

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

VINÍCIUS GONÇALVES LUNA

Síntese, caracterização e estudos cinéticos de complexos inéditos de
Ru(II) com ligantes ancilares fosfitos para aplicação em ROMP

São Carlos

2022

VINÍCIUS GONÇALVES LUNA

Síntese, caracterização e estudos cinéticos de complexos inéditos de Ru(II) com ligantes ancilares fosfitos para aplicação em ROMP

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Pr. Dr Benedito dos Santos Lima Neto

São Carlos

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura:

Data:

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Luna, Vinicius Gonçalves

Síntese, caracterização e estudos cinéticos de complexos inéditos de Ru(II) com ligantes ancilares fosfitos para aplicação em ROMP / Vinicius Gonçalves Luna. — São Carlos, 2022.

75 f.

Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2022.

Orientador: Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto

1. Rutênio. 2. Fosfito. 3. Fosfina. 4. Ligante ancilar. 5. ROMP. I. Título.

Wilneide do C. Marchi Maiorano - CRB: 8/3978



DEDICATÓRIA

*Dedico esse trabalho aos meus pais Lívio C. Luna e
Luciane M. G. Luna e ao meu irmão Matheus G.Luna*

AGRADECIMENTOS

A minha família pelo amor, carinho, e amizade e apoio;

As amizades realizadas durante essa jornada: os amigos da matemática, do Perninhas e Mascaradinhos, da Fotoquímica, do grupo do Daniel e principalmente aos amigos do Lab 2: a Elizinha, ao Renanzinho, a Kelly, Ana, ao João, ao Victor, Ziom.

Ao professor Benedito dos Santos Lima Neto pela orientação durante esses dois anos de pesquisa;

Ao professore Dr. José Luiz e ao Pós-doc Antônio Roveda pela excelente contribuição no exame de qualificação;

Aos técnicos da CAQI-IQSC, em especial a Sil, a Jenni, a Sil do RMN, ao Andre e a Sinára pela ajuda e nos experimentos;

Ao IQSC e a USP pelo suporte;

Ao CNPq, CAPES e FAPESP pela bolça concedida e suporte financeiro

RESUMO

LUNA, V. G. **Síntese, caracterização e estudos cinéticos de complexos inéditos de Ru(II) com ligantes ancilares fosfitos para aplicação em ROMP.** 2022. 75 PAGINAS. Dissertação - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

Dois novos complexos de rutênio com ligantes ancilares fosfitos foram desenvolvidos como alternativa para reações de metátese de olefinas, do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{POR}_3)]$, onde R = Et ou *n*-Bu. Observou-se que os espectros eletrônicos desses complexos mudam em função do tempo. Por medidas cinéticas em DCM obteve-se os valores da entalpia de transição ($+ 81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $+ 62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e entropia ($- 44 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $- 105,4 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) para os complexos com *n*-butil e etil, respectivamente, sugerindo uma isomerização geométrica. Por RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ observou-se reações do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ com os fosfitos $\text{P}(\text{O}^i\text{Bu})_3$ e $\text{P}(\text{OEt})_3$ em solventes diferentes (CDCl_3 , tolueno-*d*8 e CD_2Cl_2), confirmando as formações dos produtos termodinâmicos. As atividades catalíticas foram realizadas para polimerização via metátese do norborneno em função da temperatura, tempo, razão molar $[(\text{Ru})/(\text{NBE})]$, solvente e presença de ácido como ativador na catálise. Observou-se que a acidez do meio favorece os rendimentos da polimerização, obtendo até 54% de conversão com HCl.

Palavras-chave: Rutênio; fosfito; fosfina; ligante ancilar; ROMP; norborneno.

ABSTRACT

LUNA, V. G. Synthesis, characterization and kinetic studies of new Ru(II) complexes with phosphite ancillary ligands for application in ROMP. 2022. 75 PAGES. Dissertation
- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

Two new ruthenium complexes with phosphite ancillary ligands were developed as an alternative for olefin metathesis reactions, of the $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{POR}_3)]$ type, where R = Et or n-Bu. It was observed that the electronic spectra of these complexes change as a function of time. By kinetic measurements in DCM, the values of transition enthalpy ($+ 81 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $+ 62 \text{ kJ.mol}^{-1}$) and entropy ($-44 \text{ mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $- 105.4 \text{ mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) were obtained for the complexes with butyl and ethyl, respectively, suggesting a geometric isomerization. By $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR, reactions of the precursor complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ with the phosphites $\text{P}(\text{O}^n\text{Bu})_3$ and $\text{P}(\text{OEt})_3$ in different solvents (CDCl_3 , toluene- d_8 and CD_2Cl_2) were observed, confirming the formations of thermodynamic products. Catalytic activities were performed for metathesis polymerization of norbornene as a function of temperature, time, molar ratio $[(\text{Ru})/(\text{NBE})]$, solvent and presence of acid as an activator in catalysis. It was observed that the acidity of the medium favors the polymerization yields, obtaining up to 54% conversion with HCl.

Keywords: Ruthenium; phosphite; phosphine; ancillary ligand; ROMP; norbornene.

LISTA FIGURAS

Figura 1: Intermediários propostos por Calderon, Pettit e Grubbs (acima) e mecanismos via arranjo [2+2] proposto por Chuvin (abaixo)(ASTRUC, 2005).	16
Figura 2: Complexos de tálio e molibdênio desenvolvidos por Schrock (acima) e complexos de rutênio desenvolvidos por Grubbs (abaixo) (SUTTHASUPA, 2010).	16
Figura 3: Catalisadores de Grubbs de 1°, 2° e 3° geração e de Schrock (GRUBBS, 2015)	23
Figura 4: Orbitais moleculares de ligantes do tipo L e Z e exemplo de OM do ligante ambifílico coordenado ao centro metálico, por meio da doação- σ e retrodoação- π (GOODMAN, 2019).	25
Figura 5: Espectro de massas por MALDI para o complexo [Ru-butilC] usando a matriz de HCCA solubilizada em ACN. Os valores das probabilidades foram retirados do software ChemDraw.	34
Figura 6: Espectro de massas por MALDI do complexo [Ru-etilC] usando a matriz de HCCA solubilizada em ACN. Os valores das probabilidades foram retirados do software ChemDraw.	35
Figura 7: Espectro eletrônico do complexo [Ru-butilC], e o gráfico desse mesmo complexo utilizando várias concentrações em DCM a 25 ± 1 °C.	36
Figura 8: Espectro eletrônico do complexo [Ru-etilC], e o gráfico desse mesmo complexo utilizando várias concentrações em DCM a 25 ± 1 °C.	37
Figura 9: Espectro de RMN ^1H dos complexos [Ru-butilC] (em azul) e do complexo [Ru-etilC] (em vermelho) em CDCl_3 a $25 \pm 0,1$ °C.	38
Figura 10: Espectro por RMN ^1H dos ligantes livres $\text{P}(\text{OnBu})_3$ e $\text{P}(\text{OEt})_3$ e dos mesmos ligantes coordenados nos complexos [Ru-butilC] (azul) e [Ru-etilC] (vermelho) em CDCl_3 a $25 \pm 0,1$ °C.	39
Figura 11: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ dos complexos [Ru-butilC] (em azul) e do complexo [Ru-etilC] (em vermelho) em CDCl_3 a 25°C	39
Figura 12 Espectros vibracionais por FTIR do [P.M] (laranja), dos ligantes $\text{P}(\text{OnBu})_3$ e $\text{P}(\text{OEt})_3$ (preto), do complexo [Ru-butilC] (azul) e do complexo [Ru-etilC] (vermelho), em pastilhas de KBr.	41
Figura 13 Figura 14: Voltamograma cíclico no sentido anódico para o complexo [Ru-butilC] utilizando eletrodo de Pt na velocidade de varredura de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em uma solução de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NBu}_4\text{PF}_6$, em DCM, com uma concentração de $8,4 \text{ E}^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a 16 ± 1 °C.	42

Figura 15: Voltamograma cíclico no sentido anódico para o complexo [Ru-etilC] utilizando eletrodo de Pt na velocidade de varredura 20 mV.s ⁻¹ , em uma solução de 0,1 mol.L ⁻¹ NBu ₄ PF ₆ em DCM, com uma concentração de 1 E ⁻³ mol.L ⁻¹ do complexo a 16 ± 1 °C.....	42
Figura 16: Mudança nos espectros eletrônicos para o complexo [Ru-butilC] em CH ₂ Cl ₂ em função do tempo a 25°C.	43
Figura 17: Mudança nos espectros eletrônicos para o complexo [Ru-etilC] em CH ₂ Cl ₂ em função do tempo a 25 °C.	44
Figura 18: Gráfico para determinação das constantes cinéticas (<i>k</i> _{obs}) em função da temperatura para transformação do complexo [Ru-butilC]; em CH ₂ Cl ₂	45
Figura 19: Gráfico para determinação das constantes cinéticas (<i>k</i> _{obs}) em função da temperatura na transformação do complexo [Ru-etilC]; em CH ₂ Cl ₂	46
Figura 20 Gráfico da equação de Eyring: <i>ln</i> (<i>k</i> / <i>T</i>) vs 1/ <i>T</i> para o complexo [Ru-butilC] usando as constantes nas temperaturas 20, 25, 30, 35 e 40°C, em CH ₂ Cl ₂	48
Figura 21 Gráfico da equação de Eyring: <i>ln</i> (<i>k</i> / <i>T</i>) vs 1/ <i>T</i> para o complexo [Ru-butilC] usando as constantes nas temperaturas 20, 25, 30, 35 e 40°C, em CH ₂ Cl ₂	48
Figura 22 Espectros de RMN ³¹ P{H} da reação entre o precursor [P.M.] e o ligante P(O ⁿ Bu) ₃ em CDCl ₃ a 25 °C. Setas indicativas (em vermelho) mostram o crescimento ou a decaimento do respectivo sinal.	50
Figura 23: Ilustração para Ru-Fosfito cinético (1), Ru-fosfito termodinâmico (2) e Ru-2fosfito (3).	50
Figura 24: Espectro de massas por MALDI do complexo [Ru-butilT] e [Ru-2butil] usando a matriz de HCCA solubilizada em ACN.	51
Figura 25: Espectro de RMN ³¹ P{H} da transformação do produto cinético em CDCl ₃ do complexo [Ru-etil]. Primeiro espectro retirado em 20 min, os espectros seguintes foram retirados a cada 13 min e 30 s somando um tempo total de 4h e 40 min a 25°C.	54
Figura 26: Espectro de massas por MALDI do complexo [Ru-etilT] e [Ru-2etil] usando a matriz de HCCA solubilizada em ACN.....	55
Figura 27: Espectros de RMN ³¹ P{H} do produto [Ru-butilC] purificado em CDCl ₃ a 25 °C. Setas indicativas (em vermelho) mostram o crescimento ou a decaimento do respectivo sinal.	56
Figura 28: Gráfico <i>ln</i> da integral relativa do complexo [Ru-butilC] nos solventes CDCl ₃ (em preto), tol-d8 (em vermelho) e CD ₂ Cl ₂ (em azul). Constante cinética (<i>k</i>) e R ² calculados a partir do <i>linear fit</i> a 25°C.	57

Figura 29: Gráfico \ln da integral relativa do complexo [Ru-butilT] nos solventes CDCl_3 (em preto), tol-d8 (em vermelho) e CD_2Cl_2 (em azul). Constante cinética (k) e R^2 calculados a partir do <i>linear fit</i> a 25°C	58
Figura 30: Gráfico \ln da integral relativa do complexo [Ru-2butil] nos solventes CDCl_3 (em preto), tol-d8 (em vermelho) e CD_2Cl_2 (em azul). Constante cinética (k) e R^2 calculados a partir do <i>linear fit</i> a 25°C	58
Figura 31: Gráfico das constantes cinéticas para uma transformação de <i>pseudo</i> -primeira ordem da espécie [Ru-Xbutil] nos solventes CDCl_3 , tolueno-d8 e CD_2Cl_2 a partir do coeficiente angular do \ln da integral relativa do complexo a 25°C	59
Figura 32: Gráfico \ln da integral relativa do complexo [Ru-etilC] nos solventes CDCl_3 (em preto), tol-d8 (em vermelho) e CD_2Cl_2 (em azul). Constante cinética (k) e R^2 calculados a partir do <i>linear fit</i> a 25°C	59
Figura 33: Gráfico \ln da integral relativa do complexo [Ru-etilT] nos solventes CDCl_3 (em preto), tol-d8 (em vermelho) e CD_2Cl_2 (em azul). Constante cinética (k) e R^2 calculados a partir do <i>linear fit</i> a 25°C	60
Figura 34: Gráfico \ln da integral relativa do complexo [Ru-Xetil] nos solventes tol-d8 (em vermelho) e CD_2Cl_2 (em azul). Constante cinética (k) e R^2 calculados a partir do <i>linear fit</i> a 25°C	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tolerância e reatividade em reações de metátese de catalisadores de metais de transições frente a alguns grupos funcionais em ordem decrescente de reatividade (GRUBBS, 1994).....	24
Tabela 2: Valores da constante k em cada sinal na reação envolvendo o precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e o ligante tri- <i>n</i> -butilfosfíto nos solventes CDCl_3 tolueno- d_8 e CD_2Cl_2 a 25°C	53
Tabela 3: Valores da constante k em cada sinal na reação envolvendo o precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e o ligante tri-etilfosfíto nos solventes CDCl_3 tolueno- d_8 e CD_2Cl_2 a 25°C ...	54
Tabela 4: Rendimento de polinorborneno isolado da reação de ROMP em função da temperatura por 2 h; 2,1 μmol de complexo, 44 mmol de etil-2-diazoacetato, 2,1 mmol de norboneno (NBE) em 3 mL de DCM; proporção molar $[\text{Ru}]/[\text{EDA}]/[\text{NBE}] = 1/20/1000$	63
Tabela 5: Rendimento de polinorborneno isolado da reação de ROMP em função do tempo de reação à 30°C ; 2,1 μmol de complexo, 44 mmol de etil-2-diazoacetato, 2,1 mmol de norboneno (NBE) em 3 mL de DCM; proporção molar $[\text{Ru}]/[\text{EDA}]/[\text{NBE}] = 1/20/1000$	64
Tabela 6: - Rendimento de polinorborneno isolado da reação de ROMP em diferentes solventes à 30°C por 2 h; 2,1 μmol de complexo, 44 mmol de etil-2-diazoacetato, em 3 mL; proporção molar $[\text{Ru}]/[\text{EDA}]/[\text{NBE}] = 1/20/1000$	64
Tabela 7: Rendimento de polinorborneno isolado da reação de ROMP em função da proporção molar $[\text{Ru}]/[\text{EDA}]/[\text{NBE}]$ à 30°C ; 2,1 μmol de complexo, 44 mmol de etil-2-diazoacetato, 2,1 mmol de norboneno (NBE) em 3 mL de DCM; = $1/20/1000$	65
Tabela 8: Rendimento de polinorborneno isolado da reação de ROMP em presença de ácido, por 2 H à 30°C ; 2,1 μmol de complexo, 44 mmol de etil-2-diazoacetato, 2,1 mmol de norboneno (NBE) em 3 mL de DCM; proporção molar $[\text{Ru}]/[\text{EDA}]/[\text{NBE}] = 1/20/1000$	66

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: metátese de olefinas	17
Esquema 2: Produto da reação da CM e subprodutos ocasionados pela S-CM (GRELA, 2014).	17
Esquema 3: Metátese do tipo Ring-Close Ene-Yne, um dos tipos de metáteses Ene-Yne (GRELA, 2014).	18
Esquema 4: Sequencia ROM/CM usando a transformação por metáteses domino (GRELA,2014)	19
Esquema 5: Sequência das reações de polimerização por metátese das classes ROMP e ADMET (GRUBBS, 2015).	19
Esquema 6: Polímeros formados a partir da ROMP dos monômeros NBE e NBD (SUTTHASUPA, 2010).	20
Esquema 7: sequência de etapas na ROMP utilizando um complexo de rutênio como pré- catalisador (SUTTHASUPA, 2010).	22
Esquema 8: Ilustração da síntese do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	29
Esquema 9: Ilustração da síntese do complexo $[\text{Ru-butilC}]$	29
Esquema 10: síntese do complexo $[\text{Ru-etilC}]$	30

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

[RU-2BUTIL] [RuCl₂PPh₃(P(OⁿBu)₃)₂]

[RU-2ETIL] [RuCl₂PPh₃(P(OEt)₃)₂]

[RU-BUTILC]: [RuCl₂(PPh₃)₂P(OEt)₃]-cinético

[RU-BUTILT]: [RuCl₂(PPh₃)₂P(OEt)₃]-termodinâmico

[RU-ETILC]: [RuCl₂(PPh₃)₂P(OⁿBu)₃]-cinético

[RU-ETILT]: [RuCl₂(PPh₃)₂P(OⁿBu)₃]-termodinâmico

ABS: absorvância

ADMET: *acyclic diene metathesis*

CD₂Cl₂: diclorometano deuterado

CDCl₃: clorofórmio deuterado

CDM: Diclorometano

CM: *cross-metathesis*

FTIR: furier transformed infra red

HCCA: ácido alfa-ciano-4-hidroxiciâmico

IPD: índice de polidispersividade

MLCT: metal to ligand charge transfer

NBE: norboneno

NDB: norbordieno

POLINBE: polinorboneno

POLINDB: polinorbonadieno

PPh₃: trifenil fosfina

RCM: *Ring closing metathesis*

RMN ¹H: ressonância magnética de hidrogênio 1

RMN ³¹P{H}: ressonância magnética de fósforo 31 desacoplado de hidrogênio

ROM: *ring open metathesis*

ROMP: ring open metathesis polimerization

TMS: tetrametilsilano

TOL-D8: tolueno deuterado

UV-Vis: ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1.0	INTRODUÇÃO	15
1.1	METÁTESE DE OLEFINAS	15
1.2	APROFUNDAMENTO NAS REAÇÕES VIA ROMP	20
1.3	A IMPORTÂNCIA DOS COMPLEXOS DE RUTÊNIO NAS REAÇÕES VIA ROMP	22
1.4	FOSFANOS COMO LIGANTES ANCILARES	25
2.0	OBJETIVOS	27
3.0	PARTE EXPERIMENTAL	28
3.1	MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.2	SÍNTESES	28
3.2.1	Síntese do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$; [P.M.].....	28
3.2.2	Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{P}(\text{O}^n\text{Bu})_3]$ -cinético; [Ru-butilC]	29
3.2.3	Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{P}(\text{OEt})_3]$ -cinético; [Ru-etilC].	30
3.3	INSTRUMENTAÇÃO	30
3.3.1	Espectroscopia vibracional (FTIR)	30
3.3.2	Voltametria cíclica	31
3.3.3	Ressonância magnética nuclear (RMN).....	31
3.3.4	Espectrometria de massas.....	31
3.3.5	Espectrofotometria no ultravioleta-visível (UV-Vis).....	31
3.4	REAÇÕES DE ROMP	32
3.5	ESTUDOS CINÉTICOS POR RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ DA FORMAÇÃO DOS FOSFITOS-COMPLEXOS ...	32
3.6	ESTUDO TERMODINÂMICO DOS COMPLEXOS [RU-BUTILC] E [RU-ETILC] POR ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO UV-VIS	33
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS [RU-BUTILC] E [RU-ETILC]	34
4.2	ESTUDOS CINÉTICOS POR ESPECTROFOTOMETRIA NO UV-VIS DOS COMPLEXOS [RU-BUTILC] E [RU-ETILC]	43
4.3	ACOMPANHAMENTO POR RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ DA FORMAÇÃO DO [RU-BUTIL(C;T)] E [RU-ETIL(C;T)] EM DIFERENTES SOLVENTES	49
4.3.1	Caracterização das espécies formadas.....	49
4.3.2	Influência dos solventes na decomposição dos complexos [Ru-butilC] e [Ru-etilC] e na formação das espécies [Ru-butilT]; [Ru-etilT] e [Ru-2butil]; [Ru-2etil].	57
4.4	ATIVIDADE CATALÍTICA EM REAÇÕES DE ROMP DOS COMPLEXOS [RU-BUTILC] E [RU-ETILC].....	62
5.0	CONCLUSÕES.....	67
6.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

1.0 INTRODUÇÃO

1.1 Metátese de olefinas

A metátese de olefina (MO) ocupa atualmente um lugar importante na síntese de polímeros e moléculas orgânicas, quando foi resolvido um problema crucial relativo aos catalisadores. Trata-se do fato que a presença de grupos orgânicos nos substratos inviabilizava essas reações. Uma vantagem em OM é que não se consome bases, que na catálise por paládio para a formação de ligações carbono-carbono gera uma quantidade expressiva de sais. Comparando com essas reações, MO situa-se no campo da química verde, diminuindo a quantidade de resíduos gerados e a quantidade de etapas do processo (GRELA, 2014).

A primeira observação de uma reação de metátese aconteceu em 1931 quando propeno em altas temperaturas dava origem a moléculas de 2-buteno. A primeira metátese catalisada foi observada na década de 50, quando os químicos H. S. Eleuterio, E. F. Peters, B. L. Evering, R. L. Banks e G. C. Bailey das empresas Du Pont, Standard Oil e Phillips Petroleum observaram a formação de 2-buteno e etileno quando aquecido com o metal molidênio em sua forma metálica, oxidada ou com o complexo $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$. Em 1960 foi realizada a primeira polimerização do norboneno por Eleuterio e Truett, mas só em 1967 foi observada que ocorria uma reação metátese via ROMP. No final da década de 60 o mecanismo da reação de metátese ainda era desconhecido, e cientistas como Calderon, Pettit e Grubbs tentaram formular um mecanismo plausível com vários intermediários distintos para essa reação (FIGURA 1) (ASTRUC, 2005; GRELA, 2014). Mas foi em 1971 que Chauvin e seu aluno Jean-Louis Hérisson publicaram uma proposta de mecanismo que mudaria de vez a história e a pesquisa em metáteses de olefinas, envolvendo um metal-carbeno. A olefina coordena a essa espécie e em seguida ocorre o deslocamento interno dando origem a um metalociclobutano via arranjo [2+2] com grande tensão anelar. Posteriormente ocorre a descoordenação de um dos ligantes carbenos, dando origem a um novo metalalquilideno e um novo alceno (FIGURA 1) (CHAUVIN, 2006). Outro importante nome da metátese de olefinas foi o Schrock que responsável pelo isolamento do primeiro metal-alquilideno em 1974 e quem desenvolveu a metátese quiral por meio dos complexos de $[\text{Ta}=\text{carbeno}]$ e $[\text{Mo}=\text{carbeno}]$ na década de 90 (FIGURA 2) (ASTRUC, 2005; SCHROCK, 2006). Grubbs, em 1993 foi o primeiro a desenvolver os complexos do tipo $[\text{Ru}=\text{carbeno}]$, chamados de catalisadores de Grubbs de 1º geração. Posteriormente também desenvolveu os catalisadores de 2º e 3º geração com ligantes do tipo carbeno N-heterocíclicos,

conseguindo proporcionar maior estabilidade e seletividades nas reações via ROMP (ASTRUC, 2005; GRUBBS 2006). Chauvin, Schrock e Grubbs foram agraciados com o prêmio Nobel em química pelo desenvolvimento em métodos de metátese na química orgânica em 2005 (CHUVIN, GRUBBS, SCHROCK 2005).

Figura 1: Intermediários propostos por Calderon, Pettit e Grubbs (acima) e mecanismos via arranjo [2+2] proposto por Chauvin (abaixo)(ASTRUC, 2005).

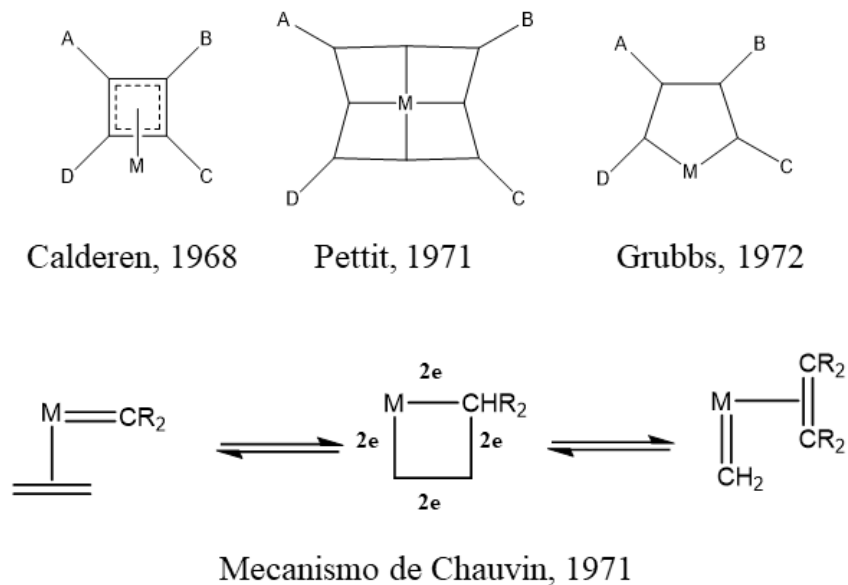
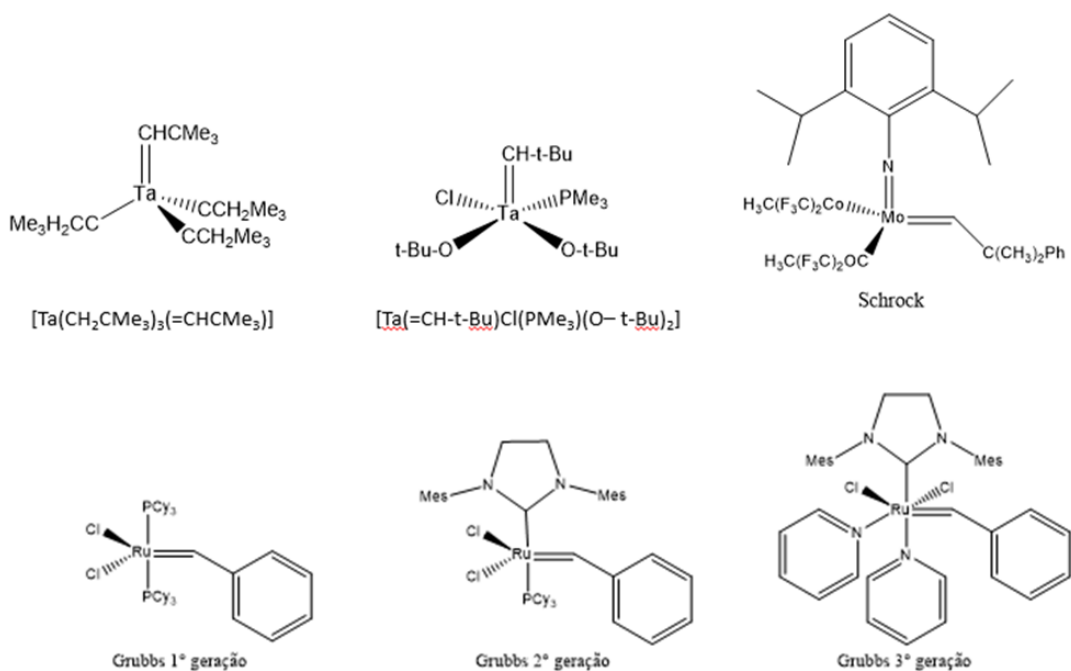
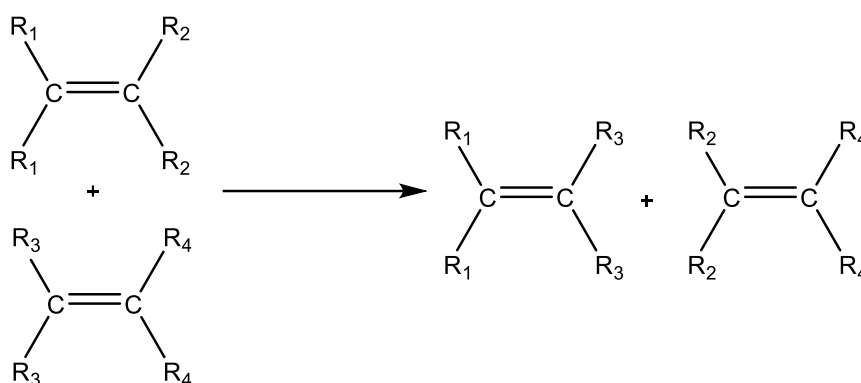


Figura 2: Complexos de tálio e molibdênio desenvolvidos por Schrock (acima) e complexos de rutênio desenvolvidos por Grubbs (abaixo) (SUTTHASUPA, 2010).



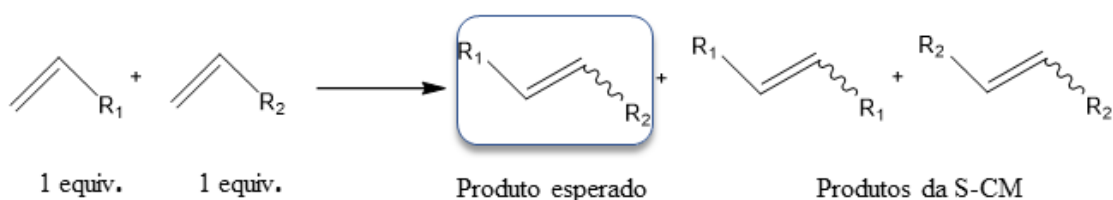
A etimologia da palavra metátese vem do grego *metayesis* que significa transposição. A reação de metátese entre olefinas refere-se à troca de átomos dos carbonos olefínicos para produzir duas novas olefinas (ESQUEMA 1) (O'LEARY; GRUBBS, 2015).

Esquema 1: metátese de olefinas



São conhecidos diferentes tipos de reações de metáteses de olefinas, e elas foram definidas com bases nas estruturas dos substratos e dos produtos formados. **A Cross Metathesis (CM)** tem-se que dois substratos olefínicos acíclicos são quebrados e posteriormente reorganizados, dando origem a duas novas olefinas com uma mistura de isômeros *E* e *Z*. Uma reação interna observada é a Self-Cross Metathesis (S-CM), quando uma olefina reage com outra olefina igual dando origem a produtos indesejados (ESQUEMA 2) (GRELA, 2014).

Esquema 2: Produto da reação da CM e subprodutos ocasionados pela S-CM (GRELA, 2014).

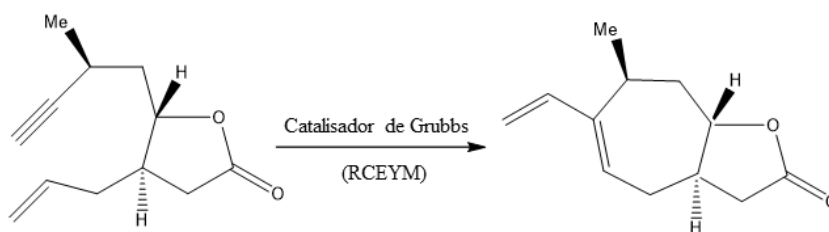


Nas reações de **Ring-Closing Metathesis (RCM)**, duas olefinas acíclicas reagem e dão origem a uma olefina cíclica e na maioria das vezes gás etileno como subproduto. As reações de RCM são favorecidas quando a metátese ocorre em ambientes com fluxo de gás (Ar ou N₂)

ou em ambientes abertos, pois o subproduto formado (gás etileno) não participa da reação inversa e conseqüentemente ocorre um ganho entrópico, esse sendo a força motriz dessa reação.

A **Ene-Yne Metathesis** é um método catalítico para síntese de 1,3 dienos. Esses dienos conjugados são extremamente importantes em reações químicas e são amplamente utilizados nas reações de Diels–Alder, na síntese de anéis de 6 membros. Essa reação parte de um alceno e um alcino que são normalmente catalisados por complexos de rutênio, especialmente pela sua grande seletividade a reagir com elétrons π . A sua maior utilização é em reações de Ring-Close Ene-Yne metáteses (RCEYM) quando ocorre o fechamento de um anel, formando um sistema eletrônico π conjugado (ESQUEMA 3).

Esquema 3: Metátese do tipo Ring-Close Ene-Yne, um dos tipos de metáteses Ene-Yne (GRELA, 2014).



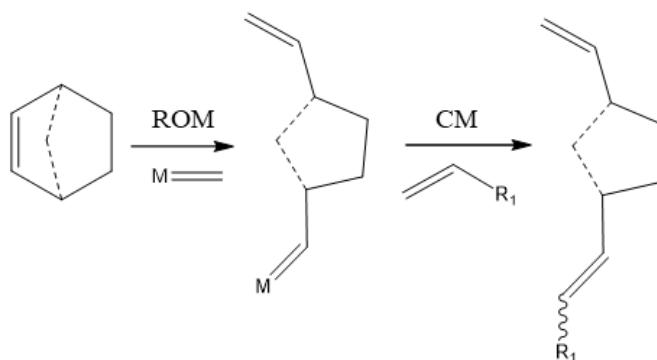
Outro tipo importante de reação de metátese são as **reações em sequência**. Essas reações normalmente são realizadas em um único recipiente seguido da adição dos reagentes. Fogg e dos Santos definiram alguns tipos de reações de metátese em sequência, são elas: **One pot**, que tem seus reagentes adicionados um após o outro sem o isolamento dos intermediários; **Domino**, onde apenas um catalizador participa de várias etapas, que ocorrem em sequência usando o mesmo mecanismo em ambas as etapas (ESQUEMA 4) e a **Tandem**, que ocorre usando mais de um tipo de mecanismo, podendo ser utilizado catalisadores diferentes nas múltiplas etapas (FOGG, 2004).

A principal vantagem nesse tipo de reação é a economia de etapas na síntese, tornando esse processo mais rápido, precisando de menos mão-de-obra e um gasto menor em solventes e nos processos de purificação. Em contramão, o catalisador tem que ter alta seletividade e rendimento em cada etapa, um fator que pode ser dificultado pelo excesso de subprodutos normalmente existentes (FAULKNER, 2005).

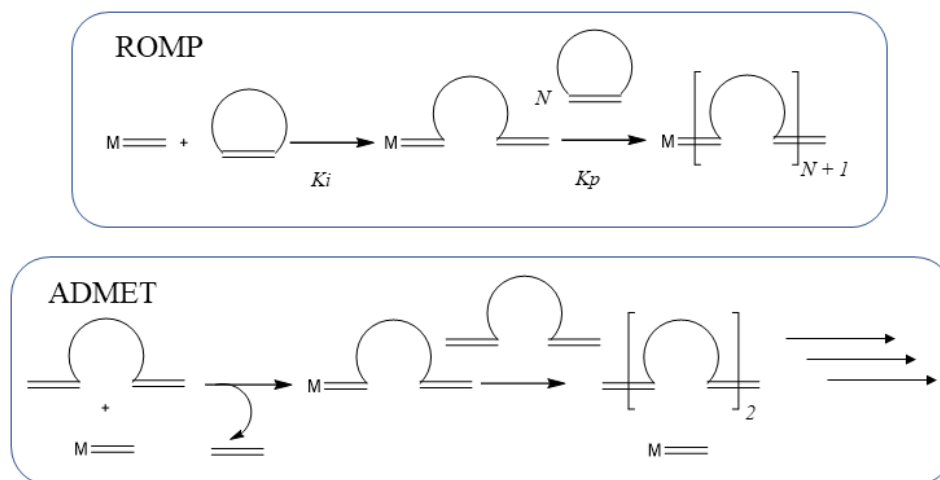
A **enantioselective olefine metathesis** é um tipo de metátese que busca controlar a formação de enantiômeros que surgem no meio da reação das olefinas, sendo uma importante

ferramenta para a química orgânica especialmente na produção de fármacos. Estando presente nas mais diferentes reações de metátese como: *ring-closing metathesis*, *ring-opening metathesis*, *cross metathesis*, *ene-yne metathesis*, *polymerization reactions*, e tandem, sendo o molibdênio, tungstênio e o rutênio os principais metais empregados (HOVEYDA, 2001 e 2007; GRELA 2014). Normalmente os ligantes presentes nos complexos nesse tipo de metátese são bi, tri ou poli dentados, conferindo uma maior rigidez ao complexo, limitando os centros de coordenação das olefinas no complexo, ocasionando uma maior seletividade nos produtos formados (MALCOLMSON, 2008).

Esquema 4: Sequencia ROM/CM usando a transformação por metáteses domino (GRELA,2014)



Esquema 5: Sequência das reações de polimerização por metátese das classes ROMP e ADMET (GRUBBS, 2015).



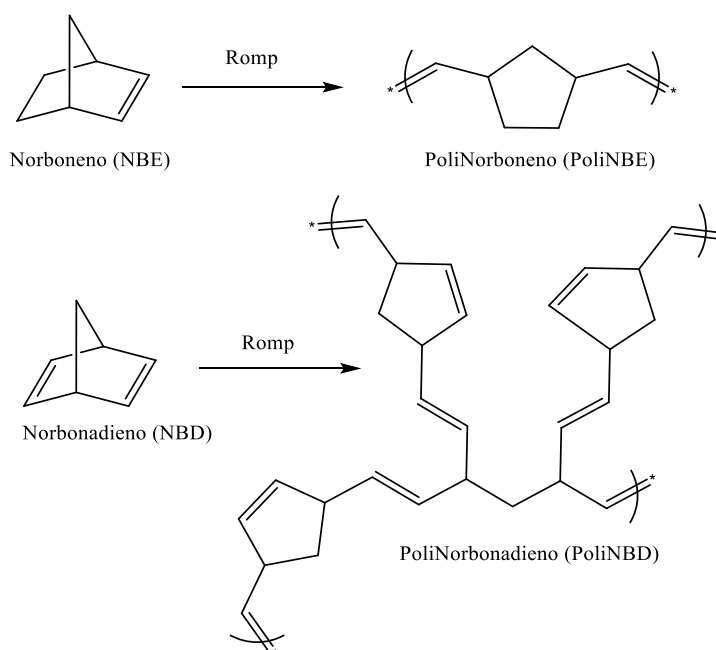
A Olefin Metathesis Polymerization (OMP) é a reação olefinas não-poliméricas para a

formação de um material polimérico. As OMP são subdivididas em duas classes: a primeira tem como característica o crescimento em cadeia, como é o caso da *Ring Open Metathesis Polimerization* (ROMP) que tem como princípio a utilização de olefinas cíclicas ou policíclicas que sofrem abertura do anel e posteriormente a polimerização, sem perda de massa. A segunda classe é a *Acyclic Diene Metathesis* (ADMET) onde ocorre o crescimento em etapas, preferencialmente em olefinas acíclicas terminais, nessa classe, ocorre a perda de matéria como etileno na formação do polímero (ESQUEMA 5) (GRELA, 2014).

1.2 Aprofundamento nas reações via ROMP

O ROMP (*Ring Opening Metathesis Polymerization*) é a polimerização via metátese de olefinas cíclicas. Caracteriza-se pela abertura anelar de uma olefina cíclica catalisada por complexo metalo-carbeno do tipo $[L_nM=CHR]$, onde uma unidade metal-carbeno mimetiza uma olefina mantendo a dupla ligação entre as unidades poliméricas (GRUBBS, 2015). O Esquema 6 mostra a reação via ROMP nas olefinas cíclicas norboneno (NBE) e norbordieno (NBD) polímeros resultantes de olefinas cíclicas são utilizados como produtos comerciais a um certo tempo (LIU, 2018; SUTTHASUPA, 2010).

Esquema 6: Polímeros formados a partir da ROMP dos monômeros NBE e NBD (SUTTHASUPA, 2010).



Na reação de metátese de olefinas via ROMP, o mecanismo observado pode ser melhor

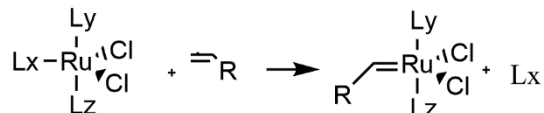
visualizado no esquema 7. A **indução** é uma etapa presente na ROMP utilizando complexos como pré-catalisadores, que precisam ser ativados por um carbeno *in situ*, se transformando na espécie ativa, assim como os complexos que são sintetizados pelo grupo e que serão utilizados nesse trabalho. De fato, na primeira etapa da catalise é utilizando a espécie $[L_nRu=CHR]$, na **iniciação** ocorre o equilíbrio químico entre o metalo-carbeno e um de seus ligantes lábeis (L_y), nesse equilíbrio ocorre a perda de um sítio ativo e de elétrons na esfera de coordenação do metal, tornando essa espécie ativa para coordenação com olefinas cíclicas, as outras etapas seguintes que é a coordenação da olefina (ciclo-adição) e a formação do metalociclobutano também são reversíveis, a etapa seguinte é a formação da primeira unidade polimérica por ciclo-reversão não é reversível, visto que a liberação da tensão anelar do intermediário metalociclobutano favorece a reação direta. Acredita-se que a velocidade dessa etapa (K_i) seja de maior responsabilidade do equilíbrio entre o ligante L_y e o metalo-carbeno $[L_nM=CHR]$ (SANFORD, 2001). A **propagação** é a etapa subsequente, quando a primeira unidade polimérica reage com mais unidades monomérica incorporando-as na formação da espécie polimérica. Acredita-se que a velocidade dessa etapa (K_p) está relacionada a natureza do monômero, do co-ligante L_z e do ligante doador livre L_y , que compete com o monômero pela vacância presente no metal da unidade polimérica. A última etapa é a **terminação** quando a reação via ROMP é finalizada e pode ocorrer de várias formas: A adição de uma espécie terminadora (carbeno de Fischer, LT) normalmente um derivado de vinil éter, que vai se coordenar ao metal descoordenando a cadeia polimérica desativando o catalisador; pode ocorrer pelo consumo total do monômero ou pela precipitação do polímero por um solvente adequado (HILF, 2009)

Para uma polimerização via ROMP controlada, contendo uma cadeia polimérica uniforme, é importante que o K_i seja maior que o K_{p1} , com todas as primeiras unidades poliméricas sendo geradas mais rapidamente e que o início da propagação e que o K_{p1} seja inferior ou igual aos K_{p2} . Esses requisitos são necessários para que a polimerização por metátese de olefinas cíclicas possa ocorrer de forma mais coordenada, diminuindo as chances de reações de transferência de cadeia, formando o produto mais programado possível (GRELA, 2014).

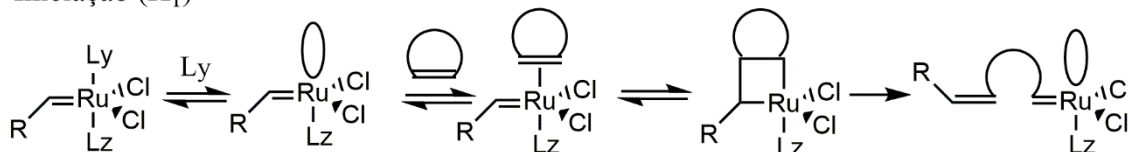
O metal utilizado e os ligantes ancilares são de grande importância nas reações de ROMP, pois controlando a densidade eletrônica do metal, a reatividade deles com grupos funcionais tipicamente orgânicos (álcoois, cetonas e aldeídos), e a disponibilidade dos substratos olefinicos ao centro metálico por meio do impedimento espacial ocasionado pelos ligantes ancilares, é possível obter catalisadores com excelentes rendimentos e seletividades.

Esquema 7: sequência de etapas na ROMP utilizando um complexo de rutênio como pré-catalisador (SUTTHASUPA, 2010).

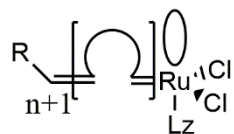
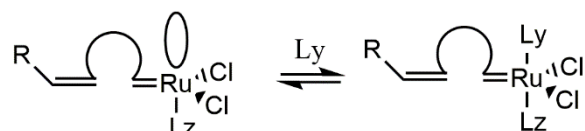
Indução



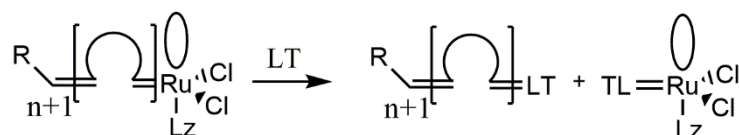
Iniciação (K_1)



Propagação (K_2)



Terminação



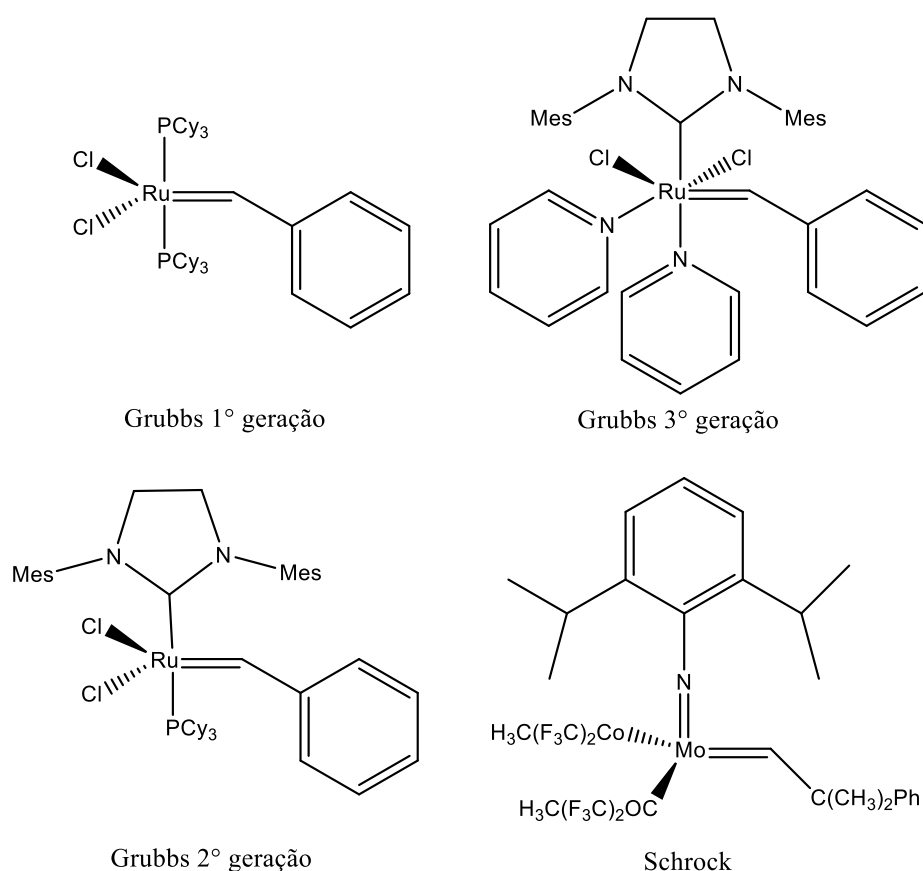
1.3 A importância dos complexos de rutênio nas reações via ROMP.

O grande avanço das reações de metátese começou com o estudo e desenvolvimento de catalisadores que proporcionam melhores rendimento e seletividades. Inicialmente os catalisadores para a metátese via ROMP eram gerados *in-situ* e formados por sais de metais de transição que precisavam de um co-catalisador para iniciar a reação, conhecidos como catalisadores de primeira geração, como por exemplo os sistemas $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$, MoO_3/SiO ou $\text{RuCl}_3/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (IVIN, 1997).

As reações de metástase podem ser prejudicadas quando grupos funcionais presentes no meio. Por isso é importante a utilização de um metal que não seja reativo a

A segunda geração de catalisadores para a metátese de olefinas surgiu na década de 90 e apresentaram a unidade (M=CHR), formados *ex-situ* (FIGURA 4). Esses novos complexos formados pelos metais Mo, W, Re, Ru e Ta não precisavam ser ativados por uso de calor, luz ou outros co-catalisadores (MÜLLER, 2019). Os catalisadores de Schrock são bastante eficientes, mas pelo fato do metal ser molibdênio ou tungstênio em alto estado de oxidação, apresenta grande reatividade a grupos funcionais tipicamente orgânicos, isso dificulta a utilização desses catalisadores (BIELAWSKI, 2007; SCHROCK, 2015). Grubbs e colaboradores nessa mesma década desenvolveram uma série de complexos de rutênio para atuarem com catalisadores via ROMP, e estes compostos de Ru apresentam boas atividades e tolerância a grupos funcionais, não sendo oxofílicos, e ficaram conhecidos como catalisadores de 1° geração de Grubbs (GRUBBS, 1994). Logo surgiram os catalisadores de 2° e 3° gerações de Grubbs, cujo complexos possuem ligantes N-heterocíclicos melhorando a seletividade e a eficácia nas reações de metáteses

Figura 3: Catalisadores de Grubbs de 1°, 2° e 3° geração e de Schrock (GRUBBS, 2015)



Os catalisadores de rutênio são tolerantes a grupos funcionais orgânicos fazendo com que se tenha uma maior possibilidade de participarem da catalise via ROMP inviabilizando

reações indesejáveis (tabela 1) (GRUBBS, 1994). Tendo em vista que são ativos em solventes polares próticos e muitas vezes podem ser estocados em atmosfera ambiente durante semanas, sem que ocorra a decomposição ou reações secundárias com o meio. São muito mais estáveis que catalisadores formados por outros metais como os de Ti, W e Mo. Em muitos casos, os catalisadores de Ru continuam ativos no fim da reação e podem ser introduzidos em outros ciclos catalíticos

Tabela 1: Tolerância e reatividade em reações de metátese de catalisadores de metais de transições frente a alguns grupos funcionais em ordem decrescente de reatividade (GRUBBS, 1994)

Ru	Mo	W	Ti/Ta
Olefinas	Ácidos	Ácidos	Ácidos
Ácidos	Álcoois	Álcoois	Álcoois
Álcoois	Aldeídos	Aldeídos	Aldeídos
Aldeído	Olefinas	Cetonas	Cetonas
Cetonas	Cetonas	Olefinas	Éster/amidas
Éster/amidas	Éster/amidas	Éster/amidas	Olefinas

Eletronicamente o íon Ru (II) apresenta configuração eletrônica $4d^6 5s^0$. Como seus orbitais d tem grande extensão radial, apresenta-se com spin baixo $4(d^6_\pi d^0)$. Comportando-se como moderado doador – σ e bom receptor - π de elétrons. Trata-se de um íon metálico próprio para a ativação de substratos insaturados, tal como uma olefina (COTTON, 1999).

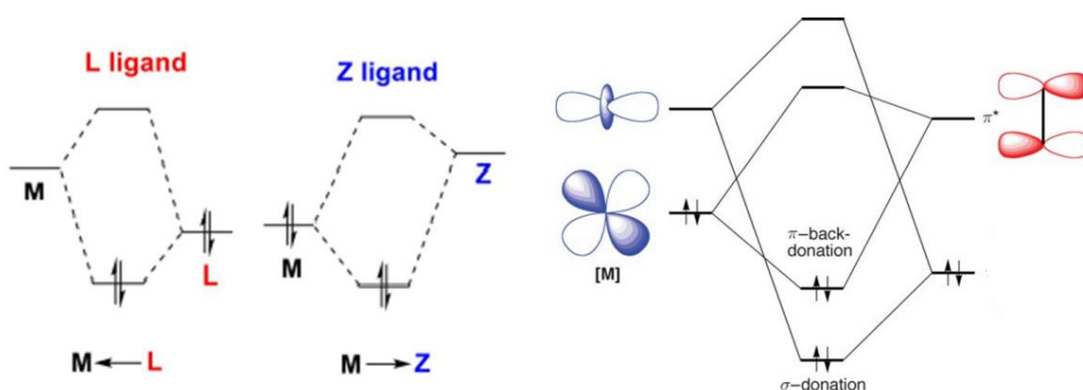
A atividade catalítica do metal e as propriedades dos polímeros formados vão depender dos ligantes coordenados ao centro metálico. Os catalisadores de Grubbs de segunda e terceira geração possuíam ligantes heterocíclicos que ajudam a controlar eletronicamente e estericamente o metal a ele ligado, influenciando na reatividade do catalisador sobre o substrato. Como eles não participam diretamente da reação são chamados de ligantes ancilares (GRUBBS, 2006)

Como existe diferença entre cada ligante ancilar, eles acabam modificando eletronicamente e esterificamente o metal a ele ligado de formas diferentes, modificando as características catalíticas do complexo formado.

1.4 Fosfanos como ligantes ancilares

Os ligantes do tipo fosfanos utilizados nesse trabalho é a trifenil fosfina (PPh_3) e os fosfitos tributil $\text{P}(\text{O}n\text{But})$ e trietil $\text{P}(\text{OEt})_3$. Esses ligantes partilham seus dois elétrons desemparelhados com o orbital LUMO com simetria σ do metal, dando origem a uma ligação frontal com mais características do ligante. Entretanto, os orbitais vazios antiligante das fosfanos, apresentam simetria π^* e recebem elétrons por meio da retrodoação do orbital HOMO de simetria π do Ru (II). Essa ligação apresenta influência do metal. Com essas características esses ligantes fosfanados são ambifílicos do tipo LZ, pois são capazes de doar elétrons por meio da doação- σ e receber elétrons por meio da retrodoação- π . (GOODMAN, 2019).

Figura 4: Orbitais moleculares de ligantes do tipo L e Z e exemplo de OM do ligante ambifílico coordenado ao centro metálico, por meio da doação- σ e retrodoação- π (GOODMAN, 2019).



Outra característica importante nesses ligantes é o impedimento espacial que eles proporcionam quando coordenados ao metal. Os ligantes fosfanos, com hibridização sp^3 , apresentam uma geometria tetraédrica, contendo o par de elétrons não ligantes na posição axial, ocasionando um ângulo de cone θ interessante para a catalise homogênea. O ligante PPh_3 apresenta um ângulo de cone de 145° livre, o ligante $[\text{P}(\text{O}n\text{But})]$ tem um θ de 110° livre e o ligante $[\text{P}(\text{OEt})_3]$ contém um ângulo de 109° (JOVER, 2019; TOLMAN, 1977)

A fosfina PPh_3 apresenta uma característica mais doadora- σ que os fosfitos trabalhados até o momento, e um maior angulo de cone θ . Os átomos de oxigênio ligado diretamente ao fosforo tornam o fosfito mais ácido e mais receptor- π , essa modificação eletrônica e estérica no centro metálico pode influenciar como esse complexo agi nas reações via ROMP (BANTREIL, 2012).

Nos últimos anos, ligantes fosfitos vem sendo pesquisados em complexos de rutênio a fim de entender como esses ligantes π -receptores influenciam em complexos já conhecidos, principalmente em $[M=CHR]$ de Grubbs. O grupo de pesquisa do Gabriel Lemcoff do departamento de química da Bem Gurion University of the Negev, em Israel, trabalha com fotoativação de complexos do tipo Hoyveda-Grubbs-fosfito com modificações estruturais em suas esferas de coordenação, alterando os ligantes *n*-heterocíclicos, utilização de ligantes cicloalquilamino-carbeno e principalmente a utilização de fosfitos como agentes indutores de latência, ampliando a quantidade de reações de metáteses de olefina induzidas pela luz, com o aumento da faixa do espectro eletrônico usado nessas ativações. (EIVGI, 2022,2019, 2018). Outras pesquisas estão relacionadas ao efeito *trans* causa pelo ligante fosfito, comparado a outros ligantes bidentados na reação de síntese de alguns catalisadores, esses resultados mostram que o caráter mais ácido do fosfito aumenta o comprimento de ligação entre o ligante *trans* e o metal Ru (II), diminuindo a energia da ligação proporcionado uma isomerização nesses complexos mais facilmente (MIKUS, 2016). Outro estudo relacionado à isomerização causado pelo efeito *trans* do fosfito é quando ele modifica os ligantes cloretos de *cis* para *trans* dependendo da temperatura e como cada uma dessas espécies atuam como catalisadores em metátese de olefinas (BANTREIL, 2012). Mais um estudo que também mostra como esses ligantes tem uma certa facilidade de formar isômeros e como eles tem uma certa seletividade para a formação de espécies quirais *R* em reações de hidrogenação e formar a maioria das ligações entre os monómeros com configuração *Z* nas reações via ROMP de norboneno (VAQUERO, 2012)

2.0 OBJETIVOS

O trabalho realizado faz parte da linha de pesquisa realizada pelo grupo, visando a criação de potencias pré-catalisadores para reações de metátese, buscando a compreender as melhores condições e os efeitos relativos aos ligantes ancilares utilizados. Essa dissertação tem como objetivo principal investigar influência dos ligantes do tipo $P(OR)_3$ sobre o metal, e como as modificações ocasionadas influenciam tanto na estabilidade dos novos complexos quando na metátese via ROMP.

Objetivos específicos:

- Síntese e caracterização dos complexos inéditos $[RuCl_2[PPh_3]_2P(O^tBu)_3]$ -cinético e $[RuCl_2[PPh_3]_2P(OEt)_3]$ -cinético.
- Acompanhamento das reações de síntese dos complexos por RMN $^{31}P\{H\}$ para determinar parâmetros cinéticos, investigar possíveis espécies formadas e compreender melhor a influência dos ligantes fosfitos e dos solventes nessa transformação.
- Estudo visando compreender melhor a influência da temperatura nesses complexos em solução por espectrofotometria na região do UV-Vis colhendo parâmetros cinéticos e termodinâmica e propondo um mecanismo para essa transformação.
- Estudo da polimerização via ROMP em função do tempo, temperatura, concentração de monómero e influência na diminuição do pH.

3.0 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e métodos

Todas as reações foram realizadas em atmosfera inerte de argônio 5.0 fornecido pela White Martins. Todos os solventes são purgados em banho de gelo por (1 min/mL) em linha de argônio. O mesmo procedimento foi realizado para os solventes utilizados no procedimento para análises por RMN e UV-Vis.

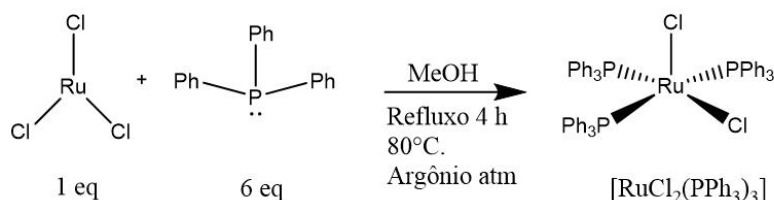
Reagentes adquiridos da Aldrich foram utilizados como recebido: tricloreto de rutênio hidratado ($[\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$), trifenilfosfina (PPh_3), tributilfosfito [$\text{P}(\text{O}n\text{Bu})_3$], trietilfosfito [$\text{P}(\text{OEt})_3$], hexafluorofosfato de tetrabutilamônia (TBAPF_6), etildiazo acetato (EDA) e norboneno (NBE). Os solventes foram de grau HPLC e adquiridos da Melincrow ou Tedia: metanol (MeOH), clorofórmio (CHCl_3), diclorometano (DCM; CH_2Cl_2) e éter etílico, éter de petróleo e hexano. Solventes deuterados foram da Aldrich ou Cambridge: diclorometano deuterado (CD_2Cl_2), cloroformio deuterado (CDCl_3), tolueno deuterado (tolueno-D8).

3.2 sínteses

3.2.1 Síntese do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$; [P.M.]

Inicialmente foram adicionados 50 mL de MeOH em um balão de 3 bocas e colocado em um sistema de refluxo sob atmosfera de argônio. Termostatizou a 80 °C em um banho de silicone e adicionou-se o ligante trifenilfosfina (PPh_3 ; 7,6 g; 0,03 mol). Após toda solubilização do ligante foi adicionado o complexo $[\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ (1g; 0,004 mol). Deixou em refluxo por 4 h ocorrendo a formação de um sólido de coloração marrom. O precipitado foi filtrado usando uma cânula. O sólido marrom foi lavado com MeOH (3x 30 mL) até a solução sair incolor. O complexo [P.M.] foi levado ao dessecador e deixando secar por 24 h em baixa pressão (ESQUEMA 1).

Esquema 8: Ilustração da síntese do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$



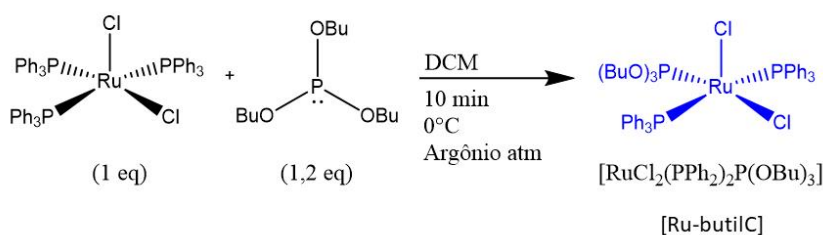
3.2.2 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{P}(\text{O}^i\text{Bu})_3]$ -cinético; [Ru-butilC]

Adicionou-se 3 mL de DCM em um balão de uma boca e deixado degaseando. Em seguida foram adicionados 100 mg (~ 0,001 mol) do precursor [P.M.] e deixado 5 minutos degaseando. Em seguida foi adicionado o ligante tributilfosfito ($\text{P}(\text{O}^i\text{Bu})_3$) (36 μL ; ~ 0,0012 mol). A reação ocorre rapidamente, modificando a cor da solução para roxo-azulada. É deixado o solvente ser reduzido até aproximadamente 0,5 mL e é adicionado MeOH a frio. Ocorre a precipitação de um sólido roxo que é lavado com MeOH (3x 3 mL). O sólido então é levado ao dessecador a baixa pressão por 2 dias até ficar totalmente seco. Rendimento de 45% (ESQUEMA 2).

RMN ^1H em CDCl_3 : δ 7.75 – 7.68 (m; 13H); δ 3.51 (td; 6H); δ 1.23 (p; 6H); δ 1.11 (h; 6H); δ 0.78 (t; 9H).

RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ em CDCl_3 : δ 141.70 (t; $J = 43.3$ Hz); δ 33.83 (d; $J = 43.1$ Hz).

Esquema 9: Ilustração da síntese do complexo [Ru-butilC].



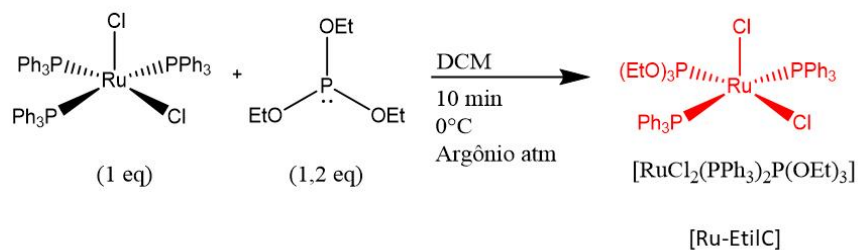
3.2.3 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{P}(\text{OEt})_3]$ -cinético; $[\text{Ru-etilC}]$.

Inicialmente foram adicionados 3 mL de diclorometano em um balão de uma boca e deixado degaseando. Em seguida é adicionado 100 mg ($\sim 0,001$ mol) do precursor P.M. e deixado 5 minutos degaseando. Foi adicionado então o ligante trietilfosfito (22 μL , $\sim 0,0012$ mol). A reação ocorre rapidamente, modificando a cor da solução para roxo-azulada. É deixado o solvente ser reduzido até aproximadamente 0,5 mL e é adicionado MeOH a frio. Ocorre a precipitação de um sólido azul-escuro que é lavado mais duas vezes com MeOH (3 mL). O sólido então é levado ao dessecador por 2 dias até ficar totalmente seco. Rendimento de 40% (ESQUEMA 3).

RMN ^1H em CDCl_3 : δ 7.78 – 7.69 (m; 12H); δ 3.57 (qd; 6H); δ 0.89 (t; 9H).

RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$: δ 144.11 (t; $J = 43.1$ Hz), δ 34.04 (d; $J = 42.8$ Hz).

Esquema 10: síntese do complexo $[\text{Ru-etilC}]$



3.3 Instrumentação

3.3.1 Espectroscopia vibracional (FTIR)

As análises por FTIR foram realizadas usando o equipamento de modelo IRAffinity 1 da marca Shimadzu. Foi utilizado pastilha de KBr tanto nas amostras sólidas utilizando a proporção massa/massa de complexo/KBr (1/100), quanto nas amostras líquidas (ligantes fosfitos) gotejando apenas uma gota sobre a pastilha de KBr.

3.3.2 Voltametria cíclica

As análises foram realizadas utilizando o equipamento de modelo 264A Polarographic/Stripping voltammeter da marca EGeG Princeton Applied Research. As análises foram realizadas utilizando um eletrodo de trabalho platina ($\Phi = 3$ mm), um eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl 3 mol L⁻¹ em um capilar de Luggin e um eletrodo de auxilio com fio de platina, a 16 °C usando DCM como o solvente, tetrabutylammonium hexafluorophosphate (NBu₄PF₆) como eletrólito (0,10 mol.L⁻¹). Todas as medidas foram realizadas em atmosfera de argônio com o menor fluxo possível para evitar a variação de concentração da amostra. As medidas são calibradas para [FeCp₂] em DCM nas mesmas condições.

3.3.3 Ressonância magnética nuclear (RMN)

As análises de ressonância magnética nuclear foram realizadas para os núcleos de ¹H e ³¹P{H} usando o equipamento de 500 MHz de modelo 500/54 Premium Shielded da marca Agilent Technologies da CAQI-IQSC. Foi usado o CDCl₃ como solvente a 25 °C, em tubo de RMN 5 mm.

3.3.4 Espectrometria de massas

A medidas foram realizadas no espectrômetro de massas MALDI-TOF-MS de modelo AutoFlex Max, da marca Bruker, utilizando a matriz ácido alfa-ciano-4-hidroxiciâmico (HCCA) solubilizada em acetonitrila, da CAQI-IQSC operado pela técnica responsável pelo aparelho.

3.3.5 Espectrofotometria no ultravioleta-visível (UV-Vis)

Usa-se o espectrofotômetro de UV-vis de modelo UV-2600 da marca Shimadzu acoplado ao regulador de temperatura de modelo CPS – Controller da marca Shimadzu. Todas as análises foram realizadas DCM degaseado como solvente, em cubetas de quartzo de 1,00 cm de caminho óptico, no intervalo de 750 a 200 nm.

3.4 Reações de ROMP

De modo geral, as reações de polimerizações foram realizadas em diclorometano como solvente (3 mL). O solvente foi termostatizando usando banho de silicone em uma placa aquecedora em cerâmica com agitação. Foi adicionado primeiramente o complexo para a solubilização do mesmo. Em seguida o EDA foi adicionado para a formação do metalo-carbeno, e por último foi adicionado o monômero norboneno (NBE). O sistema é deixado em fluxo de argônio por mais 3 minutos. Em seguida é retirado o fluxo argônio e adicionado um septo sem furos para evitar a perda de solvente e manter o sistema em atmosfera inerte. Após o tempo determinado foi realizado a precipitação do polímero, adicionando-se MeOH gelado (4 mL). O PoliNBE foi seco em uma estufa a vácuo a 40 ± 1 °C durante 5 dias.

3.5 Estudos cinéticos por RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ da formação dos fosfitos-complexos

Inicialmente ~ 650 μL do solvente deuterado foi purgado em um vial. Sequencialmente foi adicionado o precursor [P.M.] (20 mg; 1 eq) no tubo de RMN e transferido o solvente solubilizando a amostra. Em seguida foi colocado gota-a-gota 6,6 μL (1,2 eq) de $\text{P}(\text{OBut})_3$, ou 4,5 μL (1,2 eq) de $\text{P}(\text{OEt})_3$, com uma seringa *Agilent* (0 – 50 μL). A contagem do tempo começou a ser monitorada a partir da adição total do ligante no precursor.

O deslocamento químico (δ_p) foi observado usando o agente interno que está presente no precursor, a trifenil fosfina oxidada com um deslocamento químico de 29,1 ppm que não reage no meio nas condições empregadas.

As medidas foram realizadas utilizando os seguintes ajustes e parâmetros: Inicialmente ajustando a bobina para achar a frequência exata da amostra (*tuning*) e a impedância do sistema transmissor-amostra-receptor (*matching*). Em seguida, foi estabilizado o campo B_0 ajustando continuamente a frequência dos solventes utilizados (*Lock*), e o campo B_0 foi homogeneizado por ajustes nas bobinas internas (*Shim*). Na cinética usando o complexo [Ru-butyl] em CDCl_3 as medidas foram realizadas a cada 10 minutos usando 128 pulsos (210 s) com ângulo de 45 °. O primeiro espectro foi realizado em 18 min e 30 segundos a partir da adição total do ligante no precursor; os demais espectros foram retirados a cada 13 min e 30 s (10 minutos entre cada espectro e 3,5 minutos do tempo para tirar 128 pulsos). O último espectro foi retirado a 2 h e 57 min, com um total de 12 espectros. Já a cinética do [Ru-etil] em CDCl_3 , tolueno-D8 ou CD_2Cl_2 , e do complexo [Ru-butyl] em tolueno-d8 ou CD_2Cl_2 , foram realizadas a cada 10 min usando 128 pulsos por espectro com ângulo de 45 °. Os primeiros espectros foram realizados

em 20 min de reação e os posteriores a cada 13 min. e 30 s. com um total de 20 espectros e uma duração de 4 h e 40 min de reação. Os dados foram processados usando o software MestreNova.

3.6 Estudo termodinâmico dos complexos [Ru-butilC] e [Ru-etilC] por espectrofotometria na região do UV-Vis

O complexo purificado [Ru-butilC] foi dissolvido em DCM com uma concentração aproximada de $8,4 \text{ E}^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ a uma dada temperatura (20, 25, 30, 35 ou 40 °C). A 0 °C, a solução foi transferida para uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm e colocada no espectrofotômetro. Foram realizadas 44 varreduras com o tempo de 240 s entre elas, somando um tempo total de 2 h e 56 min por cinética realizada. Os mesmo procedimentos foram realizados utilizando o complexo [Ru-etilC], modificando a concentração utilizada ($9,2 \text{ E}^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) e as temperaturas (20, 30, 35 ou 40 °C). Os dados espectrais foram processados utilizando o software Origin 8.5.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

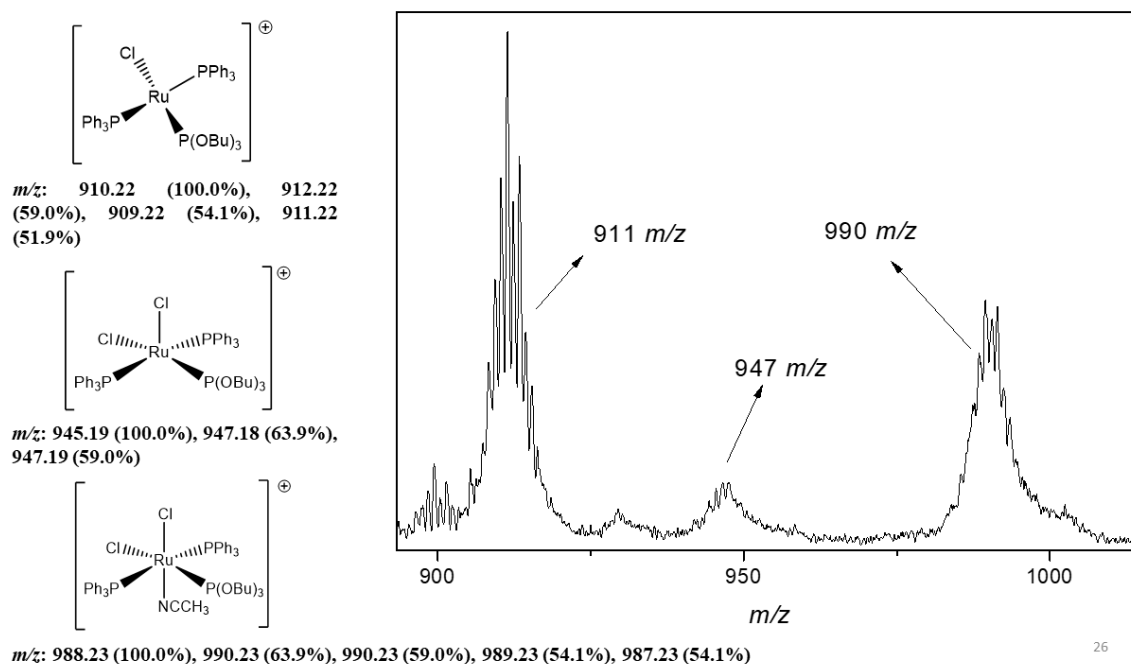
4.1 Caracterização dos complexos [Ru-butilC] e [Ru-etilC]

Os complexos [Ru-butilC] e [Ru-etilC] foram caracterizados por várias técnicas diferentes: RMN ^1H , RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$, massas MALDI-TOF-MS, FTIR, voltametria cíclica e espectrofotometria na região do UV-Vis.

Por espectrometria de massas, as relações massa/carga (m/z) e fragmentações dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{O}^t\text{Bu})_3)]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{OEt})_3)]$ em acetonitrila (ACN) são indicativos de que se teve sucesso nas sínteses dos novos pré-catalisadores do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{fosfite})]$.

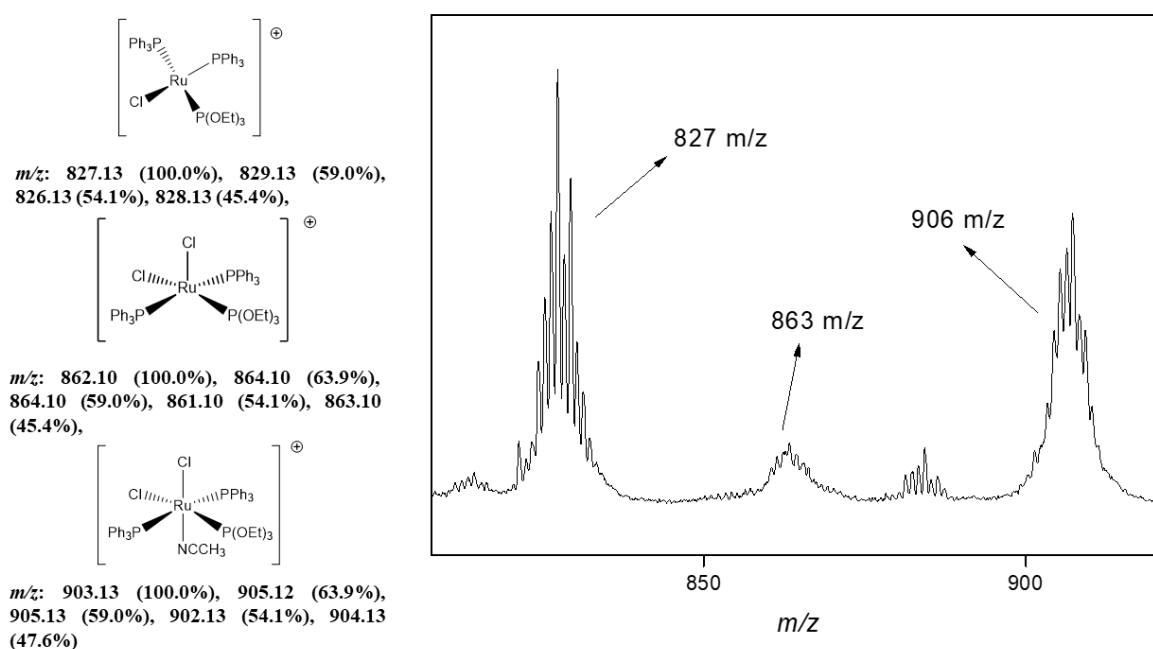
Observou-se sinais característicos de complexos de rutênio devido aos isótopos estáveis. O complexo [Ru-butilC] tem uma massa molecular de $946 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. É observado um sinal na razão $m/z = 947$, equivalente à sua massa acrescida de um próton (FIGURA 5). Também é visualizado que existe valor de razão m/z de 911 que é equivalente à um fragmento com perda de um átomo de cloro ($35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Em 990 tem-se uma razão m/z correspondente a um complexo coordenado a uma acetonitrila ($41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Figura 5: Espectro de massas por MALDI para o complexo [Ru-butilC] usando a matriz de HCCA solubilizada em ACN. Os valores das probabilidades foram retirados do software ChemDraw.



A massa molar do [Ru-etilC] é 862 g.mol^{-1} e foi observado uma razão massa/carga (m/z) de 863 que equivale a massa molar somado a um próton, fazendo com que a espécie fique carregada positivamente (FIGURA 6). Na razão m/z 827 é observado a massa molecular com um átomo de cloro a menos, e em 906 é observado uma razão m/z correspondente a ao complexo coordenado a uma molécula de ACN, solvente usado para solubilizar a matiz HCCA usada no MALDI.

Figura 6: Espectro de massas por MALDI do complexo [Ru-etilC] usando a matriz de HCCA solubilizada em ACN. Os valores das probabilidades foram retirados do software ChemDraw.



A caracterização por espectrofotometria na região do UV-Vis foi realizada para identificar quais as prováveis transições eletrônicas existentes dos novos complexos.

O complexo [Ru-butilC] apresenta bandas com máximos em comprimentos de onda em $\lambda_{\text{max}} = 563 \text{ nm}$ e em $\lambda_{\text{max}} = 383 \text{ nm}$. O complexo [Ru-etilC] apresenta absorções semelhantes, com $\lambda_{\text{max}} = 558 \text{ nm}$ e outra em $\lambda_{\text{max}} = 384 \text{ nm}$. Os valores de absorvidades molares (ϵ) para o complexo [Ru-butilC] para $\lambda_{\text{max}} = 563 \text{ nm}$ obtidas na absorbâncias máximas nas concentrações de $2,1 \text{ E}^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $4,2 \text{ E}^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $6,3 \text{ E}^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $8,4 \text{ E}^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,05 \text{ E}^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, é de $562 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ (FIGURA 7). Esse valor abaixo de $1000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ é condizente com transições centradas no metal (do tipo d-d). O valor da absorvidade molar em $\lambda_{\text{max}} = 383$ é de $1685 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, correspondendo ao valor de ϵ a uma transição de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT). O valor de ϵ para o complexo [Ru-etilC] obtida por medidas em várias

concentrações ($2,31 \text{ E}^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$, $4,63 \text{ E}^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $6,95 \text{ E}^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $9,27 \text{ E}^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,15 \text{ E}^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) foi de $679 \text{ mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1}$ e para $\lambda_{\text{max}} = 558 \text{ nm}$ (FIGURA 8). Da mesma forma, valores de ϵ abaixo de $1000 \text{ mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1}$ confirmam a transição do tipo d-d. Para o $\lambda_{\text{max}} = 384 \text{ nm}$ é observado uma absorvidade molar de $1628 \text{ mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1}$, indicand uma transição eletrônica com transferência de carga do metal para o ligante (ATKINS, 2010).

Os espectros eletrônicos de ambos os complexos sofrem alterações em função do tempo do tempo, diferente do observado com o precursor. As soluções iniciais são de coloração roxo-azulados se tornam amarelo-claro. Essas transformações foram estudadas por espectrofotometria na região do UV-Vis, determinando constantes cinéticas (k) em várias temperaturas e dados termodinâmicos de transição das espécies ($\Delta H_{\ddagger}^{\ddagger}$ e $\Delta S_{\ddagger}^{\ddagger}$), e por RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ em vários solventes deuterados diferente, na tentativa de compreender quais as espécies que estão sendo formadas nessa transformação.

Figura 7: Espectro eletrônico do complexo [Ru-butilC], e o gráfico desse mesmo complexo utilizando várias concentrações em DCM a $25 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

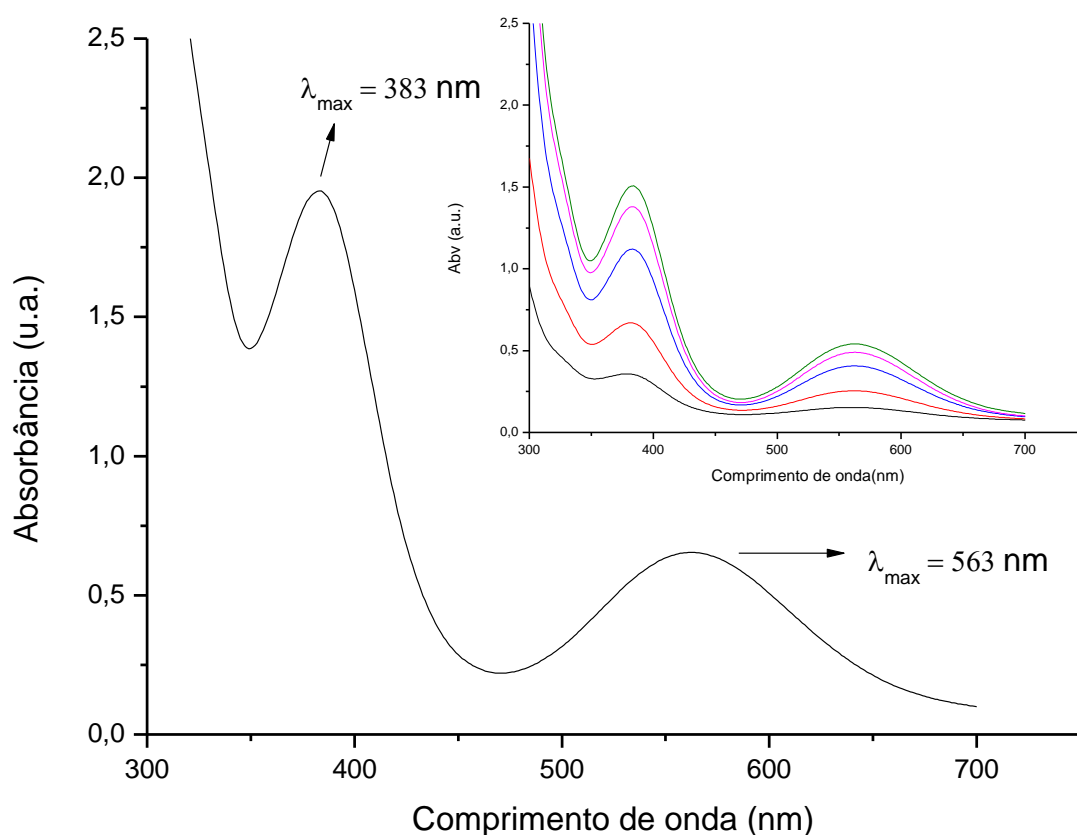
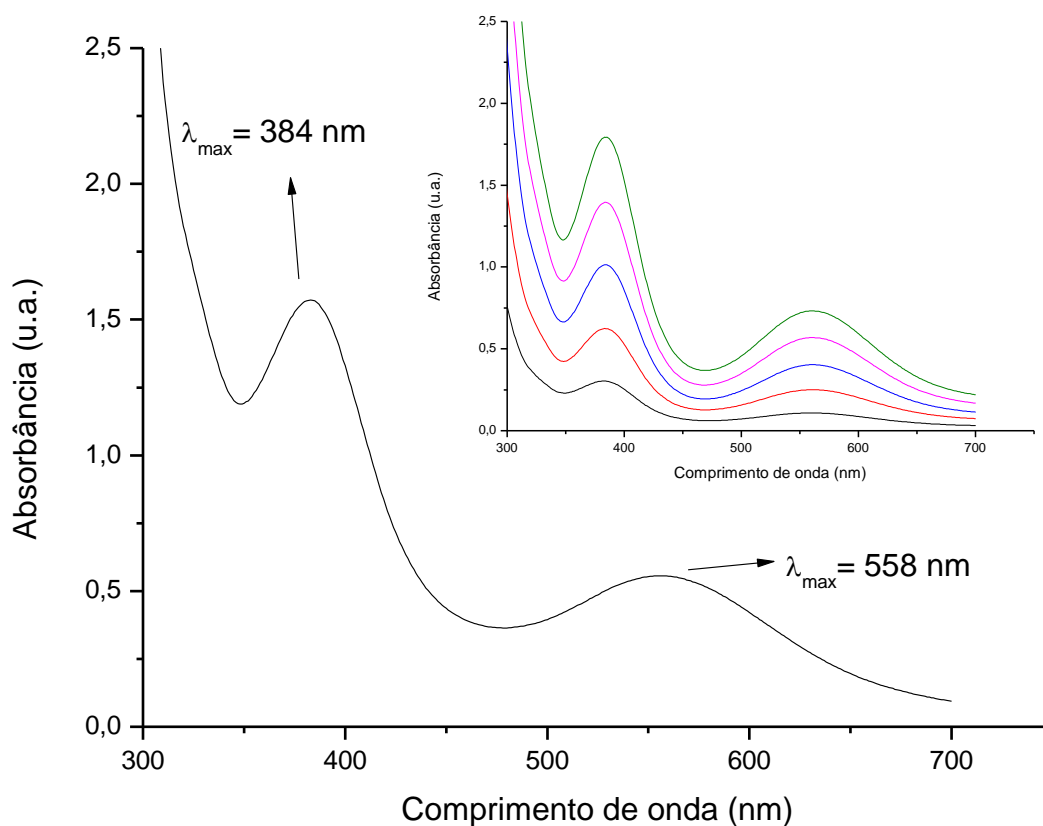


Figura 8: Espectro eletrônico do complexo [Ru-etilC], e o gráfico desse mesmo complexo utilizando várias concentrações em DCM a 25 ± 1 °C.

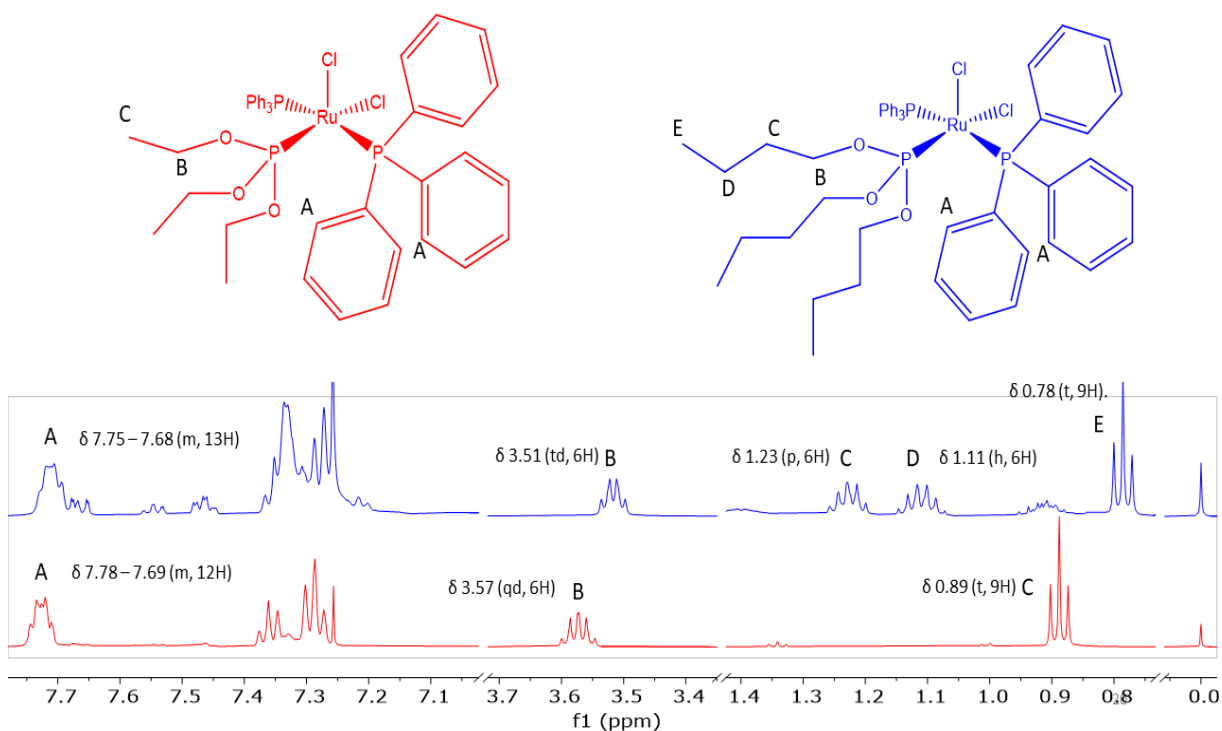


Por RMN ^1H o complexo [Ru-butilC] apresentou sinais característicos do ligante tributilfosfito, um tripleto com integral relativa de 9 unidades com deslocamento químico centrado em 0,78 ppm, relacionados aos hidrogênios E dos grupos metila (FIGURA 9). O sinal com deslocamento químico em 1,11 ppm é um sexteto com área 6, relacionado aos átomos dos hidrogênios D. O deslocamento químico em 1,23 ppm com uma integral relativa de 6 está relacionado aos hidrogênios metilenos C. Os átomos de hidrogênios em B, mais próximo ao oxigênio e mais desblindados, estão em 3,51 ppm como um quarteto com área 6. Os sinais na região entre 7,2 e 7,8 ppm estão relacionados os hidrogênios da trifenilfosfina coordenada, oxidada e livre, sempre presente nos espectros de RMN de hidrogênio e confirmados no RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$.

Observando o espectro de RMN ^1H para o complexo [Ru-etilC] (FIGURA 9), tem-se dois sinais característicos do trietilfosfito, um tripleto em 0,89 ppm com área de 9 e um quinteto em 3,57 ppm com área de aproximadamente 6. O tripleto é relacionado aos átomos de hidrogênio do grupo metil C que se encontra em uma região mais blindada. Já o quinteto, está relacionado aos hidrogênios do metileno B, estando mais desblindado por estar mais próximo

ao oxigênio. Os sinais em 7,25-7,75 ppm são relacionados aos grupos fenil do ligante PPh_3 que estão em diferentes formas no meio: livre, coordenado ao Ru(II) e oxidado.

Figura 9: Espectro de RMN ^1H dos complexos [Ru-butilC] (em azul) e do complexo [Ru-etilC] (em vermelho) em CDCl_3 a $25 \pm 0,1$ °C.



Os ligantes $\text{P}(\text{OR})_3$ nos complexos [Ru-butilC] e [Ru-etilC] interagem com o metal Ru(II) por meio da σ -doação e π -retrodoação, uma vez que os deslocamentos químicos do hidrogênio no ligante coordenado estão em campo mais alto relativo ao ligante livre (FIGURA 10). Isso pode ser indício de que os ligantes $\text{P}(\text{OR})_3$ usados até o momento são mais ácidos comparados ao PPh_3 . Ou seja, a ligação de retrodoação $d\pi(\text{Ru} \rightarrow \pi^*(\text{P}))$ acarreta um aumento de densidade eletrônica sobre o átomo de oxigênio, provocando um aumento da blindagem eletrônica sobre os átomos de hidrogênio do ligante fosfito coordenado.

Na caracterização por RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ do complexo [Ru-butilC] é observado dois sinais: um duplete com um deslocamento químico em 33,8 ppm com uma constante de acoplamento J de 43,1 Hz e integral relativa de 2, um tripleto com deslocamento químico em 141,7 ppm e uma constante J de 43,3 Hz (FIGURA 11). O tripleto é relacionado ao fosfito coordenado, por ter um deslocamento químico na região dessa classe e o duplete é relativo grupo trifenil fosfina coordenado. Com a integral relativa 2:1 ($\text{PPh}_3/\text{P}(\text{OnBu})_3$), é factível compreender que existem duas fosfinas ligadas a um centro metálico e que estão no mesmo ambiente químico, com

somente um fosfito coordenado. Com as constantes de acoplamento J equivalentes ($\sim 43,2$ Hz) é compreensível que ambos os fosfanos estão coordenados ao mesmo centro metálico, acoplando entre si.

Figura 10: Espectro por RMN ^1H dos ligantes livres $\text{P}(\text{OnBu})_3$ e $\text{P}(\text{OEt})_3$ e dos mesmo ligantes coordenados nos complexos $[\text{Ru-butilC}]$ (azul) e $[\text{Ru-etilC}]$ (vermelho) em CDCl_3 a $25 \pm 0,1$ °C.

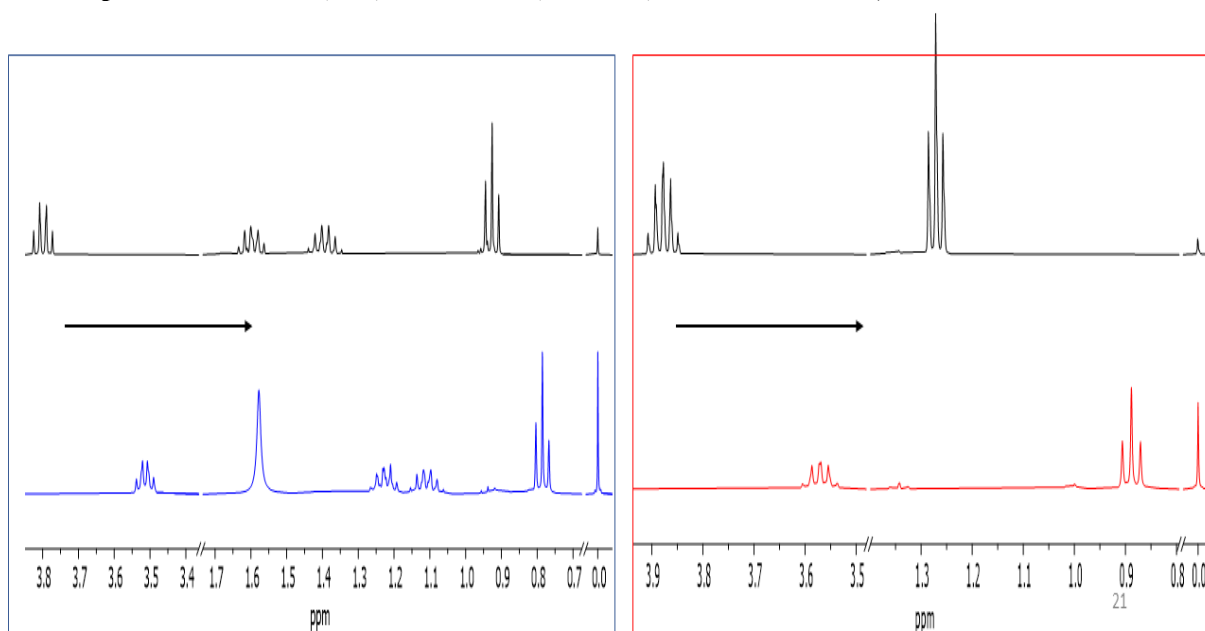
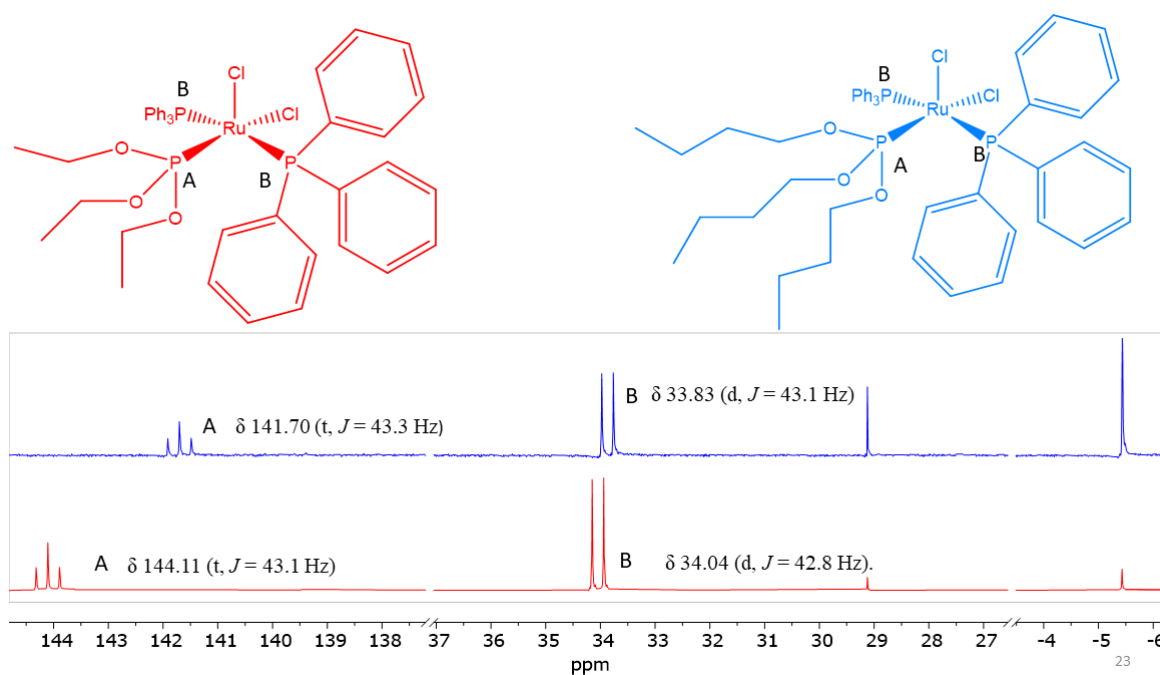


Figura 11: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ dos complexos $[\text{Ru-butilC}]$ (em azul) e do complexo $[\text{Ru-etilC}]$ (em vermelho) em CDCl_3 a 25 °C.



O complexo [Ru-etilC] apresenta também dois sinais característicos no espectro de RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ e se assemelham bastantes ao complexo com o ligante $\text{P}(\text{O}^i\text{Bu})_3$. Um duplete com deslocamento químico em 34,0 ppm, com integral relativa de 2 e constante de acoplamento J de 42,8 Hz. O outro sinal em uma região mais desblindada é um tripleto em 144,1 ppm com área relativa de 1 e constante J de 43,1 Hz (FIGURA 11). Com um deslocamento em campo mais alto, o tripleto está relacionado ao sinal do $\text{P}(\text{OEt})_3$ coordenado. O duplete em campo mais baixo é relativo à trifenilfosfina ligada ao centro metálico com uma área relativa de 2:1 dos sinais da fosfina/fosfito. Pelos valores da constante de acoplamento (42,8 e 43,1 Hz) é possível sugerir que ocorre a formação de um complexo com duas fosfinas e um fosfito coordenados ao centro metálico.

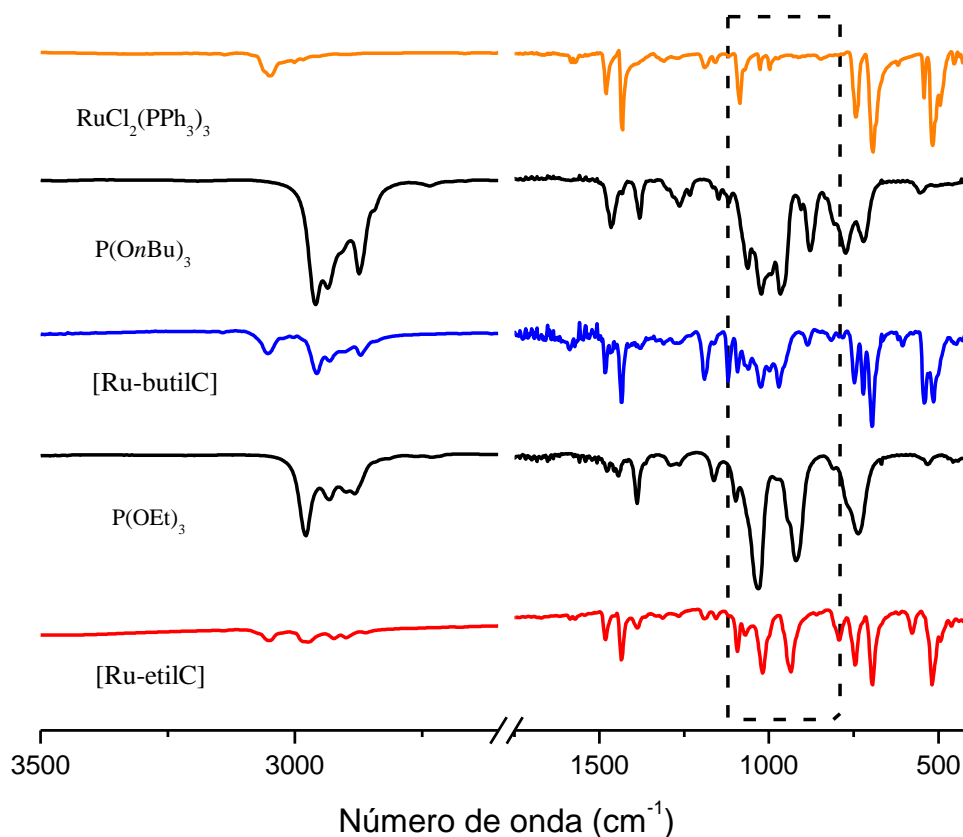
Em ambos os complexos purificado é possível observar resquícios de trifenilfosfina oxidada em 29,1 ppm e trifenil fosfina livre em -5,5 ppm nos espectros de RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$. Da mesma maneira, é possível visualizar nos espectros de RMN ^1H uma mistura de sinais na região dos hidrogênios aromáticos. Essa não purificação completa pode se dar pela polaridade semelhante do ligante trifenilfosfina com os complexos sintetizados.

Utilizando a espectroscopia na região do infravermelho do [P.M], dos ligantes livre $\text{P}(\text{O}^i\text{Bu})_3$ e $\text{P}(\text{OEt})_3$ e dos complexos formados [Ru-butilC] e [Ru-etilC], é possível observar a coordenação dos ligantes fosfitos nos novos complexos (FIGURA 12). A diferença os grupos substituintes nos fosfitos são duas unidades de $-\text{CH}_2-$, suficientes para alargar e deixar os sinais do ligante $\text{P}(\text{O}^i\text{Bu})_3$ menos evidentes.

O espectro do complexo [Ru-butilC] apresenta o principal sinal característico do estiramento ν (P-O-C) em 1020 cm^{-1} . Quando comparado com o butil fosfito livre, que possui o estiramento ν (P-O-C) em 1029 cm^{-1} , o [Ru-butilC] apresenta um pequeno deslocamento no sentido de menor energia.

No espectro do complexo [Ru-etilC] observa-se bandas específicas dos ligantes coordenados ao centro metálico. Os sinais em 1041 cm^{-1} e em 914 cm^{-1} são referentes aos estiramentos característicos ν (P-O-C) do fosfito. Quando esse ligante está coordenado no centro metálico de Ru(II), os dois estiramentos vibracionais se deslocam para uma região com menor número de onda, 1020 cm^{-1} , indicando que o ligante fosfito quando coordenado ao metal participa de uma ligação de retrodoação, sendo um bom receptor- π .

Figura 12 Espectros vibracionais por FTIR do [P.M.] (laranja), dos ligantes P(OnBu)₃ e P(OEt)₃ (preto), do complexo [Ru-butilC] (azul) e do complexo [Ru-etilC] (vermelho), em pastilhas de KBr.



A figura 13 mostra o voltamograma cíclico do complexo [Ru-butilC] que apresenta um potencial anódico (E_{pa}) em 0,85 V e potencial catódico (E_{pc}) em 0,72 V. Os valores de E_{pa} e o E_{pc} do complexo [Ru-etilC] são de 0,86 e 0,71V (FIGURA 15), e apresentam valores maiores que o complexo precursor [RuCl₂(PPh₃)₃] que é 0,72 e 0,55 V, respectivamente. Os complexos [Ru-etilC] e [Ru-butilC] apresentam o mesmo valor de potencial de meia onda ($E_{1/2}$) = 0,78 V e complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] retrata um valor de potencial de meia onda de 0,63 V. É esperado que o P(OⁿBu)₃ seja menos receptor- π que o P(OEt)₃ já que aparentemente é melhor indutor eletrônico ao átomo de oxigênio. Entretanto, não se observa diferença nos potenciais anódicos. Por outro lado, o valor de E_{pa} para o complexo [P.M.] é menor, indicando que o centro metálico é menos suscetível a oxidação. Ou seja, a troca de uma fosfina por um fosfito favorece a diminuição de densidade eletrônico sobre o centro de Ru II, mas não se observa a oxidação do mesmo.

Figura 13 Figura 14: Voltamograma cíclico no sentido anódico para o complexo [Ru-butilC] utilizando eletrodo de Pt na velocidade de varredura de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em uma solução de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NBu}_4\text{PF}_6$, em DCM, com uma concentração de $8,4 \text{ E}^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a $16 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

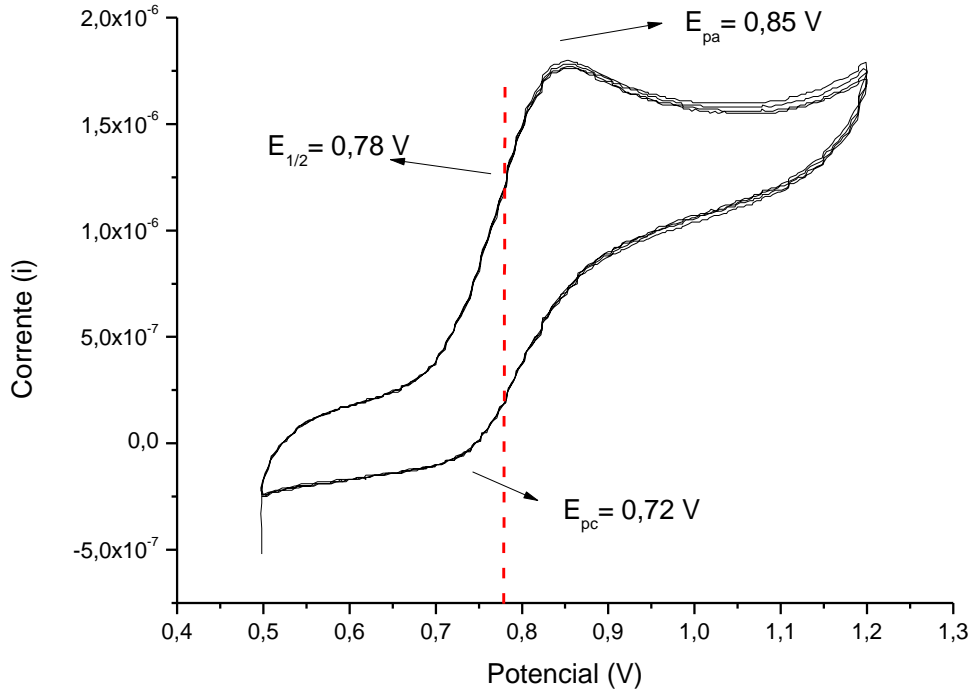
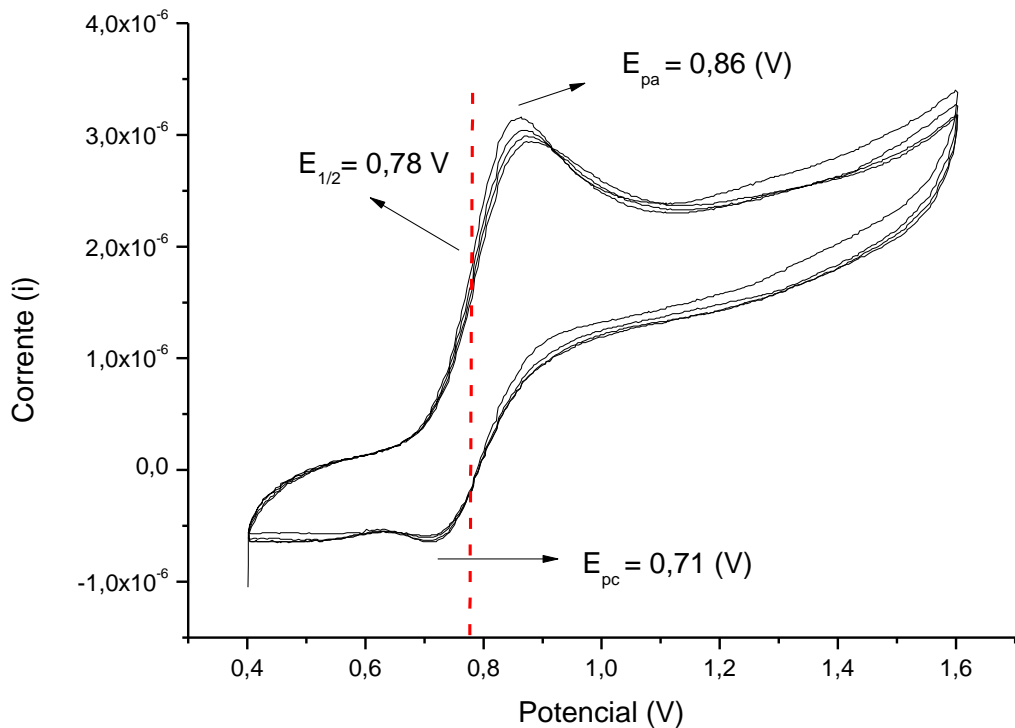


Figura 15: Voltamograma cíclico no sentido anódico para o complexo [Ru-etilC] utilizando eletrodo de Pt na velocidade de varredura $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em uma solução de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NBu}_4\text{PF}_6$ em DCM, com uma concentração de $1 \text{ E}^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ do complexo a $16 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

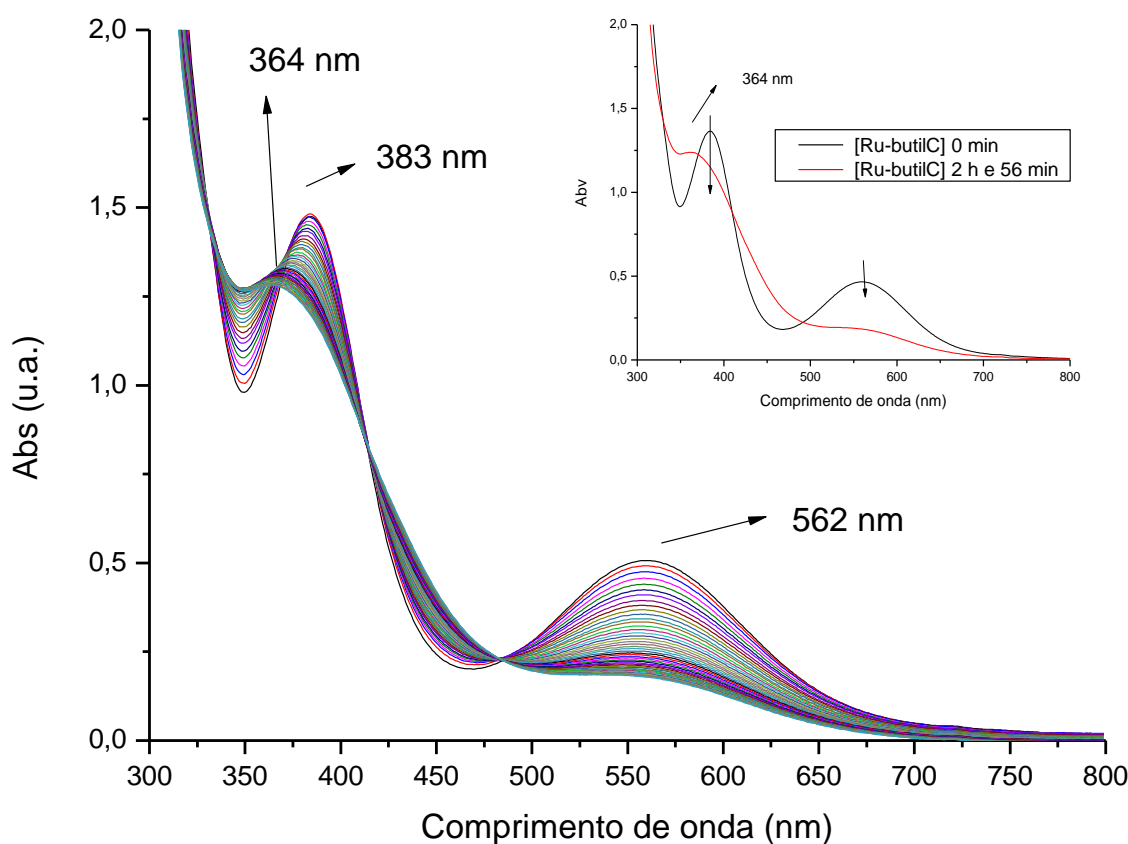


4.2 Estudos cinéticos por espectrofotometria no UV-Vis dos complexos [Ru-butilC] e [Ru-etilC]

Com o intuito de compreender a modificação do espectro eletrônico em função do tempo, assim como propor um mecanismo plausível para a transformação do [Ru-butilC] e [Ru-etilC] em outra espécie, foram realizadas medidas em temperaturas diferentes para determinar as constantes cinéticas (κ_{obs}) e os parâmetros termodinâmicos de entalpia e entropia de transição.

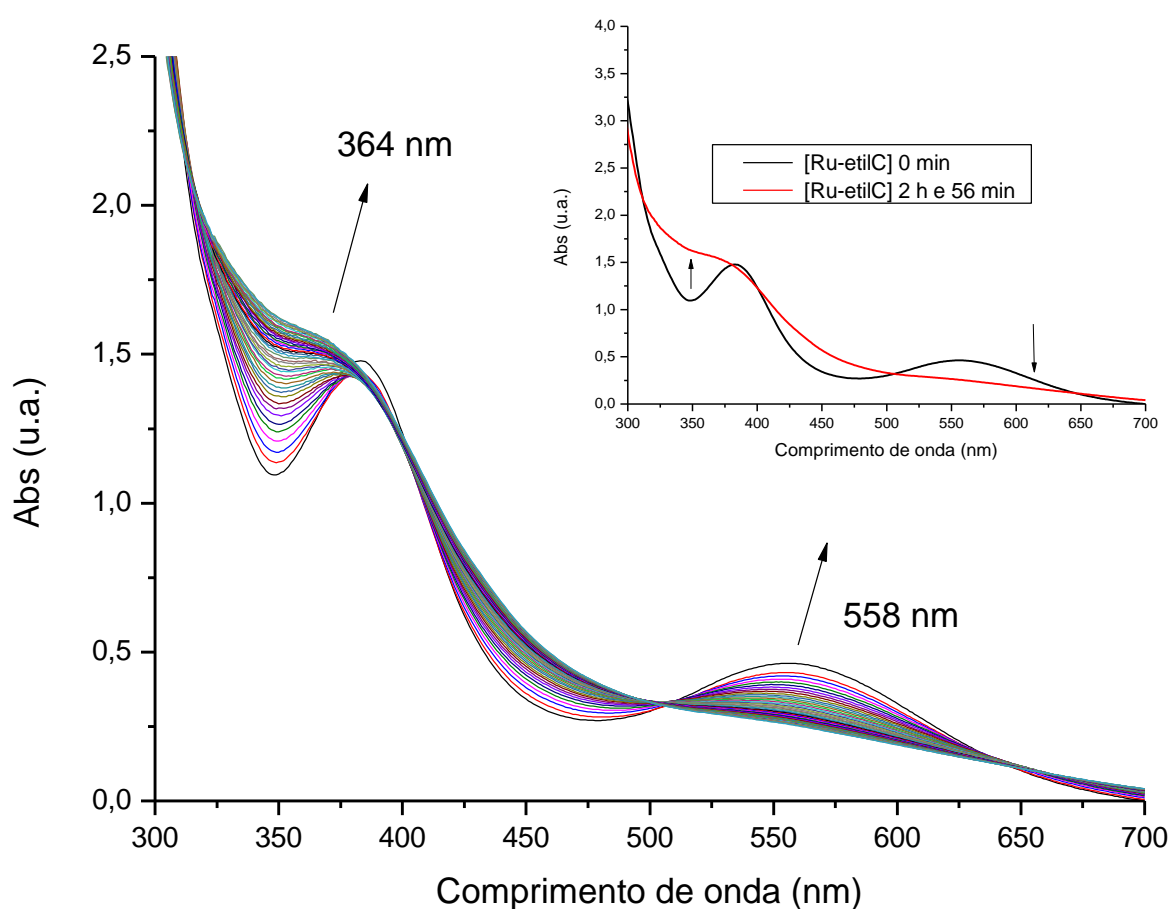
Foi observado uma diminuição gradativa da absorvância em 562 nm, região relativa à transição do tipo d-d no espectro do complexo [Ru-butilC], e a diminuição da banda na região de 383 referente a transição do tipo MLCT (FIGURA 16). Ocorre o aparecimento de um ombro em 364 nm.

Figura 16: Mudança nos espectros eletrônicos para o complexo [Ru-butilC] em CH_2Cl_2 em função do tempo a 25°C.



O complexo [Ru-etilC] apresenta absorções semelhantes ao complexo [Ru-butilC], com uma absorção em 558 nm indicando que o complexo apresenta uma transição do tipo d-d, uma banda em 384 nm relativo à transição entre metal-ligante a MLCT. Em ambos os casos, a solução apresenta uma modificação espectral, com a diminuição visível da banda no comprimento de onda de menor energia e um decréscimo na banda em 384 nm. É possível observar a formação de um ombro em 364 nm, mostrando que as novas espécies possam ter uma transição eletrônica de maior energia (FIGURA 17).

Figura 17: Mudança nos espectros eletrônicos para o complexo [Ru-etilC] em CH₂Cl₂ em função do tempo a 25 °C.



As constantes cinéticas (κ_{obs}) foram obtidas variando a temperatura (20, 25, 30, 35 e 40 °C). Assumindo-se que o solvente não está influenciando nessas transformações, mesmo que levando em consideração que não ocorrem as transformações dos complexos quando não estão em solução, essa reação é configurada como sendo de pseudo-primeira ordem e as constantes k foram determinados a partir da linearização dos valores da absorbância (EQUAÇÃO 1) em função do tempo para obter-se os valores do coeficiente angular do ajuste linear do gráfico (EL SEOUD, 2016).

$$\ln(\text{Abs}_t - y_0) \quad (1)$$

A absorvância no tempo t (Abs_t) é subtraído da estimativa de não variação da absorção pelo esponencial fit (y_0) e linearizado pelo logaritmo Neperiano (\ln).

As FIGURAS 18 e 19 mostram as constantes cinéticas (k_{obs}) da transformação dos complexos [Ru-butilC] e [Ru-etilC], obtendo $R^2 = 0,99$. Essa reação também foi realizada a 15 °C nos dois complexos, mas não se observou variações significativas nos espectros por 3 h.

É observado que ocorre a modificação desses valores nas diferentes temperaturas, mostrando que essa transformação desses complexos é dependente da temperatura aplicada (FIGURA 18 e 19). Em temperatura menores, 20 °C, k_{obs} é de $1,21 \text{ E}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ para o complexo [Ru-butilC] (FIGURA 18) e $1,77 \text{ E}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ para o complexo [Ru-etilC] (FIGURA 19). Em temperaturas mais altas, 40 °C, são observados constantes maiores, $1,12 \text{ E}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ para o complexo [Ru-butilC] e $9,04 \text{ E}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ para o complexo [Ru-etilC]. Todos valores são similares.

Figura 18: Gráfico para determinação das constantes cinéticas (k_{obs}) em função da temperatura para transformação do complexo [Ru-butilC]; em CH_2Cl_2 .

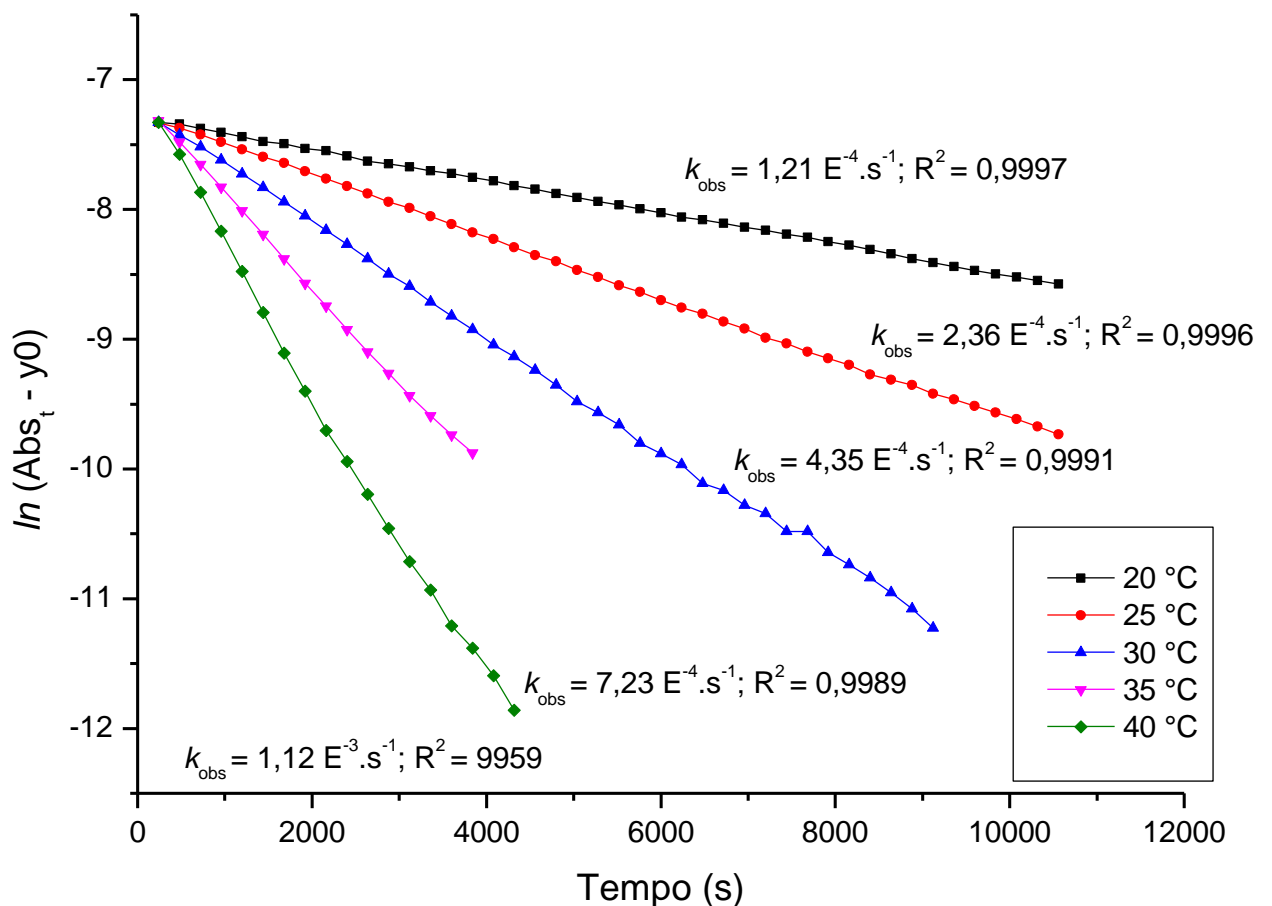
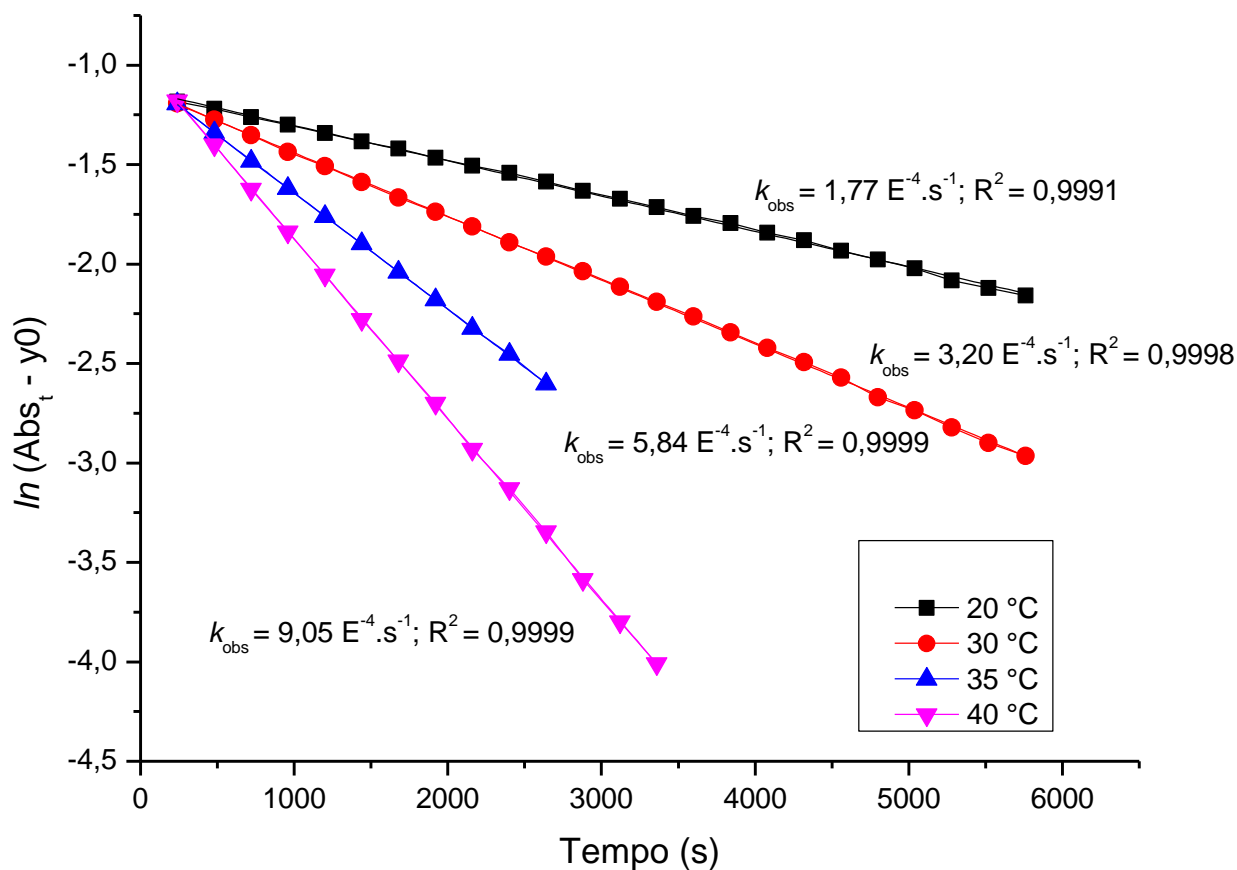


Figura 19: Gráfico para determinação das constantes cinéticas (k_{obs}) em função da temperatura na transformação do complexo [Ru-etilC]; em CH_2Cl_2



Os parâmetros termodinâmicos como a entalpia de transição (ΔH^{++}) a entropia de transição (ΔS^{++}) foram calculados a partir das constantes em temperaturas diferentes utilizando a equação de Eyring (EQUAÇÃO 2).

$$\ln \frac{\kappa}{T} = \frac{-\Delta H^{++}}{R} \times \frac{1}{T} + \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^{++}}{R} \quad (2)$$

Onde, k é a constante de velocidade observada (k_{obs}), k_B é a constante de Boltzmann ($1,380 \times 10^{-23} .J .K^{-1}$), h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} J .s^{-1}$) e a constante dos gases R é $8,314 J .K^{-1} .mol^{-1}$.

Os valores de ΔH^{++} e ΔS^{++} foram obtidos a partir do gráfico $\ln \frac{\kappa}{T}$ vs $\frac{1}{T}$. O valor da entalpia de transição é calculado pelo valor do coeficiente angular ($-\text{slope} = \frac{-\Delta H^{++}}{R}$), e a

entropia de transição é calculado usando o linear extrapolado (y -intercept = $\ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^{++}}{R}$). Onde foi obtido $R^2 > 0,99$ para o complexo [Ru-butilC] e $R^2 > 0,96$ para o complexo [Ru-etilC].

O valor de ΔH^{++} do complexo [Ru-butilC] é 81 kJ.mol⁻¹ e o valor da entropia de transição é de - 44 mol⁻¹.K⁻¹ (FIGURA 20). Os valores de ΔH^{++} do complexo [Ru-etilC] é de 62 kJ.mol⁻¹ e o ΔS^{++} é de - 105,4 mol⁻¹.K⁻¹ (FIGURA 21). Com valores de entropia de ativação negativos e entalpia de transição positivas para ambos os complexos, independente da temperatura aplicada, o ΔG^{++} do sistema sempre será positivo.

Ligantes como a trifenilfosfina presentes no precursor [RuCl₂(PPh₃)₃] apresentam fraco caráter σ -doador coordenado ao metal Ru(II). Quando é adicionado um ligante como os fosfitos P(OⁿBu)₃] e o [P(OEt)₃], que tem uma característica mais forte de receber elétrons pela sua maior π -receptora, ocorre um sinergismo forte entre os ligantes *trans*-posicionados no metal, estabilizando os novos complexos [RuCl₂(PPh₃)₂(P(OⁿBu)₃)] e [RuCl₂(PPh₃)₂(P(OEt)₃)] (PLUTINO, 1999). Esses novos complexos sintetizados [Ru-butilC] e [Ru-etilC] possuem um metal mais deficiente eletronicamente, como já mostrado na caracterização. Apresentam potencial de meia onda de 0,78 V, contra 0,63 V do complexo precursor [RuCl₂(PPh₃)₃]. Os dados obtidos por RMN ¹H também demonstram que ocorreu uma blindagem dos hidrogênios do ligante fosfito coordenados, dando a entender que o ligante fosfito deslocalizou a carga eletrônica para si, sendo um fator muito importante para a estabilização do complexo. (WENDT, 1997). Com valores de entalpia de transição positivos (62 e 80,67 kJ.mol⁻¹) e entropias de transição negativas (- 105,4; - 44.mol⁻¹.K⁻¹), metal mais carregado positivamente e menor impedimento estérico pode-se imaginar a formação de um intermediário ocasionado por um ataque nucleofílico do solvente, que possui um dipolo eletrônico carregado negativamente no átomo de cloro, ao metal carregado positivamente, formando uma espécie hexacoordenada com 18 elétrons com alta solvatação e rigidez do intermediário. E a partir dessa espécie de transição, ocorre a formação de complexos do tipo [Ru-butilT] [Ru-2butil] e [Ru-etilT] [Ru-2etil], por um mecanismo associativo (HENNION, 2013; BANTREIL, 2012).

Figura 20 Gráfico da equação de Eyring: $\ln(k/T)$ vs $1/T$ para o complexo [Ru-butilC] usando as constantes nas temperaturas 20, 25, 30, 35 e 40°C, em CH_2Cl_2 .

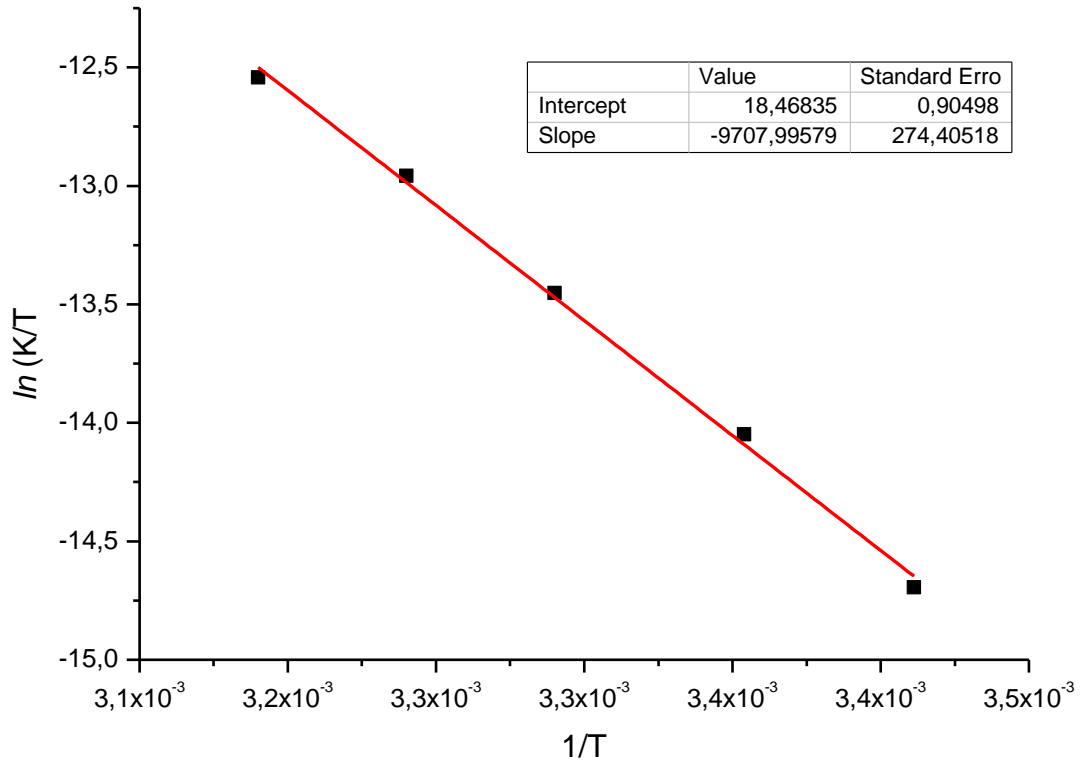
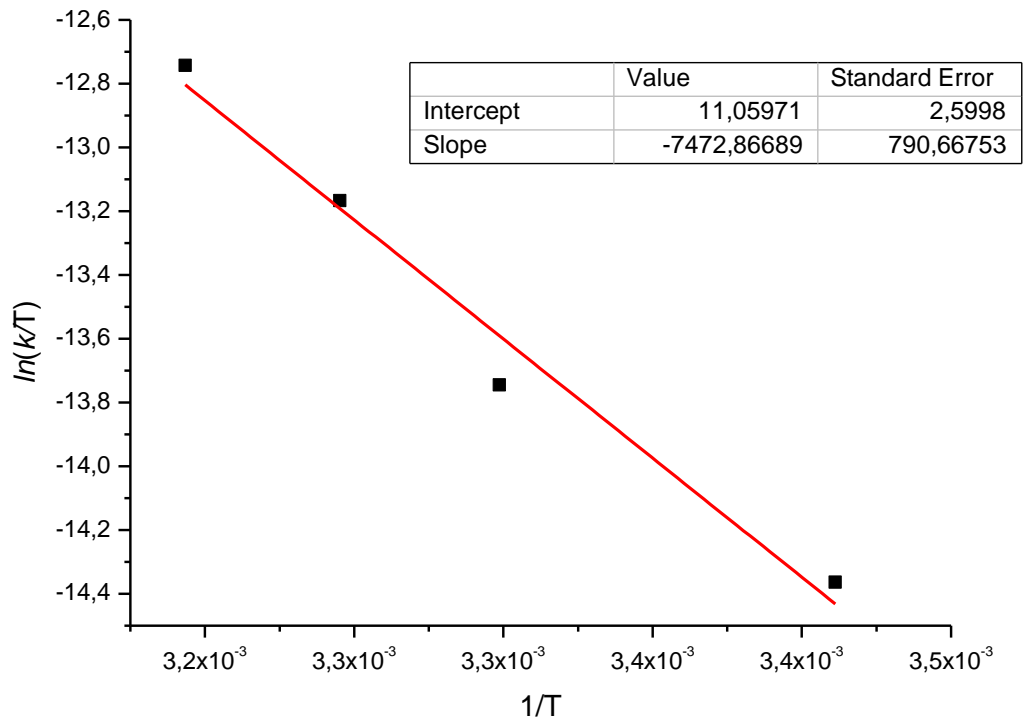


Figura 21 Gráfico da equação de Eyring: $\ln(k/T)$ vs $1/T$ para o complexo [Ru-butilC] usando as constantes nas temperaturas 20, 25, 30, 35 e 40°C, em CH_2Cl_2



4.3 Acompanhamento por RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ da formação do [Ru-butil(C;T)] e [Ru-etil(C;T)] em diferentes solventes

Como visto anteriormente, os complexos [Ru-butilC] e [Ru-etilC] apresentaram uma transformação de coloração e de espectro de absorvância na região do UV-Vis. Na tentativa de identificar as espécies relativas a essa transformação. Realizou-se o acompanhamento da reação *in situ* entre o precursor [P.M.] e o respectivo fosfito por RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ em diferentes solventes deuterados (CDCl_3 , CD_2Cl_2 e tolueno), a fim de compreender como a modificação deles pode alterar os produtos formados e as velocidades de reações.

4.3.1 Caracterização das espécies formadas

Na formação do complexo [Ru-butil] em CDCl_3 é observado que os primeiros espectros possuem sinais intensos de um tripleto em 141,7 ppm e um duplete em 33,8 ppm, já caracterizado como os sinais do [Ru-butilC] e de um sinal em 128 ppm de uma espécie ainda não caracterizada. Com o passar do tempo esses sinais perdem área, mostrando uma diminuição na concentração do complexo e a formação, aparentemente, de duas outras espécies (FIGURA 22).

Uma das espécies formadas contém um tripleto em 127 ppm com a constante de acoplamento $J_{\text{P-P}} = 53,8$ Hz de integral relativa 1, relacionado ao fósforo do tri-n-buti fosfito, e um duplete em 45,7 ppm com a constante de acoplamento $J_{\text{P-P}} = 53,8$ Hz com integral relativa 2, referente aos fósforos das duas trifenis fosfinas. Esses sinais são identificados como do produto termodinâmico.

O produto termodinâmico formado nessa reação apresenta os fósforos da fosfina em ambiente químico semelhante, produzindo apenas um duplete com uma integral 2, enquanto que o sinal do ligante tri-n-butilfosfito apresenta um tripleto de integral 1. É observado que ocorre o acoplamento spin-spin entre os diferentes núcleos de fósforo, com uma constante de acoplamento $J_{\text{P-P}}$ semelhante entre eles (53,8 Hz), mostrando que os diferentes tipos de fósforos estão relacionados entre si. Quando comparado com o produto cinético, é observado que as fosfinas continuam no mesmo ambiente químico quando comparado uma com a outra, formando apenas um sinal. Entretanto, nota-se que o deslocamento químico está em ambiente menos blindado (33,8→45,7 ppm), já o sinal do ligante fosfito foi deslocado para um ambiente químico mais blindado (141,7→127 ppm). A modificação de deslocamento químico dos fósforos das fosfanos nos complexos cinéticos e termodinâmicos é ocasionado pela modificação

especial dos ligantes. No [Ru-butilC] os ions cloretos estão *trans*-posicionados aos ligantes trifenilfosfinas e *cis* entre si. No caso do complexo [Ru-butilT], um ion cloreto está *trans*-posicionado ao fosfito e *cis* entre sí (FIGURA 23).

Figura 22 Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ da reação entre o precursor [P.M.] e o ligante $\text{P}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ em CDCl_3 a 25°C . Setas indicativas (em vermelho) mostram o crescimento ou a decaimento do respectivo sinal.

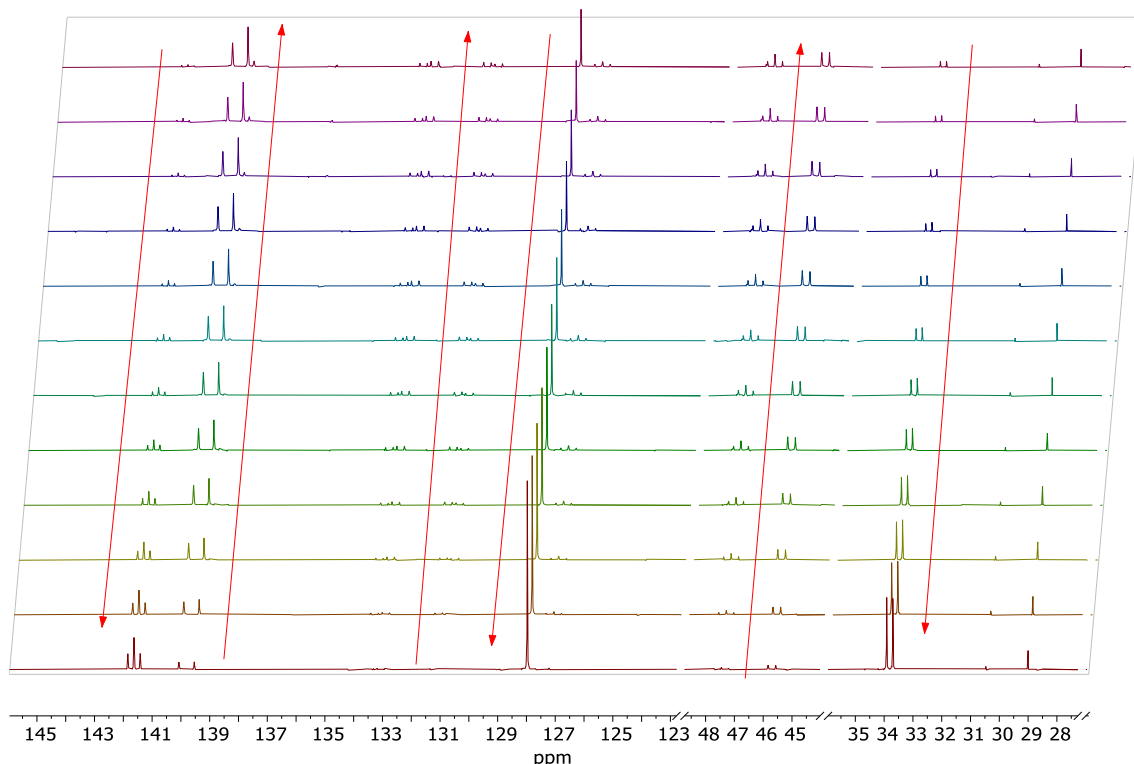
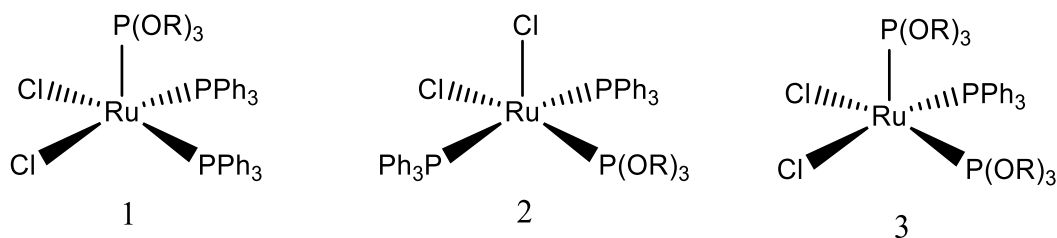


Figura 23: Ilustração para Ru-Fosfito cinético (1), Ru-fosfito termodinâmico (2) e Ru-2fosfito (3).



A outra espécie proposta está relacionada ao duplo-dupletto em 133,3 ppm com constantes de acoplamento $J_{\text{P-P}} = 78,9$ e $52,3$ Hz e integral relativa 1. Outro sinal é o duplo-

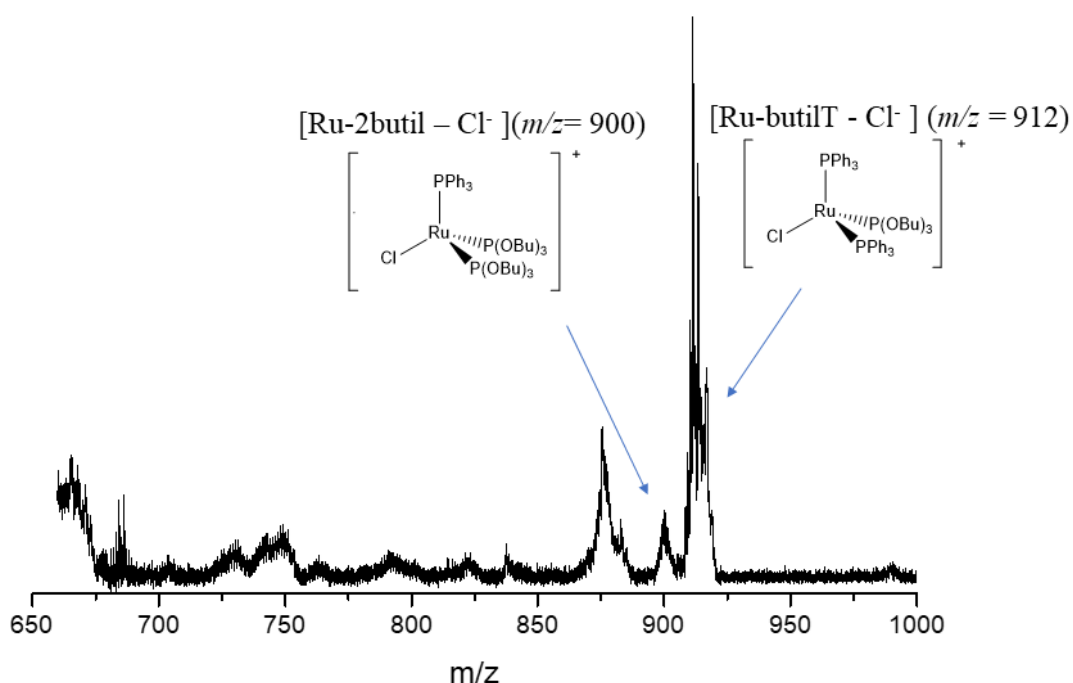
duplete em 131,1 ppm com uma constante de acoplamento $J_{P-P} = 78,9$ e $52,6$ Hz e integral relativa 1. Por último, o tripleto em 47 ppm com uma constante $J_{P-P} = 52,4$ Hz e integral relativa 1.

Os dois duplos-dupletos estão em ambiente químicos próximos e na região do fosfito, dando a entender que pode ocorrer a existência de um complexo formado por dois fosfitos. Já o tripleto está relacionado em um ambiente químico que as fosfinas coordenadas costumam estar.

A espécie que é formada em 128 ppm, será chamada de [Ru-Xbutil], ainda não foi caracterizada, e surge junto com o complexo [Ru-butilC] na síntese do mesmo. Aparecendo com uma área 24% maior que o complexo pretendido, justificando baixo rendimento para o complexo [Ru-butilT].

Os complexos propostos a partir da transformação do complexo [Ru-butilC] em [RuCl₂(PPh₃)₂P(OnBu)₃]-termodinâmico; [Ru-butilT] e o complexo [RuCl₂PPh₃(P(OnBu)₃)₂]; [Ru-2butil] tiveram suas relações massa/carga de suas fragmentações confirmadas por espectrometria de massas MALDI-TOF (FIGURA 24).

Figura 24: Espectro de massas por MALDI do complexo [Ru-butilT] e [Ru-2butil] usando a matriz de HCCA solubilizada em ACN.



O complexo [Ru-butilT] apresenta uma massa molecular de $946 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. É observado um sinal na m/z de 912 equivalente à um fragmento com perda de um cloreto ($35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). O complexo [Ru-2butil] apresenta uma massa molecular de $935 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e apresentou um sinal

com relação massa carga m/z de 900, relativo também à fragmentação do complexo com a perda de um átomo de cloro.

Em ambos os complexos não foi possível visualizar a formação do íon complexo com a protonação, formando um sinal da relação m/z 947 e 935, respectivamente, nem a formação do complexo hexacoordenado coordenado a uma molécula do solvente ACN, como foi possível visualizar no complexo [Ru-butilC].

Com a modificação das concentrações nas espécies em função do tempo, foi utilizado o sinal da trifenilfosfina oxidada (29,1 ppm), levando em consideração que não ocorre modificação de área, já que essa espécie é bem estável e não reage nessas condições, e normalizado para que cada sinal tenha uma integral de 1. A partir dessa normalização é possível acompanhar a variação de integral relativa de cada sinal, correlacionando-os entre si.

Foram obtidos dados cinéticos da formação dos complexos [Ru-butilT] e [Ru-2butil] e da transformação do [Ru-butilC]. Sendo uma reação de *pseudo*-primeira ordem, os valores de k foram obtidos a partir do coeficiente angular da regressão linear do ln da integral relativa de cada sinal. (BANCROFT, 1990).

As constantes $k = 2,76 \text{ E}^{-4} \text{ s}^{-1}$ e $2,85 \text{ E}^{-4} \text{ s}^{-1}$ são dos sinais em 141,7 e 33,9 ppm, respectivamente, referentes ao consumo do complexo [Ru-butilC]. As constantes $k = 8,94 \text{ E}^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $1,01 \text{ E}^{-4} \text{ s}^{-1}$ são relativos aos sinais em 127,3 e 45,7 ppm da formação do complexo [Ru-butilT]. Os valores de $1,11 \text{ E}^{-4} \text{ s}^{-1}$, $1,25 \text{ E}^{-4} \text{ s}^{-1}$ e $1,19 \text{ E}^{-4} \text{ s}^{-1}$ são alusivos aos sinais dos 133,7; 131,5 e 47,5 ppm, da formação do complexo [Ru-2butil] (TABELA 2).

Reunindo as informações sobre a constante de acoplamento J , as constantes cinéticas (k) (TABELA 2) de cada sinal e dados por espectrometria de massas, propõe-se a formação de um complexo termodinâmico [Ru-butilT] com modificação espacial dos ligantes e formação de um complexo com dois fosfitos e uma fosfina ligados a um único centro de Ru(II) [Ru-2butil] (FIGURA 23).

A tabela a seguir mostra as constantes cinéticas k de cada sinal nos solventes utilizados nesse estudo. Imagens do acompanhamento por RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ utilizando o solvente tolueno- d_8 e diclorometano- d_2 nessa reação estarão em anexo.

Tabela 2: Valores da constante k em cada sinal na reação envolvendo o precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e o ligante tri- n -butilfosfito nos solventes CDCl_3 , tolueno- d_8 e CD_2Cl_2 a 25°C .

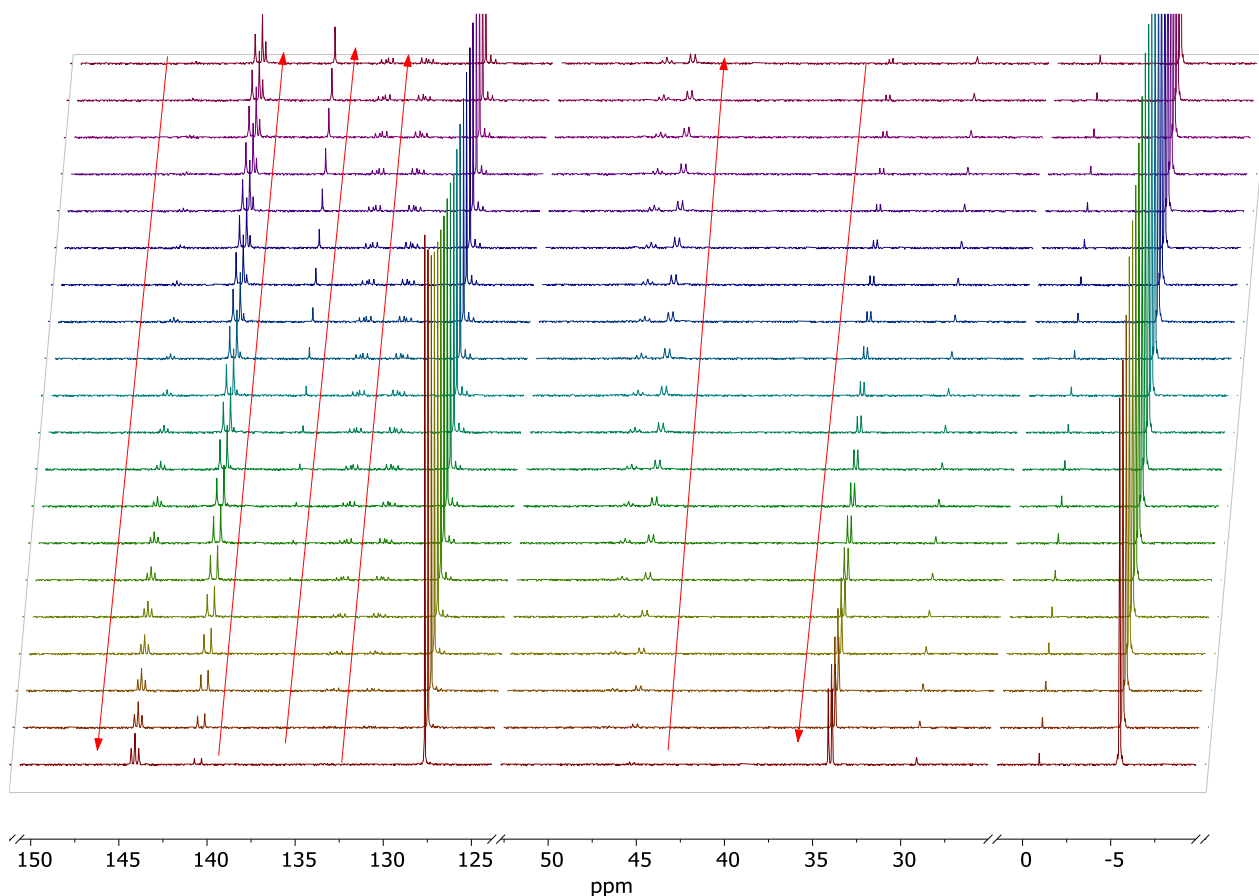
Sinal ppm (clorofórmio/tolueno/diclorometano)	Constante cinética (k) do complexo [Ru-butil] em CDCl_3 (s^{-1})	Constante cinética (k) do complexo [Ru-butil] em Tolueno- d_8 (s^{-1})	Constante cinética (k) do complexo [Ru-butil] em CD_2Cl_2 (s^{-1})
141,7 / 150,2 / 142,7 (t, [Ru-butilC])	$2,76 \text{ E}^{-4}$	$1,29 \text{ E}^{-4}$	$1,41 \text{ E}^{-4}$
133,7 / 138,8 / 134,2 (dd, [Ru-2butil])	$1,11 \text{ E}^{-4}$	$1,49 \text{ E}^{-4}$	$4,87 \text{ E}^{-5}$
131,5 / 136,2 / 133,1 (dd, [Ru-2butil])	$1,25 \text{ E}^{-4}$	$1,22 \text{ E}^{-4}$	$4,51 \text{ E}^{-5}$
128,0 / 133,8 / 129,6([não identificada])	$1,30 \text{ E}^{-4}$	$5,32 \text{ E}^{-5}$	$2,98 \text{ E}^{-4}$
127,3 / 132,8 / 128,8 (t, [Ru-butilT])	$8,94 \text{ E}^{-5}$	$1,23 \text{ E}^{-4}$	$3,00 \text{ E}^{-6}$
47,5 / 52,4 / 49,1 (t, [Ru-2butil])	$1,19 \text{ E}^{-4}$	$7,16 \text{ E}^{-5}$	$6,66 \text{ E}^{-5}$
45,7 / 51,0 / 47,2 (d, [Ru-butilT])	$1,01 \text{ E}^{-4}$	$9,24 \text{ E}^{-5}$	$1,43 \text{ E}^{-5}$

A reação envolvendo o complexo precursor [P.M.] utilizando o ligante $\text{P}(\text{OEt})_3$ apresenta sinais bem semelhantes a do complexo com o tri- n -butilfosfito. Na cinética do complexo [Ru-etil] é observado os sinais já discutidos e caracterizados do complexo [Ru-etilC], o tripleto em 144 ppm com integral relativa 1 e uma constante de acoplamento $j = 43,33 \text{ Hz}$ e um duplete em 34 ppm com integral relativa 2 e $j = 43,07 \text{ Hz}$. Com o passar do tempo esses sinais também perdem área e aparentemente ocorre a formação de complexos semelhantes aos já discutidos, com a modificação espacial dos ligantes o $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{P}(\text{OEt})_3]$ -termodinâmico; [Ru-etilT] e o formado por dois ligantes fosfitos coordenado ao mesmo centro de Ru(II) $[\text{RuCl}_2\text{PPh}_3(\text{P}(\text{OEt})_3)_2]$; [Ru-2etil] (FIGURA 25). O complexo [Ru-etilT] apresenta um tripleto em 127,3 ppm e um duplete em 45,2 ppm não visualizando o acoplamento pois o sinal do tripleto está sendo sobreposto pelo sinal da espécie ainda não identificada [Ru-Xetil]. O complexo [Ru-2etil] tem dois duplos-dupletos em 133,2 e 130,9 ppm e apresentam constantes $j = 79,3$ e $52,3 \text{ Hz}$ e $j = 79,35$ e $52,76 \text{ Hz}$ respectivamente, assim como o sinal do tripleto em 46,7 com uma constante de acoplamento = 52,9. As mesmas relações de utilização das constantes cinéticas k para determinar quais sinais estão relacionados entre si também foram empregados para a determinação das espécies termodinâmicas e com dois fosfitos (TABELA 3) Os acompanhamentos por RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ nos solventes tolueno- d_8 e diclorometano- d_2 estarão em anexo.

Tabela 3: Valores da constante k em cada sinal na reação envolvendo o precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e o ligante tri-etilfosfito nos solventes CDCl_3 , tolueno- d_8 e CD_2Cl_2 a 25°C .

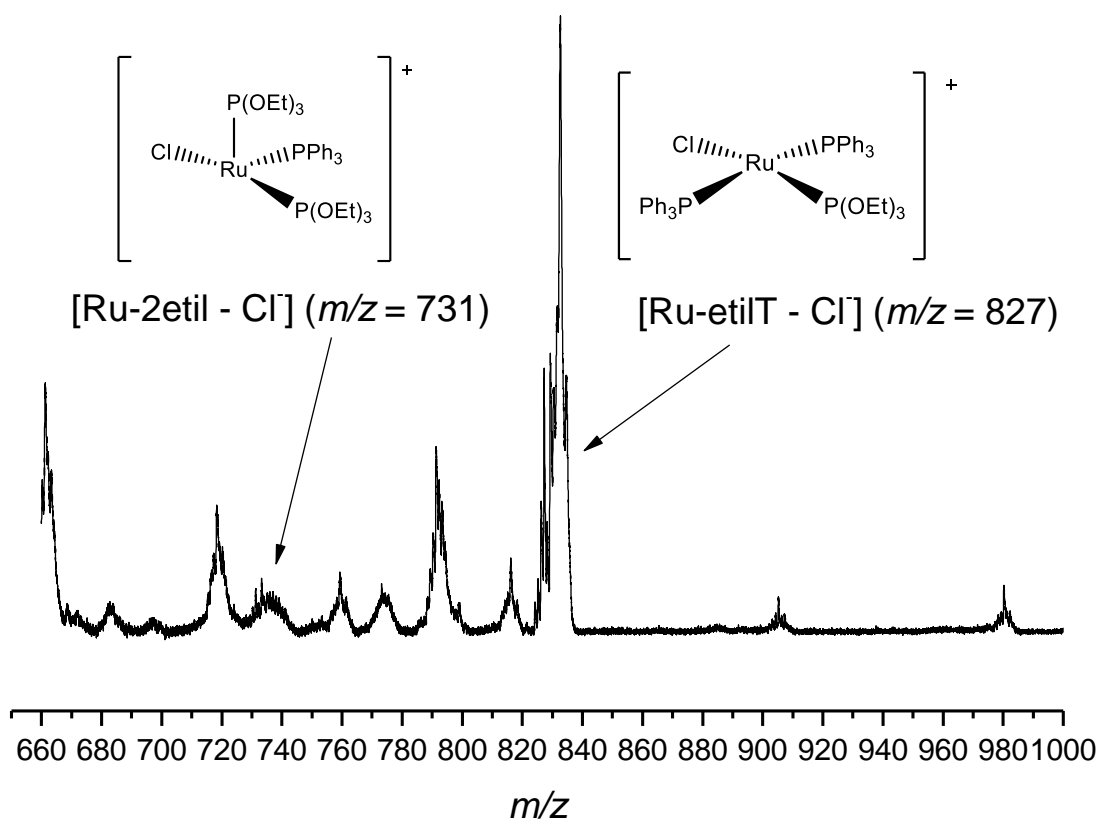
Sinal ppm (clorofórmio/tolueno/diclorometano)	Constante cinética (k) do complexo [Ru-etil] em CDCl_3 (s^{-1})	Constante cinética (k) do complexo [Ru-etil] em Tolueno- d_8 (s^{-1})	Constante cinética (k) do complexo [Ru-etil] em CD_2Cl_2 (s^{-1})
144,9 / 150,5 / 144,1 (t, [Ru-etilC])	$2,30 \text{ E}^{-4}$	$9,49 \text{ E}^{-5}$	$7,11 \text{ E}^{-5}$
133,2 / 139,0 / 133,9 (dd, [Ru-2etil])	$6,52 \text{ E}^{-5}$	$8,12 \text{ E}^{-5}$	$3,37 \text{ E}^{-5}$
130,9 / 136,1 / 132,7 (dd, [Ru-2etil])	$6,52 \text{ E}^{-5}$	$5,56 \text{ E}^{-5}$	$4,55 \text{ E}^{-5}$
127,6 / 133,7 / 129,3 ([não identificada])	--	$3,79 \text{ E}^{-5}$	$3,6 \text{ E}^{-4}$
127,3 / 132,8 / 128,9 (t, [Ru-etilT])	--	$6,69 \text{ E}^{-5}$	--
46,7 / 51,4 / 48,6 (t, [Ru-2etil])	$8,79 \text{ E}^{-5}$	$7,07 \text{ E}^{-5}$	$5,33 \text{ E}^{-5}$
45,2 / 50,5 / 47,0 (d, [Ru-etilT])	$3,50 \text{ E}^{-5}$	$8,77 \text{ E}^{-5}$	$8,44 \text{ E}^{-5}$
33,9 / 39,2 / 36 (d, [Ru-etilC])	$1,93 \text{ E}^{-4}$	$1,05 \text{ E}^{-4}$	$5,88 \text{ E}^{-5}$

Figura 25: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ da transformação do produto cinético em CDCl_3 do complexo [Ru-etil]. Primeiro espectro retirado em 20 min, os espectros seguintes foram retirados a cada 13 min e 30 s somando um tempo total de 4h e 40 min a 25°C .



Para confirmar a existencia do complexo [Ru-etilT] e [Ru-2etil] foi realizada a espectrometria de massas assim como foi realizada no complexo com o outro ligante (FIGURA 26).

Figura 26: Espectro de massas por MALDI do complexo [Ru-etilT] e [Ru-2etil] usando a matriz de HCCA solubilizada em ACN.

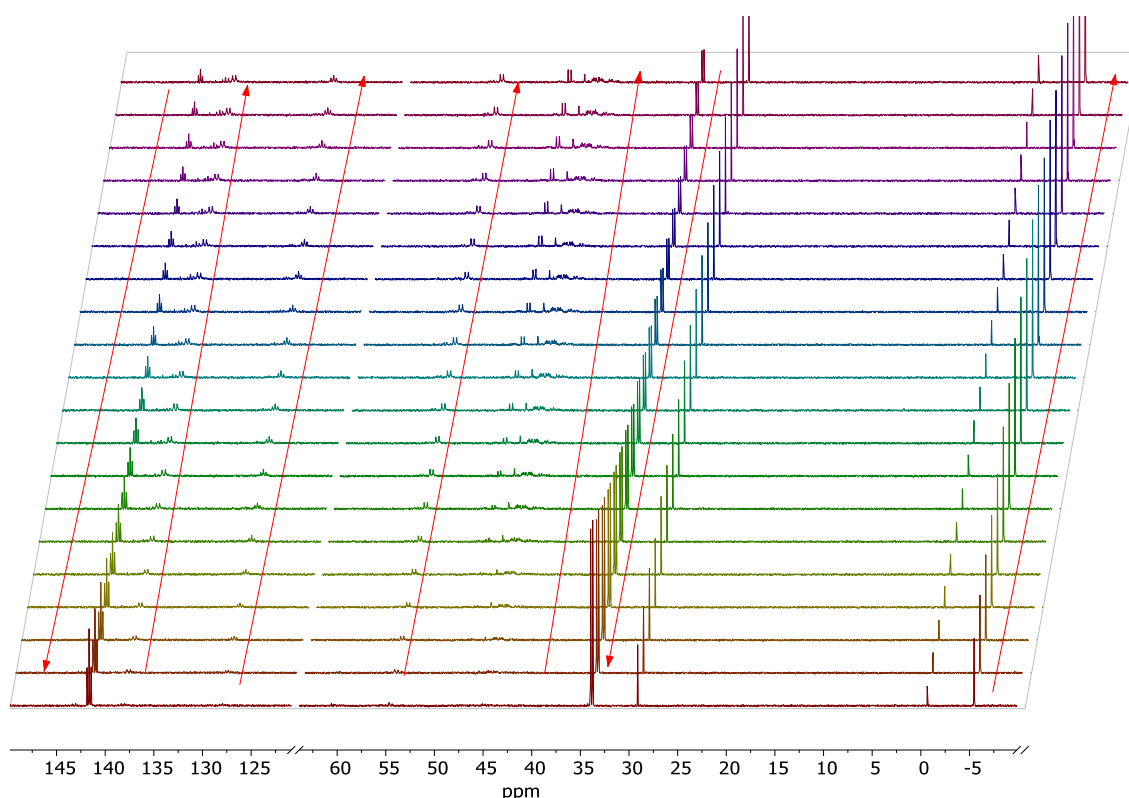


O complexo [Ru-etilT] apresenta uma massa molecular de $863 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. É observado um sinal na m/z de 827 equivalente à um fragmento com perda de um cloreto ($35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). O complexo [Ru-2butil] apresenta uma massa molecular de $766 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e apresentou um sinal com relação massa carga m/z de 731, relativo também à fragmentação do complexo com a perda de um átomo de cloro.

Em ambos os complexos não foi possível visualizar a formação do íon complexo com a protonação, formando um sinal da relação m/z 863 e 766, respectivamente, nem a formação do complexo hexacoordenado coordenado a uma molécula do solvente ACN, como foi possível visualizar no complexo cinético.

Com a realização do acompanhamento da síntese *in situ* surgiu o questionamento se a espécie em [Ru-Xbutil] está influenciando a formação do produto termodinâmico [Ru-butilT] e do complexo com dois fosfitos [Ru-2butil] foi realizada a um acompanhamento por RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ do complexo [Ru-butilC] purificado (sem a espécie em 128 ppm) (FIGURA 27).

Figura 27: Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ do produto [Ru-butilC] purificado em CDCl_3 a 25°C . Setas indicativas (em vermelho) mostram o crescimento ou o decaimento do respectivo sinal.



Como todos outros acompanhamentos observados é nítido a formação do complexo [Ru-butilT] com os sinais do tripleto 127 ppm do duplete em 47,5 ppm, mas não foi possível observar a formação dos duplos-dupletos em 133,3 e 133,1 e a formação do tripleto em 47 ppm. Esses três sinais estão relacionados a formação do complexo com dois fosfitos. Ocorre a formação de um duplete em 54,5 ppm com uma constante de acoplamento $j = 66,2$ Hz e dois duplos dupletos na região da fosfina coordenada em 44,3 e 44,9 ppm com constantes de acoplamento j de 28,4 e 51,5 Hz. Essa espécie formada por dois duplos-dupletos não é formada no acompanhamento da síntese *in situ* utilizando qualquer solvente, e pode estar relacionada a formação de um dímero com ligantes fosfinas (HOFFMAN, 1975). Indicando que a espécie formada em 128 ppm está influenciando diretamente na síntese do complexo com dois fosfitos

[Ru-2butil], e a não presença dele influencia na criação da espécie dimérica (44,3 e 44,9 ppm). Investigações estão sendo realizadas para compreender melhor a influência dessa espécie.

4.3.2 Influência dos solventes na decomposição dos complexos [Ru-butilC] e [Ru-etilC] e na formação das espécies [Ru-butilT]; [Ru-etilT] e [Ru-2butil]; [Ru-2etil].

Com a modificação dos solventes, e a correlação de cada sinal com uma constante cinética (TABELA 2 e 3), foram calculadas as k cinética da transformação dos complexos [Ru-butilC] e [Ru-etilC] a formação dos complexos [Ru-butilT]; [Ru-2butil], [Ru-etilT]; [Ru-2etil] e o consumo da espécie não identificada [Ru-X], que aparece durante a síntese dos complexos cinéticos programados como visto anteriormente. O \ln das integrais relativas dos sinais relacionadas a cada complexo foi somado e dividido pela quantidade de sinais que cada complexo tem. Gerando k relacionada agora ao complexo e não ao sinal individual. Os gráficos 7, 8, 9 e 10 são relativos à utilização das transformações envolvendo o ligante tri- n -butilfosfito e os gráficos 11, 12 e 13 são do acompanhamento das reações usando o ligante tri-etilfosfito. As considerações sobre esses valores serão comentadas a seguir.

Figura 28: Gráfico \ln da integral relativa do complexo [Ru-butilC] nos solventes CDCl_3 (em preto), tol-d8 (em vermelho) e CD_2Cl_2 (em azul). Constante cinética (k) e R^2 calculados a partir do *linear fit* a 25°C .

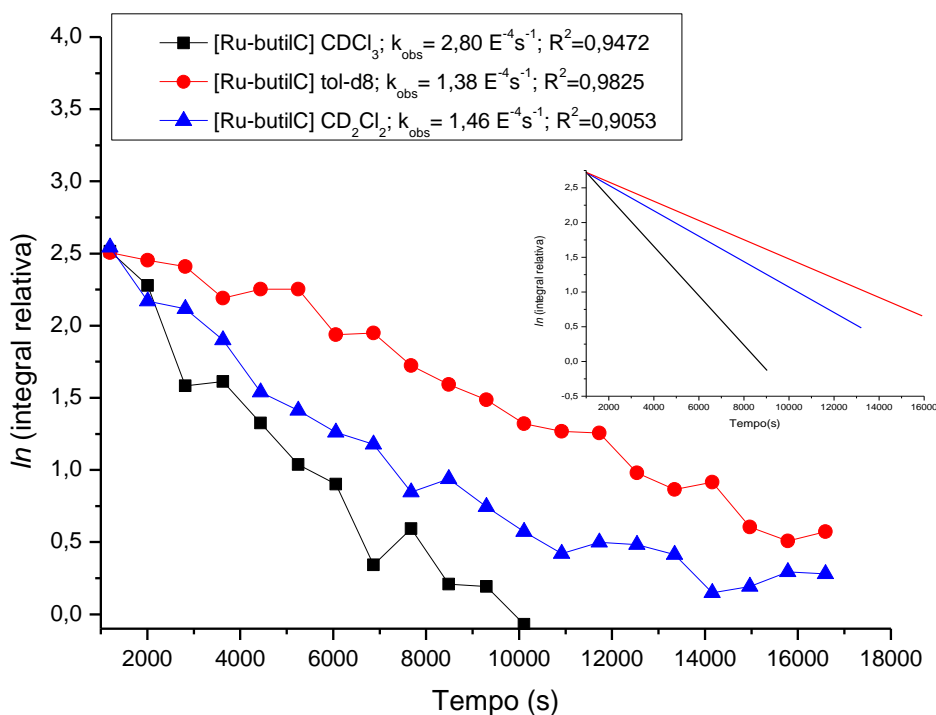


Figura 29: Gráfico \ln da integral relativa do complexo [Ru-butilT] nos solventes CDCl_3 (em preto), tol-d8 (em vermelho) e CD_2Cl_2 (em azul). Constante cinética (k) e R^2 calculados a partir do *linear fit* a 25°C .

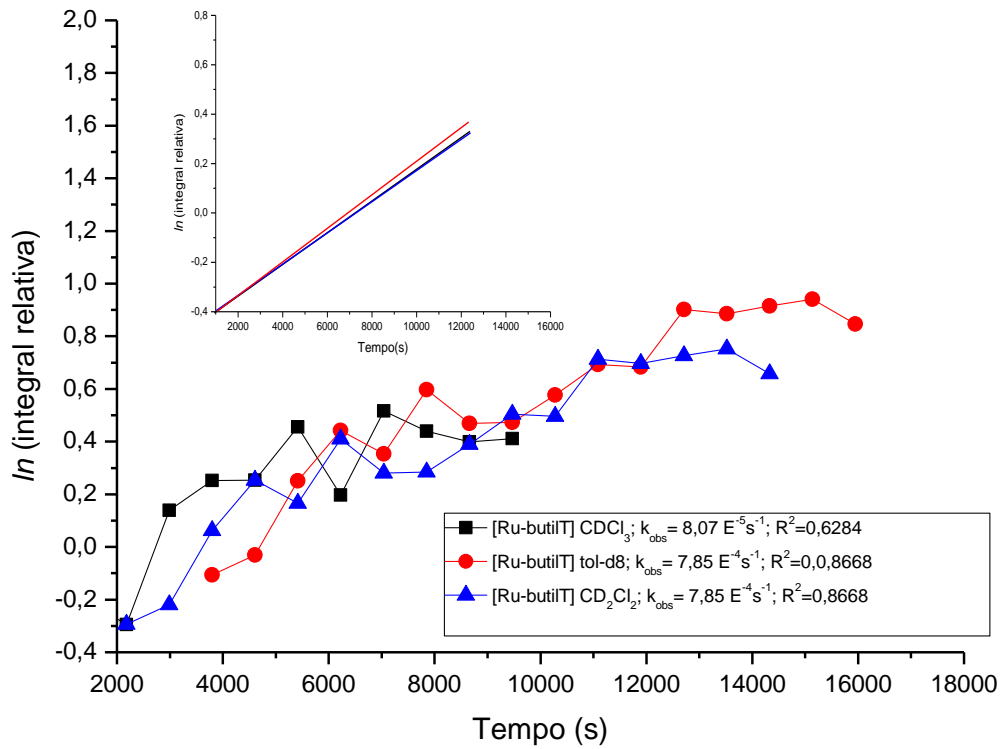


Figura 30: Gráfico \ln da integral relativa do complexo [Ru-2butil] nos solventes CDCl_3 (em preto), tol-d8 (em vermelho) e CD_2Cl_2 (em azul). Constante cinética (k) e R^2 calculados a partir do *linear fit* a 25°C .

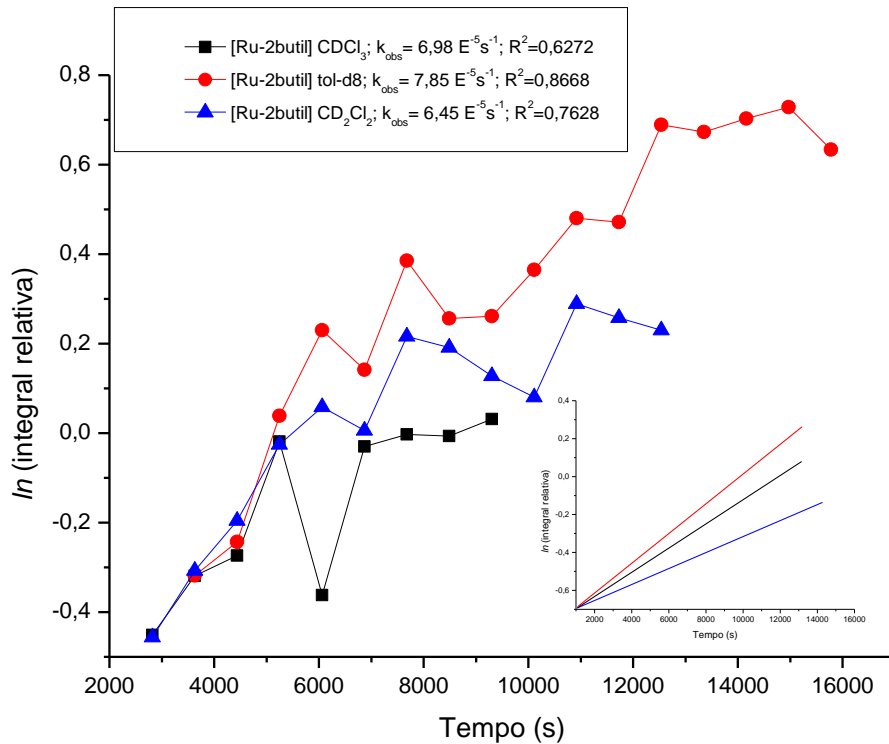


Figura 31: Gráfico das constantes cinéticas para uma transformação de *pseudo*-primeira ordem da espécie [Ru-Xbutil] nos solventes CDCl_3 , tolueno-d8 e CD_2Cl_2 a partir do coeficiente angular do \ln da integral relativa do complexo a 25 °C.

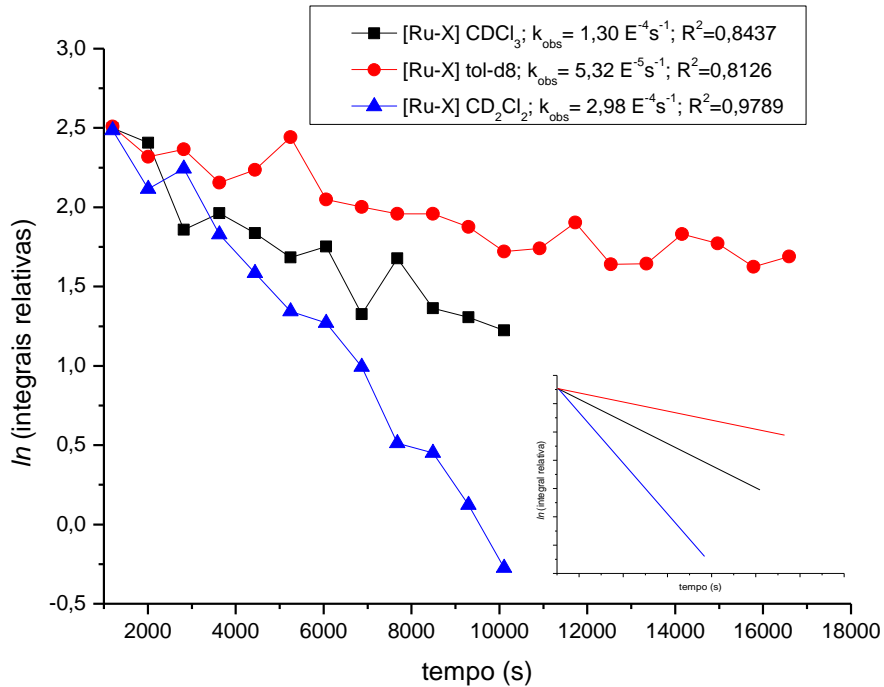


Figura 32: Gráfico \ln da integral relativa do complexo [Ru-etilC] nos solventes CDCl_3 (em preto), tol-d8 (em vermelho) e CD_2Cl_2 (em azul). Constante cinética (k) e R^2 calculados a partir do *linear fit* a 25°C.

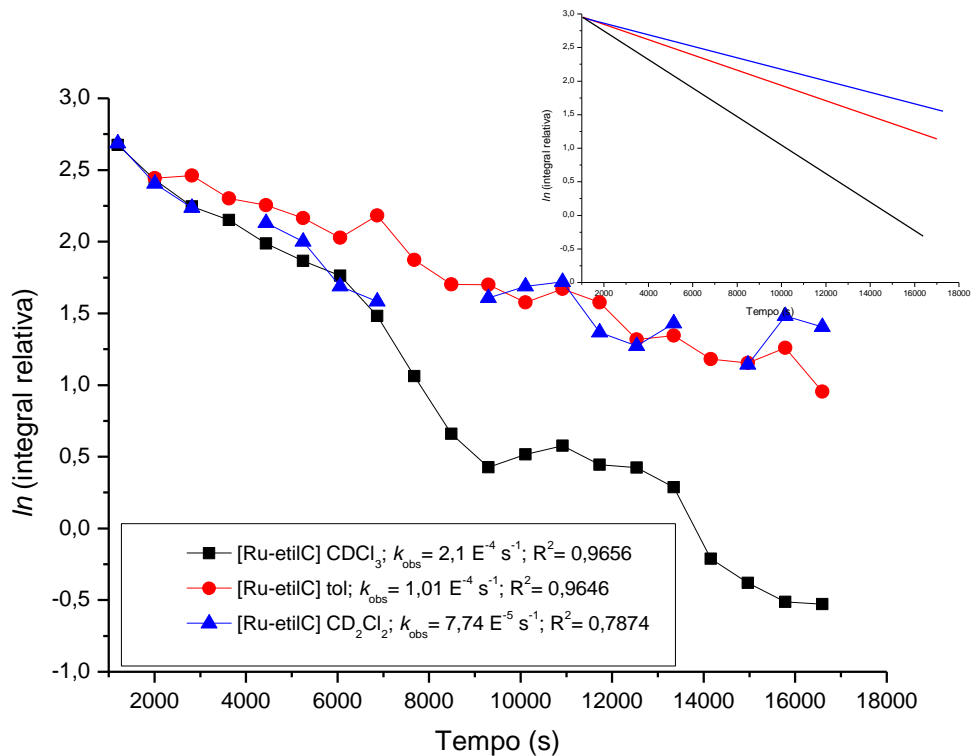


Figura 33: Gráfico \ln da integral relativa do complexo [Ru-etilT] nos solventes CDCl_3 (em preto), tol-d8 (em vermelho) e CD_2Cl_2 (em azul). Constante cinética (k) e R^2 calculados a partir do *linear fit* a 25°C .

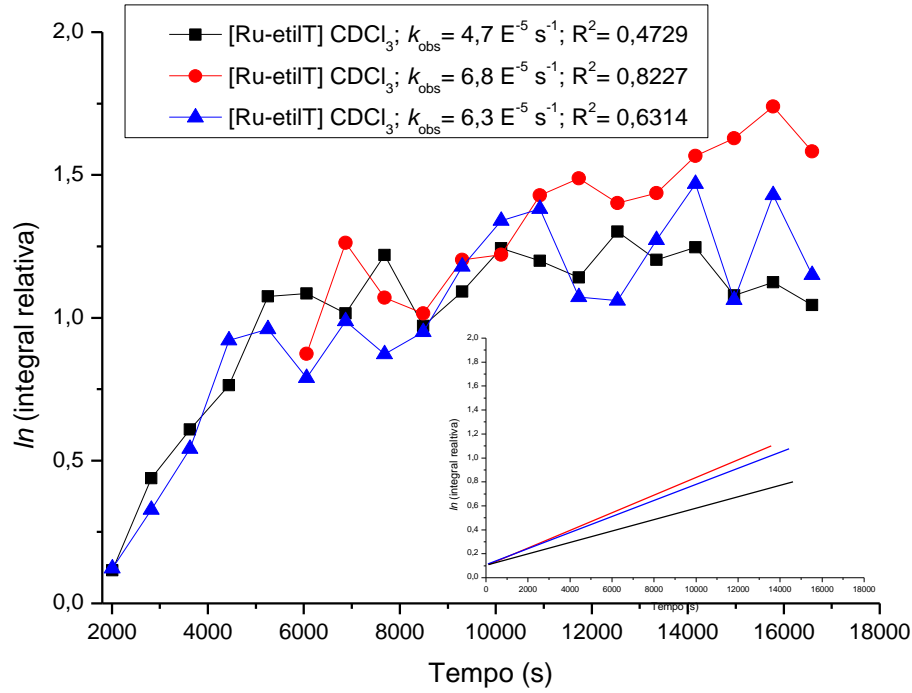
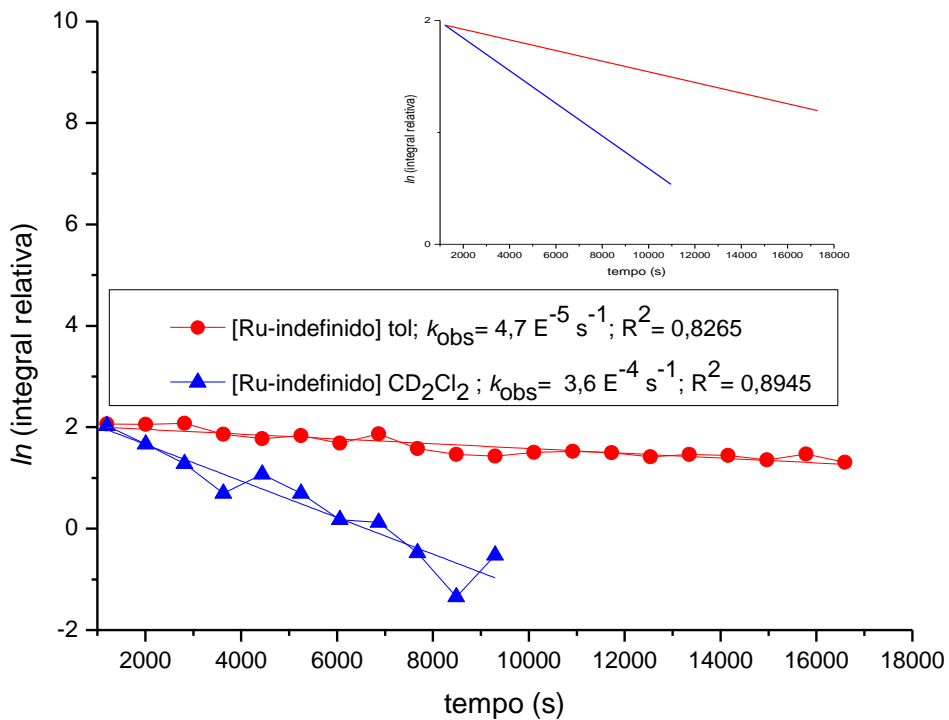


Figura 34: Gráfico \ln da integral relativa do complexo [Ru-Xetil] nos solventes tol-d8 (em vermelho) e CD_2Cl_2 (em azul). Constante cinética (k) e R^2 calculados a partir do *linear fit* a 25°C .



É observado que a reação realizada em CDCl_3 e CD_2Cl_2 a síntese se completa nos

complexos [Ru-butilC] e [Ru-etilC] de forma muito rápida, não conseguindo ser observada por RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$. Utilizando o solvente tolueno-d8 é possível visualizar a formação desses complexos até aproximadamente 50 minutos. Após esse tempo se inicia um processo de degradação deles e a partir desse tempo calculado as k .

Independente do solvente que a reação foi realizada, ocorre a degradação dos complexos [Ru-butilC] e [Ru-etilC] com velocidades diferentes (FIGURA 28 e 32). Usando CDCl_3 é possível observar uma maior constante cinética das suas decomposições, $2,80 \text{ E}^{-4} \text{ s}^{-1}$ com um tempo de meia vida ($t_{1/2}$) de 46 min e para o complexo [Ru-butilC] e $2,10 \text{ E}^{-4} \text{ s}^{-1}$ e um $t_{1/2} = 73$ min no complexo [Ru-etilC]. Em CD_2Cl_2 e tolueno-d8, as k são menores, $1,46 \text{ E}^{-4} \text{ s}^{-1}$ e $1,38 \text{ E}^{-4} \text{ s}^{-1}$, possuindo um $t_{1/2}$ de 65 min e 139 min, respectivamente para o complexo [Ru-butilC] e $1,01 \text{ E}^{-4} \text{ s}^{-1}$ e $7,74 \text{ E}^{-5} \text{ s}^{-1}$ com tempos de meia vida de 58 min (diclorometano-d2) 171 min (tolueno-d8) para o complexo [Ru-etilC]. Outro fato que os solventes influenciam é a concentração dos complexos cinéticos sintetizados usando os ligantes $\text{P}(\text{O}^n\text{Bu})_3$ e $\text{P}(\text{OEt})_3$, como é observado ocorre a formação de um produto ainda não caracterizado [Ru-X] junto aos complexos [Ru-butilC] e [Ru-etilC]. Uma comparação entre a integral relativa do tripleto relacionado ao fosfito coordenado nos complexos cinéticos e a integral do [Ru-X] mostra que em clorofórmio a área relativa do tripleto é 10 e a do singleto do [Ru-X] é 18, quase o dobro, em tolueno a integral é 2 e 4,75 respectivamente, mais que o dobro do complexo esperado, em CD_2Cl_2 é 9,5 do tripleto e 12,5 da outra espécie formada, esses dados referentes ao complexo [Ru-butilC]. Já o complexo [Ru-etilC] em CDCl_3 apresenta uma área relativa do tripleto de 8 e a integral do [Ru-X] é 16, o dobro da espécie esperada, em tolueno a área é de 2 e 7,9 respectivamente, mais que 3x a área do produto [Ru-etilC] e em CD_2Cl_2 apresenta uma área do tripleto de 12,64 e do produto indefinido é de 7,6, nesse caso a concentração de [Ru-etilC] é quase o dobro do produto [Ru-X]. Indicando que na síntese dos complexos [Ru-butilC] e [Ru-etilC] quando utilizado diclorometano a proporção do produto cinético esperado é maior que nos outros solventes utilizados. Os valores das constantes k se mostraram não influenciadas pela polaridade dos solventes, os resultados em clorofórmio que tem as maiores k possuindo uma constante dielétrica (ϵ) = 4,81; valor intermediário entre o tolueno, que tem um $\epsilon = 2,38$, e o diclorometano = 8,95. Mas quando o assunto é a concentração dos produtos cinéticos sintetizados [Ru-butilC] e [Ru-etilC] levando em consideração a integral do tripleto do fosfito coordenado, obtendo-se valores maiores em solventes mais polares.

O complexo [Ru-butilT] e [Ru-etilT] apresentaram k semelhantes usando solventes diferentes. No complexo que contém o ligante tri-*n*-butilfosfito as constantes foram semelhantes usando tolueno e diclorometano, $7,85 \text{ E}^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $8,07 \text{ E}^{-5} \text{ s}^{-1}$ usando clorofórmio

(FIGURA 29). No complexo que contém o ligante tri-etilfosfito em clorofórmio-d apresenta a constante $k = 4,70 \text{ E}^{-5} \text{ s}^{-1}$, em tolueno-d8 = $6,80 \text{ E}^{-5} \text{ s}^{-1}$ e diclorometano-d2 = $6,30 \text{ E}^{-5} \text{ s}^{-1}$ (FIGURA 33). Valores que se aproximam indicam que o solvente não influencia de forma significativa a formação desses complexos.

Na reação envolvendo de síntese do complexo [Ru-2butil] é observado que no solvente tolueno-d8 a sua formação ocorre de maneira mais acelerada, com uma k de $7,85 \text{ E}^{-5} \text{ s}^{-1}$ quando comparado em CDCl_3 e CD_2Cl_2 que possuem constantes $6,98 \text{ E}^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $6,45 \text{ E}^{-5} \text{ s}^{-1}$, respectivamente (FIGURA 30). Esses valores podem se correlacionarem com o consumo da espécie [Ru-Xbutil] livre no sistema que é inversamente proporcional à formação do complexo com dois fosfitos o [Ru-2butil]. O [Ru-Xbutil] tem uma constante cinética em tolueno-d8 de $5,32 \text{ E}^{-5} \text{ s}^{-1}$, com um $t_{1/2}$ de 404 min. Em CDCl_3 é $1,30 \text{ E}^{-4} \text{ s}^{-1}$ um ($t_{1/2}$) de 175 min, e em CD_2Cl_2 é $2,98 \text{ E}^{-4} \text{ s}^{-1}$ um $t_{1/2}$ de 75 mim (FIGURA 31). Já na reação envolvendo a formação do complexo [Ru-2etil] não foram calculados valores cinéticos, tendo em vista a obtenção das áreas relativas não foram lineares, ocasionando em um erro muito grande. Mas foi possível calcular a k na decomposição do complexo [Ru-Xetil] nos solventes diclorometano-d2, possuindo $k = 3,60 \text{ E}^{-4} \text{ s}^{-1}$ e em tolueno-d8 uma constante de $4,70 \text{ E}^{-5} \text{ s}^{-1}$, em clorofoínio-d não foi possível pois o sinal se sobrepõe ao tripleto do complexo [Ru-etilT] (FIGURA 34). Em ambos casos é possível ver que em tolueno a decomposição dessa espécie é uma ordem de grandeza a menos que a mesma em solventes mais polares, mostrando que a baixa polaridade do solvente influencia diretamente na não decomposição dos complexos [Ru-X] e conseqüentemente uma maior velocidade na formação do complexo [Ru-2butil]. Infelizmente os valores do complexo [Ru-2etil] não foram lineares o suficiente para fazer esse comparativo com ele.

4.4 Atividade catalítica em reações de ROMP dos complexos [Ru-butilC] e [Ru-etilC]

Os complexos [Ru-butilC] e [Ru-etilC] foram analisados na polimerização por metáteses de abertura de anel (ROMP) para verificar a eficácia catalítica desses complexos como pré-catalisadores, modificando condições como temperatura, tempo de reação, solvente empregado, proporção molar [Ru]/[NBE] e acidificação do pH no meio. Os estudos foram realizados em sequência e a melhor condição de polimerização para um determinado parâmetro foi utilizado para estudos seguintes.

Foi utilizado inicialmente 2,2 mg (2,1 μmol) do complexo [Ru-butilC], 5 μL (44 μmol) do carbeno etil-2-diazoacetato (EDA) e 200 mg (2,1 mmol) do monômero norboneno (NBE);

proporção molar $[Ru]/[EDA]/[NBE] = 1/20/1000$ em DCM. O complexo [Ru-etilC] foi investigado nas mesmas condições.

Primeiramente foi investigado as melhores condições de temperatura na reação de ROMP (TABELA 4). Foram realizadas em 10 °C, obtendo-se um rendimento de 4% com o complexo [Ru-butilC] e 5% de rendimento com o complexo [Ru-etilC]. Esse baixo rendimento pode estar relacionado a baixa temperatura aplicada na reação, não sendo suficiente para transpor a barreira do ΔH na polimerização via ROMP, tornando um ΔG positivo e uma reação não-espontânea (NEARY, 2017). Normalmente reações de polimerização são prejudicadas em baixas temperaturas. À 50°C obteve-se um rendimento de 10% e 15% para os respectivos complexos, [Ru-butilC] e [Ru-etilC]. Em temperaturas mais elevadas é observado que as reações obtiveram baixos níveis de conversão. Melhores rendimentos foram retirados á 30°C com porcentagens de conversão de 18% para o complexo [Ru-butilC] e 28% para o complexo [Ru-etilC]. A modificação da temperatura é um fator importante que deve ser levado em consideração, tendo em vista que dados cinéticos e termodinâmicos das reações envolvidas estão relacionados a energia fornecida na reação.

Tabela 4: Rendimento de polinorborneno isolado da reação de ROMP em função da temperatura por 2 h; 2,1 μ mol de complexo, 44 mmol de etil-2-diazoacetato, 2,1 mmol de norboneno (NBE) em 3 mL de DCM; proporção molar $[Ru]/[EDA]/[NBE] = 1/20/1000$.

Temperatura (°C)	[Ru-butilC] (%)	[Ru-etilC] (%)
10	4	5
30	18	28
50	10	15

Selecionou-se a temperatura de 30 °C como ideal no momento para continuidade dos estudos da reação de polimerização por metátese e foi investigado então se com o aumento do tempo de reação ocorre o melhoramento da conversão do monômero. (TABELA 5). Entretanto, observou-se que 2 ou 8 h não ocorre uma modificação significativa dos valores de conversão, independente do complexo testado.

Tabela 5: Rendimento de polinorborneno isolado da reação de ROMP em função do tempo de reação à 30 °C; 2,1 μmol de complexo, 44 mmol de etil-2-diazoacetato, 2,1 mmol de norboneno (NBE) em 3 mL de DCM; proporção molar [Ru]/[EDA]/[NBE] = 1/20/1000

Tempo (h)	[Ru-butilC] (%)	[Ru-etilC] (%)
2	18	28
8	21	25

A realização da polimerização modificando o solvente foi realizada utilizando as melhores condições já testadas [Ru]/[EDA]/[NBE] = (1/20/1000) a 30 °C por 2 h de reação. As reações rendimentos melhores em DCM quando comparado ao tolueno (TABELA 6). Blossch e colaboradores estudaram a influência do solvente em reações de polimerização e observaram que solventes com altas constantes dielétricas (ϵ) prejudicam a reação de ROMP pela decomposição do catalisador utilizado. Nos experimentos realizados nessa pesquisa, é possível observar o inverso; o solvente com a maior constante DCM ($\epsilon = 8,93$) apresentou melhor índice de conversão (18 e 28%) quando comparado ao tolueno ($\epsilon = 2,38$) com um rendimento de (6 e 10%). Estudos posteriores sobre a influência do solvente nas reações via ROMP serão realizados para melhor compreensão desse fenômeno.

Tabela 6: - Rendimento de polinorborneno isolado da reação de ROMP em diferentes solventes à 30 °C por 2 h; 2,1 μmol de complexo, 44 mmol de etil-2-diazoacetato, em 3 mL; proporção molar [Ru]/[EDA]/[NBE] = 1/20/1000.

Solvente	[Ru-butilC] (%)	[Ru-etilC] (%)
DCM	18	28
Tolueno	6	10

A última variação de condição que foi realizada modificamos a proporção de complexo para monômero de 1:1000 para 1:5000, mantendo as melhores condições confirmadas até o momento: 30 °C por 2h em DCM. É observado que o aumento da concentração de norboneno não melhora o rendimento da reação, com conversão de 12% e 17% para os complexos [Ru-butilC] e [Ru-etilC], respectivamente (TABELA 7).

Tabela 7: Rendimento de polinorborneno isolado da reação de ROMP em função da proporção molar [Ru]/[EDA]/[NBE] à 30 °C; 2,1 μmol de complexo, 44 mmol de etil-2-diazoacetato, 2,1 mmol de norboneno (NBE) em 3 mL de DCM; = 1/20/1000.

[Ru]/[NBE]	Quantidade de NBE (mmol)	[Ru-butilC] (% de conversão)	[Ru-etilC] (%de conversão)
1:1000	2,1	18%	28%
1:5000	10,5	12%	17%

Considerando que os fatores investigados (temperatura, tempo de reação, solvente e quantidade de monômero) não resultaram em aumentos de rendimentos, bem como sabendo que norborneno apresenta tensão anelar favorável à abertura do anel, favorecendo ROMP, pensou-se que seria então relativo a uma baixa reatividade dos complexos. Isso se faria até pela diminuição da densidade eletrônica no centro metálico, como definido pelos potenciais de oxidação, o que não seria o suficiente para ativação molecular do substrato. Assim, com a intenção de investigar esse fato, realizou-se a ação de ácidos no meio reacional, com a finalidade de “protonar” um dos ligantes na esfera de coordenação do complexo para ocasionando sua descoordenação e melhorar a reatividade; mesmo o complexo sendo pentacoordenado do tipo pirâmide de base quadrada.

A polimerização via ROMP dos complexos foi realizada utilizando três ácidos diferentes (TABELA 8): o ácido acético ($pK_a = 4,75$), o ácido fosfórico que possui 3 hidrogênios ácidos ($pK_a = 2,12; 7,21$ e $12,67$) e o ácido clorídrico ($pK_a = - 6,3$) utilizando as mesmas concentrações em todos os estudos ($[Ru]/[ácido] = 1/25$), usando as melhores condições descritas até o momento.

Utilizando o CH_3COOH é observado baixos rendimentos, tanto para o complexo [Ru-butilC] (4%), como para o complexo [Ru-etilC] (9%), mostrando rendimentos menores que os observados em sua ausência. Usando o ácido fosfórico, foi obtido um rendimento melhor no complexo [Ru-butilC] (21 %) comparado ao [Ru-etilC] (10%) ainda não visto em nenhuma condição utilizada até o momento, mostrando uma inversão de rendimentos entre os catalisadores. Essa observação é válida nas medidas realizadas até o momento. Já utilizado o HCl, o rendimento com o complexo [Ru-butilC] melhorou consideravelmente, obtendo-se 54%, valor, melhor que sem a utilização dos ácidos, bem como em relação aos demais ácidos. O complexo [Ru-etil] apresentou um rendimento melhor quando comparado aos outros ácidos e um rendimento próximo quando não utilizado ácido.

Esses valores podem ser explicados pela protonação dos ligantes labilizados PPh_3 ($pK_a = 7,64$ em acetonitrila) ou $P(OR)_3$ ($pK_a < 7,64$) nas etapas de indução e iniciação, ocasionando

que eles não participem da competição pelo centro metálico do complexo com o norboneno (P'POO, 2007).

Tabela 8: Rendimento de polinorborneno isolado da reação de ROMP em presença de ácido, por 2 h à 30 °C; 2,1 μmol de complexo, 44 mmol de etil-2-diazoacetato, 2,1 mmol de norboneno (NBE) em 3 mL de DCM; proporção molar [Ru]/[EDA]/[NBE] = 1/20/1000.

Ácido	[Ru-butilC] (%)	[Ru-etilC] (%)
CH ₃ COOH	4	9
H ₃ PO ₄	21	10
HCl	54	33

5.0 CONCLUSÕES

Os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{P}(\text{O}^i\text{Bu})_3]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{P}(\text{OEt})_3]$ que foram isolados são inéditos na literatura e foram confirmados por espectrofotometria na região do UV-Vis, ressonância magnética nuclear de ^1H e $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$, espectrometria de massas MALDI-TOF, voltametria cíclica e FTIR. O deslocamento químico dos sinais dos fosfitos e das fosfinas coordenados indicam a formação de um complexo pirâmide de bases quadrada, onde as fosfinas estão no plano equatorial trans aos cloretos e o fosfito no plano axial.

Com modificação espectral dos complexos [Ru-butilC] e [Ru-etilC] em solução, a investigação cinética modificando a temperatura mostra a influência dela na transformação desses complexos. Em temperaturas menores que $16\text{ }^\circ\text{C}$ não ocorreu modificação de coloração e de espectro durante as 3 h de acompanhamento, em temperaturas maiores a transformação dos complexos é notada e constantes cinéticas (k) confirmam que o aumento da temperatura influencia nas velocidades das transformações. Usando a equação de Eyring para a calcular a entalpia de transição (ΔH_\ddagger^+) e entropia de transição (ΔS_\ddagger^+) obteve-se valores positivos para a $\Delta H_\ddagger^+ = + 81\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $+ 62\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e valores negativos para $\Delta S_\ddagger^+ = - 44\text{ mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ e $- 105,4\text{ mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ para os complexos [Ru-butilC] e [Ru-etilC] respectivamente, indicando uma influência no solvente nessa reação de pseudo-primeira ordem, por meio da solvatação dos complexos em um mecanismo associativo.

O acompanhamento *in situ* por RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ em vários solventes e a espectrometria de massas confirmou a formação de produtos que são favorecidos termodinamicamente por modificação espacial dos ligantes $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{P}(\text{O}^i\text{Bu})_3]$ -termodinâmico e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{P}(\text{OEt})_3]$ -termodinâmico e complexos que são formados por substituição de um ligante fosfina por um fosfito, dando origem aos complexos $[\text{RuCl}_2\text{PPh}_3(\text{P}(\text{O}^i\text{Bu})_3)_2]$ e $[\text{RuCl}_2\text{PPh}_3(\text{P}(\text{OEt})_3)_2]$. As constantes cinéticas k na decomposição dos complexos [Ru-butilC] e [Ru-etilC] mostram que em clorofórmio essa degradação ocorre mais rapidamente e que não é influenciado pela polaridade dos solventes, entretanto em solventes mais polares a reação para a síntese dos complexos cinéticos apresenta melhores rendimentos.

A reação de polimerização via ROMP mostrou melhores resultados utilizando temperaturas intermediárias ($30\text{ }^\circ\text{C}$), com uma concentração $[\text{Ru}]:[\text{NBE}] = 1:1000$, durante 2 h de reação e utilizando o solvente mais polar (DCM). Os rendimentos nessas condições foram de 18% para o complexo [Ru-butilC] e 28% para o [Ru-etilC]. Com baixos rendimentos a utilização de ácido como ativador catalítico foi testado e rendimentos melhores foram

encontrados sendo diretamente proporcional a força do ácido aplicado. Usando HCl o rendimento do complexo que possui o ligante $P(O^iBu)_3$ foi de 54%, para composto de coordenação que contém o $P(OEt)_3$ coordenado sua conversão foi de 31%.

Concluindo, esse estudo buscou contribuir com o desenvolvimento na síntese, caracterização, estudos cinéticos e termodinâmicos e aplicabilidade em reações de metátese por ROMP de complexos a base de fosfanos (PPh_3 e $P(OR)_3$) em especial os fosfitos. Para trabalhos futuros seria interessante: Síntese de complexos usando outros fosfitos como diferentes características eletrônicas e estéricas, além de calcular os dados cinéticos e termodinâmicos; caracterização dos complexos com EDA e ativados por HCl, para identificar a espécie ativa na catálise; e calcular a energia de ativação da ROMP com e sem a presença de ácido.

6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTRUC, D. The metathesis reactions: from a historical perspective to recent developments. **New Journal of Chemistry**, Cambridge, v. 29, n. 1, p. 42-56, 2005.
- ATKINS, P.; WILLIAN P. **Shriver and Atkins' inorganic chemistry**, 5.ed. New York W, H. Freeman 2010,
- BANCROFT, D. P.; LEPRE, C. A.; LIPPARD, S. J. Platinum-195 NMR kinetic and mechanistic studies of cis-and trans-diamminedichloroplatinum (II) binding to DNA. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 112, n. 19, p. 6860-6871, 1990.
- BANTREIL, X.; POATER, A.; URBINA-BLANCO, C. A.; BIDAL, Y. D.; FALIVENE, L.; RANDALL, R. A. M.; CAVALLO, L.; SLAWIN, A. M. Z.; CAZIN, C. S. J.. Synthesis and reactivity of ruthenium phosphite indenylidene complexes. **Organometallics**, Washington, v. 31, n. 21, p. 7415-7426, 2012.
- BIELAWSKI, C. W.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v. 32, n. 1, p. 1-29, 2007.
- BLOSCH, S. E.; ALABOALIRAT, M.; EADES, C. B.; SCANNELLI, S. J.; MATSON, J. B. Solvent effects in grafting-through ring-opening metathesis polymerization. **Macromolecules**, Washington, v. 55, n. 9, p. 3522-3532, 2022.
- CHAUVIN, Y. Olefin metathesis: The early days (Nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 45, n. 23, p. 3740-3747, 2006.
- CHAUVIN, Y.; GRUBBS, R. H.; SCHROCK, R. R. The Nobel Prize in Chemistry 2005. **Dev. Metathesis Method Org. Synth.**, The Royal Swedish Academy of Sciences, 2005
- COTTON, F. A.; Wilkinson, G. **Advanced inorganic chemistry**. New York : Wiley, 1999, 5th ed.
- EIVGI, O.; VAISMAN, A.; NECHMAD, N. B.; BARANOV, M.; LEMCOFF, N. G. Latent ruthenium benzylidene phosphite complexes for visible-light-induced olefin metathesis. **ACS Catalysis**, Washington, v. 10, n. 3, p. 2033-2038, 2019.
- EIVGI, O.; PHATAKE, R. S.; NECHMAD, N. B.; LEMCOFF, N. G. Light-activated olefin metathesis: catalyst development, synthesis, and applications. **Accounts of Chemical Research**, Washington v. 53, n. 10, p. 2456-2471, 2020.
- EIVGI, O.; GUIDONE, S.; FRENKLAH, A.; KOZUCH, S.; GOLDBERG, I.; LEMCOFF, N. G. Photoactivation of ruthenium phosphite complexes for olefin metathesis. **ACS Catalysis**, Washington v. 8, n. 7, p. 6413-6418, 2018.
- EL SEOUD, O. A.; BAADER, W. J.; BASTOS, E. L. Practical chemical kinetics in solution. *In*: **ENCYCLOPEDIA of physical organic chemistry**, New York, John Wiley, 2016, p. 1-68,

- FAULKNER, J.; EDLIN, C. D.; FENGAS, D.; PREECE, I.; QUAYLE, P.; RICHARDS, S. N. Intramolecular metathesis versus Kharasch reactions using the Grubbs metathesis catalyst: towards catalyst economy. **Tetrahedron letters**, Oxford v. 46, n. 14, p. 2381-2385, 2005.
- FOGG, D. E.; DOS SANTOS, E. N. Tandem catalysis: a taxonomy and illustrative review. **Coordination chemistry reviews**, Lausanne v. 248, n. 21-24, p. 2365-2379, 2004.
- GOODMAN, H.; MEI, L.; GIANETTI, T. L. Molecular orbital insights of transition metal-stabilized carbocations. **Frontiers in Chemistry**, Lausanne v. 7, p. 365, 2019).
- GRELA, K. **Olefin metathesis: theory and practice**. New York, John Wiley, 2014.
- GRUBBS, R. H.; O'LEARY, D. J. **Handbook of Metathesis: applications in organic synthesis**. New York, John Wiley, 2015..
- GRUBBS, R. H. Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (Nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 45, n. 23, p. 3760-3765, 2006.
- GRUBBS, R. H. The development of functional group tolerant ROMP catalysts. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, Philadelphia, v. 31, n. 11, p. 1829-1933, 1994.
- HENNION, C.; JONASSON, K. J.; WENDT, O. F.; ROODT, A. Kinetic and mechanistic investigation of the substitution reactions of four and five co-ordinated rhodium stibine complexes with a bulky phosphite. **Dalton Transactions**, Cambridge, v. 42, n. 39, p. 14134-14139, 2013.
- HILF, S.; KILBINGER, A. F. M. Functional end groups for polymers prepared using ring-opening metathesis polymerization. **Nature chemistry**, Berlin, v. 1, n. 7, p. 537-546, 2009.
- HOVEYDA, A. H.; SCHROCK, R. R. Catalytic asymmetric olefin metathesis. **Chemistry—A European Journal**, Weinheim, v. 7, n. 5, p. 945-950, 2001.
- HOVEYDA, A. H.; ZHUGRALIN, A. R. The remarkable metal-catalysed olefin metathesis reaction. **Nature**, Berlin v. 450, n. 7167, p. 243-251, 2007.
- IVIN, K. J.; MOL, J. C. **Olefin metathesis and metathesis polymerization**. San Diego, Academic press, 1997.
- JOVER, J.; CIRERA, J. Computational assessment on the Tolman cone angles for P-ligands. **Dalton Transactions**, Cambridge v. 48, n. 40, p. 15036-15048, 2019.
- LIU, P.; AI, C. Olefin metathesis reaction in rubber chemistry and industry and beyond. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington v. 57, n. 11, p. 3807-3820, 2018.
- MALCOLMSON, S. J.; MEEK, S. J.; SATTELY, E. S.; SCHROCK, R. R.; HOVEYDA, A. H. Highly efficient molybdenum-based catalysts for enantioselective alkene metathesis. **Nature**, Berlin v. 456, n. 7224, p. 933-937, 2008.
- MIKUS, M. S.; TORKER, S.; XU, C.; LI, B.; HOVEYDA, A. H. Pentacoordinate ruthenium (II) catecholthiolate and mercaptophenolate catalysts for olefin metathesis: anionic ligand exchange and ease of initiation. **Organometallics**, Washington v. 35, n. 22, p. 3878-3892, 2016.

MÜLLER, D. S.; RAOUL, Y.; NÔTRE, J. L.; BASLÉ, O.; MAUDUIT, M. In situ generation of ru-based metathesis catalyst. a systematic study. **ACS Catalysis**, Washington v. 9, n. 4, p. 3511-3518, 2019.

NEARY, W. J.; KENNEMUR, J. G. Variable temperature ROMP: leveraging low ring strain thermodynamics to achieve well-defined polypentenamers. **Macromolecules**, Washington v. 50, n. 13, p. 4935-4941, 2017.

O'LEARY, D. J.; GRUBBS, R. H. **Handbook of metathesis: applications in organic synthesis**. New York, John Wiley, 2015, Vol. 2.

PLUTINO, M. R.; OTTO, S.; ROODT, A.; ELDING, L. I. Reaction mechanism for olefin exchange at chloro ethene complexes of platinum (II). **Inorganic chemistry**, Washington v. 38, n. 6, p. 1233-1238, 1999.

P'POO, S. J.; SCHANZ, HJ.. Reversible inhibition/activation of olefin metathesis: a kinetic investigation of ROMP and RCM reactions with Grubbs' catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, Washington v. 129, n. 46, p. 14200-14212, 2007.

SANFORD, M. S.; LOVE, J. A.; GRUBBS, R. H. Mechanism and activity of ruthenium olefin metathesis catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, Washington v. 123, n. 27, p. 6543-6554, 2001.

SCHROCK, R. R. Metathesis by molybdenum and tungsten catalysts. **CHIMIA International Journal for Chemistry**, Bern v. 69, n. 7-8, p. 388-392, 2015.

SCHROCK, R. R. Multiple metal-carbon bonds for catalytic metathesis reactions (Nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim v. 45, n. 23, p. 3748-3759, 2006.

SUTTHASUPA, S.; SHIOTSUKI, M.; SANDA, F. Recent advances in ring-opening metathesis polymerization, and application to synthesis of functional materials. **Polymer journal**, London v. 42, n. 12, p. 905-915, 2010.

TOLMAN, C. A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. **Chemical reviews**, Washington v. 77, n. 3, p. 313-348, 1977.

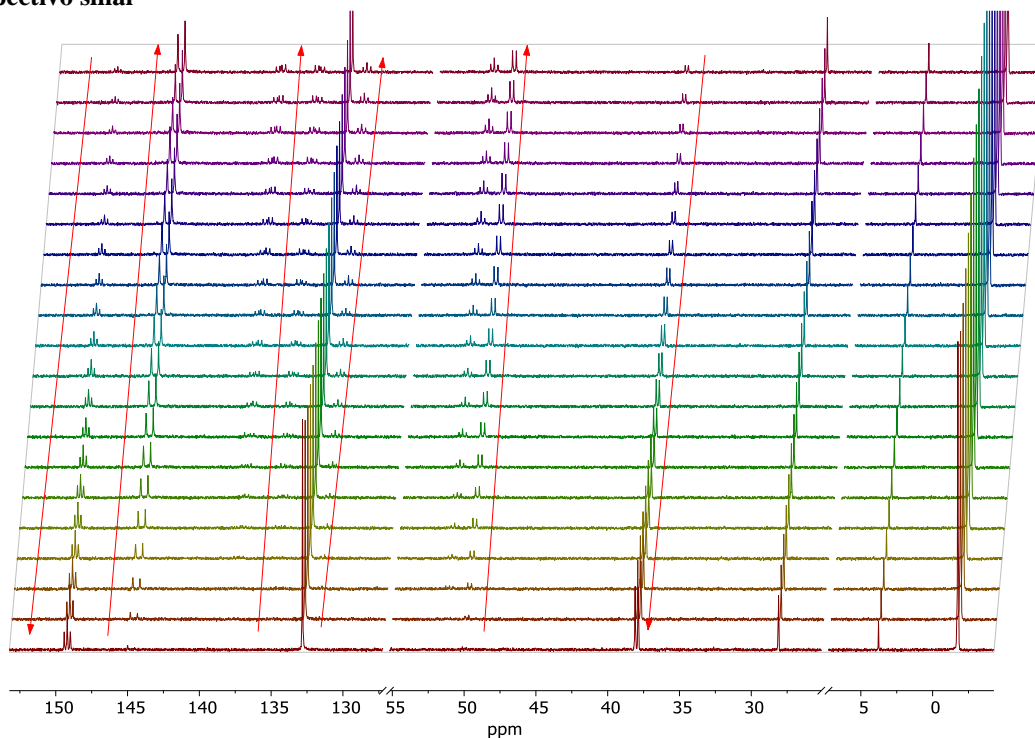
URBINA-BLANCO, C. A.; BANTREIL, X.; WAPPEL, J.; SCHMID, T. E.; SLAWIN, A. M. Z.; SLUGOVIC, C.; CAZIN, C. S. J. Mixed N-Heterocyclic Carbene/Phosphite Ruthenium Complexes: The Effect of a Bulkier NHC. **Organometallics**, Washington v. 32, n. 21, p. 6240-6247, 2013.

VAQUERO, M.; VARGAS, S.; SUÁREZ, A.; GARCÍA-GARRIDO, S. E.; ÁLVAREZ, E.; MANCERA, M.; PIZZANO, A.. Synthesis, characterization, and reactivity of ruthenium bis-allyl complexes with chiral phosphine-phosphite ligands. **Organometallics**, Washington v. 31, n. 9, p. 3551-3564, 2012.

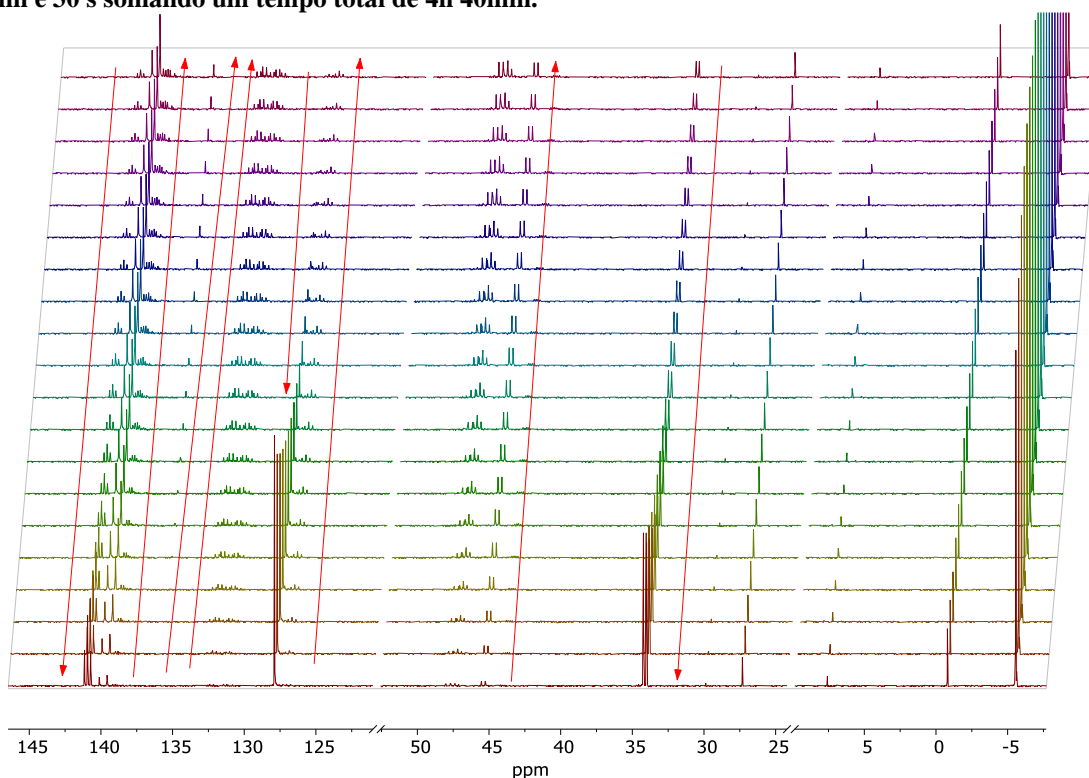
WENDT, O.; ELDING, L. trans Effect and trans influence of triphenyl-stibine and-phosphine in platinum (II) complexes. a comparative mechanistic and structural study. **Journal of the Chemical Society**, Dalton Transactions, Cambridge, n. 24, p. 4725-4732, 1997.

ANEXOS

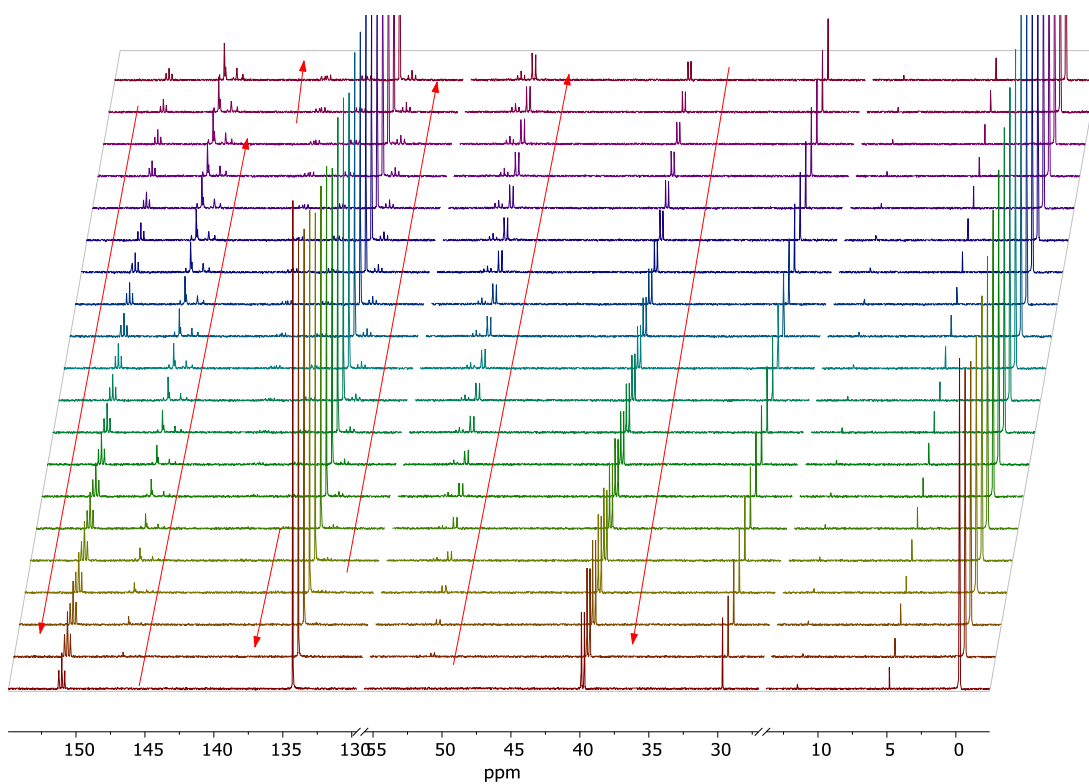
Anexo 1: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ da transformação da reação entre o precursor [P.M.] com o ligante $\text{P}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ em tolueno- d_8 a 25°C . Setas indicativas (em vermelho) mostram o crescimento ou a decaimento do respectivo sinal



Anexo 2: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ da transformação do produto cinético para o termodinâmico em CD_2Cl_2 do complexo [Ru-butil]. primeiro espectro retirado em 20 min, os espectros seguintes foram retirados a cada 13 min e 30 s somando um tempo total de 4h 40min.



Anexo 3: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ da transformação da reação entre o precursor [P.M.] com o ligante $\text{P}(\text{OEt})_3$ em tolueno- d_8 a 25°C . Setas indicativas (em vermelho) mostram o crescimento ou a decaimento do respectivo sinal



Anexo 4: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ da transformação do produto cinético para o termodinâmico em CD_2Cl_2 do complexo [Ru-etil]. primeiro espectro retirado em 20 min, os espectros seguintes foram retirados a cada 13 min e 30 s somando um tempo total de 4h 40min.

