 nm e o surgimento de bandas em 430 e 610 nm. É conhecido da literatura [ref] que a inversão das intensidades das bandas na região de alta energia é devido a isomerização *cis/trans* dos ligantes cloreto nos complexos contendo ligantes DMSO para gerar o complexo **4**, *trans*-[RuCl₂(DMSO)₄], a partir do complexo **2**, *mer*-[RuCl₂(DMSO)₄]. Analogamente, o mesmo é aplicado ao complexo **1**, *fac*-[RuCl₂(DMSO)₃(*n*-butilamina)], isomerizando-o para o esperado complexo **3**, *mer*-[RuCl₂(DMSO)₃(*n*-butilamina)]. Após longa exposição à radiação pode ter ocorrido processos de oxirredução e/ou mudanças na geometria do complexo gerando transições eletrônicas na região de baixa energia.

Figura 23 (a) Espectro eletrônico de *fac*-[RuCl₂(DMSO)₃(*n*-butilamina)] (**1**) em CHCl₃ sobre irradiação em 350 nm, analisado de 1 em 1 minuto. Ru^{II} = 2.15x10⁻³ mol.L⁻¹ a 25 °C. **(b)** Espectro eletrônico de *fac*-[RuCl₂(DMSO)₄] (**2**) em CHCl₃ sobre irradiação a 350 nm, analisado de 1 em 1 minuto. Ru^{II} = 5.2x10⁻⁴ mol.L⁻¹ a 25 °C.

Na Figura 24, mostrado o gráfico de absorvância vs tempo de irradiação para as bandas em 430 e 436 nm, dos complexos 1 → 3 e complexos 2 → 4, respectivamente. É possível ver que as curvas mostram praticamente o mesmo perfil para ambos os complexos, com a mesma velocidade de isomerização no início da reação e uma leve diferença após esse tempo, provavelmente decido a influência de outras absorções em regiões próximas. Essa é uma informação importante, pois mostra que a velocidade de isomerização ocorre quase que praticamente ao mesmo tempo.

Figura 24. Gráfico para absorvância x tempo de irradiação para os complexos 2 → 4 em 436 nm e complexos 1 → 3 em 430 nm.

Um experimento foi feito para avaliar as propriedades fotoquímicas do novo complexo 1, onde foi irradiado por 1 min com radiação em 350 nm e imediatamente após a irradiação foi feito uma análise no espectrofotômetro e fluorímetro (Figura 25).

Figura 25. Espectro eletrônico do complexo *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_3(\text{butilamina})]$ (1) em CHCl_3 . Excitação no comprimento de onda de 350 nm. $\text{Ru}^{\text{II}} = 2.15 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ a 25 °C.

4.5. Caracterização por Voltametria Cíclica dos complexos

O voltamograma para o complexo **1**, $fac-[RuCl_2(DMSO)_3(n\text{-butilamina})]$ é mostrado na Figura 26. O complexo apresenta um par redox com pico anódico em + 0,42 V e pico catódico em + 0,35 V. Não é visto nenhum outro processo redox no complexo.

Comparando o par redox para o complexo **2** utilizado, $fac-[RuCl_2(DMSO)_4]$, que tem valor de + 1,55 V^{36,37}. Dessa forma, é possível deduzir o efeito da coordenação da amina no complexo, que diminui muito o valor de potencial, tornando o complexo mais sujeito a oxidação.

Figura 26. Voltamograma cíclico para os complexos $fac-[RuCl_2(DMSO)_3(n\text{-butilamina})]$ (**1**) e $fac-[RuCl_2(DMSO)_4]$ (**2**) em CH_2Cl_2 a temperatura ambiente.

4.6. Dados Cristalográficos

A estrutura molecular do complexo **1** é mostrada na Figura 27. Os dados do cristal são mostrados na Tabela 4 e os parâmetros geométricos selecionados são listados na Tabela 5. Um estudo de difração de raio-x de um monocristal de **1** mostra um complexo com estrutura como segue, *fac*-[RuCl₂(DMSO)₃(butilamina)], e os dados cristalográficos estão em conformação com os dados de FT-IR, ¹H e ¹³C-RMN.

A Figura 28 mostra que a rede cristalina consiste em um bloco binuclear com ligações de hidrogênio entre as estruturas mononucleares. As ligações de hidrogênio entre Ru-Cl e H-NH-but de ambas moléculas, formam um ciclobutano contendo 2 íons cloreto e 2 H, em outras palavras, o mesmo hidrogênio tem duas ligações de hidrogênio com 2 diferentes átomos de cloro. Os comprimentos de ligação e ângulos para os átomos que compõem o ciclobutano são [N1...Cl1 = 3.034(2) Å, N1-H1A...Cl1 = 103.0°], [N1...Cl1' = 3.621(3) Å, N1-H1A...Cl1' = 165.0°], e a operação de simetria ('): -x+1, -y+1, -z+2. Em adição, existem outras duas ligações de hidrogênio, entre DMSO---H-NH, com distância de ligação e ângulo de ligação de [N1...O1 = 2.872(3) Å, N1-H1B...O1 = 112.7°].

Figura 27. Representação elipsóide da estrutura molecular de *fac*-[RuCl₂(DMSO)₃(*n*-butilamina)]. Parte do grupo butil (C5 e C6) estão desordenados em duas diferentes posições com ocupação de 70.4% para A e 29.6% para B.

Figura 28. Ligações de hidrogênio observadas na estrutura do cristal de *fac*-[RuCl₂(DMSO)₃(*n*-butilamina)].

Observando os átomos diretamente ligados ao centro metálico de rutênio, é visto que as três moléculas de DMSO tem diferentes comprimentos de ligação como visto na Figura 28. Essas diferenças podem ser explicadas devido as ligações de hidrogênio, bem como, o ligante *trans*-posicionado em relação a molécula de DMSO. A molécula de DMSO *trans*-posicionada ao Cl1 (ou Cl1'), o qual tem ligação de hidrogênio, tem o menor comprimento de ligação [Ru(1)-S(2) = 2.2571(7) Å]. A molécula de DMSO *trans*-posicionada ao Cl2 (ou Cl2') tem o segundo menor comprimento de ligação [Ru(1)-S(1) = 2.2821(7) Å] e a molécula de DMSO *trans*-posicionada ao ligante amina tem o maior comprimento de ligação [Ru(1)-S(3) = 2.2918(7) Å].

Tabela 4. Comprimentos de ligação (Å) e angulos (°) para *fac*-[RuCl₂(DMSO)₃(butilamina)].

Comprimentos de ligação	
Ru(1)-N(1)	2.166(2)
Ru(1)-S(2)	2.2571(7)
Ru(1)-S(1)	2.2821(7)
Ru(1)-S(3)	2.2918(7)
Ru(1)-Cl(2)	2.4350(7)
Ru(1)-Cl(1)	2.4354(7)
Ângulos de ligação	
N(1)-Ru(1)-S(2)	94.08(7)
N(1)-Ru(1)-S(1)	85.85(6)
S(2)-Ru(1)-S(1)	90.09(3)
N(1)-Ru(1)-S(3)	170.99(7)
S(2)-Ru(1)-S(3)	94.86(3)
S(1)-Ru(1)-S(3)	95.26(2)
N(1)-Ru(1)-Cl(2)	91.78(6)
S(2)-Ru(1)-Cl(2)	91.39(3)
S(1)-Ru(1)-Cl(2)	177.29(2)
S(3)-Ru(1)-Cl(2)	86.88(2)
N(1)-Ru(1)-Cl(1)	82.28(7)
S(2)-Ru(1)-Cl(1)	176.01(2)
S(1)-Ru(1)-Cl(1)	91.26(2)
S(3)-Ru(1)-Cl(1)	88.75(3)
Cl(2)-Ru(1)-Cl(1)	87.11(3)

Essas diferenças podem ser explicadas devido ao efeito *trans* dos ligantes. O maior comprimento de ligação é devido ao caráter s-doador da amina, o qual desloca a molécula de DMSO para uma distância maior em relação ao átomo de Ru, que serve como uma ponte, nesse caso. A diferença no comprimento de ligação de [Ru(1)-S(2) = 2.2571(7) Å] e [Ru(1)-S(1) = 2.2821(7) Å], uma vez que ambas moléculas de DMSO estão *trans*-posicionadas aos íons cloreto, é devida à ligação de hidrogênio no íon cloro, o qual desloca pra maiores distâncias o ligante Cl1 e desloca pra menores distâncias a molécula de DMSO *trans*-posicionada. Esses diferentes comprimentos de ligação (Tabela 4) podem mudar a atividade catalítica, bem como, a isomerização.

Tabela 5. Dados cristalográficos da estrutura para *fac*-[RuCl₂(DMSO)₃(butilamina)].

Empirical formula	C ₁₀ H ₂₉ Cl ₂ NO ₃ RuS ₃
Formula weight	479.49
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 8.6473(2) Å α = 73.6000(10)° b = 8.9574(2) Å β = 80.6990(10)° c = 12.9763(3) Å γ = 87.1000(10)°
Volume	951.53(4) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.674 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.438 mm ⁻¹
F(000)	492
Crystal size	0.47 x 0.39 x 0.19 mm ³
Theta range for data collection	1.66 to 25.05°
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -15 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	8233
Independent reflections	3133 [R(int) = 0.0370]
Completeness to theta = 25.14°	92.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7452 and 0.5059
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3133 / 0 / 189
Goodness-of-fit on F ²	1.090
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0259, wR ₂ = 0.0705
R indices (all data)	R ₁ = 0.0265, wR ₂ = 0.0713
Extinction coefficient	0.0206(9)
Largest diff. peak and hole	0.896 and -0.471 e.Å ⁻³

4.7. Atividade dos complexos 1, 2, 3 e 4 na ROMP de NBE, NBD e DCPD

Foram realizadas polimerizações de norborneno (NBE) nas razões molares $[NBE]/[Ru] = 3000$ e 5000 e nas temperaturas de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, fixando o tempo de reação em 5 minutos.

As polimerizações com **3** e **4** foram feitas após exposição de uma solução degaseada e selada de **1** e **2** respectivamente por 20 minutos em um reator fotoquímico contendo uma lâmpada com comprimento de onda de 350 nm com intensidade de $6.84 \times 10^{-8}\text{ Ein/s}$.

A Tabela 6 apresenta as condições e os resultados das polimerizações usando os complexos **1**, **2**, **3** e **4**.

Tabela 6. Polimerização de norborneno por 5 minutos com os complexos **1**, **2**, **3** e **4**.

	$[NBE]/[Ru]$	25°C	50°C
1	3000	45%	83%
	5000	43%	79%
2	3000	83%	96%
	5000	81%	92%
3	3000	49%	66%
	5000	54%	71%
4	3000	40%	64%
	5000	53%	72%

$[Ru] = 2.1\text{ }\mu\text{mol}$, $5\text{ }\mu\text{L}$ de EDA e 2 mL de CHCl_3 .

Com esses rendimentos de polimerização é possível afirmar que em todos os casos o aumento da temperatura favorece um aumento no rendimento de polimerização. Isso pode ser devido ao fato de que os complexos são hexacoordenados e é sabido que a ROMP necessita de duas posições no complexo para que a reação ocorra¹⁻⁵; portanto, a temperatura ajuda na descoordenação dos ligantes. Isso é mais acentuado quando butilamina é o ligante, onde se dá o sinergismo $\text{N} \rightarrow \text{Ru} \rightarrow \text{S}$, e/ou, $\text{Cl} \rightarrow \text{Ru} \rightarrow \text{S}$.

Como visto também pela Tabela 6, houve pequena variação nos rendimentos variando a razão molar [NBE]/[Ru]. Em parte, isso pode ser devido à difusão do monômero no meio reacional, o que dificulta seu encontro com o centro metálico para que a polimerização prossiga⁴. No entanto, é um indicativo da reatividade do complexo. Comparando os rendimentos do complexo **2** com **4**, é possível notar que o rendimento é reduzido aproximadamente para metade a 25 °C e é menos acentuado na temperatura de 50 °C.

Observando os rendimentos para os complexos **1** e **3**, não é visto diferença para a temperatura de 25 °C e uma pequena variação para a temperatura de 50 °C. Esse efeito pode ser devido à conformação dos ligantes na espécie ativa, como visto na Figura 29, onde para **1** tem-se a olefina *trans*-posicionada a uma íon cloreto π -doador, enquanto que em **2**, tem-se a olefina *trans*-posicionada a um S-DMSO que é π -retirador. Sabendo que no mecanismo de ROMP, a olefina precisa que o metal propicie uma saturação eletrônica nos seus orbitais π^* para que ocorra o rearranjo das ligações formando o polímero, pode-se explicar a diferença nos rendimentos, sendo mais baixo o rendimento para o complexo onde a olefina está *trans*-posicionada a um ligante π -retirador do que para um π -doador⁵.

Para o caso dos complexos **1** e **3**, onde a variação de rendimento foi nenhuma ou pouco pronunciada em relação a temperatura, pode-se ver a olefina *trans*-posicionada ora a um íon cloreto π -doador, e ora a uma amina σ -doadora. Tratando-se de efeitos doadores diferentes, estabelece-se uma difícil comparação. Porém, ambos são efeitos doadores, e a diferença nos rendimentos é pouco pronunciada.

Figura 29. Espécies ativas para a ROMP com **1**, **2**, **3** e **4**.

Nos casos onde o carbeno (CHR) coordena-se *trans*-posicionado a um ligante a base de S, ocorre à isomerização de S-DMSO para O-DMSO, devido à competição π do carbeno e do ligante S-DMSO pela densidade eletrônica dos orbitais $d\pi$ do metal, como já visto por Alessio e colaboradores³⁷.

Em adição aos efeitos causados pelos ligantes *trans*-posicionados a olefina, pode-se observar também que os efeitos eletrônicos causados pelos ligantes podem fortalecer ou enfraquecer a ligação e afetam a reatividade dos complexos. Como observado, os rendimentos são menores para os complexos onde existam eixos

com ligante σ/π -doador $\rightarrow$ Ru $\rightarrow$ ligante π -receptor, uma vez que esse sinergismo estabiliza a ligação, fortalecendo-a e dificultando a liberação de posições para que a ROMP ocorra, como nos casos onde os eixos são N $\rightarrow$ Ru $\rightarrow$ S, e/ou, Cl $\rightarrow$ Ru $\rightarrow$ S, e isso corrobora também com o efeito da temperatura, que favorece a descoordenação de ligantes, auxiliando na ruptura dessas ligações contendo tal sinergismo, tal como no complexo **1** e menos acentuado para o complexo **3**.

Para as polimerizações com o monômero norbornadieno foram utilizados a razão molar [NBD]/[Ru] = 5000, nas temperaturas de 25 e 50 °C, variando-se os iniciadores catalíticos **1**, **2**, **3** e **4**.

Os resultados das polimerizações são mostrados abaixo na Tabela 7.

Tabela 7. Polimerização de norbornadieno por 30 min com os complexos **1**, **2**, **3** e **4**.

	[NBD]/[Ru]	25°C	50°C
1	5000	0,6%	2%
2	5000	8,3%	12%
3	5000	5%	27%
4	5000	12%	25%

[Ru] = 2.1 μ mol, 5 μ L de EDA e 2 mL de CHCl₃.

É possível observar uma variação entre os resultados a 25 °C, mostrando que os iniciadores catalíticos **2** e **4** são mais efetivos que **1** e **3**, mostrando rendimentos de 8,3 e 12%, em comparação a 0,6 e 5%, respectivamente. Embora exista uma porcentagem de rendimento, esses se mostram baixos, exigindo modificações nas condições de polimerização para alcançar melhores resultados. Com isso foram feitos experimentos a 50 °C, mantendo todas as outras condições.

Os resultados para 50 °C apontam uma melhora nos rendimentos quando comparados aos resultados a 25 °C, porém ainda não satisfatórios. Foram encontrados rendimentos de 12 e 25% para os complexos **2** e **4**, e rendimentos de 2 e 27% para os complexos **1** e **3**.

Na comparação entre eles, na mesma temperatura, tanto a 25 °C quanto a 50 °C, os catalisadores **2** e **4** foram melhores do que os catalisadores **1** e **3**, devido a efeitos que foram explicados anteriormente. Quando comparados somente em relação à temperatura, os resultados são mais expressivos a 50 °C para todos os casos, praticamente o dobro, por motivos também já citados. Um dado inusitado foi à inversão dos melhores rendimentos quando se compara os complexos contendo os ligantes cloro *cis* e *trans*-posicionados. Na polimerização de NBE os complexos contendo os ligantes *cis*-posicionados apresentaram maiores rendimentos do que para os complexos com os ligantes *trans*-posicionados, mas no caso das polimerizações com NBD, os rendimentos para os complexos contendo ligantes cloro *cis*-posicionados apresentaram menores rendimentos do que para os complexos contendo os ligantes cloro *trans*-posicionados. Isso pode ser explicado observando a estrutura dos complexos e do monômero utilizado. O monômero norbornadieno (NBD) é um monômero mais insaturado do que o monômero norborneno (NBD), sendo assim, precisa de catalisadores com poder maior de ativação quanto a sinergismo eletrônico, bem como, conformações geométricas que propiciem a ativação do monômero. Nesse sentido os catalisadores contendo L = butilamina apresenta esse maior sinergismo, uma vez que a presente amina é σ -doadora com $pK_a > 10$, bem como, no caso do complexo **4** onde existe uma configuração que não favorece a dupla coordenação.

Com relação aos resultados apresentados para as polimerizações com norbornadieno serem menos efetivas do que as polimerizações com norborneno existem explicações que remetem a ativação propriamente dita, bem como, a possibilidade de dupla coordenação do monômero NBD ao complexo, formando um complexo estável, o que claramente, desativaria o catalisador. Essa constatação foi

encontrada para complexos similares e são vistos para monômeros como norbornadieno, dicitlopentadieno e 1,5-ciclooctadieno (Figura 30)^{55,57}.

Figura 30. Ilustração de dupla coordenação que pode ocorrer em complexos de rutênio.

Um experimento usando como material inicial, o complexo **1** e o complexo **2**, foi realizado para verificar o efeito do tempo de irradiação nos resultados de polimerização. A reação de polimerização seguiu os procedimentos padrões de reação descritos ao longo deste trabalho imediatamente após as soluções dos complexos permanecerem na presença de irradiação pelo tempo determinado pelo gráfico.

Os resultados são mostrados abaixo na Figura 31 onde é possível observar uma queda no rendimento em ambos os casos em relação ao aumento do tempo de irradiação, explicado pela oxidação causada pela irradiação e/ou a formação de isômeros não reativos na ROMP. Uma vez que o complexo **1** tem um melhor rendimento nessas condições de reação, o rendimento mostrado em 20 minutos é o rendimento correspondendo aos experimentos feitos com o complexo **4** os resultados aos 20 min com o complexo **3** são correspondentes aos obtidos com o complexo **3**. De fato, o tempo ótimo de irradiação para o complexo **1** é 5 min enquanto que para o complexo **2** os melhores rendimentos são obtidos sem o auxílio da irradiação.

Figura 31. Rendimentos de polimerização para a ROMP de norborneno usando *fac*-[RuCl₂(DMSO)₄] e *fac*-[RuCl₂(DMSO)₃(*n*-butilamina)] após irradiação em 355 nm.

Para as polimerizações com DCPD, **1**, **2**, **3** e **4** não foram ativos.

4.8. Análise para os complexos **1**, **2**, **3** e **4**.

Na literatura são conhecidos diversos complexos baseados em sulfóxidos, com características e aplicações variadas⁵⁸⁻⁶⁰. O interesse pela química de coordenação dos sulfóxidos surgiu na década de 60, devido a descoberta do dimetilsulfóxido como solvente e reagente¹. Devido sua natureza ambidentada, coordenação tanto pelo O-DMSO quanto pelo S-DMSO, houve grande número de publicações incluindo sulfóxidos como ligantes³. Em pouco tempo o interesse nos complexos contendo sulfóxidos visaram aplicações em catálise homogênea ou intermediários em reações de química de coordenação⁶⁰. Especificamente, este trabalho aborda complexos de rutênio coordenados simultaneamente a sulfóxidos, bem como sulfóxidos/aminas para uso em ROMP.

Nesse momento cabem algumas comparações, que ajudam na alocação do trabalho aqui realizado na química de sulfóxidos, no que diz respeito á estrutura levando em conta dados cristalográficos, bem como dados cinéticos e de atividade catalítica em catálise homogênea.

Comparando os dados cristalográficos para outros compostos da literatura e o complexo **1** e **2**, bem como **3** e **4**, algumas similaridades com respeito aos comprimentos de ligação e ângulos de ligação foram observados. A Tabela 8 mostra alguns comprimentos de ligação e ângulos de ligação selecionados para complexos do tipo *fac*-[RuCl₂(DMSO)₃(L)] onde L = O-DMSO³⁷(**2**), NH₃⁵⁴ e butilamina, os quais mostram a mesma configuração apresentada para o complexo **1**.

As ligações no complexo **1** são muito similares as encontradas para ambos os complexos com NH₃ e O-DMSO (**2**). Para o complexo com L = NH₃ praticamente nenhuma diferença nos ângulos de ligação foram encontrados, exceto para o ângulo L-Ru-Cl(2) o qual é aproximadamente 8° maior em **1** quando comparados com complexo com L = NH₃. Além disso, o ângulo L-Ru-Cl(2) é aproximadamente 10° maior do que L-Ru-Cl(1) em **1**. Isso é claramente explicado quando se observa a Figura 28, onde se vê as ligações de hidrogênio para a estrutura binuclear do complexo **1**, onde o hidrogênio H1a ligado diretamente ao átomo de nitrogênio faz uma ligação de hidrogênio com o átomo de cloro Cl1, devido a isso, o ângulo de ligação entre L – Ru – Cl(1) para o complexo **1** é tão menor do que do que L – Ru Cl(2), que por sua vez, é maior do que o mesmo ângulo para os outros complexos, na ordem "butilamina > O-DMSO > NH₃, justamente devido ao impedimento estérico causado pelo ligante L.

Ainda devido as ligações de hidrogênio intra e intermolecular presentes no complexo **1**, existem diferenças nos ângulos de ligação entre Ru – S(1) – O(1), Ru –

S(2) – O(2) e Ru – S(3) – O(3), onde para o primeiro apresenta ângulo de ligação 5° menor do que os outros dois, justamente devido a ligação de hidrogênio que ocorre entre o σ átomo de hidrogênio diretamente ligado ao nitrogênio, aqui chamado de H1b e o oxigênio O(1).

No que diz respeito aos efeitos eletrônicos dos ligantes analisados, percebe uma relação direta com nos comprimentos de ligação quando se comparam nbutilamina, NH₃ e O-DMSO, uma vez que se trata de uma amina com um forte caráter de doação- σ , uma amina com caráter de doação- σ moderado e um moderado doador- σ e com possibilidade de doação- π , todos *trans* posicionados a um ligante com forte caráter retirador- π . Isso reflete diretamente nas distancias de ligação Ru – L, bem como Ru – S(3), que é o átomo *trans* posicionado aos ligante L. Observa-se valores de 2.16, 2.15 e 2.13 Å para nbutilamina, NH₃ e O-DMSO, respectivamente, devido a repulsão dos pares de elétrons ligantes. Uma diferença maior é encontrada para o ligante O-DMSO uma vez que, ligado pelo átomo de oxigênio, ele apresenta possibilidade de doação-p, o que cria um sinergismo $O(L) \xrightarrow{\pi} Ru \xrightarrow{\pi} S(3)$ o que diminui o comprimento de ligação, tanto para o Ru-L como para Ru-S(3), como é visto através dos valores 2.29, 2.28 e 2.24 Å para nbutilamina, NH₃ e O-DMSO, respectivamente. Outras distancias e ângulos de ligação são de difícil entendimento e discussão, uma vez que complexos com DMSO tendem a se cristalizar de formas diferentes mantendo a mesma configuração devido a torções nos ligantes DMSO.

Tabela 8 - Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para complexos do tipo *fac*-[RuCl₂(S-DMSO)₃(L)], onde L = O-DMSO³⁷, NH₃⁵⁴ e butilamina.

Ângulos e comprimentos de ligação	<i>fac</i> -[RuCl ₂ (S-DMSO) ₃ (L)]		
	ⁿ butilamina	NH ₃	O-DMSO
Ru – Cl(1)	2.4352(6)	2.4172(6)	2.421(1)
Ru – Cl(2)	2.4359(6)	2.4411(6)	2.424(1)
Ru – L	2.1653(19)	2.151(2)	2.134(3)
Ru – S(1)	2.2821(6)	2.2774(6)	2.274(1)
Ru – S(2)	2.2569(6)	2.2458(5)	2.284(1)
Ru – S(3)	2.2919(6)	2.2877(5)	2.245(1)
S(1) – O(1)	1.4836(17)	1.491(2)	1.479(3)
S(2) – O(2)	1.4818(18)	1.486(2)	1.461(5)
S(3) – O(3)	1.4763(18)	1.493(2)	1.469(3)
L – Ru – S(3)	170.98(6)	171.69(5)	175.56(8)
L-Ru-Cl(1)	82.29(6)	83.54(5)	86.98 (7)
L-Ru-Cl(2)	91.81(5)	83.98(5)	87.58 (9)
Cl(1) – Ru – Cl(2)	87.13(2)	87.94(2)	88.41(4)
S(1) – Ru – S(2)	90.07(2)	90.38(2)	90.55(4)
Ru – S(1) – O(1)	112.84(7)	112.98(7)	119.2(2)
Ru – S(2) – O(2)	117.39(7)	117.45(7)	115.2(1)
Ru – S(3) – O(3)	117.77(7)	119.15(7)	119.0(2)

Essas diferenças entre esses ângulos são explicadas observando a estrutura do cristal de **1** apresentado na Figura 31 o qual consiste em uma organização supramolecular entre dois hidrogênios ligados a moléculas vizinhas contendo ligações de hidrogênio intra e intermolecular. Uma vez que nenhuma ligação de hidrogênio foi observada entre o grupo amina e o átomo Cl(2), ele é livre para manter um ângulo próximo de 90°. Por outro lado, o átomo de nitrogênio N(1) forma uma ligação de hidrogênio intramolecular via H1a e o ligante Cl(1) diminuindo o ângulo de ligação L – Ru(1) – Cl(1). Uma ligação de hidrogênio intermolecular envolvendo o mesmo átomo de hidrogênio (H1a) é vista com o átomo de Cl(1) da molécula vizinha. Em adição, o átomo de nitrogênio N(1) forma outra ligação de hidrogênio intramolecular via H1b com o átomo de oxigênio O(1) de um dos ligantes

DMSO. Essas ligações de hidrogênio ajudam a estabilizar a rede cristalina de **1** e podem também influenciar no processo de isomerização ou a formação do intermediários exercendo papel importante na atividade catalítica.

Dados cinéticos são encontrados na literatura³⁷, no que diz respeito à isomerização de ligantes na esfera de coordenação de complexos de rutênio coordenados a DMSO e ligantes como aminas e carbonil, por exemplo⁶¹. Alessio *et al*³⁷ realizou estudo com o complexo *fac*-[RuCl₂(S-DMSO)₃(O-DMSO)], onde fica demonstrada a efetiva isomerização dos cloretos de *cis* para *trans* com o advento de luz e temperatura, como mostra a reação abaixo:

No presente trabalho também é efetuada essa isomerização para o complexo *fac*-[RuCl₂(S-DMSO)₃(ⁿbutilamina)], respectivamente complexo **1** com cloretos *cis* e complexo **3** com cloretos *trans*. Na Figura 23a é encontrado o espectro eletrônico em função do tempo de irradiação para o complexo **1** isomerizando para o complexo **3** e na Figura 23b o espectro eletrônico para o complexo **2** isomerizando para o complexo **4**, reproduzindo assim o que é encontrado na literatura³⁷.

Carvalho Jr *et al*⁶² reportou a isomerização dos cloretos nos complexo do tipo [RuCl₂(S-DMSO)₂(X-py)₂] onde L = piridina, isonicotinamida e nicotinamida através da oxidação eletroquímica. Os valores de $E_{1/2}$ onda para os complexos contendo os cloretos *cis* posicionados foram de + 1,03, +1,14 e +1,20 V, mostrando a intensidade do caráter receptor- π dos ligantes utilizados influenciando na potencial de oxidação do complexo formado, uma vez que a intensidade desse caráter é dada na ordem piridina < isonicotinamida < nicotinamida. Esses dados corroboram com os dados encontrados no presente trabalho, uma vez que mostram que os complexos

contendo os cloretos *cis* posicionados tem potencial anódico de +0,42 V para **1** e +1,55 V para **2**, uma vez que o ligante DMSO é melhor receptor- π do que os ligantes piridínicos, aumentando o caráter de Ru^{III} no complexo, bem como o ligante butilamina, diminui esse caráter, uma vez que é um forte doador- σ .

Quando se compara a atividade catalítica na ROMP de NBE com complexos de rutênio contendo o ligante DMSO e aminas, percebe-se que ligantes doadores- σ estabilizam os eixos de ligação através do sinergismo $\text{N} \rightarrow \text{Ru} \rightarrow \text{S}$, em adição aos eixos $\text{Cl} \rightarrow \text{Ru} \rightarrow \text{S}$. Complexos discutidos, como $\text{ccc}[\text{RuCl}_2(\text{S-DMSO})_2(\text{py})_2]$, $\text{ccc}[\text{RuCl}_2(\text{S-DMSO})_2(\text{isn})_2]$ e $\text{ccc}[\text{RuCl}_2(\text{S-DMSO})_2(\text{nic})_2]$, bem como, $\text{fac}[\text{RuCl}_2(\text{S-DMSO})_3(\text{py})]^{63}$, $\text{ccc}[\text{RuCl}_2(\text{S-DMSO})_2(\text{im})_2]^{63}$ e $\text{fac}[\text{RuCl}_2(\text{S-DMSO})_3(\text{im})]^{63}$ apresentaram rendimentos baixíssimos enquanto os cloretos permaneciam *cis* posicionados, o qual isomerizam na presença de irradiação, apresentando rendimentos maiores, uma vez que apresentam eixos estabilizados com sinergismo, $\text{Cl} \rightarrow \text{Ru} \rightarrow \text{N}(\text{retirador-}\pi)$. Essa constatação corrobora com os dados encontrados no presente trabalho onde os complexos que continham eixos estabilizados mostraram menores rendimentos de polimerização.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES: PARTE II

5.1. Caracterização do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$

O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ foi sintetizado e caracterizado por técnicas analíticas que comprovam a efetiva reação entre $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e piperidina⁴¹.

5.2. Evidências do mecanismo de polimerização de NBE com o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ na presença de EDA

5.2.1. Evidências teóricas e proposta de mecanismo de reação

Através da parceria com o aluno de doutorado Ms. Ronaldo Júnior Fernandes do Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, através do Prof. Dr. Roberto Luiz Andrade Haiduke, foram obtidos dados computacionais do estudo estrutural e mecanístico do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ usando o software Gaussian 03, como descrito na parte experimental deste trabalho⁶⁴.

São conhecidas duas formas para os complexos de rutênio (II) do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$, que são dois isômeros estruturais de geometrias: bipirâmide trigonal (BpT) e a pirâmide de base quadrada (PBQ) (Figura 32)⁴¹. Através dos dados computacionais é possível ver a existência de ambas as estruturas, bem como, uma expressiva mudança eletrônica entre as duas estruturas.

Experimentos de ressonância magnética nuclear de fósforo (³¹P RMN) demonstram que para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$, as duas espécies, BpT e PBQ, coexistam em solução (Figura 32). Isso é corroborado pelo aparecimento de

um pico em 62,7 ppm e outro em 45,0 ppm referentes às estruturas PBQ e BpT⁴¹, enquanto que os valores teóricos obtidos através de cálculo computacional foram de 59,1 e 48,6 ppm, respectivamente (Tabela 8), comprovando de fato, os baixos valores de Entalpia e Energia Livre de Gibbs de, - 2,50 kcal/mol e -2,00 kcal/mol, respectivamente, para a mudança de conformação de BpT para PBQ. Com um desvio de menos de 10% nos valores obtidos, esses dados mostram que efetivamente os átomos de fósforo estão mais blindados na estrutura BpT do que em PBQ.

Figura 32. Espectro de ³¹P RMN em CDCl₃ para o complexo RuCl₂(PPh₃)₂(pip)]⁴¹.

Mesmo não sendo possível obter a estrutura do complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(pip)] por difração de raios X de monocristal, sua estrutura é quase na sua totalidade descrita na literatura por técnicas espectroscópicas além da vibracional, como a ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e espectroscopia de ressonância magnética de fósforo e hidrogênio (³¹P RMN e ¹H RMN)^{41,43}.

Mecanismos de catálise homogênea são de difícil determinação, devido à dificuldade de controle e determinação de intermediários da reação⁴³. Devido a isso, a discussão aqui proposta é uma combinação de dados experimentais e teóricos

para o desenvolvimento da discussão mecanística da polimerização via ROMP utilizando o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$.

Utilizando a energia livre de Gibbs como parâmetro termodinâmico da espontaneidade das reações, observou-se que o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ (**1**) interage preferencialmente com uma molécula de etildiazoacetato (EDA) através de uma etapa inicial associativa (Figura 33) para formar a ligação metalcarbeno ($\Delta G = -13,1$ kcal/mol), levando a uma espécie hexacoordenada de geometria octaédrica levemente distorcida (**2**), como na Figura 33. Esse processo é possivelmente controlado por difusão, visto que o complexo **1** possui um sítio de coordenação vazio e que o carbeno é pequeno o suficiente para transpor a barreira estérica causada pelos ligantes PPh_3 .

Figura 33. Mecanismo proposto para a ROMP de NBE com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ utilizando EDA como fonte de carbeno⁶⁴.

A supracitada reação acontece rapidamente em temperatura ambiente, assim, Carvalho Jr. e colaboradores⁴³ conseguiram detectar uma espécie similar ao complexo **2** na temperatura de 45 °C negativos. Nessas condições, não ocorre ROMP, permanecendo em solução e sendo identificada por ¹H RMN, o que não seria possível em temperatura ambiente.

Entretanto, devido à repulsão causada pelo ligante trifenilfosfina ($\theta = 145^\circ$), o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ pode dissociar um ligante PPh_3 , formando uma espécie de 14 elétrons (**3**) assim possibilitando uma catálise via uma etapa inicial dissociativa. O caminho é o mais favorável termodinamicamente ($\Delta G = -0,91 \text{ kcal/mol}$), e é possível considerar a entrada e saída do ligante PPh_3 na esfera de coordenação do metal, como um equilíbrio dinâmico. Porém, o valor da entalpia de reação de 14,1 kcal/mol indica um custo energético alto para a ruptura da ligação P—Ru , sugerindo que o caminho dissociativo deva ser cineticamente desfavorável. Essa constatação é demonstrada experimentalmente, analisando o espectro de ³¹P RMN do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ em CDCl_3 ⁴¹, onde não se vê sinal em -5 ppm, correspondente a PPh_3 livre, bem como a inexistência de sinal correspondente à espécie **3**. Após a formação da ligação metalcarbeno, gerando o complexo octaédrico $[\text{Ru}(=\text{CHR})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ (**2**), a reação caminha para o complexo **4** devido a saída de uma molécula de PPh_3 ($\Delta G = -15,5 \text{ kcal/mol}$) e seguido de um rearranjo espontâneo da estrutura, restaurando a geometria pirâmide de base quadrada e posicionando a ligação metal-carbeno na posição apical da pirâmide (ver estrutura **4** da Figura 33). Esse rearranjo é governado pelo efeito eletrônico envolvendo os ligantes *trans*-posicionados equatorialmente. O sinergismo piperidina $\xrightarrow{\sigma} \text{Ru(II)} \xrightarrow{\pi}$ fosfina seria o principal responsável por tal

alteração estrutural^{34,52}. A natureza σ -doadora da piperidina atua como uma base de Lewis muito forte e a PPh_3 atua como um forte ácido- π de Lewis, sendo o metal a ponte. Esse processo denominado *trans*-sinergismo, fortalece a interação entre essas duas espécies e, conseqüentemente, torna essa conformação mais estável e preferencial. Como consequência desse efeito eletrônico, o comprimento da ligação Ru—P no complexo **4** é 0,12 Å mais curta do que é observado no complexo **2**⁶⁴. Esse decréscimo no comprimento da ligação é característico da *retrodoação*.

Com a conformação apresentada no complexo **4** (Figura 33), ocorreria a coordenação do norborneno na posição *trans* ao carbeno impedindo a catálise. Para a polimerização ocorrer é necessário que carbeno e olefina estejam *cis*-posicionados, como no complexo **6** mostrado na Figura 33, ocorrendo assim uma adição [2+2] e então a formação do metalociclobutano, conforme explica o mecanismo de Chavin⁹. A partir do carbeno-complexo $[\text{Ru}(=\text{CHR})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{pip})]$ (**4**), a reação se processa como mostrado na Figura 33.

Observando o mecanismo, do complexo **4** origina-se espécie **5** de 14 elétrons pela perda de uma PPh_3 que então reage com o monômero para formar o complexo **6**. A estabilidade do complexo **6** é dada pelo efeito sinérgico piperidina $\xrightarrow{\sigma} \text{Ru(II)} \xrightarrow{\pi^*}$ norborneno. Dessa forma, a densidade eletrônica doada pela piperidina é transferida para os orbitais π^* do norborneno enfraquecendo a ligação C=C do monômero, ativando a olefina para a ROMP. Através dos dados de otimização de geometria, é visto que o comprimento da ligação C=C no complexo **6** é 0,03 Å maior quando comparada com aquela da molécula de

norborneno livre, sendo as etapas seguintes semelhantes aos complexos de Grubbs vastamente discutidos na literatura^{65,66}.

Pode-se notar para o complexo **5** uma estabilização parcial devido a uma ligação adicional formada entre o metal e o oxigênio do grupamento éster do carbeno (4,3 kcal/mol). Esse tipo de interação também é encontrado em outros complexos formando anéis com cinco membros⁶⁵. Mesmo essa interação sendo fraca, sua influência é significativa na atividade catalítica, propiciando um melhor desempenho para a ROMP quando comparado com os catalisadores de Grubbs de segunda geração⁶⁷⁻⁶⁹.

Segundo Grubbs⁶⁸, todas as etapas consecutivas à coordenação da olefina são rápidas, e no presente caso, também a reação de formação do carbeno-complexo *in situ*. Portanto, as etapas lentas da reação global estão relacionadas com a saída das PPh₃, como pode ser observado no mecanismo da Figura 33.

De acordo com os cálculos dos estados de transição para esses dois processos, a saída da primeira PPh₃ possui uma barreira energética com entalpia de ativação ($\Delta H^\ddagger$) de 7,9 kcal/mol, enquanto que, para a dissociação da segunda PPh₃, uma barreira de $\Delta H^\ddagger = 12,3$ kcal/mol foi encontrada. Com isso, foi determinada a constante de velocidade $k_1 = 2,02 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ para a saída da primeira PPh₃ e de $k_2 = 2,01 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ para a segunda molécula de PPh₃ a 298 K. Podendo assim concluir que a dissociação da segunda fosfina é a etapa mais lenta do processo⁶⁴.

Figura 34. Etapas determinantes da reação global e suas respectivas constantes de velocidade estimadas por cálculos computacionais a 298 K. Dados obtidos por Ronaldo Fernandes, dentro de nossa parceria e já publicados com citado na referência 64.

5.2.2. Evidências obtidas através dos estudos de ^{31}P RMN

O espectro de ^{31}P RMN do complexo iniciador (**1**) foi registrado logo após a adição de EDA (**B** e **C** na Figura 35) e, depois, misturando-se também norborneno (**D**). Este experimento corrobora com a hipótese de que a espécie ativa (**5**) não apresenta átomos de fósforo na esfera de coordenação, como foi proposto no mecanismo. É possível observar que para o espectro (**C**), apresenta apenas sinais que podem ser facilmente caracterizados, como o isômero BpT do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ (**1**), OPPh_3 e ilida⁶⁷ e no espectro (**D**), onde há a presença do monômero, são visto os mesmos sinais.

Figura 35. (A) Espectro de ^{31}P RMN do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ puro, (B) com meia razão molar de EDA, (C) com excesso de EDA, (D) com adição de NBE à temperatura ambiente.

O espectro de ^1H RMN da solução resultante (D) mostra que o polinorborneno foi produzido (Figura 36).

Figura 36. Espectro de ^1H RMN do experimento (D) da Figura 35.

Em adição, os cálculos mostram que o complexo **4** exibe um sinal no espectro de ^{31}P RMN em 15,9 ppm. Deste modo, observa-se um pico ao redor de 14,8 ppm no experimento que foi realizado a partir do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ com meia razão molar de EDA a 40°C negativos (Figura 39). Isto sugere que este pico pode estar associado à espécie **4**, sendo o intermediário envolvido na etapa determinante da reação. Além disto, esta espécie não é detectável à temperatura ambiente devido sua elevada velocidade de dissociação da segunda molécula de PPh_3 prevista para este complexo em tal condição (segundo os cálculos deve haver decréscimo de, aproximadamente, 500 vezes nesta taxa de dissociação quando a temperatura é abaixada para -40°C). Neste espectro de ^{31}P RMN (Figura 37) são vistos sinais por volta de 21,0 e 30,5 ppm, os quais indicariam a presença de ilida e de OPPh_3 , respectivamente, considerando uma pequena variação devido ao abaixamento da temperatura. Entretanto, o sinal em 31,0 ppm ainda é desconhecido⁶⁴.

Figura 37. Espectro de ^{31}P RMN do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ com meia razão molar de EDA registrado a -40°C .

Nesse sentido, faz-se necessário o uso de outras aminas para avaliar o *trans*-sinergismo que permeia a etapa determinante da velocidade da reação, bem como, o uso de diferentes diazocompostos para avaliar a efetiva estabilização causada pela interação Ru-O-éster, bem como os efeitos eletrônicos causados por mudanças nos diazocompostos utilizados.

5.2.3. *Evidências obtidas através dos estudos cinéticos e de espectroscopia eletrônica na região do UV-vis*

Na busca por evidências do mecanismo proposto, foram feitos experimentos para obtenção dos espectros eletrônicos na região do UV-vis.

Os experimentos se basearam nas possíveis reações entre os participantes do mecanismo de reação de ROMP estudado com o iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$, que são EDA, Cl^- , PPh_3 e NBE.

Abaixo é mostrado o experimento feito com o iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ na presença de PPh_3 (Figura 38) e posterior adição de EDA, onde não é visto indício de reação segundo as bandas apresentadas, apenas um aumento de absorbância na região de alta energia, provavelmente devido as transições eletrônicas internas do ligante PPh_3 .

Uma vez que o iniciador está na presença do diazocomposto (EDA), segundo o mecanismo proposto era esperado formação de novas espécies, o qual não acontece, já que o excesso do ligante PPh_3 inibe a saída do ligante PPh_3 já coordenado, pois desloca o fortemente o equilíbrio no sentido da coordenação do mesmo. Esse fato pode corroborar com a afirmação de que o

mecanismo se procede através da saída das fosfinas, sendo esses processos a etapa determinante da velocidade da reação⁶⁴.

Figura 38. Espectro eletrônico do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ na presença de PPh_3 e EDA na proporção 1:20:20 a 20 °C.

Em adição foi realizado um experimento com o mesmo propósito do experimento anterior, utilizando o iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ na presença do ligando Cl^- e posterior adição do diazocompostos (EDA)(Figura 39).

Diferentemente do esperado para o ligante PPh_3 , o excesso do ligante Cl^- não inibiu a evolução do espectro, demonstrando que há formação/consumo de espécies no meio reacional, uma vez que o esperado é que o ligante Cl^- não descoordene durante o mecanismo proposto.

Figura 39. Espectro eletrônico do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ na presença de Cl^- e EDA.

Para as medidas utilizando EDA e NBE foram feitos estudos em função do volume de diazocompostos por uma mesma massa de complexo, e posterior adição de norborneno.

O espectro eletrônico para o volume de 2,5 mL de diazocompostos é mostrado abaixo (Figura 40a), onde se destaca a diminuição nas absorbâncias em torno de 385 e 650 nm, destacando a absorbância em 650 nm (Figura 40b).

Figura 40. (a) Espectro eletrônico para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ em CHCl_3 na presença de EDA. **(b)** Visualização detalhada na região de 650 nm.

É possível ver diminuição das bandas ao longo da reação, reflexo de um sistema dinâmico em solução. Na busca por dados que possam ajudar na elucidação do mecanismo, essas bandas foram acompanhadas em função do tempo e são mostradas na Figura 41.

Figura 41. Absorbância vs tempo para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ em CHCl_3 na presença de EDA. $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 50$.

Primeiramente, na Figura 41, é visto que a banda na região de 385 nm tem uma diminuição lenta da absorbância em função do tempo e subsequente aumento não “linear”, indicativo de reações secundárias e/ou consecutivas, o que torna sua análise dificultosa. Em adição, o diazocompostos EDA absorve nessa exata região espectral, sendo esta variação, possivelmente, o seu consumo/decomposição em solução.

Na mesma Figura 41, é visto a diminuição da absorbância na região de 650 nm. É observado um rápido decréscimo da absorbância nessa região. Para observar a variação dessa banda com as concentrações dos reagentes, foi variado os volumes de EDA, mantendo a mesma quantidade de complexo metálico.

Com o experimento para o volume de 2,5 μL de EDA já efetuado ($[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 50$), foram realizados experimentos com os volumes de 1,25 μL , 5,0 μL e 10,0 μL , onde respectivamente suas razões molares em função da concentração de Rutênio ($[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$) são 25, 100 e 200 completando a série de 25 a 200 vezes de EDA por mol de rutênio.

Os gráficos apresentados na Figura 42 seguem, essencialmente, o mesmo perfil apresentado na Figura 41, e abaixo são mostrados por ordem crescente de volume, correlacionando a absorvância em função do tempo para todos os volumes de diazocomposto estudados.

Figura 42. Absorvância vs tempo para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ na presença de diferentes volumes do diazocomposto EDA.

Analisando os gráficos é possível observar que não há uma tendência para as absorvâncias em 385 nm, a não ser pelo aumento da absorvância com

o aumento da quantidade de diazocompostos adicionado à reação, indicando que possivelmente essa banda é oriunda somente dos diazocompostos adicionados. Em adição, para a banda em 650 nm é possível observar, em todos os casos, a mesma absorbância, mesmo com o aumento gradativo do volume de diazocompostos, corroborando com o fato de que essa banda é pertencente à transições eletrônicas provenientes somente do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$, uma vez que a quantidade de complexo utilizado permanece a mesma.

Observando a junção de todos os valores para a banda em 650 nm (Figura 43) é possível observar um perfil semelhante para a reação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ com EDA, uma vez que o complexo puro não apresenta evolução espectral significativa. Um fato importante a se observar é a velocidade inicial da reação, que apresenta um perfil levemente parecido com uma variação exponencial, remetendo à um sistema de pseudo-primeira ordem, onde o diazocompostos seria a substância em excesso. Velocidade essa que se mostra alta, tal como sugerido pelo mecanismo teórico. Dados como esses são as vezes especulativos e meramente analíticos, uma vez que não possuímos as transições eletrônicas envolvidas no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$, bem como, capacidade pra analisar reações tão rápidas no UV-vis.

Em todos os experimentos, norborneno era adicionado ao final das análises. Em suma, o espectro não apresentava variação com a adição de norborneno. De fato, em casos como o excesso de ligante Cl^- e os estudos na presença de concentrações variadas de diazocompostos, havia a formação de

polímero detectada pela mudança de viscosidade do material contido na cubeta, o que não ocorreu no caso do estudo com excesso do ligante PPh_3 .

Figura 43. Absorbância vs tempo para o comprimento de onda de 650 nm, nas razões de 25, 50, 100 e 200 em relação ao complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$.

5.3. Atividade catalítica na ROMP de NBE e NBD utilizando o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ na presença de EDA, TBDA e BDA

Como continuação dos estudos, foram feitos estudos utilizando dois novos diazocompostos, o tert-butildiazoacetato (TBDA) e benzildiazoacetato (BDA) em comparação com o já utilizado EDA, para serem avaliados parâmetros eletrônicos e estéricos e seus efeitos no mecanismo proposto, bem como, na atividade catalítica do sistema como um todo.

5.3.1. Determinação do volume ideal de carbeno

Inicialmente foram realizados experimentos variando o volume de TBDA e BDA em solução do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})](\mathbf{5})$ para determinar a melhor condição que será aplicada aos estudos subsequentes. Os volumes de TBDA/BDA utilizados nos experimentos de polimerização variaram de 2 a 20 μL , à 25°C com norborneno em reações por 5 minutos. Os dados para as polimerizações utilizando **5** e os diazocomposto TBDA e BDA são apresentados nas Tabelas 9 e 10.

Tabela 9 - Dependência do rendimento, M_n , M_w e IPD em relação ao volume de TBDA, para a ROMP de NBE com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})_2]$; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 à 25°C por 5 minutos.

TBDA (μL)	Rendimento (%)	$M_n(10^4)$	$M_w(10^4)$	IPD
2,5	47	6.4	18.0	2.8
5	58	10.4	25.6	2.5
10	59	6.9	17.1	2.5
20	45	6.3	19.0	3.0

Deve ser observado que a massa molecular ponderal média (M_w) foi na ordem de 10^5 em todos os casos, com valores de IPD entre 2,5 e 3,0. É observado um acréscimo no rendimento de 2,5 μL para 5 μL , seguido de um decréscimo de 5 μL para 10 μL , até certa estabilização em 20 μL (Figura 44).

Figura 44. Dependência do rendimento em relação ao volume de TBDA, para a ROMP de NBE com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 à 25°C por 5 minutos.

Os valores para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ com o diazocomposto BDA são apresentados na Tabela 10 abaixo.

Tabela 10 - Dependência do rendimento, M_n , M_w e IPD em relação ao volume de BDA, para a ROMP de NBE com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 à 25°C por 5 minutos.

BDA (μL)	Rendimento (%)	$M_n(10^4)$	$M_w(10^4)$	IPD
2,5	47	9.5	19.6	2.0
5	56	6.0	16.3	2.7
10	62	7.5	16.3	2.2
20	43	7.6	19.1	2.5

É visto que o valor de massa molecular (M_w) foi na ordem de 10^5 em todos os casos, com valores de IPD entre 2,0 e 2,7. É observado um acréscimo no rendimento de 2,5 μL para 5 μL, seguido de um decréscimo de 5 μL para 10 μL, até leve estabilização em 20 μL (Figura 45).

Figura 45. Dependência do rendimento em relação ao volume de TBDA, para a ROMP de NBE com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 à 25°C por 5 minutos.

Uma possível explicação para o fato da curva de rendimento em função da variação de volume de EDA não ser uma reta contínua, pode ser devido a ocorrência de reações concomitantes com ao aumento da concentração de EDA⁷⁰. Como ilustrado na Figura 46.

Figura 46. Reações concorrentes provenientes da formação da espécie carbeno em solução.

Pode ocorrer reação de ciclopropanação, entre o carbeno e o monômero norborneno ou a formação de ilidas de fósforo⁷⁰. Ainda, pode ocorrer competição entre o excesso de EDA e monômero pela coordenação no centro metálico, tal como pode ser ilustrado na Figura 47.

Figura 47. Competição entre olefina e EDA pelo centro metálico na presença de excesso de EDA.

Desses estudos, serão utilizados 5 μL de TBDA e BDA. Embora o valor de rendimento para o diazocomposto BDA tenha sido melhor com 10 μL , a diferença comparando 5 μL e 10 μL é pequena (dentro do erro experimental de 10%), não justificando o uso de uma quantidade 2 vezes maior de diazocomposto. Outros trabalhos feitos em nosso grupo de pesquisa com complexos semelhantes, tal como para $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{peridroazepina})]^{42}$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(N\text{-}^n\text{butilanilina})]^{71}$, também encontraram sua melhor condição de polimerização na utilização de 5 μL de EDA.

5.3.2. Efeito da razão molar $[\text{monômero}]/[\text{Ru}]$

Foi testada a atividade catalítica do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ com os diazocompostos **TBDA e BDA** em função das razões molares $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$, sendo iguais a 1000, 3000, 5000 e 10000. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 48.

No caso com **TBDA**, observa-se um aumento de rendimento de 1000 para 5000 quase que linear. Com razão molar de 10000 não ocorre variação à 25°C.

No caso com **BDA**, observa-se um aumento de rendimento de 1000 para 5000 menos expressivo do que para **TBDA**. Para a razão molar de 10000 ocorre um decréscimo de rendimento.

É sabido da literatura que baixas razões molares desfavorecem a ROMP por razões entrópicas¹, o que pode justificar o aumento de rendimento à medida que aumenta a razão molar. Com razões molares muito altas, existe o fato da alta viscosidade do meio que dificulta a interação do complexo com EDA e com o monômero, justificando os resultados com 10000 unidades de monômero por unidade de Ru.

Figura 48. Dependência do rendimento em relação à temperatura, para a ROMP de NBE com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ usando TBDA e BDA em 2 mL de CHCl_3 por 5 minutos.

Abaixo é mostrado a Tabela 11 contendo os dados de polimerização utilizando **TBDA** e **BDA** a 25 °C bem como seus valores de massas e IPD.

Tabela 11. Dependência do rendimento, M_n , M_w e IPD em relação à razão molar $[NBE]/[Ru]$ para a ROMP de NBE com $[RuCl_2(PPh_3)_2(pip)]$; $[Ru] = 1 \mu mol$ em 2 mL de $CHCl_3$ à 25°C por 5 minutos.

$[NBE]/[Ru]$	TBDA				BDA			
	Rendimento (%)	$M_n(10^4)$ g.mol ⁻¹	$M_w(10^4)$ g.mol ⁻¹	IPD	Rendimento (%)	$M_n(10^4)$ g.mol ⁻¹	$M_w(10^4)$ g.mol ⁻¹	IPD
1000	4,45	6.0	16.0	2.7	17,5	6.0	20.0	3.3
3000	36,5	9.2	23.4	2.5	42	7.6	23.6	3.1
5000	60	8.6	25.8	2.9	48	4.6	11.2	2.4
10000	59	2.2	7.2	3.2	23,5	5.2	12.1	2.3

É observado massas molares (M_w) na ordem de 10^5 com valores de IPD entre 2,3 a 3,3. Os dados de GPC para as polimerizações com **TBDA** na Tabela 11 mostram que com o aumento da razão molar há um aumento do valor de IPD. Para **BDA** ocorre o inverso com os valores de IPD, indo de 3,3 para 2,3, e M_w de $2,0 \times 10^5$ para $1,2 \times 10^5$ g.mol⁻¹. Isso pode ser devido ao fato do complexo apresentar uma etapa de propagação descontrolada, fruto de uma iniciação incompleta, o que acarreta crescimento desordenado de cadeias, com diferentes tamanhos¹.

Para a polimerização de Norbornadieno (NBD) usando $[RuCl_2(PPh_3)_2(pip)]$ com TBDA foram encontrados os valores apresentados na Figura 49. A polimerização de NBD utilizando o diazocomposto BDA não apresentou rendimento.

Figura 49. Dependência do rendimento em relação à razão molar, para a ROMP de NBD com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ usando TBDA em 2 mL de CHCl_3 por 5 minutos.

Os baixos rendimentos para a polimerização de NBD podem ser explicados levando em conta a possibilidade de dupla coordenação do monômero NBD ao complexo, formando um complexo estável, o que claramente, desativaria o catalisador⁷². Essa constatação foi encontrada para complexos similares e são vistos para monômeros como norbornadieno, dicitopentadieno e 1,5-ciclooctadieno (Figura 50)^{73,74}.

Figura 50. Ilustração de dupla coordenação que pode ocorrer em complexos de rutênio.

Devido à formação de entrecruzamento⁷⁵ nos polímeros formados com NBD e DCPD (Figura 51), não foi possível solubilizá-los em CHCl_3 para se realizar as medidas de cromatografia por permeação em gel.

Figura 51. Formação de entrecruzamento na ROMP de norbornadieno⁷⁵.

5.3.3. Efeito da temperatura

Experimentos de ROMP de NBE com TBDA e BDA foram realizados a 25°C e 50°C.

Os resultados são apresentados na Figura 52 na forma de gráfico. Os experimentos com **TBDA** e **BDA** a 5 minutos variando o volume de diazocomposto mostram aumento do rendimento com o aumento da temperatura de 25°C para 50°C para **TBDA**, porém não é visto um aumento de

rendimento para o diazocomposto **BDA**, exceto na razão molar $[BDA]/[Ru] = 200$.

Figura 52. Dependência do rendimento em relação a razão molar $[TBDA]/[Ru]$, para a ROMP de NBE com $[RuCl_2(PPh_3)_2(pip)]$; $[NBE]/[Ru] = 5000$; $[Ru] = 1 \mu mol$ em 2 mL de $CHCl_3$ à 25 °C e 50 °C por 5 minutos.

Abaixo são mostrados os dados de rendimento de ROMP de NBE do complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2(pip)]$ com BDA, em função da razão e temperatura (Figura 53), onde é possível ver que o efeito causado pela temperatura em nada afeta o rendimento de polimerização, exceto na razão molar $[BDA]/[Ru] = 200$, onde a temperatura de 50 °C apresentou um melhor rendimento, possivelmente devido a uma maior fluidez do sistema, favorecendo o encontro do monômero à espécie ativa na ponta da cadeia polimérica.

Figura 53. Dependência do rendimento em relação a razão molar $[BDA]/[Ru]$, para a ROMP de NBE com $[RuCl_2(PPh_3)_2(pip)]$; $[NBE]/[Ru] = 5000$; $[Ru] = 1 \mu mol$ em 2 mL de $CHCl_3$ à 25 °C e 50 °C por 5 minutos.

É sabido que para a ocorrência de reação de ROMP é necessário a descoordenação de ligantes do complexo iniciador, sendo a temperatura um fator importante nesta descoordenação, ocasionando um aumento de rendimento com o aumento da temperatura¹⁻⁵.

Tabela 12. Dependência do M_n , M_w e IPD em relação à razão molar $[NBE]/[Ru]$ para a ROMP de NBE com $[RuCl_2(PPh_3)_2(pip)]$; $[Ru] = 1 \mu mol$ em 2 mL de $CHCl_3$ à 25 e 50 °C por 5 minutos.

	$[NBE]/[Ru]$	TBDA			BDA		
		$M_n(10^4)$ g.mol ⁻¹	$M_w(10^4)$ g.mol ⁻¹	IPD	$M_n(10^4)$ g.mol ⁻¹	$M_w(10^4)$ g.mol ⁻¹	IPD
25 °C	1000	6.0	16.0	2.7	6.0	20.0	3.3
	3000	9.2	23.4	2.5	7.6	23.6	3.1
	5000	8.6	25.8	2.9	4.6	11.2	2.4
	10000	2.2	7.2	3.2	5.2	12.1	2.3
50 °C	1000	2,2	6,4	2,8	1,3	3,7	2,8
	3000	2,0	5,8	2,9	1,7	4,8	2,8
	5000	1,4	5,5	3,8	1,4	4,1	2,9
	10000	1,6	5,7	3,6	2,0	6,2	3,1

Como resumo dos dados de GPC para a variação de temperatura na reação de ROMP, é possível destacar somente que para a temperatura de 25 °C os valores de massa molecular se mostraram maiores. Isso pode ser explicado pelo aumento de espécies ativas no meio reacional, provocado pelo aumento da temperatura, fazendo com que tenhamos mais cadeias com menores tamanhos.

5.4. Comparação entre os três carbenos utilizados quanto à atividade catalítica e evidências teóricas e experimentais

5.4.1. Dados teóricos e de RMN ³¹P relativos ao mecanismo proposto, entalpias e energias livres de Gibbs

Na busca por dados que trouxessem clareza aos resultados obtidos, como visto anteriormente, foram utilizadas outras duas fontes de carbeno, sendo elas: terc-butildiazoacetato (TBDA) e benzildiazoacetato (BDA).

Na Figura 33 foi observado o mecanismo teórico proposto para a reação de ROMP de norborneno utilizando $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ e EDA como fonte de carbeno. Como foi observado, o mecanismo proposto é regido por um equilíbrio, regido por efeitos eletrônicos e estéricos causados pelos ligantes na esfera de coordenação do metal⁶⁴. Abaixo é mostrado um mecanismo resumido, no qual é possível observar as espécies predominantes destes equilíbrios (Figura 54).

Para avaliar a influência dos grupos R ligados diretamente ao oxigênio da porção éster dos diazocompostos utilizados, foi feito um estudo utilizando a espectroscopia de ressonância magnética de ^1H e ^{31}P onde a influência dos grupos R nos deslocamentos químicos das espécies em solução foi estudada.

Uma vez que o grupo R ligado aos diazocompostos alteram as características eletrônicas do composto, porém, não majoritariamente, é esperada pouca ou nenhuma mudança nos espectros de RMN nas condições utilizadas. Para o estudo com o diazocomposto EDA, os espectros foram apresentados na Figura 35, e é possível observar, em especial, o consumo da espécie em 62 ppm, relacionada à espécie 1 do mecanismo proposto. A espécie 4 não é detectável à temperatura ambiente, e somente estimada a baixa temperatura. A espécie 2 foi detectada por Carvalho Jr et al⁴³ em experimento a baixa temperatura, assim como foi observado neste trabalho a possibilidade da espécie 4.

Figura 54. Espécies predominantes em equilíbrio no mecanismo proposto. Dados obtidos por Ronaldo Fernandes, dentro de nossa parceria e já publicados com citado na referência 64.

Foi feito um experimento a temperatura ambiente usando a RMN, simulando a reação de polimerização com as seguintes etapas para os 3 diazocompostos utilizados : Espécie 1 pura, adição de meio equivalente-mol de diazocomposto ($[N_2CHR]/[Ru] = \frac{1}{2}$), subsequente normalização para 2 equivalentes-mol de diazocomposto ($[N_2CHR]/[Ru] = 2$), e adição do monômero norborneno. Em todas as etapas foram tirados espectros de ^{31}P RMN e somente na última etapa foi tirado o espectro de 1H RMN.

Os dados mostram que tanto para o uso do diazocomposto TBDA (Figura 55) quanto para o diazocomposto BDA (Figura 56), os dados são

similares aos observados para o diazocomposto EDA (Figura 35), como é mostrado abaixo:

Figura 55. (A) Espectro de ^{31}P RMN do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ puro, **(B)** com meia razão molar de TBDA, **(C)** com excesso de TBDA, **(D)** com adição de NBE à temperatura ambiente.

Figura 56. (A) Espectro de ^{31}P RMN do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ puro, **(B)** com meia razão molar de BDA, **(C)** com excesso de BDA, **(D)** com adição de NBE à temperatura ambiente.

O mesmo perfil é obedecido: diminuição do pico em 62 ppm, aumento e permanência do sinal em 45 ppm, e aparecimento de fosfina livre, fosfina oxidada e, para o caso do diazocomposto EDA, o aparecimento de sinal correspondente à presença de ilida, a qual não é observada nos casos com TBDA E BDA. Abaixo são vistos os espectros de ^{31}P RMN para as reações de TBDA E BDA. Abaixo são vistos os espectros de ^{31}P RMN para as reações de TBDA e BDA com PPh_3 (Figuras 57a e b), comprovando o não aparecimento de ilida nesses espectros.

Figura 57. Espectro de ^{31}P RMN para a reação de TBDA e BDA com PPh_3 .

Outra observação importante para esses experimentos com TBDA e BDA, assim como para o EDA, foi a formação de polinorborneno em todos os 3 experimentos, evidenciados pela sinais característicos⁷⁶ nos espectro de ^1H RMN mostrados abaixo.

Figura 58. a) Espectro de ^1H RMN do experimento (D) da Figura 55. **b)** Espectro de ^1H RMN do experimento (D) da Figura 56.

Analisando os dados de ^{31}P e ^1H RMN, foi possível observar, como esperado, que o mecanismo proposto não se altera, porém, a variação dos

grupos R deve ser perceptível, e com isso, dados de entalpia e energia livre de Gibbs, obtidas através dos dados teóricos foram analisadas.

Abaixo são discutidos os valores das entalpias e as energias livres de Gibbs para as etapas do mecanismo mostradas na Figura 33, destacando a variação da entalpia e energia livre para cada transição do mecanismo e a entalpia e energia livre com respeito à coordenada de reação. Dados obtidos por Ronaldo Fernandes, dentro de nossa parceria, parte publicada⁶⁴ e parte gentilmente, antecipadamente, cedida.

Uma vez que entalpia e energia livre de Gibbs são funções de estado, independem do caminho percorrido, observam-se praticamente os mesmos valores de entalpia e energia livre de Gibbs entre estados finais e iniciais e durante todo o mecanismo com alguns destaques.

Observa-se uma pequena variação, dentre os valores observados, para a transição da espécie **2** para a espécie **4** do mecanismo proposto (Figura 33). Os valores de entalpia estão na ordem de - 8,9 , - 0,3 e - 5,5 kcal/mol para TBDA, BDA e EDA, respectivamente. A etapa 2→4 é caracterizada pela saída da primeira molécula de PPh₃ e subsequente isomerização. Esses valores podem ser expressos no sentido de que o uso do diazocomposto BDA não favorece essa transição, resultando em um valor de variação entalpia de - 0,3 kcal/mol, muito provavelmente devido a questões eletrônicas, uma vez que o grupo benzil exerce um efeito retirador no carbeno, consequentemente na ligação entre carbeno e metal, bem como no complexo como um todo. Analisando os valores de energia livre de Gibbs, encontram-se - 25,0 , - 14,7 e - 21,8 kcal/mol para TBDA, BDA e EDA, respectivamente. É sabido que quanto mais negativo o valor da energia livre de Gibbs para uma determinada reação;

ou nesse caso, uma transição; mais espontânea é a reação/transição em questão¹. Com isso, novamente, evidencia-se que o diazocomposto não favorece a formação da espécie **4**, de certo modo, não tanto quanto os outros carbenos. Não se caracteriza um impedimento da reação como um todo, mas caracteriza um ponto crucial no período de indução que leva a formação da espécie ativa, que sim, reflete na polimerização como um todo. Como já visto, o diazocomposto BDA foi o que apresentou os menores rendimentos na ROMP.

Como dito anteriormente, essas variações nos valores de entalpia e energia livre de Gibbs não inibem a reação, e com isso, são encontrados os valores de entalpia e energia livre de Gibbs, de - 22,0 e - 31,8 kcal/mol (TBDA), - 23,7 e - 32,8 kcal/mol (BDA) e -22,6 e - 33,1 (EDA), em kcal/mol, respectivamente para a transição do espécie **1** até a espécie **7**. Deve-se observar que a espécie **7** é o que contém o metalociclobutano, última etapa onde os carbenos teriam influência na reação, e é observado que a variação, nesse específico momento, é muito pequena, mostrando que o uso de diferentes carbenos influencia no caminho da reação, ou seja na cinética da reação, e não especificamente nos estados finais e iniciais da reação onde eles exercem influência.

Vários dos dados obtidos tem pouca ou nenhuma variação significativa, devido à natureza da variação de ligante, o qual não se liga diretamente a átomos envolvidos nas reações, exceto pelas transições 4→5 e 5→6, onde acontece a saída da segunda PPh₃ e o rompimento da ligação Ru – OR para início do mecanismo de ROMP propriamente dito, respectivamente.

Uma diferença importante observada é a energia livre para a transição 4→5, onde não há variação entre os carbenos EDA e TBDA, com grupo R de

característica doadora, porém variam quando comparados com BDA (grupo R de característica retiradora). Os valores pra EDA e TBDA estão na faixa de - 0,8 kcal/mol enquanto que para BDA é de - 5,1 kcal/mol.

5.4.2. *Dados relativos às distancias de ligação e ângulos de ligação*

Como observado anteriormente, pouca ou nenhuma variação é encontrada em relação ao diferentes carbenos quando se coloca em pauta a entalpia e energia livre de Gibbs envolvidas nas transições pertencentes ao mecanismo proposto. Com isso, dados relativos às distâncias de ligação e ângulos de ligação foram avaliados.

Como base, foram analisadas, especificamente, as espécies **2**, **4** e **5**, uma vez que a espécie **1** é comum para ambos os carbenos e foi utilizada aqui como forma de comparação.

Primeiramente, a espécie **2** apresenta uma estrutura octaédrica, portanto hexacoordenada, com o carbeno na posição axial inferior⁶⁴. É esperado variações, com base nas diferenças dos carbenos, nas ligações entre carbeno e centro metálico, centro metálico e amina (posição axial superior) e centro metálicos e P, devido à retrodoação, bem como possível angulação das ligações P-Ru-P e Cl-Ru-Cl. A Tabela 13 abaixo mostra os valores encontrados para os parâmetros geométricos da espécie **2**.

Tabela 13. Parâmetros geométricos da espécie 2.

	P-Ru-P	Cl-Ru-Cl	Ru-N	P-Ru	Ru-P	Ru-CHR
TBDA	174,79	172,49	2,42	2,61	2,58	1,88
EDA	171,91	175,70	2,39	2,61	2,59	1,87
BDA	172,55	175,59	2,39	2,61	2,58	1,87

Utilizando-se desses valores, é observado que há uma maior variação para o carbeno TBDA quanto a distancia Ru-N e os ângulos de ligação de P-Ru-P e Cl-Ru-Cl. Analisando a estrutura do carbeno TBDA, pode-se observar que se trata de um carbeno onde o grupo aqui considerado, é um grupo terc-butil, que apresenta caráter doador maior que os grupos etil e benzil, dos carbenos EDA e BDA, respectivamente, bem como um maior volume, caracterizando assim um maior impedimento estérico, o que ocasionaria a diferença nos ângulos de ligação de P-Ru-P e Cl-Ru-Cl.

Para a espécie 4, são mostrados os parâmetros geométricos na Tabela 14 abaixo:

Tabela 14. Parâmetros geométricos da espécie 4

	N-Ru	Ru-P	Ru-CHR	P-Ru-N	Cl-Ru-Cl
TBDA	2,14	2,48	1,83	159,73	167,98
EDA	2,14	2,49	1,83	160,30	167,57
BDA	2,20	2,49	1,84	168,64	150,58

Uma vez que carbenos, por sua natureza, são *trans*-labilizadores, era esperado que a espécie subsequente a espécie 2 fosse uma espécie pentacoordenada, como observado, com um fato importante de que o ligante descoordenado foi uma molécula de PPh₃, juntamente com a isomerização do ligante piperidine para uma posição equatorial, *trans* a uma molécula de PPh₃, deixando o carbeno na posição apical, o que mostra mais uma vez o grande caráter *trans*-labilizante dos carbenos. A saída desta molécula de PPh₃ caracteriza uma das etapas lentas do processo de formação da espécie ativa

(5). Neste momento, em posse dos dados apresentados, é possível observar que a espécie contendo o carbeno BDA foi a espécie com maior variação em sua estrutura, apresentando maior distância Ru-N e uma perceptível diferença nos ângulos de ligação de P-Ru-N e Cl-Ru-Cl. Analisando as distâncias de ligação entre Ru-CHR e Ru-N na espécie **2** e na espécie **4**, vê-se claramente uma diminuição das distâncias da espécie **2** para a espécie **4**, uma vez que é eliminado o efeito labilizante do carbeno, porém, para a espécie **4** utilizando o carbeno BDA, a ligação Ru-N e Ru-CHR mantém ainda uma ligeira diferença quando comparados aos carbenos TBDA e EDA. Os ângulos de ligação, P-Ru-P e Cl-Ru-Cl também são notavelmente menores em todos os casos, com acentuado desvio para o carbeno BDA, claramente um efeito da posição apical do carbeno e da vacância encontrada em posição *trans* ao carbeno.

Como visto anteriormente no mecanismo proposto⁶⁴, após a saída de uma molécula de PPh₃ da espécie **4** forma-se a espécie **5**, considerada a espécie ativa da polimerização em si, que apresenta estrutura pentacoordenada distorcida devido a quelação do ligante carbeno que forma um anel de quatro membros ligeiramente instável, porém, considerado estar presente e estável, em solução de iniciador [RuCl₂(PPh₃)₂(pip)] com carbeno (EDA, TBDA ou BDA) durante horas sem degradação. Nesta estrutura podemos observar algumas ligações importantes, que podem fornecer informações sobre a reatividade inicial das espécies ativas, que podem ser diretamente ligadas aos dados de atividade catalítica e dados de massas e índice de polidispersidade dos polímeros obtidos. A ligação mais importante a ser observada é a ligação Ru-O e o ângulo de ligação O-Ru-CHR (Tabela 15).

Tabela 15. Parâmetros geométricos da espécie 5.

	N-Ru-O	Cl-Ru-Cl	Ru-N	O-Ru	Ru-CHR	O-Ru-CHR
TBDA	167,64	146,41	2,107	2,274	1,836	65,11
EDA	166,91	145,93	2,104	2,288	1,838	65,18
BDA	167,79	147,13	2,107	2,270	1,838	65,73

Observado o ângulo de ligação O-Ru-CHR, é visto que tão pouco sofreu alteração de 1°. Porém, quando observada a ligação Ru-O, não se vê notável diferença para os 3 carbenos. Era esperado que a ligação Ru-O fosse menor quanto maior fosse o caráter doador do grupo R ligado ao carbeno, o que tornaria essa ligação forte e estável, dificultando a descoordenação da mesma para a continuação da reação de polimerização. Esperava-se que a distância Ru-O fosse dada na seguinte ordem TBDA<EDA<BDA, porém a ordem encontrada foi BDA<TBDA<EDA. Dados das Tabelas 13, 14 e 15 obtidos da parecia com Ronaldo Fernandes, e gentilmente cedidos.

5.4.3. *Dados da atividade catalítica*

Dados relacionados à atividade catalítica do iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ na presença do carbeno EDA são encontrados na literatura⁴¹, e aqui são comparados com os dados encontrados nesse trabalho para os carbenos TBDA e BDA. Abaixo é mostrado o gráfico de polimerização de NBE na presença de EDA, TBDA e BDA em relação ao volume de carbeno utilizado.

Figura 59. Dependência do rendimento em relação ao volume de carbeno para a ROMP de NBE com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 à 25°C por 5 minutos.

Analisando a Figura 59 pode-se observar que, essencialmente, os 3 carbenos apresentam o mesmo perfil, máximos rendimentos com o uso de 5 – 10 μL de carbeno ($[\text{carbeno}]/[\text{Ru}] \approx 50-100$), enquanto que menores e maiores volumes de carbeno guiam para menores rendimentos (2,5 e 20 μL). Devido ao efeito competidor do carbeno discutido no tópico 5.3.1. (Figura 47), altas razões podem envenenar o catalisador e comprometer o mecanismo da polimerização agindo na espécie inicial do período de indução⁵. Como visto pelos dados gerados do mecanismo proposto, a coordenação do carbeno é associativa, portanto influenciada pela concentração do carbeno, devido a isso baixas concentração de carbeno não são favoráveis.

Na comparação entre os grupos R dos carbenos (EDA = etil; TBDA = terc-butil e BDA = benzil), pode-se observar que os melhores rendimentos são encontrados para o carbeno EDA. Possíveis explicações para os baixos valores de rendimentos para TBDA e BDA, estão baseadas nos efeitos

eletrônicos e também estéricos, onde TBDA e BDA apresentam grupos R volumosos o que dificultam a coordenação e mobilidade dos carbenos nas etapas iniciais do processo de polimerização, gerando somente poucas espécies ativas em solução disponíveis para a ROMP. No caso especial do carbeno BDA, que apresenta um grupo R com acentuado efeito retirador, é sabido da literatura que sua coordenação se torna dificultosa devido a fraca disponibilidade do par de elétrons para a coordenação. Enquanto que para o carbeno EDA ambos efeitos são balanceados, tanto o efeito eletrônico baseado no efeito indutor do grupo R (etil), bem como um pequeno impedimento estérico.

Portanto, fixado o valor de 5 μL de carbeno para as polimerizações, as comparações quanto a ROMP de NBE e NBD são apresentadas abaixo na Tabela 16.

Como observado nos dados de atividade catalítica para a variação do volume de carbeno, o uso do carbeno EDA é o que apresenta melhores rendimentos, tanto para NBE quanto para NDB, devido a fatores discutidos com base em efeitos eletrônicos e estéricos dos grupos R dos carbenos.

Tabela 16. Dados de polimerização utilizando os três carbenos*.

		[mon]/[Ru]	Temp (°C)	Rendimento	Mn(10 ⁴)	IPD
EDA⁴¹	NBE	2000		99**	220	1,14
		5000	25	99**	12	1,9
	NBD	5000		48	0,5	3,4
		5000	40	85	-	-
TBDA	NBE	3000		36,5	9,2	2,5
		5000	25	60	8,6	2,9
	NBD	5000		NP	-	-
		5000	40	5	-	-
BDA	NBE	3000		42	7,6	3,1
		5000	25	48	4,6	2,4
	NBD	5000		NP	-	-
		5000	40	NP	-	-

*Em CHCl₃ e 5 µL de EDA; **<1 minuto.

Na comparação entre TBDA e BDA, o carbeno com grupo R baseado em terc-butil tem ligeiro aumento de rendimento, uma vez que os dois grupos R são volumosos, porém o grupo terc-butil apresenta efeito indutor que auxilia na coordenação do carbeno, em comparação com o grupamento benzil, que é retirador.

Em relação às polimerizações com NBD, as diferenças são bem pronunciadas, com o carbeno EDA obtendo os melhores rendimentos, seguido de TBDA que apresenta rendimento somente a 40 °C e BDA que não apresenta rendimento em nenhuma condição. É importante observar que o monômero NBD tem característica de ligante quelante, que pode inutilizar o catalisar, o que influencia em etapas há saída de ligantes, uma vez que no processo de polimerização estão ambos monômero, carbeno e catalisador no mesmo sistema reacional.

6. CONCLUSÃO

Em relação aos resultados da Parte I deste trabalho, é concluído que o complexo sintetizado contendo amina a partir da reação de *cis*- $[RuCl_2(DMSO)_3(DMSO)]$ com a amina NH_2Bu (butilamina), foi isolado e caracterizado. As caracterizações utilizadas foram análise elementar de CHN, espectroscopia na região do infravermelho, RMN ^{31}C e 1H , espectroscopia na região do Uv-vis, voltametria e difração de raio-X. Com os dados analíticos conclui-se que através da saída de uma molécula de O-DMSO e pela entrada de uma amina na esfera de coordenação do centro de rutênio, foi possível obter o complexo **1** e através de sua isomerização fotoquímica, obter o complexo **3**. Todos os complexos são hexacoordenados. Em **2** e em **4**, temos somente cloretos e dimetilsulfóxidos na esfera de coordenação, onde os ligantes cloreto estão *cis* e *trans* posicionados entre si. Já em **1** e **3** temos a substituição de um ligante O-DMSO por um ligante amina, onde também temos os ligantes cloro *cis* e *trans* posicionados entre si.

Nas reações de ROMP de NBE os quatro complexos foram ativos, com **2** e **1** polimerizando NBE com melhores rendimentos do que **3** e **4** nas duas temperaturas estudadas e sendo os complexos *cis* melhores que os complexos *trans*.

As reações de ROMP de NBD com **1**, **2**, **3** e **4** se mostraram pouco efetivas mesmo a 50 °C e por 60 minutos de reação, obtendo no máximo 27% com **4**. No caso das polimerizações com norbornadieno, os complexos contendo os ligantes cloro *trans* posicionados se mostraram mais efetivos do

que os complexos contendo somente ligantes cloro *cis* posicionados e ocorreu a inversão desses resultados para as polimerizações com norborneno.

Estudos comparativos dessa natureza são válidos para o planejamento de novos catalisadores. Ainda, estudos de cromatografia por exclusão de tamanho devem ser feitos para os polímeros, bem como os estudos de atividade catalítica para reações de copolimerização.

Ao longo dos dados aqui apresentados pode-se concluir que a conformação dos ligantes na esfera de coordenação do metal pode influenciar a atividade catalítica, bem como, outros fatores, tais como a temperatura, a razão molar de monômero/catalisador e; a influência da isomerização *cis/trans* é mais eficaz para o caso de complexos contendo $L = O\text{-DMSO}$ do que para o complexo com $L = \text{butilamina}$ nas polimerizações com NBE.

Com relação aos resultados da parte II deste trabalho é concluído que com a combinação de resultados teóricos e experimentais, é possível estimar que o mecanismo da reação de ROMP iniciada pelo complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ é análogo ao mecanismo dos catalisadores de Grubbs de segunda geração após as primeiras etapas.

A etapa inicial consiste na associação da espécie **1** e EDA para resultar na espécie $[\text{Ru}(=\text{CHR})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ (**2**). Em seguida, ocorre a saída da primeira PPh_3 em um processo endotérmico e espontâneo, favorecido por fatores entrópicos. Um efeito eletrônico denominado *trans*-sinergismo, envolvendo o ligante piperidina e PPh_3 , desempenha um importante papel no rearranjo estrutural que ocorre simultaneamente com a quebra da ligação $\text{Ru} - \text{P}$.

O complexo resultante perde a segunda PPh_3 através de outro processo endotérmico e espontâneo. Esta é a etapa determinante da velocidade da reação global devido ao *trans*-sinergismo eletrônico. A estrutura pirâmide de base quadrada de 14 elétrons é mantida e estabilizada pela formação de uma ligação entre o átomo de rutênio e o oxigênio do grupamento éster do ligante carbeno. A fraca interação $\text{Ru} - \text{O}$ (éster) é rompida com a coordenação do monômero e outro efeito *trans*-sinérgico é o responsável por continuação do mecanismo de ROMP, induzindo a formação do metalociclobutano como intermediário.

Com esses dados, é importante observar que a espécie ativa da ROMP não contém PPh_3 . A amina tem um papel doador de carga eletrônica crucial para o mecanismo. E assim, a função das PPh_3 nos complexos iniciais é estabilizar as estruturas das espécies intermediárias antes da formação da espécie ativa. Estas conclusões nos fornecem suporte para interpretar e prever as reações de outros complexos similares como catalisadores alternativos para ROMP.

Em relação ao uso de diferentes carbenos, dentro os utilizados, é perceptível a análise do balanceamento entre efeitos eletrônicos e estéricos nos grupamentos R dos carbenos. Melhores rendimentos são encontrados focando em maior efeito indutor e menor impedimento estérico, uma vez que o carbeno é direcionado para uma associação é apenas influenciado pela sua concentração, bem como sua capacidade de coordenação observando efeitos eletrônicos e estéricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IVIN, K.J.; MOL, J.C. **Olefin metathesis and metathesis polymerization**. New York: Academic Press. 1997. p. 472-496.
- [2] MOL, J.C. Industrial applications of olefin metathesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 213, p. 39-45, 2004.
- [3] GRUBBS, R. H. Olefin metathesis. **Tetrahedron**, v. 60, p. 7117-7140, 2004.
- [4] BIELAWISKI, C. W.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 1-29, 2007.
- [5] GRUBBS, R. H. **Handbook of Metathesis**. New York: Wiley, 2003. v. 3.
- [6] CHAUVIN, Y. Olefin Metathesis: the early days (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, 3747, **2006**.
- [7] 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.
- [8] SCHROCK, R. R. Multiple metal-carbon bonds for catalytic metathesis reaction (Nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, 3759, **2006**.
- [9] HERISSON, J.L.; CHAUVIN, Y. **Makrolmol Chemistry**. v. 141, p. 161, 1971.
- [10] GRUBBS, R. G.; CHANG, S. Recent advances in olefin metathesis and its application in inorganic synthesis. **Tetrahedron**, v. 54, p. 4413-4450, 1998
- [11] FRANCE, M. B., UFFELMAN, E. S. Ring-opening metathesis polymerization with a

well-defined ruthenium carbene complex: an experiment for the undergraduate inorganic or polymer laboratory. **Journal of Chemical Education**, v. 76, n. 5, p. 661-665, 1999.

- [12] BRESLOW, D. S. Metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 18, p. 1141-1195, 1993.
- [13] CHERUMUTTATHU, H.S.; NOBUAKI, K. Orbital Interactions in the Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts. **Organometallics**, v. 23, p. 76-80, 2004.
- [14] ROSSI, A.R.; EISENSTEIN, O.; HOFFMANN, R. Some Geometrical and Electronic Features of the Intermediate Stages of Olefin Metathesis. **Journal of American Chemical Society**, v. 103, p. 5582-5584, 1981.
- [15] MASTERS, C. **Homogeneous Transition-Metal Catalysis**, Chapman and Hall, London, 1981.
- [16] CETINKAYA, S.; OZKER, T.; BAYRAM, R. Application of well-defined ruthenium alkylidenes to the ROMP of norbornene derivatives: Methoxyphenyl- substituted polynorbornene dicarboximides. **Applied Catalysis A: General**, v. 393, p. 24–28, 2011.
- [17] YANG, D.; HUANG, W.; YU, J.; JIANG, J.; ZHANG, L.; XIE, M. A novel shape memory polynorbornene functionalized with poly(ϵ -caprolactone) side chain and cyano group through ring-opening metathesis polymerization. **Polymer**, v. 51, p. 5100-5106, 2010.
- [18] TRNKA, T. M.; GRUBBS, R. H. The development of $L_2X_2Ru=CHR$ olefin metathesis catalysts: an organometallic success story. *Accounts of Chemical Research*, v. 34, p.18-29, 2001.
- [19] SCHWAB, P.; GRUBBS, R.H.; ZILLER, J.W. Synthesis and application of $RuCl_2(CHR)(PR_3)_2$: The influence of the alkylidene moiety on metathesis activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, p. 100-110, 1996.
- [20] TRNKA, T. M.; GRUBBS, R. H. The development of $L_2X_2Ru=CHR$ olefin metathesis catalysts: an organometallic success story. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, p.18-29, 2001.

- [21] 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

- [22] LEITGEB, A.; WAPPEL, J.; SLUGOVIC, C. The ROMP toolbox upgraded. **Polymer**, v. 51, n. 14, p. 2927-2946, 2010.

- [23] ALLAERT, B.; DIELTIENS, N.; LEDOUX, N.; VERCAEMST, C.; VAN DER VOORT, P.; STEVENS, C. V.; LINDEN, A.; VERPOORT, F. Synthesis and activity for ROMP of bidentate Schiff base substituted second generation Grubbs catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 260, p. 221-226, 2006.

- [24] WESKAMP, T.; SCHATTENMANN, W.C.; SPIEGLER, M.; HERMANN, W.A. A novel class of ruthenium catalysts for olefin metathesis. **Angewandte Chemie International Edition**, v.37, p. 2490-2492, 1998

- [25] FRENZEL, U.; NUYKEN, O. Ruthenium-based metathesis initiators: development and use in ring-opening metathesis polymerization. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 60, p. 2895-2916, 2002.

- [26] 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, n. 22, p. 7542-7543, 1988.

- [27] NGUYEN, S. T.; JOHNSON, L. K.; GRUBBS, R. H. 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-,1992.

- [28] RAHMAN, M. M., LIU, H., ERIKS, K., PROCK, A. E GIERING, W.P.; Separation of Phosphorous(III) Ligands into Pure s-Donors and s-Donors/p-Acceptors: Comparison of Basicity and s-Donicity. **Organometallics**

- [29] MCAULIFFE, C. A., LEVASON, W. **Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements**, Elsevier, Amsterdam, 1979.

- [30] PIGNOLET, L. H. **Homogeneous Catalysis With Metal Phosphine Complexes**. Plenum, New York, 1993.
- [31] SA, J. L. S.; LIMA-NETO, B. S. Ability of Ru complexes for ROMP tuned through a combination of phosphines and amines. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 304, p. 187-190, 2009.
- [32] COLLMAN, J. P., HEGEDUS, L. S., NORTON, J. R., FINK, R. L. **Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry**, Mill Valley, University Science Books, 1987.
- [33] COTTON, F.A.; WILKINSON, G.; MURILLO, C. A.; BOCHMANN, M., **Advanced Inorganic Chemistry**, 6th Ed., Wiley, New York, 1999.
- [34] PARSHALL, G. W., ITTEL, S. D. **Homogeneous Catalysis. The Application and Chemistry of Catalysts by Soluble Transition Metal Complexes**, 2th Ed., Wiley Interscience, New York, 1992.
- [35] LIMA NETO, B. S., “**Efeito e influência trans de ligantes apresentando P(III), As(III) e Sb(III) como átomos doadores, em tetraaminas de Ru(II)**”, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física e Química de São Carlos-USP, 1987.
- [36] 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.
- [37] ALESSIO, E.; MESTRONI, G.; NARDINI, G.; ATTIA, W.M.; CALLIGARIS, M.; SAVA, G.; ZORZET, S. cis-and trans-dihalotetrakis(dimethyl sulfoxide)ruthenium(II) complexes (RuX₂(DMSO)₄; X = Cl, Br): synthesis, structure, and antitumor activity. **Inorganic Chemistry**, v. 27, p. 4099-4106, 1988.
- [38] SILVA, D. O.; TOMA, H. E., Propriedades e importância dos sulfóxidos de rutênio. **Química Nova**, v. 16, n.1, p.40-48, 1993.
- [39] DAVIES, J. A., The coordination chemistry of sulfoxides with transition metals. **Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry**, v. 24, p. 115-187, 1981.
- [40] MATOS, J. M. E.; BATISTA, N. C.; CARVALHO, R. M.; SANTANA, S. A. A.; PUZZI, P. N.; SANCHES, M.; LIMA-NETO, B. S. Metátese de olefinas no Brasil: - “Brazil is ROMPing it!”. **Química Nova**, v. 30, p. 431-435, 2007.

- [41] 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.
- [42] SA, J. L. S.; VIEIRA, L. H.; NASCIMENTO, E. S. P; LIMA-NETO, B. S. The influence of perhydroazepine and piperidine as further ancillary ligands on Ru- PPh_3 -based catalysts for ROMP of norbornene and norbornadiene. **Applied Catalysis A: General**, v. 374, p. 194–200, 2010
- [43] CARVALHO, V. P.; FERRAZ, C. P.; LIMA-NETO, B. S. Electronic synergism in $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amine})]$ complexes differing the reactivity for ROMP of norbornene and norbornadiene. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 333, p. 46-53, 2010.
- [44] 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.
- [45] HALL Jr, H.K. Correlations of the base strengths of amines. **Journal of American Chemical Society**, v. 79, p. 5441-5444, 1957
- [46] LIPKOWITZ, K.B.; BOYD, D.B.; **Reviews in Computational Chemistry**, vol. 1-13, VCH: New York, 1990-1999.
- [47] NIU, S.; HALL, M. B. Theoretical studies on reactions of transition-metal complexes. **Chem. Rev.**, v. 100, p. 352-405, 2000.
- [48] (a) KOGA, K.; MOROKUMA, K. Ab initio molecular orbital studies of catalytic elementary reactions and catalytic cycles of transition-metal complexes. **Chem. Rev.**, v. 91, p. 823, 1991. (b) MUSAEV, D. G.; MOROKUMA, K. **In Advances in Chemical Physics**, John Wiley & Sons: New York, 1996, pp. 61. (c) ZIEGLER, T. Approximate Density Functional Theory as a Practical Tool in Molecular Energetics and Dynamics. **Chem. Rev.**, v. 91, p. 651, 1991. (d) SALAHUB, D. R.; CASTRO, M.; FOURNIER, R.; CALAMINICI, P.; GODBOUT, N.; GOURSOT, A.; JAMORSKI, C.; KOBAYASHI, H.; MARTINEZ, A.; PAPAI, I.; PROYNOV, E.; RUSSO, N.; SIROIS, S.; USHIO, J.; VELA, A. **In Theoretical and Computational Approaches to Interface Phenomena**, Plenum Press: New York, 1995, pp. 187.
- [49] PARR, R. G.; YANG, W. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**, Oxford University Press: New York, 1989.

- [50] PENG, C.; SCHLEGEL, H. B. **Combining Synchronous Transit and Quasi-Newton Methods to Find Transition States**. Israel J. of Chem., v. 33, p. 449, 1993.
- [51] PENG, C.; AYALA, P. Y.; SCHLEGEL, H. B.; FRISCH, M. J. Using Redundant Internal Coordinates to Optimize Equilibrium Geometries and Transition States. **J. Comp. Chem.**, v. 17, p. 49, 1996.
- [52] SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies**. New York: John Wiley, 2001. p. 211
- [53] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. Sao Paulo: Editora LTC, 2006. p. 101.
- [54] HENN, M.; ALESSIO, E.; MESTRONI, M.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**, 187, p. 39-50, 1991.
- [55] ALBERS, J.; CADIerno, V.; CROCHET, P.; GARCÍA-GARRIDO, S.E.; GIMENO, J. Octahedral ruthenium(II) complexes *cis, cis*-[RuX₂(CNR)(CO)(P[^]P)] and *cis, cis, cis*-[RuX₂(CO)₂(P[^]P)] (X = Cl, Br; P[^]P = 1, 10-bis(diphenylphosphino) ferrocene, 1,10-bis(diisopropylphosphino) ferrocene): Synthesis and catalytic applications in transfer hydrogenation of acetophenone and cycloisomerization of (*Z*)-3-methylpent-2-en-4-yn-1-ol. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 692, p. 5234–5244, 2007.
- [56] GRAMINHA, A. E.; BATISTA, A. A.; MENDES, I. C.; TEIXEIRA, L. R.; BERALDO, H. Ruthenium(II) complexes containing 2-pyridineformamide- and 2-benzoylpyridine-derived thiosemicarbazones and PPh₃: NMR and electrochemical studies of *cis–trans*-isomerization. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 69, p. 1277–1282, 2008.
- [57] CADIerno, V.; CROCHET, P.; DíEZ, J.; GARCÍA-GARRIDO, S. E.; GIMENO, J. An Easy Entry to Dimers [{RuX(□-X)(CO)(P[^]P)}₂] (X = Cl, Br; P[^]P = 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene, 1,1'-Bis(diisopropylphosphino) ferrocene) from η^3 -Allylruthenium(II) Derivatives [RuX(η^3 -2-C₃H₄R)(CO)(P[^]P)] (R = H, Me): Efficient Catalyst Precursors in Transfer Hydrogenation of Ketones. **Organometallics**, v. 22, p. 5226-5234, 2003.
- [58] I.P. EVANS, A. SPENCER, G.J. WILKINSON,; Dichlorotetrakis(dimethyl sulphoxide)ruthenium(ii) and its Use as a Source Material for Some New Ruthenium(ii) Complexes. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 204 – 209, 1973

- [59] T. SUAREZ, B. FONTAL, M. REYES, F. BELLANDI, R.R. CONTRERAS, E. MILLAN, P. CANCEDES, D. PAREDES,; Biphasic catalysis with $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})(\text{TPPMS})_3$; **Trans. Met. Chem.**, v. 28, p. 217 – 219, 2003.
- [60] I.A. ABDALLAOUI, D. SMERIL, P.H. DIXNEUF,; Preparation of new ruthenium–allenylidene catalysts and their use in polymerisation of cyclic olefins, **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 182 - 183, p. 577 – 583, 2002.
- [61] M. CALLIGARIS,; N.S. PANINA,; Isomerism in the cis-dichloro-tris(dimethyl sulfoxide)(carbonyl)ruthenium(II) complex: a density functional theory investigation, **Journal of Molecular Structure**, v. 646, p. 61-66, 2003.
- [62] VALDEMIRO P. CARVALHO JR. , CAMILA P. FERRAZ, BENEDITO S. LIMA-NETO, Influence of substituted pyridines in the chemical behavior of dimethyl sulfoxide ruthenium complexes, **Inorganica Chimica Acta**, v. 418, p.1–7, 2014.
- [63] SIRLANE A. A. SANTANA, VALDEMIRO P. CARVALHO JR. AND BENEDITO S. LIMA-NETO, DMSO Molecule as Ancillary Ligand in Ru-Based Catalysts for Ring Opening Metathesis Polymerization, **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 21, n. 2, p. 279-287, 2010.
- [64] RONALDO J. FERNANDES, TIAGO B. SILVA, BENEDITO S. LIMA-NETO, ROBERTO L.A. HAIDUKE; Structural and kinetic insights into the mechanism for ring opening metathesis polymerization of norbornene with $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidine})]$ as initiator. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.410, p. 58–65, 2015
- [65] CAVALLO, L. Mechanism of Ruthenium-Catalyzed Olefin Metathesis Reactions from a Theoretical Perspective. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 124, p. 8965-8973, 2002.
- [66] ADLHART, C.; CHEN, P. Mechanism and activity of ruthenium olefin metathesis catalysts: the role of ligands and substrates from a theoretical perspective. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 126, p. 3496-3510, 2004.
- [67] GRELA, K.; HARUTYUNYAN, S.; MICHROWSKA, A. A New Highly Efficient Ruthenium Catalyst for Metathesis Reaction. **Angew. Chem.**, v. 41 p. 4038-4040, 2002.
- [68] HILLIER, A. C.; SOMMER, W. J.; YONG, B. S.; PETERSEN, J. L.; CAVALLO, L.; NOLAN, S. P. A Combined Experimental and Theoretical Study Examining the Binding of N-Heterocyclic Carbenes (NHC) to the Cp^*RuCl ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{—C}_5\text{Me}_5$) Moiety: Insight into Stereoelectronic Differences between Unsaturated and Saturated NHC Ligands. **Organometallics**, v. 22, p. 4322–4326, 2003.

- [69] THIEL, V.; HENDANN, M.; WANNOWIUS, K.-J.; PLENIO, H. On the Mechanism of the Initiation Reaction in Grubbs-Hoveyda Complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 134, p. 1104 – 1114, 2012.
- [70] MOODY, C.J.; WHITHAM, G.H. **Reactive Intermediates**. New York: Oxford University Press Inc. 1995. p. 26-50.
- [71] SILVA, T.B.; CAMARGO, R.S.; LIMA-NETO, B.S. Electronic vs. Steric Hindrance Effects in Amine Ligands to Ru-Based Initiators for ROMP. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 25, p. 2425-2432, 2014.
- [72] SÁ, J. L. S.; NASCIMENTO, E. S. P.; FONSECA, L. R.; LIMA-NETO, B. S. Ring Opening Metathesis Copolymerization of Norbornene with Norbornadiene from Solutions with Different Mole Fractions of the Comonomers Catalyzed by Ru-Amine Complexes. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 127, p. 3578-3585, 2013.
- [73] USÓN, R.; ORO, L. A.; CIRIANO, M. A.; NAVAL, M. M. Cyclopentadienylruthenium complexes with chelating diamines and diolefins, crystal structures of $[\text{Ru}(\text{NBD})(\text{PPh}_3)(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]\text{ClO}_4$ and $[\text{Ru}\{(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Ph}_2\text{PO}\}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]\text{ClO}_4$. A new mode of coordination of triphenylphosphine. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 256, p. 3312-347, 1983.
- [74] SZYMAŃSKA-BUZAR, T.; GLOWIAK, T.; CZELUŚNIAK, I. Reactivity of $[\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$ towards norbornadiene. X-ray crystal structure of $[\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{CO})_2(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)(\text{NCMe})]$. **Polyhedron**, v. 21, p. 2505-2513, 2002.
- [75] DAVIDSON, T.A.; WAGENER, K.B.; PRIDDY, D.B. Polymerization of dicyclopentadiene: A tale of two mechanisms. **Macromolecules**, v. 29, p. 786-788, 1996.
- [76] CZELUŚNIAK, I.; SZYMAŃSKA-BUZAR, T. Ring-opening metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene by tungsten(II) and molybdenum(II) complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 190, p. 131–143, 2002.

ANEXO 1 – Cromatogramas (SEC)

ANEXO 2 – Artigo gerado através deste trabalho