UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Efeitos Eletrônicos e Estéricos de Ligantes Ancilares: Relação Estrutura-Reatividade em Complexos do Tipo [RuCl₂(PPh₃)_x(amina)_y] para Polimerização de Olefinas via Metátese

José Luiz Silva Sá

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de doutor em ciências.

Orientador: Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto

São Carlos, 2011

Dedicatória

MÃE

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

FILHO

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

(José Luiz, ao meu filho amado Rafael)

SILVIA

Por cada telefonema, por cada palavra de apoio, por cada sorriso e por cada volta. Pelas boas lembras, e pela certeza de um futuro maravilhoso. Por tantos sonhos, por tantas conquistas, por tanta cumplicidade. Por tanto carinho, por tanto afeto, por tanto respeito. Por cada minuto de preocupação, por cada gota de lágrima derramada de saudade, por cada passo em direção a um abraço. E principalmente por tanto amor, dedico esta Dissertação à minha mulher Silvia Pereira de Matos. Aos meus avós, **Pedro** e **Aleluia** pelo amor e preocupação que sempre tiveram por mim. Não seria possível chegar até aqui sem os exemplos de força, honestidade e responsabilidade que vieram das palavras e conselhos dos meus queridos avós.

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

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

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

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

AGRADECIMENTOS

- A Deus, pela saúde, pelos amigos e família. Agradeço também por cada dia em São Carlos, por cada volta em paz para casa e por cada retorno.
- Ao professor Benedito, por todo apoio para a realização desta pesquisa e também pela amizade.
- Ao professor Nouga pela amizade e incentivo, pelos conselhos e por acreditar na capacidade de seus ex-alunos como pesquisadores.
- A cada membro da família São Carlense, especialmente: Magão, Baxim, Tipão, Evânia, Camila, Baiano, tiaguinho, Dane, Henrrique, Larissa e todos os amigos que já passaram pelo Laboratório de Química Inorgânica e Analítica.
- Aos grandes amigos do laboratório de cachaça: Wendel, Itapira, Carlão, Felipe, e etc.
- Ao companheiro de pesquisa e amigo Duzão, pela amizade e parceria neste trabalho.
- A Silvia e Andréia da secretaria da pos-graduação, pelo bom trabalho e dedicação
- Aos queridos amigos e amigas de Teresina: Romero, Dayane, Rubim, Juliana, Kelson, Dulce, Joelma, Lucivane, Brandão, todos os amigos da graduação na UESPI e etc.

Sumário

	LISTA DE FIGURAS	i
	LISTA DE ESQUEMAS E TABELAS	ii
	LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	iii
	LISTA DE ESTRUTURAS OU FÓRMULAS	iv
	RESUMO	v
	ABSTRACT	vi
1.	INTRODUÇÃO	1
1.1.	Alguns Aspectos sobre Metátese de Olefinas	1
1.2.	Tipos de Catalisadores para Reações de Metátese	5
1.3.	Alguns Aspectos sobre a ROMP	7
1.4.	A Catálise em ROMP	9
1.5.	A pesquisa no Grupo	12
1.6.	Proposta de trabalho	15
2.	OBJETIVOS	17
3.	PARTE EXPERIMENTAL	18
3.1.	Procedimento geral	18
3.2.	Equipamentos	18
3.3.	Síntese dos complexos	19
3.3.1.	Síntese do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	19
3.3.2.	Síntese do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ pip] (1)	20
3.3.3.	Síntese do complexo [$RuCl_2(PPh_3)_2pep$] (2)	20
3.3.4.	Síntese do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃)(pep)(isn)] (3)	20

3.3.5.	Síntese do monômero oxaNBE-OMe	21
3.4.	Procedimento para polimerização e copolimerização	21
3.4.1.	Polimerização de NBE ou NBD	21
3.4.2	Copolimerização de NBE com NBE	21
3.4.3.	Polimerização de OxaNBE-OMe	22
3.4.4.	Copolimerização de NBE com OxaNBE-OMe	22
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1.	Caracterização dos complexos	23
4.1.1.	Caracterização do complexo 1	23
4.1.2.	Caracterização do complexo 2	24
4.1.2.1.	Caracterização no estado sólido	24
4.1.2.2.	Ressonância magnética nuclear de ${}^{31}P{}^{1}H$ do complexo 2	26
4.1.3.	Caracterização do complexo 3	29
4.1.3.1.	Caracterização no estado sólido	29
4.1.3.2.	Ressonância magnética nuclear de ³¹ P do complexo 3	30
4.2.	Atividade catalítica dos complexos em ROMP de NBE	32
4.2.1	. Atividade catalítica co complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃].	32
4.2.2.	ROMP de NBE com 1 como iniciador.	34
4.2.3.	ROMP de NBE com 2 como iniciador.	35
4.2.4.	ROMP de NBE com 3 como iniciador.	40
4.2.5.	ROMP de NBD com 1 como iniciador.	44
4.2.6.	ROMP de NBD com 2 como iniciador.	49
4.2.7.	ROMP de NBD com 3 como iniciador.	55
4.3.	Atividade catalítica dos complexos em ROMCP de NBE e NBD.	57
4.3.1.	Atividade catalítica dos complexos 1 e 2 para ROMCP de NBE e	58

NBD.

4.3.1.1.	Rendimento e solubilidade dos copolímeros	58
4.3.1.2.	Estudos de RMN ¹³ C dos compolímeros	62
4.4.	Atividade catalítica dos complexos 1 e 2 em ROMP de oxaNBE-	67
	OMe e ROMCP de oxaNBE-OMe com NBE.	
4.4.1.	Rendimento e características dos polímeros e copolimeros.	67
4.4.2.	Estudos de RMN de ³¹ C para poli(oxaNBE-OMe)	70
5.	CONCLUSÃO	73
6.	REFERÊNCIAS	75
7.	ARTIGOS	
7.1	Publicados	
7.2	Aceitos	
7.3	Submetidos	
8.	CURRICULUM	

8.1 Curruculum lattes

Lista de Figuras

Figura 1.1	Exemplos de catalisadores de Grubbs e Schrock. 6	
Figura 1.2	Complexos [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] e [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ pip].	14
Figura 4.1	Espectros na região do infravermelho dos complexo 2 (B) e do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (A), em pastilha de CsI (1:100 mg).	25
Figura 4.2	Espectros de RMN de ${}^{31}P{}^{1}H$ do complexo 2 em CDCl ₃ . A) solução pura; B) em presença de excesso de PPh ₃ ; C) em presença de excesso de pep, a 25 °C.	27
Figura 4.3	Espectros na região do infravermelho do complexo 3 (A) e do complexo 2 (B), em pastilha de CsI (1:100 mg).	30
Figura 4.4	Espectro de RMN de ${}^{31}P{}^{1}H$ do complexo 3 em CDCl ₃ .	31
Figura 4.5	Ilustração da provável estrutura do complexo 3 em solução.	31
Figura 4.6	Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ de poliNBE em CDCl ₃ sintetizado com o complexo 2 como iniciador com 2 mL por 60 min, a 25 °C.	38
Figura 4.7	Ilustração da estrutura de poliNBE.	39
Figura 4.8	Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ de poliNBE em CDCl ₃ sintetizado com o complexo 3 como iniciador em 2 mL por 120 min, a 25 °C.	42
Figura 4.9	Rendimentos de poliNBD sintetizado com 1 em diferentes tempos (5, 30, 60 e 120 min) e volume de solvente (2, 4, 6 e 8 mL) na presença de 5 μ l de EDA, [NBD]/[1] = 5000, a 40 °C em atmosfera de Ar.	44
Figura 4.10	Rendimentos de poliNBD sintetizados com 1 em diferentes tempos (5, 30, 60 e 120 min) e volume de solvente (2, 4, 6 e 8 mL) na presença de 5 μ l de EDA, [NBD]/[1] = 5000, a 40 °C em atmosfera de ar.	46
Figura 4.11	Espectro de RMN de ¹ H de NBD em solução pura de CDCl ₃ a 25 °C.	47
Figura 4.12	Espectro de RMN de ¹ H da reação entre NBD e o complexo 1 em CDCl ₃ , a 25 °C.	48

- **Figura 4.13** Espectro de RMN COSY da reação entre NBD e o complexo **1** em 49 CDCl₃, 25 °C.
- Figura 4.14 Rendimento de poliNBD sintetizado com 2 como iniciador em 50 diferentes tempos (5, 30, 60 e 120 min) e volume de solvente (2, 4, 6 e 8 mL) na presença de 5 μl de EDA, [NBD]/[2] = 5000, a 25 °C em atmosfera de argônio.
- Figura 4.15 Rendimentos de poliNBD sintetizado com 2 como iniciador em 51 diferentes tempos (5, 30, 60 e 120 min) e volume de solvente (2, 4, 6 e 8 mL) na presença de 5 μl de EDA, [NBD]/[2] = 5000, a 25 °C em atmosfera de ar.
- **Figura 4.16** Espectro de RMN de ¹H da reação entre NBD e o complexo $2 \text{ em } 53 \text{ CDCl}_3, 25 \text{ °C}.$
- **Figura 4.17** Espectro de RMN COSY da reação entre NBD e o complexo **2** em 53 CDCl₃, 25 °C.
- **Figura 4.18** Ilustração da ROMP de NBD e formação de ligações cruzadas. 56
- Figura 4.19 Rendimento de poli(NBE-co-NBD) sintetizado com 1 (símbolo 59 vazio) ou 2 (símbolo cheio) como iniciador em função da fração molar NBE:NBD. Os experimentos foram realizados em diferentes tempos (5, 30, 60 e 120 min) em 2 mL de solvente na presença de 5 μl de EDA, [NBE + NBD]/[Ru] = 5000 a 40 °C, em atmosfera de Ar.
- **Figura 4.20** Ilustração da coordenação do NBD ao centro metálico após a 61 ROMP do NBE; impedimento da dupla coordenação do NBD.
- Figura 4.21 Espectro de RMN de ¹³C{¹H} do copolímero sintetizado com 2 63 como iniciador, na proporção NBE:NBD 0,8:0,2 por 5 min a 40 °C. Quadro a para a região de carbonos saturados; Quadro b para a região de carbonos olefínicos; Quadro c é um insert do quadro a. As atribuições são de acordo com a Tabela 4.5.
- **Figura 4.22** Ilustração da estrutura do copolímero considerando as díades 64 M1M1, M1M2, M2M2 e M2M1.
- **Figura 4.23** Espectros de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ de copolímeros sintetizados com 2 65 em diferentes razões NBE:NBD, por 5 min a 40 °C.
- **Figura 4.24** Espectros de RMN de ¹³C{¹H} de copolímeros sintetizados com 1 66 como iniciador em diferentes razões NBE:NBD por 120 min a 40 °C.
- Figura 4.25 Ilustração da reação de obtenção do monômero oxaNBE-OMe. 67
- **Figura 4.26** Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ de poli(oxaNBE-OMe) sintetizado 71

com **2** como iniciador por 24 h em 2 mL a 40 °C com [oxaNBE-OMe]/[**2**] = 100, em atmosfera de Ar.

Figura 5.1Ilustração das estruturas da série de aminas cíclicas.74

Lista de Esquemas e Tabelas

Esquemas

Esquema 1.1	Exemplo de reação de metátese de olefinas. 1	
Esquema 1.2	Mecanismo "quase-ciclobutano" para reações de ROMP. 2	
Esquema 1.3	Mecanismo para ROMP proposto por Chavin. 2	
Esquema 1.4	Principais reações de metátese. 3	
Esquema 1.5	Estrutura de polidiciclopentadieno (A) e polinorborneno (B). 4	
Esquema 1.6	Mecanismo da ROMP. 7	
Esquema 1.7	Reação de backbiting. 9	
Esquema 4.1	Ilustração das formas isoméricas do complexo 1 . 24	
Esquema 4.2	Ilustração das prováveis estruturas do complexo 2 em solução. 28	
Esquema 4.3	Ilustração das prováveis estruturas do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] em solução.	33
Esquema 4.4	Ilustração do mecanismo de ROMP para NBD considerando a 55 dupla coordenação.	
Esquema. 4.5	Ilustração do mecanismo da ROMCP com NBE e NBD como comonômeros.	58

Tabelas

- **Tabela 4.1**Rendimento, M_w e IPD de poliNBE sintetizado com 2 em 35
função do tempo (t) e volume de solvente (v) em atmosfera de
Ar ou ar; 5 µL de EDA, [NBE]/[2] = 5000, 25 °C.
- **Tabela 4.2**Atribuições, deslocamentos químico e σ_c do espectro de 39
poliNBE sintetizado com 2 como iniciador em 2 mL por 60
min, a 25 °C.

- **Tabela 4.3**Rendimento, M_w e IPD de poliNBE sintetizado com 3 em 40
função do tempo (t) e volume de solvente (v) em atmosfera de
Ar ou ar; 5 μ L de EDA, [NBE]/[2] = 5000, 25 °C.
- **Tabela 4.4**Atribuições, deslocamentos químico e σ_c do espectro de 43
poliNBE sintetizado com 3 como inicidador com 2 mL por
120 min, a 25 °C.
- **Tabela 4.5**Deslocamentos químico atribuídos para os sinais no espectro65de RMN de $C^{13}{^{1}H}$ do copolímero sintetizado com 2 numa
razão 0,8:0,2 por 5 min a 40 °C.
- **Tabela 4.6**Deslocamentos químico atribuídos para os sinais no espectro67de RMN de $C^{13}{}^{1}H$ do copolímero sintetizado com 1 ou 2 na
região dos carbonos $C^{1',4'}$ e $C^{1,4}$ em diferentes proporções
NBE:NBD.
- **Tabela 4.7**Rendimento, IPD e M w de poli(oxaNBE-OMe) e 69
poli(oxaNBE-OMe-co-NBE) sintetizados com 2 como
iniciador em presença de 5 μ L de EDA por 24 h, a 40 °C.
- Tabela 4.8Grupos e respectivos deslocamentos químicos de 72
poli(oxaNBE-OMe) sintetizados com 2 como iniciador em
presença de 5 μL de EDA por 24 h, a 40 °C.

Lista de Símbolos e Abreviaturas

ADMET	Metátese de dienos acíclicos
СМ	Metátese cruzada
EDA	Etildiazoacetato
IPD	Índice de polidispersidade
ISN	Isonicotinamida
M _n	Massa molecular média
$M_{\rm w}$	Massamolecular ponderada
NBD	Norbornadieno
NBE	Norborneno
PEP	Peridroazepina
PIP	Piperidina
PPh ₃	Trifenilfosfina
RCM	Metátese por fechamento de anel
ROM	Metátese por abertura de anel
ROMCP	Copolimerização por abertura de anel via metátese
ROMP	Polimerização por abertura de anel via metátese

Lista de Estruturas ou Fórmulas

[RuCl₂(PPh₃)₃]

[RuCl₂(PPh₃)₂pip] Complexo 1

[RuCl₂(PPh₃)₂pep] Complexo 2

[RuCl₂(PPh₃)pepisn] Complexo 3

Norborneno	
Norbornadieno	
EDA	[™] N ⁺ OH
Isonicotinamida	NH ₂
Peridroazepina	
Piperidina	N _H



Resumo

Os complexos do tipo $[RuCl_2(PPh_3)_2amina]$, amina = pip (1) ou pep (2), foram estudados como iniciadores catalíticos para reações de ROMP de NBE, NBD e oxaNBE-OMe e na ROMCP de NBE com NBD e oxaNBE-OMe com NBE. O complexo $[RuCl_2(PPh_3)(pep)(isn)]$ (3) foi estudado na ROMP de NBE e NBD. Os complexos 2 e 3 são inéditos e suas caracterizações são discutidas e correlacionadas com o complexo com 1. As reações de catálises foram realizadas com variações de tempo, volume de solvente e temperatura, em atmosfera de Ar ou ar e na presença de EDA.

O rendimento foi quantitativo na ROMP de NBE com o complexo 1 em 2 mL de CHCl₃, por 5 min a 25 °C em Ar, com IPD de 1,9 e M_w na ordem de 10^6 g mol⁻¹. Com o complexo 2, os rendimentos foram quantitativos (IPD ~ 3 e M_w na ordem de 10^4 g mol⁻¹) e independentes do tempo (5 -120 min) e volume de solvente (2 - 8 mL). Com 3, os rendimentos diminuíram com o aumento do volume de solvente, mas com IPD ~ 2 e M_w na ordem de 10^4 g mol⁻¹. Em todos os casos os rendimentos diminuíram em atmosfera de ar e com polímeros polimodais.

Rendimentos quantitativos de poliNBD foram obtidos com 1 a 40 °C e com 2 a 25 °C na faixa de volume de solvente estudada, por 60 e 120 min, em Ar. Os rendimentos com 3 foram inferiores a 35%. Foram também obtidos rendimentos quantitativos em atmosfera de ar em certas combinações de tempo e volume de solvente, indicando que os complexos são robustos para atividades em soluções contendo O_2 . Todos os polímeros de NBD foram insolúveis. Obteve-se até 70% de poli(NBE-*co*-NBD) isolado a partir de reações com **1** e reações quantitativas com **2**, dependendo da fração molar NBE:NBD usada, indicando as razões de reatividades do complexos.

A ROMP de oxaNBE-OMe com 1 ou com 2 formou 15 a 30% de rendimento, a 40 °C por 24 h em Ar. Na ROMCP desse monômero com NBE obteve-se de 5 a 30% de rendimento, dependendo da fração molar. Os rendimentos são maiores nas frações molares com maior quantidade de NBE. Poli(oxaNBE-OMe) foi solúvel, enquanto que seus copolímeros foram pouco solúveis.

São realizadas discussões quantos às características eletrônicas e de impedimentos estéricos nos complexos estudados nas polimerizações via metátese, selecionando-se os ligantes ancilares frente às condições de reações para obtenções de bons rendimentos e características dos polímeros isolados.

Abstract

The complexes of type $[RuCl_2(PPh_3)_2amina]$, amine = pip (1) or pep (2), were studied as catalytic initiators for ROMP of NBE, NBD and oxaNBE-OMe and for ROMCP of NBE with NBD and oxaNBE-OMe with NBE. The complex $[RuCl_2(PPh_3)(pep)(isn)]$ (3) was studied for ROMP of NBE and NBD. The complexes 2 and 3 are novels and their characterizations are discussed and correlated with the complex 1. The catalysis reactions were performed with variations of time, volume of solvent and temperature, either in Ar or air atmosphere, in the presence of EDA.

The yield was quantitative for ROMP of NBE with complex **1** in 2 mL of CHCl₃ for 5 min at 25 °C in Ar, with PDI of 1.9 and M_w in the order of 10^6 g mol⁻¹. With the complex **2**, the yields were quantitatives (PDI ~ 3 and M_w in the order of 10^4 g mol⁻¹) and independent of time (5 - 120 min) and volume of solvent (2 - 8 mL). With **3**, the yields decreased when increasing the volume of solvent, but with PDI ~ 2 and M_w in the order of 10^4 g mol⁻¹. In all the cases, the yields decreased in air atmosphere with polymodal polymers.

Quantitative yields of poliNBD were obtained with **1** at 40 °C and with **2** at 25 °C in the range of the studied volume of solvent, for 60 and 120 min, in Ar. The yields with **3** were less than 35%. Quantitative yields were also obtained in air atmosphere in some combinations of time and volume of solvent, indicating that the complexes are robust for activities in solutions containing O_2 . All polyNBD were insoluble.

It was obtained up to 70% of poly(NBE-*co*-NBD) isolated from reactions with **1** and quantitative reactions were obtained with **2**, depending on the NBE:NBD molar fraction used, indicating the reactivity ratios for the complexes.

The ROMP of oxaNBE-OMe with **1** or with **2** yielded 15 to 30% at 40 °C for 24h in Ar. In the ROMCP of this monomer with NBE, it was obtained from 5 to 30% yield, depending on the molar fraction. Yields are higher in molar fractions with higher amount of NBE. Poly(oxaNBE-OMe) was soluble, while its copolymers were poorly soluble.

Discussions are held on the electronic characteristics and steric hindrances in the studied complexes for the metathesis polymerization, selecting the ancillary ligands as a function of the reaction conditions to obtain good yields and to improve the characteristics of the isolated polymers.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Alguns Aspectos sobre Metátese de Olefinas

O termo metátese é de origem grega e significa troca de posição. Em química se refere a troca de átomos entre duas moléculas, já em química de olefinas, descreve a troca de átomos de carbono entre um par de duplas ligações (Esquema 1.1) [1].



Esquema 1.1 - Exemplo de reação de metátese de olefinas.

Primeiramente, observou-se a Metátese de olefinas por acidente na tentativa de encontrar catalisadores alternativos com diferentes metais para reação de polimerização via processo Ziegler-Natta na década de 1950 [1-4]. No entanto, a comunidade científica tomou conhecimento deste tipo de reação apenas na década de 1960 [5]. Inicialmente, o mecanismo proposto partiu da idéia de duas olefinas coordenando ao centro metálico simultaneamente e, então, haveria a troca dos grupos ligados às olefinas, com formação de um intermediário "quase-ciclobutano" (Esquema 1.2) [6,7].



Esquema 1.2 - Mecanismo "quase-ciclobutano" para reações de ROMP.

Porém, Chauvin observou que em muitos casos eram muito facilmente obtidos produtos cruzados, e não só produtos a partir da junção dos dois grupos das olefinas. Assim, Chauvin propôs um mecanismo com base na fragmentação da olefina, ou seja, um mecanismo baseado na ação do carbeno (Esquema 1.3) [8]. Este mecanismo proposto em 1971 ficou conhecido como mecanismo carbeno/metalociclobutano.

$$M = CHR^{1} + H_{2}C = CHR^{2} \implies M = CHR^{2} + H_{2}C = CHR^{1}$$
$$M = CHR^{1} + H_{2}C = CHR^{2} \implies M = CH_{2} + R^{2}HC = CHR^{2}$$

Esquema 1.3 - Mecanismo para ROMP proposto por Chauvin.

Neste novo mecanismo o metal carbeno mimetiza uma olefina, havendo a troca dos dois fragmentos carbeno formando um novo catalisador e uma nova olefina [8].

A metátese de olefinas envolve cinco tipos principais de reações químicas: RCM ("Ring Closing Metathesis"), ADMET ("Acyclic Diene METathesis"), ROM ("Ring Opening Metathesis"), CM ("Cross-Metathesis") e ROMP ("Ring Opening Metathesis Polimerization") (Esquema 1.4). As reações são geralmente reversíveis e, com um adequado sistema catalítico, o equilíbrio pode ser deslocado em segundos mesmo com grandes valores de substrato/catalisador [1].

O real avanço das reações de metátese teve inicio com o estudo e desenvolvimento de catalisadores que proporcionaram maiores rendimentos e seletividade dos produtos formados [1,7]. Os sistemas mais comumente usados são compostos de metais de transição como Mo, W, Re e Ru, destacando-se catalisadores de Ru que são extremamente seletivos e resistentes aos interferentes nas reações [1,7,9-11].



Esquema. 1.4 - Principais reações de metátese

Como aplicação industrial, a metátese de olefinas destaca-se na produção de 1-hexeno, α -olefinas e etc. Outro campo forte de atuação desta reação é a produção de polímeros insaturados, como: polidiciclopentadieno, usado na indústria como material resistente a grandes impactos devido a grande quantidade de ligações cruzadas em sua

estrutura; polinorborneno, usado na indústria como isolante acústico e para conter derramamento de óleos nos mares e rios (Esquema 1.5) [12].



Esquema 1.5 – Estrutura de polidiciclopentadieno (A) e polinorborneno (B).

A importância desse processo foi reconhecida, e os pesquisadores Yves Chauvin (Institut Francais du Petrole, France), Robert H. Grubbs (California Institute of Technology, USA) e Richard R. Schrock (Massachusetts Institute of Technology, USA) receberam o Prêmio Nobel de química em 2005, intitulado "for the development of the metathesis method in organic synthesis. Grubbs e Schrock pelo desenvolvimento de catalisadores e Chauvin pela elucidação do mecanismo das reações de metátese [2-4].

1.2. Tipos de Catalisadores para Reações de Metátese

Os sistemas catalíticos utilizados para reações de metátese podem ser divididos em dois tipos principais: os que possuem a ligação metal-carbeno gerada *ex situ* e os que geram esta espécie *in situ* [1].

Em 1980 começaram a surgir no meio científico compostos de metais de transição com a dupla ligação M=CHR formada *ex situ*. Compostos de Ta, Mo, W, Re e Ru foram descobertos e atuaram como iniciadores em reações de metátese sem necessidade de alguma ativação por calor, luz ou co-catalisador [1,7]. Estes compostos ficaram conhecidos como catalisadores de "segunda geração". A descoberta desses compostos abriu as portas para uma vasta pesquisa na área da espectroscopia, no qual foi possível acompanhar a espécie propagante, detectar a espécie metal-carbeno-olefina coordenados e, em poucos casos, a observação do intermediário metalociclobutano [1].

Os catalisadores que possuem a espécie ativa M=CHR gerada *in situ* são conhecidos como catalisadores de "primeira geração". Neste caso, a espécie carbeno iniciante só pode ser deduzida observando a espécie inicial, usando um seqüestrador de carbeno, ou a partir do grupo no fim da cadeia. A estrutura, número e arranjo estrutural da espécie que propaga iniciada por catalisadores de "primeira geração" ainda necessitam de especial atenção pelo meio científico [1].

Na década de 1990 os catalisadores de Schrock a base de Mo apresentaramse como iniciadores bastante eficientes para reações de metátese, porém, seu uso era limitado pela extrema sensibilidade ao ar e intolerância a grupos funcionais [13-15]. Nesta mesma década, Grubbs e colaboradores desenvolveram uma série de complexos de Ru-alquilideno para atuarem como catalisadores em ROMP, estes compostos apresentariam boa atividade e tolerância a grupos funcionais. Estes compostos ficaram

5

conhecidos como catalisadores de 1^{a} geração de Grubbs, complexos do tipo [RuCl₂(PCy₃)₂CHR]; 2^{a} geração de Grubbs, complexos do tipo [RuCl₂(PCy₃)(N-heretocíclico)CHR] e 3^{a} geração de Grubbs, complexos do tipo [RuCl₂(py)₂(N-heretocíclico)CHR] (Figura 1.1) [13-16].



Figura 1.1 - Exemplos de catalisadores de Grubbs e Schrock.

1.3. Alguns Aspectos sobre a ROMP

A ROMP (Ring Opening Metathesis polymerization) é uma das principais reações de metátese, pois é utilizada vastamente como forma de obtenção de macromoléculas desde meados da década de 1950, a partir de então, esta versátil reação vem se destacando na síntese de polímeros pela produção de materiais com interessantes propriedades biológicas, eletrônicas e mecânicas [17]. A origem desta reação é datada nesta década quando vários metais e reagentes foram combinados para promover transformação envolvendo olefinas. No entanto, análogo as demais reações de metatese, foi com os estudos e desenvolvimento de novos catalisadores que a ROMP teve sua maior ascensão. O mecanismo para ROMP é baseado no mecanismo geral das reações de metátese (o mecanismo metal-carbeno desenvolvido por Chauvin) e é dividido em três etapas; a primeira, iniciação, onde acontece a inserção e abertura da primeira unidade monomérica; a segunda, propagação, onde acontece a aproximação e aberturas das demais unidades monoméricas e crescimento da cadeia; a terceira, terminação, onde o metal é desligado da ponta da cadeia e finalizada a reação (Esquema 1.6) [1]. Na etapa de iniciação da ROMP há a formação de um intermediário com quatro membros denominado ciclometalobutano, nele acontece a metátese (troca dos ligantes ligados à dupla ligação) propriamente dita. É importante relatar também, que após a troca dos ligantes na iniciação, existe a formação de uma nova espécie catalítica na ponta da cadeia. Ou seja, a primeira unidade monomérica torna-se um ligante na esfera de coordenação do metal, e influencia com suas características eletrônicas e estéricas todo o processo [18]. O principal fato que diferencia a ROMP das demais reações de polimerização é a retenção da dupla ligação olefínica por toda a cadeia [1, 19].

Iniciação:



Esquema 1.6 – Mecanismo da ROMP.

Além da existência de uma diferente espécie propagante, existem mais duas importantes observações sobre as reações de ROMP. Uma é que, semelhante as demais reações de metátese, a ROMP é geralmente reversível, o mecanismo proposto e ilustrado no Esquema 1.6 pode avançar na direção oposta. Outra observação é que as reações de ROMP são equilíbrios controlados monômero-polímero, e a tendência do equilíbrio pode ser predito por considerações termodinâmicas [19]. A tensão associada ao anel da olefina define o caminho positivo destas reações (como ilustrado na Esquema 1.6) compensando a penalidade entrópica inerente a reações de polimerização. Por isso, os monômeros mais comumente usados possuem tensão anelar > 5 kcal/mol. Alguns exemplos são norborneno, ciclobuteno, ciclopenteno e norbornadieno [20]. Outro fator capaz de compensar o desfavorecimento termodinâmico da entropia é a temperatura. Por tanto, em termos gerais, a ROMP tem como suas melhores condições a maior concentração de monômero e a menor temperatura [20, 21].

Apesar das reações de ROMP serem diretas e a maioria dos catalisadores seletivos, outros tipos de reação podem ocorrer paralelas a principal; são as chamadas reações secundárias. A principal e mais freqüentemente observada é a *backbiting* (Esquema 1.7), onde a espécie catalítica ativa ataca a dupla ligação da cadeia principal. Este fato leva a quebra da cadeia, a diminuição da massa molecular do polímero e aumento do grau de dispersão (IPD). No entanto, a observação do acontecimento de reações secundárias tipo *backbiting* é forte indicio de que o catalisador pode apresentar atividade para outros tipos de metátese ou mesmo para a obtenção de oligômeros cíclicos. E assim, a obtenção destes oligômeros é afetada positivamente por baixas concentrações e altas temperaturas [22].



Esquema 1.7 - Reação de backbiting.

1.4. A Catálise em ROMP

O comportamento controlado dos catalisadores para ROMP depende da habilidade destes compostos em promover boa iniciação e estabilidade na geração da espécie propagante. Por isso, inúmeros esforços vêm sendo feitos no desenvolvimento de catalisadores cada vez mais ativos que realizem a polimerização com formação de polímeros com boas características [23]. Na verdade, busca-se realizar a ROMP de forma *viva*. A polimerização viva ocorre quando os polímeros têm valores de IPD < 1,5, apresentam crescimento linear do M_n com o aumento linear da razão [monômero]/[cat], e possuem rápida e completa iniciação [19].

Os primeiros catalisadores bem-definidos capazes de mediar ROMP de maneira viva foram os a base de Ti, estes por sua vez, apresentavam atividade apenas na polimerização de norborneno [24]. Apesar disso, estes catalisadores sintetizam polímeros com estreita polidispersidade e peso molecular que aumenta linearmente com a quantidade de monômero consumida. A escolha deste metal como precursor da química catalítica de ROMP se dá pelo sucesso de complexos semelhantes de Zigler-Natta na síntese de polietileno. Devido ao similar começo do estudo destes dois mecanismos, houve um mal-entendimento com relação às semelhanças e diferenças dos dois e atuação de catalisadores baseados no mesmo metal [1].

Logo após os estudos com precursores de Ti, novos complexos a base de Ta se apresentaram como ativos para síntese de norborneno de maneira bem controlada. Tais catalisadores foram introduzidos por Schrock que na década de 1970 reportou também seus primeiros catalisadres bem definidos de W, ativos para uma grande variedade de derivados de norborneno de maneira viva [25, 26]. Para Ti, observou-se a formação de polímeros com grandes massas moleculares com completo consumo de monômero, porém, os valores de PDI destes materiais chegaram a 1,6. Tal fato é discutido como conseqüência de reações secundárias resultantes da alta atividade do catalisador combinado a uma lenta cinética de iniciação [27]. Similarmente os catalisadores de W apresentaram reações secundárias o que impediu a ROMP de maneira viva, no entanto, os iniciadores de W mostraram-se mais resistentes a grupos funcionais e mais estéreosseletivos [28]. Os resultados de estéreosseletividade e resistência a grupos funcionais provaram que, mesmo com reações secundárias, o controle da ROMP poderia ser feito por catalisadores deste tipo. Foi então que Schrock e colaboradores modificaram a estrutura dos catalisadores de W com novos ligantes ao ponto de obter polinorborneno com PDI = 1,03 e previsível massa molecular. Dessa forma, estes pesquisadores puderam introduzir a ROMP de forma viva na química dos catalisadores de W [29].

Outra classe importante de catalisadores foi a de complexos a base de Mo, estes possuem estrutura semelhante aos compostos de W e também apresentam maior tolerância a grupos funcionais que os compostos de Ti. A principal vantagem observada por Schrock na química dos catalisadores de Mo foi à maior resistência a oxigênio e água que os semelhantes complexos de W e Ta, e também mais resistentes a decomposição e a reações paralelas. E em geral, os polímeros apresentam estreito IPD e controle sobre a massa molecular [30].

Metais do grupo da platina como Ru, Os e Ir são importantes no estudo dos catalisadores para ROMP. Seus complexos apresentam tolerância a grupos funcionais podendo polimerizar uma grande variedade de cicloolefinas e em diferentes solventes como água, etanol, clorofórmio e etc. [31,32]. Neste contexto, os catalisadores de primeira e segunda geração de Grubbs destacaram-se, inclusive no desenvolvimento e controle cinético da ROMP de forma viva. Estes catalisadores a base de Ru mostram baixa oxofilicidade, isto comparado a outros composto de W ou Mo, por exemplo. Mesmo assim, a utilização de compostos de Ru em reações de metátese aconteceu apenas na década de 1960 com o uso do complexo RuCl₃ para iniciação da polimerização de vários derivados de norborneno [33]. Foi pela atividade deste complexo na síntese de polímeros a partir de vários oxa-norbornenos, que se observou pela primeira vez a extraordinária resistência de iniciadores de Ru para grupos funcionais [33]. Este complexo necessitou de longos períodos de iniciação quando as reações aconteciam em solventes orgânicos, a reação de ROMP não-viva foi observada para vários oxanorbornenos em solução aquosa [34]. Assim a atenção dos pesquisadores foi voltada para o desenvolvimento de complexos bem definidos que pudessem atuar na ROMP de maneira viva em solventes orgânicos. Para tanto, a primeira e segunda geração dos catalisadores de Grubbs surgiram. Na primeira geração os ligantes em torno do centro metálico são apenas fosfinas, cloretos e a fonte da dupla M=CRH, na segunda existe na esfera de coordenação um N-heterocíclico que participa eletrônica e estericamente para, inclusive, a polimerização de monômeros praticamente sem tensão anelar e olefinas acíclicas [1,4]. A alta atividade aliada ao controle de polidispersidade (IPD<1,05) e tamanho de cadeia, tornaram os catalisadores de Grubbs extremamente populares, uma vez que estes respondem como um dos maiores avanços na química da ROMP.

1.5. A pesquisa no Grupo

A pesquisa de ROMP no Grupo de Química Inorgânica e Analítica do IQSC concentra-se na síntese, caracterização e aplicação de novos complexos de Ru como iniciadores em reações de ROMP de diferentes olefinas. Estes compostos têm a espécie ativa formada *in situ* por isso são chamados de *precursores catalíticos*. São compostos, em sua maioria, de Ru(II) e tem suas características determinadas pelos ligantes na esfera de coordenação, os chamados ligantes *ancilares*, os quais contribuem com suas propriedades estéricas e eletrônicas no processo catalítico. Entre tantos, destacam-se fosfinas, aminas e compostos sulfonados, coordenados ou não simultaneamente. Estes precursores catalíticos possuem atividade satisfatória formando polímeros com altas massas moleculares e baixo IPD em pequenos tempos reacionais e em baixas temperaturas (25 - 50 °C). Além disso, não há necessidade de armazenamento com umidade, pressão e temperatura controladas, pois, estes compostos não sofrem substancial decomposição em condições tropicais [35-41].

Primeiramente, iniciou-se os estudos pela observação da polimerização dos monômeros 7-oxa-norborneno, o ácido *exo, exo*-7-oxabiciclo [2.2.1] hepta-5-eno dicarboxílico catalisada pelos compostos RuCl₃ ou K₂[RuCl₅H₂O] [41]. Posteriormente, a influência de sais neste tipo de reação foi investigado, uma das principais conclusões deste estudo foi que a síntese de polinorborneno iniciada pelo complexo [Ru(MeOH)(dppe)₂]⁺² (dppe = bis-(difenilfosfina)etano), em meio de MeOH/CHCl₃, ocorre com rendimento de 28% (50 °C, 5 min com [NBE]/[Ru] = 1000), e na presença de sais como LiCl ou LiClO₄ chega a até 90% de rendimento nas mesmas condições de reação [42].

12

Nos estudos com complexos sulfonados, pode-se destacar os com *fac*-[RuCl₂(DMSO)₃(DMSO)] e derivados com N-heterocíclicos como [RuCl₂(dmso)(py)₂], [RuCl₂(dmso)(isn)₂] e [RuCl₂(dmso)(nic)₂] aplicados como precursores catalíticos em reações de ROMP de norborneno. No primeiro caso, pode-se observar 62% de rendimento de polinorborneno isolado em 5 min de reação à TA. Aqui, novamente a presença de um sal, no caso NBu₄ClO₄, aumentou o rendimento de reação. Neste caso, observou-se 90% de rendimento de polinorborneno quando o complexo *fac*-[RuCl₂(DMSO)₃(DMSO)] é o precursor. Nos casos com aminas, os complexos [RuCl₂(dmso)(py)₂], [RuCl₂(dmso)(isn)₂] e [RuCl₂(dmso)(nic)₂] sintetizam poliNBE em no máximo 20% (complexo com nic) em 1 hora de reação a 50,0 °C na presença de 5 µL de EDA [40].

Outros complexos precursores catalíticos estudados pelo grupo são os do tipo $[RuCl_2(P^{III})_x(N^{III})_y]$, com fosfinas e aminas simultaneamente ligadas a esfera de coordenação. Partindo de precursores de síntese do tipo $[RuCl_2P_3]$ apenas com fosfinas como ligantes ancilares, o intuito maior é a observação da influência de N-heterocíclicos com diferentes características eletrônicas e estéricas no rendimento e características dos polímeros sintetizados por este tipo de compelexo. Aminas como, piperidina, piridina, 4-picolina, 4-aminopiridina, isonicotinamida, nicotinamida, imidazol, 2-metilimidazol, pirazina, difenilamina, dietanolamina, trietanolamina, anilina ou trietilamina têm sido exploradas neste sentido. Os resultados apresentam rendimentos que variaram de 30 a 100%, mediante condições que variam de temperatura ambiente ou a 50 °C com 1 a 5 min de reação [35-39].

Dentro da dinâmica dos trabalhos realizados no Grupo, particularmente para os complexos com aminas e fosfinas simultaneamente coordenadas, destaca-se a amina piperidina. O complexo [RuCl₂(PPh₃)₂pip] mostrou atividade muito maior que seu

13

precursor de síntese, o complexo [RuCl₂(PPh₃)₃], para a síntese de polinorborneno e polinorbornadieno via ROMP (Figura 1.2). Este último é nativo para polimerização de NBE com 65% de rendimento por 5 min com [monômero]/[cat] = 5000, na presença de 5 μ L de EDA, enquanto o complexo com pip polimeriza este mesmo monômero com rendimento quantitativo nas mesmas condições. Já na síntese de polinorbornadieno o complexo precursor é praticamente inativo por 5 min com [monômero]/[cat] = 5000, na presença de 5 μ L de EDA, e o complexo [RuCl₂(PPh₃)₂pip] polimeriza polinorbornadieno com 50% de rendimento nas mesmas condições [35].





Diclorotristrifenilfosfinarutênio II

Diclorobistrifenilfosfinapiperidinarutênio II

 $P = PPh_3$ N = piperidina

Figura 1.2 - Complexos [RuCl₂(PPh₃)₃] e [RuCl₂(PPh₃)₂pip].

1.6. Proposta de trabalho

Conscientes da importância da ROMP como ferramenta de obtenção de diferentes materiais poliméricos, no contexto geral da aplicação da chave das reações de metátese que são os catalisadores, neste trabalho buscam-se alternativas aos sistemas catalíticos já utilizados para este tipo de reação.

Com foco nas observações microestruturais e nas propriedades gerais dos polímeros, este trabalho trará principalmente a importância e influencia de novos iniciadores nas propriedades dos materiais poliméricos. Estes novos iniciadores têm como ferramenta de ajuste de propriedades eletrônicas e estericas os ligantes ancilares. Isto poderá conferir interessantes características aos compostos de forma a atuar com boa atividade em ROMP. O ligante peridroazepina, principal ligante escolhido, tem como principal característica uma alta basicidade, ou seja, forte doação σ . Isto porque, procura-se ativar mais eficientemente as olefinas por uma maior saturação dos orbitais π^* destes compostos. No entanto, outros ligantes menos doadores σ ou até mesmo receptores π serão escolhidos como ferramentas de ajuste eletrônico. Ou seja, almeja-se uma sintonia fina de propriedades eletrônicas em concordância com as propriedades estéricas para obter polímeros com boas características.

Não se procurará aqui entender e acompanhar as diversas etapas do mecanismo de ROMP, porém, é de interesse deste trabalho a etapa que antecede a polimerização propriamente dita; formação do *metal-carbeno*, principalmente no que diz respeito à influência da temperatura e concentração de monômero.

Os compostos escolhidos tiveram formula geral $[RuCl_2(PPh_3)_xN_y]$, e assim, espera-se contribuir nos estudos de compostos que sejam alternativas viáveis como catalisadores em reações de ROMP, mais baratos e tão efetivos quanto os catalisadores bem-definidos.
2. OBJETIVOS

- Sintetizar, caracterizar e realizar estudos em solução dos complexos [RuCl₂(PPh₃)₂pep] e [RuCl₂(PPh₃)(isn)(pep)];
- Aplicar os complexos sintetizados e o [RuCl₂(PPh₃)₂pip] [35] em ROMP de norborneno, norbornadieno e oxaNBE-OMe e ROMCP de norborneno com norbornadieno e norborneno com oxaNBE-OMe;
- Relacionar as atividades dos complexos em ROMP e ROMCP, considerando os diferentes ligantes ancilares (pep, pip e isn) nas esferas de coordenação e observando a influência dos fatores eletrônicos e estéricos desses ligantes frente ao centro metálico;
- Estabelecer uma correlação entre as características dos polímeros e copolímeros isolados com as características dos complexos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Procedimentos gerais

Todas as sínteses e polimerizações em atmosfera inerte aconteceram mediante atmosfera de argônio. Possíveis traços de oxigênio do argônio de grau comercial foram eliminados conduzido-o através de frascos lavadores contendo íons Cr²⁺, resultado da redução de Cr³⁺ em solução ácida com amálgama de zinco. Os solventes utilizados neste trabalho foram grau analítico. Para realização das sínteses e manipulações, foram utilizados reagentes e solventes de grau HPLC de procedência J. T. Baker. O éter etílico foi destilado ao abrigo da luz, secado com sódio metálico, filtrado, deixado em contado com sulfato de ferro amoniacal por 16 horas e redestilado novamente ao abrigo da luz. RuCl₃.xH₂O da Stream, norborneno (NBE) da Across, etildiazoacetato (EDA), isn (isonicotinamida), pep (peridroazepina), pip (piperidina) e PPh₃ (tristrifenilfosfina) da Aldrich. Para estudos por RMN de ¹³C, ¹H e ³¹P foram usados clorofórmio deuterado de procedência TEDIA. Para análises por cromatografia por permeação em gel (GPC), foi utilizado CHCl₃ de grau HPLC de procedência J. T. Baker.

3.2. Equipamentos

As analises elementares foram realizadas usando um instrumento EA1110 CHNS-O Carlo Erba. Os espectros na região do IV foram obtidos em partilha de CsI (1:100) em um Bomem FTIR MB 102.

Os espectros de RMN de ${}^{31}P{}^{1}H$, ${}^{13}C{}^{1}H$ e ${}^{1}H$ foram obtidos usando um Bruker DRX-400 de 9.4 T. Os deslocamentos químicos obtidos foram reportados em PPM relativo ao TMS.

As analises de cromatografia de permeação em gel foram realizadas em um aparelho LC Shimadzu Prominence com uma bomba LC-20AD, um degaseador DGU-20A5, um modulo de comunicação CBM-20A e um detector RID-10A conectado a uma coluna PL gel (5 μ m MIXED-C: 30 cm, Ø = 7,5 mm). O tempo de retenção foi calculado com padrões monodispersos de poliestireno usando CHCl₃ de grau HPLC como eluente. IPD é M_w/M_n.

3.3. Sínteses dos Complexos

3.3.1. Síntese do complexo [RuCl₂(PPh₃)₃]

PPh₃ (6,0 mmol) foi dissolvido em metanol a quente (em refluxo), posteriormente adicionou-se RuCl₃.xH₂O (1,0 mmol). A mistura permaneceu em agitação e refluxo por 4 h. No decorrer da reação, nota-se a formação de um precipitado marrom. Após o tempo determinado, o composto é filtradro, lavado 3 vezes com metanol quente (~30 mL) para retirada do excesso de PPh₃ e secado a vácuo. Rend. 85% [35]. Pip (3,0 mmol) foi adicionado a uma solução de $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ (1,0 mmol) em acetona (30 mL). A mistura resultante foi agitada a TA por 1,5 h. No decorrer da reação, nota-se a formação de um precipitado verde. Após o tempo determinado o precipitado foi filtrado e lavado com éter etílico gelado para retirada do excesso de PPh₃ e pip. Rend. 80% [35].

3.3.3. Síntese do complexo [RuCl₂(PPh₃)₂pep] (2)

Pep (3,0 mmol) foi adicionado a uma solução de $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ (1,0 mmol) em acetona (30 mL). A mistura resultante foi agitada a TA por 1,5 h. No decorrer da reação, nota-se a formação de um precipitado verde. Após o tempo determinado o precipitado foi filtrado e lavado com éter etílico gelado para retirada do excesso de PPh₃ e pep. Rend. 78%. Anal. Elem. para RuCl₂P₂C₄₂H₄₃N: Cal. C, 63,24; H, 5,39; N, 1,75. Exp. C, 62,57; H, 5,84; N, 1,74.

3.3.4. Síntese do complexo [RuCl₂(PPh₃)(pep)(isn)] (**3**)

Isn (1,0 mmol) foi adicionado a uma solução de $[RuCl_2(PPh_3)_2pep]$ (1,0 mmol) em acetona (30 mL). A mistura resultante foi agitada a TA por 1,0 h. No decorrer da reação, nota-se a formação de um precipitado alaranjado. Após o tempo determinado o precipitado foi filtrado e lavado com éter etílico gelado para retirada do excesso de PPh₃. Rend. 87%. Anal. Elem. para RuCl₂P₁C₄₈H₄₈N₂: Cal. C, 56,29; H, 5,20; N, 6,49. Exp. C, 54,81; H, 5,18; N, 6,54.

OxaNBE (4,0 g) foi solubilizado em MeOH (10 mL) em refluxo. A mistura permaneceu em agitação por 4 h. Após o tempo de reação, cristais brancos precipitaram. Estes foram lavados com MeOH gelado e secos a vácuo. Rend. 60%

3.4. Procedimento para polimerização e copolimerização

3.4.1. Polimerização de NBE ou NBD

Em um típico experimento de ROMP, o complexo (1,0 µmol) foi dissolvido em diferentes volumes de CHCl₃ (2, 4, 6 ou 8 mL) contendo o determinado monômero ao passo que a razão [monômero]/[Ru] foi 5000, para polimerização sob atmosfera de argônio ou ar, seguido pela imediata adição de 5 µL de EDA. A mistura foi mantida por diferentes períodos de tempo (5, 30, 60 ou 120 min) em banho de silicone termostatizado a TA ou 40 °C. Em TA, 20 mL de metanol foi adicionado e o polimero precipitado foi filtrado, lavado com metanol e seco a vácuo. Os experimentos foram realizados por 2 vezes e os valores da média listados.

3.4.2. Copolimerização de NBE com NBE

Os procedimentos para ROMCP foram similares aos adotados para a ROMP de NBE ou NBD. No entanto, os dois diferentes monômeros adicionados seguiram as seguintes frações molares de NBE:NBD 0,8:0,2; 0,6:0,4; 0,4:0,6 e 0,2:0,8 mol%. A razão [NBE+NBD]/[Ru] foi 5000. 3.4.3. Polimerização de OxaNBE-OMe

Em um típico experimento de ROMP de oxaNBE-OMe, 5,0 µmol foi dissolvido em CHCl₃ (2 mL) em sistema de Schlenk contendo o determinado monômero ao passo que as razões [monômero]/[Ru] foram 500, 167 ou 100, respectivamente, seguido pela imediata adição de 5 µL de EDA. A mistura foi mantida por 24 h em banho de silicone termostatizado a 40 °C. Em TA, 10 mL de metanol foi adicionado e o polímero precipitado foi filtrado e seco a vácuo. Após este procedimento, o polímero foi dissolvido em CHCl₃ (10 mL) e reprecipitado com metanol. Os experimentos foram realizados por 2 vezes e os valores da média listados.

3.4.4. Copolimerização de NBE com OxaNBE-OMe

Nos experimentos de ROMCP, 5,0 µmol de complexo foi adicionado a uma solução de CHCl₃ contendo os monômeros NBE e Oxa-MeOH nas seguintes frações molares NBE:Oxa-MeOH 0,8:0,2; 0,6:0,4; 0,4:0,6 e 0,2:0,8 mol% em frasco de Schlenk, seguido pela adição de 5,0 de EDA. A mistura foi mantida por 24 h em banho de silicone termostatizado a 40 °C. Em TA, 10 mL de metanol foi adicionado e o polímero precipitado foi filtrado e seco a vácuo. Após este procedimento, o polímero foi dissolvido em CHCl₃ (10 mL) e reprecipitado com metanol. Os experimentos foram realizados por 2 vezes e os valores da média listados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos complexos

4.1.1. Caracterização do complexo 1

O complexo 1, de coloração verde, foi sintetizado e sua caracterização por analise elementar e infravermelho são consistentes com o que foi descrito na literatura [35].

O espectro de RMN de ³¹P{¹H} em CDCl₃ mostrou um singleto em 62,7 e outro singleto em 45 ppm que aumenta em função do tempo. O sinal em 62,7 ppm corresponde a uma espécie de geometria pirâmide de base quadrada com duas fosfinas *trans*-posicionadas e dois íons cloretos *trans*-posicionados no plano equatorial, e com uma amina no plano axial. O sinal em 45 ppm corresponde a uma espécie com geometria bipirâmide trigonal com duas fosfinas *trans*-posicionadas no plano axial e dois íons cloretos e a amina no plano equatorial (Esquema 4.1). A conversão da espécie com geometria pirâmide de base quadrada para a espécie com geometria bipiramidal se dá em 12 h. Além disso, deve ser acentuado que não é observado sinal de PPh₃ livre sugerindo que não houve decomposição do complexo.



 $P = PPh_3$

Esquema 4.1 - Ilustração das formas isoméricas do complexo 1.

4.1.2. Caracterização do complexo 2

4.1.2.1. Caracterização no estado sólido

Os resultados de análise elementar para os elementos C, H e N são consistentes com o esperado para um composto de fórmula mínima $RuCl_2P_2C_{42}H_{43}N$, referente a um complexo pentacoordenado com duas fosfinas, uma amina e dois íons cloretos. O complexo também apresentou cor verde como o complexo **1**.

A Figura 4.1 apresenta os espectros de infravermelho dos complexos 2 e do complexo precursor [RuCl₂(PPh₃)₃]. São observadas as bandas características da molécula de PPh₃, semelhante ao observado no espectro do complexo precursor [RuCl₂(PPh₃)₃]: v(C-H) = 3058, v(C=C) = 1585-1433, $v(P-C) \sim 1089$ e $\delta(C-H) = 750-680$ cm⁻¹.



Figura 4.1 - Espectros na região do infravermelho dos complexo **2** (B) e do complexo $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ (A), em pastilha de CsI (1:100 mg).

A presença de amina no novo complexo é caracterizada pelas bandas no espectro de infravermelho em 2928 e 2854 cm⁻¹ referente aos estiramentos C-H do anel da molécula de pep. Essas bandas não são observadas no espectro do precursor [RuCl₂(PPh₃)₃], confirmando que uma molécula de PPh₃ foi substituída por uma molécula de pep. É esperado a banda referente ao v(N-H) na região entre 3200-3300 cm⁻¹. Infelizmente, após várias tentativas, observou-se banda de água muito intensa nesta região, sobrepondo a banda v(N-H) da molécula de pep. Uma banda de importância neste tipo de complexo é a referente ao estiramento Ru-Cl. No caso do precursor [RuCl₂(PPh₃)₃], a banda v(Ru-Cl) é observada em 319 e no complexo com pep esta banda é observada em 316 cm⁻¹. A presença de uma única banda é sugestivo de que os íons cloretos estão *trans*-posicionados, como demonstrado na análise cristalográfica do

precursor [RuCl₂(PPh₃)₃] [42]. Para o complexo com pip, a banda referente ao v(Ru-Cl) é observada em 310 cm⁻¹ em concordância com o posicionamento dos íons cloretos.

4.1.2.2. Ressonância magnética nuclear de ${}^{31}P{}^{1}H{}$ do complexo 2

A Figura 4.2 apresenta o espectro de RMN ${}^{31}P{}^{1}H$ em CDCl₃. Para melhor interpretação do espectro em solução pura (Fig. 4.2(A)), foram realizados espectros em presença de excesso de PPh₃ (Fig. 4.2(B)) e em presença de excesso de pep (Fig. 4.2(C)).

O espectro em solução pura mostra um número de sinais o qual pode ser associado com diferentes espécies em solução, como ilustrado no Esquema 4.2 e discutido a seguir.

Os dois sinais finos em 61,5 e 44,7 ppm no espectro na solução pura (Fig. 4.2(A)) sugerem que existe duas espécies monoméricas preponderantes em equilíbrio concordantes com as estruturas I e II. Estes complexos têm apenas um sinal no espectro porque as fosfinas estão *trans*-posicionadas de forma equivalentes. Este comportamento também é observado para o complexo **1**. O singleto em -4,9 ppm é tipicamente de PPh₃ livre e o singleto em 29,1 ppm é referente a OPPh₃ [43].



Figura 4.2 - Espectros de RMN de ${}^{31}P{}^{1}H$ do complexo **2** em CDCl₃. A) solução pura; B) em presença de excesso de PPh₃; C) em presença de excesso de pep, a 25 °C.



Esquema 4.2 – Ilustração das prováveis estruturas do complexo 2 em solução.

Observa-se PPh₃ livre devido à sua descoordenação a partir do complexo representado na estrutura I, formando uma espécie dimérica concordante com a estrutura III, apresentando sinal em 48,9 ppm [39]. Neste composto as fosfinas são equivalentes, por isso observa-se um singleto no espectro de RMN ${}^{31}P{}^{1}H$. Este sinal desaparece quando o complexo **2** encontra-se na presença de excesso de PPh₃ (Fig. 4.2(B)), sugerindo que realmente a espécie com sinal em 48,9 ppm é decorrente da descoordenação de uma fosfina.

O duplo-dubleto centrados em 50 e 45 ppm (J = 35,4 Hz) é consistente com a espécie dimérica IV produzida pela descoordenação do ligante pep (Fig. 4.2(C)); o sinal largo em 44,7 ppm corresponde à espécie II. Interessantemente, a presença de excesso de PPh₃ ou pep inibe esse sinal em 44,7 ppm. Este fato é consistente com a formação da espécie II com o tempo, enquanto a espécie I é a inicial. Sendo assim, acredita-se que a espécie ativa em ROMP é a I. Dentro da característica do mecanismo de reação de ROMP (Esquema 1.6), a geometria do tipo pirâmide de base quadrada permite que o monômero se coordene em posição *cis* ao carbeno por substituição a fosfina, quesito necessário para a ocorrência da catálise.

4.1.3. Caracterização do complexo 3

4.1.3.1. Caracterização no estado sólido

Os resultados de análise elementar para os elementos C, H e N são consistentes com o esperado para um composto de fórmula mínima $RuCl_2P_1C_{48}H_{48}N_2$, referente a um complexo pentacoordenado com uma fosfina, uma pep, uma isn e dois íons cloretos. O complexo apresentou cor alaranjada.

A Figura 4.3 apresenta os espectros de infravermelho dos complexos **3** e **2**. O complexo **3** apresenta bandas semelhantes as do seu precursor de síntese, o complexo **2**, diferenciando principalmente na região entre 1500 e 1600 cm⁻¹ atribuída ao v(C=O) da amida e na banda em torno de 3200 cm⁻¹ atribuída ao estiramento vibracional v(N-H) da isn.

Observa-se a banda referente ao estirament Ru-Cl em 329 cm⁻¹, o que é condizente com íons cloretos *trans*-posicionados, como já discutido. O maior valor desta banda pode sugerir que os íons cloretos estão mais fortemente ligados ao centro metálico devido à presença do ligante isn que é receptor π , caracterizando a formação de um sinergismo Cl-Ru-isn.



Figura 4.3 - Espectros na região do infravermelho do complexo **3** (A) e do complexo **2** (B), em pastilha de CsI (1:100 mg).

4.1.3.2. Ressonância magnética nuclear de ³¹P do complexo **3**

A Figura 4.4 apresenta o espectro de RMN de ${}^{31}P{}^{1}H$ em CDCl₃. O sinal em 27,6 ppm é atribuído ao complexo **3**, e outros dois sinais em -4,5 e 30,1 ppm são atribuídos à fosfina livre e fosfina livre oxidada, repectivamente. Uma proposta de estrutura, considerando os íons cloretos *trans*-posicionados e a fosfina no plano equatorial, está representada na Figura 4.5.

A presença de sinais de PPh₃ e OPPh₃ só pode indicar que ocorreu descoordenação da molécula de PPh₃ do complexo. A molécula de PPh₃ descoordenada dá origem a um complexo sem sinal no espectro de RMN de ³¹P porque não tem fosfina. Essa nova espécie pode ser uma espécie dimérica e será caracterizada por RMN de ¹H.



Figura 4.4 - Espectro de RMN de ${}^{31}P{}^{1}H$ do complexo 3 em CDCl₃.



Figura 4.5 – Ilustração da provável estrutura do complexo 3 em solução.

4.2. Atividade catalítica dos complexos em ROMP de NBE

4.2.1. Atividade catalítica co complexo [RuCl₂(PPh₃)₃]

A molécula de PPh_3 apresenta ângulo de cone de 145° que geralmente gera um impedimento estérico em compostos de coordenação, isto pode levar a descoordenação de ligantes, inclusive da própria.

No complexo precursor [RuCl₂(PPh₃)₃] existe um grande impedimento estérico devido a presença de três moléculas de PPh₃. Quando este complexo encontrase em solução, rapidamente ocorre descoordenação de uma dessas moléculas, o que leva à formação de uma espécie dimérica de Ru (Esquema 4.3) [43], apresentando um duplo-dubleto no espectro de RMN de ³¹P em CDCl₃. A dimerização acontece pela deficiência eletrônica no centro metálico do Ru(II) devido a descoordenação de PPh₃. Ou seja, o centro de Ru(II) apresenta inicialmente 16 elétrons na esfera de coordenação, que ao perder uma molécula de PPh₃, fica somente com 14 elétrons. A formação da espécie dimérica se dá pela necessidade da espécie de 14 elétrons alcançar uma maior estabilização eletrônica, resultante da combinação com outra espécie de Ru idêntica para ficar com 16 elétrons cada centro. Ainda, pode ser observado que a espécie dimérica não apresenta impedimento estérico.



Esquema 4.3 – Ilustração das prováveis estruturas do complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] em solução.

A espécie dimérica é inerte para reações de ROMP uma vez que soluções envelhecidas do complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] não polimerizam NBE. No entanto, quando NBE encontra-se em solução e o complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] é adicionado em presença de EDA, observa-se formação de poliNBE. Discute-se que a presença de NBE pode competir com a reação de dimerização e, então, acontecer a ROMP. O rendimento de poliNBE com o complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] como iniciador para uma razão [NBE]/[Ru] = 5000, na presença de 5 μ L de EDA, por 5 min em 50 °C em 2 mL de CHCl₃, é ~ 60%. O polímero apresenta M_w na ordem de 10⁶ e IPD igual a 1,4. Para síntese de poliNBD, este complexo é bastante inativo, com apenas 6% de rendimento nas mesmas condições usadas na síntese de poliNBE. PoliNBD apresentou-se solúvel ao ponto de se medir o M_n que é da ordem de 10⁴ e o IPD que é 3,5 [35]. Essa solubilidade pode ser interpretada que não ocorreu ligações cruzadas, ou pelo menos não é de grande extensão. A ROMP de NBE com 1 como iniciador já foram estudadas anteriormente [35]. Este complexo polimeriza NBE com rendimento quantitativo em tempos inferiores a 5 min, com [NBE]/[1] = 5000 a 25 °C na presença de 5 µL de EDA em 2 mL de CHCl₃. PoliNBE sintetizado nestas condições apresentaram M_w da ordem de 10⁶ e IPD de 1,9 com porcentagem *trans* de 59%. Comparando-se com os resultados de síntese de poliNBE com o seu precursor de síntese, o complexo [RuCl₂(PPh₃)₃], observa-se melhor rendimento com 1 como iniciador. Discute-se que a presença da amina pip auxilia na ativação da olefina devido à sua natureza como ligante doador σ . Além disso, a presença deste ligante modifica a propriedade da espécie {RuCl₂(PPh₃)₂} de dimerizar em solução, porque a troca de uma molécula de PPh₃ por uma molécula de pip não gera grande impedimento estérico, deixando o complexo mononuclear com geometria espacial mais estável e com 16 elétrons. A diferença de impedimento estérico entre o complexo com três PPh₃ e o complexo 1, devido às características da pip, explica a diferença de reatividade desses dois complexos para a ROMP de NBE.

Nos experimentos realizados em função do volume de EDA com 1 como iniciador [35], observou-se aumento do rendimento de poliNBE com o aumento do volume de EDA até 5 μ L. De 5 para 10 μ L de EDA não se observou mudança significativa de rendimento com volumes superiores a 10 μ L observam-se diminuição do rendimento com o aumento do volume de EDA. O aumento do rendimento de poliNBE com o aumento do volume de EDA até 5 μ L é indicativo da coordenação do EDA com caráter associativo. Porém com volumes maiores que 10 μ L, pode-se deduzir que existe um efeito competitivo do grande excesso de EDA com NBE, o que pode

provocar a diminuição do rendimento. Estes experimentos serviram como base para a utilização de 5 mL do EDA nos trabalhos relatados nesta Tese.

4.2.3. ROMP de NBE com 2 como iniciador.

Na Tabela 4.1 estão resumidos os resultados da ROMP de NBE com 2 como iniciador na presença de 5 μ L de EDA a 25 °C com [NBE]/[2] = 5000. Os experimentos foram realizados em diferentes tempos (5, 30, 60 e 120 min), volumes de solvente (2, 4, 6 e 8 mL) e em atmosfera de Ar ou ar.

Tabela 4.1 – Rendimento, M_w e IPD de poliNBE sintetizado com 2 em função do tempo (t) e volume de solvente (v) em atmosfera de Ar ou ar; 5 µL de EDA, [NBE]/[2] = 5000, 25 °C.

			Ar		ar			A
t (min)	v (mL)	Rend. (%)	M _w / 10 ⁴	IPD	Rend. (%)	M _w / 10 ⁵	IPD	
5 5 5 5	2 4 6 8	100 100 100 100	3,0 3,0 2,7 2,9	3,0 2,7 2,8 2,7	65 45 30 <10	3,7; 1,9; 0,5 4,0; 0,4; 0,2 4,1; 0,1	1,3; 1,2; 1,1 2,2; 1,0; 1,5 2,2; 1,7	1,5 2,2 3,3 >10
30 30 30 30	2 4 6 8	100 100 100 100	3,0 2,8 3,4 3,1	2,7 3,2 3,2 3,1	76 55 42 <10	3,5; 0,4 8,2; 1,3 6,2; 1,0; 0,1	1,7; 1,7 1,4; 3,0 1,5; 1,1; 1,6	1,3 1,8 2,4 >10
60 60 60 60	2 4 6 8	100 100 100 100	3,3 3,6 3,3 4,2	2,9 2,8 3,2 3,1	85 70 45 25	4,0; 0,4 4,6; 0,6 5,0; 0,8	1,7; 1,6 1,5; 2,1 1,3; 2,8	1,2 1,4 2,2 4,0
120 120 120 120	2 4 6 8	100 100 100 100	4,1 2,7 3,1 3,0	3,1 3,5 2,8 3,2	100 100 85 60	3,4; 0,2 4,8; 0,8 3,6; 0,4	2,8; 1,4 1,3; 2,2 1,6; 2,1	1,0 1,0 1,2 1,6

A = razão entre os rendimentos em presença de argônio e em ar

Em atmosfera de Ar, observa-se rendimentos quantitativos com similares M_w (na ordem de 10^4) e IPD (cerca de 3,0), independente do tempo ou volume de solvente (Tabela 4.1).

Comparando com seu precursor de síntese, o complexo $[RuCl_2(PPh_3)_3]$, observam-se maiores rendimentos de poliNBE isolado com 2 como iniciador. Discutese que esta maior atividade esteja relacionada ao maior sinergismo Ru \rightarrow olefina dada a característica de forte doador σ do ligante pep. Dessa forma, a olefina é mais facilmente ativada e, assim, polimerizada. Porém, o sinergismo amina \rightarrow Ru \rightarrow olefina torna a etapa de propagação muito rápida, formando poliNBE com largo IPD. Esses valores de IPD de cerca de 3,0 podem ser associados a uma possível ineficiência da etapa de propagação; ou seja, o grande sinergismo torna-se prejudicial porque toda olefina que é coordenada, é ativada e polimerizada. Conseqüentemente ocorre aumento no tamanho da cadeia antes de que todas as unidades de Ru tenham iniciado as reações de ROMP. Dessa forma, ocorre uma grande dispersão no tamanho das cadeias de polímeros.

Foi evidente que as polimerizações de NBE com 2 apresentaram um aumento instantâneo da viscosidade, fato que corrobora com uma etapa de propagação rápida. Ainda, uma propagação rápida (ineficiente), devido ao grande sinergismo, pode levar a reações secundárias do tipo *back-biting* que estão associadas a complexos com alta atividade uma vez que estes complexos atacam as duplas ligações da própria cadeia polimérica que não possuem tensão anelar.

Comparando-se os complexos 1 e 2, é possível observar menor IPD de poliNBE isolado quando 1 é o iniciador. Isto pode sugerir que o ligante pip apresente um poder indutor menor que o ligante pep, pois apresenta um CH_2 a menos no anel, tornando-o um ligante doador σ relativamente mais fraco. Isto acarretaria em uma etapa de propagação mais controlada, ou seja, mais eficiente devido ao menor sinergismo amina \rightarrow Ru \rightarrow olefina. No entanto, na etapa de iniciação o monômero é ativado mais lentamente com **1** que com **2** como iniciador. Isto pode prejudicar o rendimento de polimerização quando a ROMP for realizada em monômeros mais difíceis de serem polimerizados, como será discutido adiante. Estes monômeros podem ser olefinas bicíclicas menos tensionadas, derivados de NBE com grupos funcionais ácidos ou monômeros com grandes grupos pendentes [1].

Em atmosfera de ar, observam-se menores rendimentos que os obtidos em atmosfera de argônio com altos valores de red._{argonio}/ red._{ar} (Tabela 4.1). Esta diferença de reatividade pode está relacionada a um processo de oxidação Ru(II) \rightarrow Ru(III), seja no inicio ou durante o processo. O complexo oxidado fica deficiente em elétrons o que diminui o sinergismo Ru \rightarrow olefina. Os rendimentos aumentam em função do tempo, porém, são menores em maiores volumes de solvente. No mesmo volume de solvente, o aumento do tempo permite total consumo do monômero em 120 min. No entanto, maiores volumes de solvente desfavorecem termodinamicamente a reação de ROMP porque o volume de solvente está relacionado com o termo Δ S na equação da energia livre de Gibbs para a reação de polimerização [19]. Este termo é tipicamente negativo, e a diminuição da concentração inicial (maior volume de solvente), o torna ainda mais negativo, desfavorecendo o valor do Δ G da reação.

Tipicamente, poliNBE sintetizado com 2 em presença de ar (Tabela 4.3) apresentarou distribuição de massa polimodal, provavelmente devido a processos de oxidação sofridos pelo catalisador que afetaram a etapa de iniciação, tornando-a menos eficiente.

A Figura 4.6 apresenta um espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ de poliNBE sintetizado com 2 por 60 min em 2 mL a 25 °C com [NBE]/[Ru] = 5000, em atmosfera de argônio.



Figura 4.6 - Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ de poliNBE em CDCl₃ sintetizado com o complexo 2 como iniciador com 2 mL por 60 min, a 25 °C.

Os espetros de RMN de ¹³C{¹H} de poliNBE foram semelhantes para os diferentes volumes de solvente estudados (2, 4, 6 e 8 mL). Os deslocamentos químico e atribuição dos sinais, bem como os valores de σ_c para poliNBE sintetizado com 2 mL estão resumidos na Tabela 4.2, seguido da ilustração da estrutura na Figura 4.7. Os valores de σ_c são calculados seguindo a Equação 1.

Atribuições	Deslocamento químico	σ
	(ppm)	
$C^{1,4}$ - ct	38,43	
$C^{1,4}$ - cc	38,67	0.42
$C^{1,4}$ - tt	43,14	0,45
$C^{1,4}$ - tc	43,42	
$C^{5,6}$ - tt	32,24	
$C^{5,6}$ - tc	32,39	0.45
$C^{5,6}$ - ct	32,94	0,43
$C^{5,6}$ - cc	33,13	
C^7 - tt	41,38	
$C^7 - ct$; tc	42,11	0,47
C^7 - cc	42,77	
$C^{2,3} - t$	133,05	0.47
$C^{2,3}$ - c	133,9	0,47

Tabela 4.2 – Atribuições, deslocamentos químico e σ_c do espectro de poliNBE sintetizado com 2 como iniciador em 2 mL por 60 min, a 25 °C



Figura 4.7 – Ilustração da estrutura de poliNBE.

Equação 1.

$$\sigma_{\rm c} = cc + ct/cc + ct + tc + tt$$

Na Tabela 4.3 estão resumidos os resultados da ROMP de NBE com **3** como iniciador na presença de 5 μ L de EDA a 25 °C com [NBD]/[**3**] = 5000. Os experimentos foram realizados em diferentes tempos (5, 30, 60 e 120 min), volumes de solvente (2, 4, 6 e 8 mL) e atmosfera (em ar ou Ar).

Tabela 4.3 – Rendimento, M_w e IPD de poliNBE sintetizado com **3** em função do tempo (t) e volume de solvente (v) em atmosfera de Ar ou ar; 5 µL de EDA, [NBE]/[**2**] = 5000, 25 °C

Ar				ar			A	
t (min)	v (mL)	Rend. (%)	M _w / 10 ⁴	IPD	Rend.(%)	M _w / 10 ⁴	IPD	
5	2	<10	-	-	NP	-	-	-
5	4	12	-	-	NP	-	-	-
5	6	<5	-	-	NP	-	-	-
5	8	<5	-	-	NP	-	-	-
30	2	<10	-	-	NP	-	-	-
30	4	45	0,9	2,1	<5	-	-	-
30	6	34	1,1	2,2	<5	-	-	-
30	8	33	1,0	2,1	<10	-	-	-
60	2	41	1,4	2,0	12	0,9	3,5	3,4
60	4	50	1,4	2,0	23	1,3;0,6	2,2;1,8	2,2
60	6	35	1,1	2,1	22	1,4;0,6	3,4;1,8	1,6
60	8	37	0,9	2,0	18	1,2;0,5	2,4;2,0	2,0
120	2	38	1,2	1,8	23	1,0;0,6	2,4;1,4	1,6
120	4	57	1,3	1,9	35	1,3;0,5	2,3;1,6	1,6
120	6	58	0,9	2,1	34	1,9;0,7	3,4;2,0	1,7
120	8	45	1,3	2,0	30	1,8;0,6	2,4;2,1	1,5

A = razão entre os rendimentos em presença de argônio e em ar

Em atmosfera de argonio por 5 min, o melhor rendimento se dá com pouco volume, tal como 12% com 4 mL. Com o aumento do tempo de 5 para 120 min, observa-se aumento do rendimento até 57% por 120 min. No entanto, os rendimentos diminuem com o aumento de volume de 4 para 8 mL em todos os casos. Os valores de M_w são na ordeam de 10⁴ g mol⁻¹ e IPD de 2,0 em média (Tablela 4.3).

Comparando-se 2 e 3, os menores rendimentos observados com 3 pode ser atribuído à natureza de receptor π do ligante isn, que compete pela olefina pela densidade eletrônica do Ru(II). Isto pode extrapolado do espectro de RMN de ³¹P{¹H} onde observa-se os sinais em 27,6 ppm para 3 e 61,5 ppm para 2. Este ligante receptor π pode desfavorecer a transferência Ru \rightarrow olefina o que interfere no processo de polimerização. Por outro lado, é possível que a etapa de propagação seja mais eficiente pois acontece de forma mais controlada pela diminuição do sinergismo amina \rightarrow Ru \rightarrow olefina. Por tanto, comparando-se 2 e 3, embora seja obtido valores de M_w na mesma ordem de grandeza, valores de IPD são menores com o complexo 3.

Em atmosfera de ar, obtêm-se poliNBE com menores rendimentos que os observados em atmosfera de argônio (Tablela 4.3). PoliNBE não é formado em rendimentos mensuráveis por até 30 min com volumes pequenos. Os rendimentos são melhore (30-35%) por 120 min.

Os valores de red._{argonio}/ red._{ar} diminuem com o aumento do volume de solvente alcançando 1,5 em 8 mL por 120 min, sugereindo que a reação é prejudicada na presença de O₂. Apesar da presença de um ligante receptor π , uma completa proteção dos processos oxidativos não foi observado, influenciando no resultado das reações.

Ainda, isto pode ser responsável pela distribuição polimodal de massas observado na maioria dos casos resumidos na Tabela 4.3.

Como já comentado, em todos os casos, o aumento do volume de solvente produz a diminuição do rendimento de polimerização, que está em concordância com os fatores termodinâmicos tipicamente observados em reações de ROMP. Porém, deve-se informar que os menores rendimento observados em 2 mL de solvente pode ser devido à solubilidade baixa deste complexo em CHCl₃.

A Figura 4.8 apresenta o espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ de poliNBE sintetizado com 3 como iniciador por 120 min em 2 mL a 25 °C, com [NBE]/[Ru] = 5000, em atmosfera de argônio.



Figura 4.8 - Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ de poliNBE em CDCl₃ sintetizado com o complexo **3** como iniciador em 2 mL por 120 min, a 25 °C.

Os espetros de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ foram semelhantes para os poliNBEs obtidos em diferentes volumes de solvente estudados (2, 4, 6 e 8 mL). O deslocamentos químico foram similares aos observados com poliNBE sintetizado com 2 como

iniciador (Tabela 4.2). As atribuições e os valores de σ_c estão apresentados na Tabela 4.4 segundo a ilustração da estrutura do poliNBE na Figura 4.7.

Atribuições	Deslocamentos químico	σ_{c}		
	(ppm)			
$C^{1,4}$ - ct	38,43			
$C^{1,4}$ - cc	38,67	0.44		
$C^{1,4}$ - tt	43,14	0,44		
$C^{1,4}$ - tc	43,42			
$C^{5,6}$ - tt	32,24			
$C^{5,6}$ - tc	32,39	0.45		
$C^{5,6}$ - ct	32,94	0,43		
$C^{5,6}$ - cc	33,13			
C^7 - tt	41,38			
$C^7 - ct$; tc	42,11	0,42		
C^7 - cc	42,77			
$C^{2,3} - t$	133,05	0.42		
$C^{2,3}$ - c	133,9	0,42		

Tabela 4.4 – Atribuições, deslocamentos químico e σ_c do espectro de poliNBE sintetizado com 3 como inicidador com 2 mL por 120 min, a 25 °C

Não se observa diferença significativa dos valores de σ_c de poliNBE sintetizado com 2 ou com 3. Os valores de σ_c mostram que a presença do ligante isn não influenciou na estereoquímica do poliNBE. Na literatura, discute-se que quando poliNBE é sintetizado com complexos a base de Ru com altos valores de σ_c é indicativo de uma etapa de propagação mais rápida [45, 46], se for válido o raciocínio inverso, baixos valores de σ_c seria indicativo de uma etapa de propagação mais lenta. Fica difícil uma interpretação lógica no presente caso porque os menores valores de IPD sintetizados com 3 em relação a 2 sugere uma etapa de propagação mais controlada. No entanto, os valores de σ_c são similares.

4.2.5. ROMP de NBD com 1 como iniciador.

Em estudos anteriores a 25 °C, com [NBD]/[1] = 5000 e na presença de 5 μ L de EDA por 5 min obteve-se ~50% rendimento de poliNBD [35]. No presente Trabalho estudos adicionais foram realizados (Figura 4.9) na presença de 5 μ L de EDA a 40 °C com [NBE]/[1] = 5000. Os experimentos foram realizados em diferentes tempos (5, 30, 60 e 120 min) e volumes de solvente (2, 4,6 e 8 mL) sob atmosfera argônio.



Figura 4.9 – Rendimentos de poliNBD sintetizado com **1** em diferentes tempos (5, 30, 60 e 120 min) e volume de solvente (2, 4, 6 e 8 mL) na presença de 5 μ l de EDA, [NBD]/[**1**] = 5000, a 40 °C em atmosfera de Ar.

No mesmo volume de solvente, observa-se aumento de rendimento de poliNBD com o aumento do tempo, alcançando rendimento quantitativo em 120 min independente do volume de solvente. No mesmo tempo, os rendimentos diminuem à medida que se aumenta o volume de solvente.

A Fig. 4.10 apresenta os resultados em atmosfera de ar em condições similares. Observa-se comportamento similar no que diz respeito ao tempo e volume de solvente, ou seja, aumento do rendimento com o aumento do tempo de reação e uma tendência a diminuir com o aumento do volume de solvente. No entanto, notam-se valores menores que os observados em argônio. A diminuição nos valores pode ser atribuída a algum processo oxidativo que influência a ROMP.

Não se observou solubilidade nas amostras de poliNBD sintetizados com 1 como iniciador nas diferentes condições de tempo e volume de solvente da ROMP, independente da atmosfera.



Figura 4.10 – Rendimentos de poliNBD sintetizados com **1** em diferentes tempos (5, 30, 60 e 120 min) e volume de solvente (2, 4, 6 e 8 mL) na presença de 5 μ l de EDA, [NBD]/[**1**] = 5000, a 40 °C em atmosfera de ar.

Comparando-se os resultados de rendimento de poliNBE e poliNBD obtidos com 1, nota-se comportamento similar no que diz respeito às variáveis de tempo e volume de solvente, com rendimento quantitativo para a síntese de poliNBE [35]. Porém, é importante ressaltar que os resultados apresentados na Figura 4.9 foram obtidos a 40 °C. Essa temperatura foi necessária para se observar rendimentos quantitativos de poliNBD, o que significa menor atividade deste complexo para ROMP de NBD comparando-se à ROMP de NBE que ocorre a 25 °C. Discute-se que esta menor atividade pode esta relacionada a uma dupla coordenação do NBD no centro metálico, o que acarretaria um período de indução mais longo, uma vez que seria necessário a descoodenação de uma dupla ligação para coordenação do EDA e iniciar o

processo de polimerização. Uma discussão similar é relatada na literatura com complexos de Mo [47].

A Figura 4.11 apresenta o espectro de RMN ¹H de NBD puro em CDCl₃, composto de 3 sinais: um duplo-dubleto em 6,7, um multipleto em 3,6 e 1 tripleto em 1,9 ppm. O duplo-dubleto é referente aos sinais dos hidrogênios H1 e H4. O multipleto é referente aos hidrogênios H2 e o tripleto em refere-se ao sinal do hidrogênnio H3.



Figura 4.11 - Espectro de RMN de ¹H de NBD em solução pura de CDCl₃ a 25 °C.

O NBD na presença do complexo **1** apresnta um espectro de RMN ¹H com dois novos grupos de sinais que são consistentes com a dupla coordenação do NBD no centro metálico Figura 4.12. O sinal em 5,09 (esperado ser duplo dubleto) é referente ao sinal dos hidrogênios H1 que acoplam com o sinais dos hidrogênios H2 após a dupla coordenação. O sinal em 4,6 (esperado ser duplo dubleto) é referente aos sinais dos hidrogênios H4 que acoplam também com H2. Neste caso, o deslocamento químico de H1 é diferente do deslocamento de H4 por causa dos ligantes transposicionados L e L' que são provavelmente diferentes.



Figura 4.12 - Espectro de RMN de ¹H da reação entre NBD e o complexo 1 em $CDCl_3$, a 25 °C.

Essas afirmações são suportadas pelo RMN COSY de NBD com o complexo 1, apresentado na Figura 4.13. Observa-se que os sinais em 5,09 e 4,66 ppm acomplam com o sinal em 3,7 ppm referente aos hidrogênios H2. O sinal do hidrogênio H2 está deslocado devido à coordenação, o que é consistente com a dupla coordenação.

Estes sinais aparecem com baixa intensidade no espectro, mas isto é devido à pouca quantidade de Ru usada no experimento.

Outra observação se faz para o sinal em 4,40 ppm (Fig. 4.12) que acopla com um hidrogênio em 3,82 ppm (Figura 4.13). Este sinal pode ser referente à coordenação de NBD de forma monodentada ao complexo. Acredita-se que estas duas formas ocorram em solução, similar ao observado na literatura para outros complexos [47].



Figura 4.13 - Espectro de RMN COSY da reação entre NBD e o complexo 1 em $CDCl_3$, 25 °C.

4.2.6. ROMP de NBD com 2 como iniciador.

A Figura 4.14 apresenta os resultados dos estudos na presença de 5 μ L de EDA em 25 °C, com [NBD]/[2] = 5000. Os experimentos foram realizados em diferentes tempos e volumes de solvente, em atmosfera Ar.



Figura 4.14 – Rendimento de poliNBD sintetizado com 2 como iniciador em diferentes tempos (5, 30, 60 e 120 min) e volume de solvente (2, 4, 6 e 8 mL) na presença de 5 μ l de EDA, [NBD]/[2] = 5000, a 25 °C em atmosfera de argônio.

Em 2 e 4 mL de solvente observam-se rendimentos quantitativos de maneira independente do tempo. Em 6 e 8 mL nota-se aumento no rendimento com o aumento do tempo, alcançando rendimento quantitativo por 120 min. No mesmo tempo, os rendimentos diminuem à medida que se aumenta o volume de solvente Figura 4.14.

A Figura 4.15 apresenta os resultados em atmosfera ar. Nota-se uma grande diminuiçãodo rendimento quando comparado aos dos experimentos realizados em argônio. A tendência de diminuir o rendimento com o aumento do solvente foi muito mais pronunciada que em atmosfera de Ar.

Não se observou solubilidade nas amostras de poliNBD sintetizados com 1 como iniciador nas diferentes condições de tempo e de volume de solvente, independente da atmosfera.



Figura 4.15 – Rendimentos de poliNBD sintetizado com 2 como iniciador em diferentes tempos (5, 30, 60 e 120 min) e volume de solvente (2, 4, 6 e 8 mL) na presença de 5 μ l de EDA, [NBD]/[2] = 5000, a 25 °C em atmosfera de ar.

Comparando-se os resultados de rendimento de poliNBE e poliNBD com 2 como iniciador, nota-se que as variáveis de tempo e volume de solvente afetam mais a atividade na síntese de poliNBD que poliNBE. A síntese de poliNBE em atmosfera de Ar resultando em rendimentos quantitativos em todos as variações de tempo e volume de solvente estudadas (Tabela 4.1). Isto significa menor atividade deste complexo para ROMP de NBD se comparando à ROMP de NBE. Esta menor atividade não se apresenta tão pronunciada quanto à observada com o complexo 1. Discute-se que esta menor atividade pode estar relacionada à dupla coordenação do NBD ao centro metálico, de forma similar ao observado com o complexo 1. Logo, ocorre um período de indução mais longo. Para validar essa discussão, um experimento similar ao realizado com **1** foi realizado com o complexo **2**. A Figura 4.16 apresenta o espectro de RMN ¹H de NBD em CDCl₃ na presença do complexo **2**, mostrando também os grupos de sinais que são consistentes com a dupla coordenação do NBD ao centro metálico. É observado, da mesma forma, o grupo de sinais consistente com a monocoordenação do NBD que se dá simultaneamente.

O duplo dubleto em 5,1 é referente aos sinais dos hidrogênios H1 que acoplam com os sinais dos hidrogênios H2. O duplo dubleto em 4,6 é referente aos sinais dos hidrogênios H4 que acoplam também com os H2. O deslocamento químico de H1 é diferente do H4 por causa dos ligantes transposicionados, como já comentado para o caso com o complexo **1**. Os devidos acoplamentos propostos são suportados pelo espectro de RMN COSY de NBD na presença do complexo **2** (Figura 4.17). O espectro indica que o sinal em 5,11 acopla com um sinal em 3,81 ppm referente aos H2 deslocados com relação ao NBD puro devido à coordenação. Similarmente, o sinal em 4,68 também acopla com o sinal em 3,81 ppm.


Figura 4.16 - Espectro de RMN de ¹H da reação entre NBD e o complexo **2** em CDCl₃, 25 °C.



Figura 4.17 - Espectro de RMN COSY da reação entre NBD e o complexo 2 em $CDCl_3$, 25 °C.

Nota-se a monocoordenação pela observação de um sinal em 4,44 que acopla com o sinal em 3,83 ppm, referente ao sinal dos hidrogênios H2 (levemente deslocado por conta da monocoordenação). Isso é concordante com apenas uma dupla ligação ao no centro metálico. Os sinais referentes aos hidrogênios H4 provavelmente aparecem no mesmo deslocamento químico do NBD puro (ver Figura 4.11).

Quando os complexos **1** ou **2** estão em solução no processo de polimerização, ocorre a dupla coordenação o que provoca o aumento o período de indução comparando-se com a ROMP de NBE que possui apenas uma dupla ligação. No entanto, este efeito quelante é desfeito pela descoordenação de uma das duplas para iniciar o processo de polimerização. Acredita-se que a velocidade de descoordenação seja uma função das características eletrônicas e estericas dos ligantes ancilares; comprovado pela grande diferença de atividade dos complexos **1** e **2**. Uma possibilidade é que o complexo **1**, por apresentar uma amina com menor poder indutor devido a uma unidade CH2 a menos, estabilize mais a ligação σ do NBD que o complexo **2**. Já com o complexo **2**, a forte aproximação σ do NBD e do ligante pep no mesmo eixo ocasionaria em uma maior labilidade do NBD. O efeito estérico também pode contribuir para a maior labilidade do NBD, já que o ligante pep no complexo **2** é mais volumoso, gerando maior impedimento estérico. Isto facilitaria a descoordenação do NBD. Uma ilustração para este mecanismo é mostrada no Esquema 4.4.

Em relação à solubilidade, não se observa solubilidade nas amostras de poliNBD sintetizados com 2 como iniciador nas diferentes condições de tempo e volume de solvente, independente da atmosfera.



Esquema 4.4 – Ilustração do mecanismo de ROMP para NBD considerando a ocorrência de dupla coordenação de NBD ao centro de Ru.

4.2.7. ROMP de NBD com 3 como iniciador.

Os experimentos foram realizados em diferentes tempos (5, 30, 60 e 120 min) e volumes de solvente (2, 4, 6 e 8 mL) em atmosfera argônio, na presença de 5 μ L de EDA a 40 °C com [NBE]/[**3**] = 5000.

Não se observou polímero nos experimentos realizados por 5 ou 30 min, independente do volume de solvente. Por 60 min, nota-se poliNBD apenas nos experimentos realizados por 120 min (<10%) independente do volume de solvente. Por 120 min, observa-se aumento de rendimento de polNBD com a diminuição do volume de solvente, de <5 com 8 mL para 35% com 2 mL.

Seguindo a mesma linha de raciocínio dos complexos 1 e 2, acredita-se que 3 apresente o fator da dupla coordenção o que torna o rendimento de poliNBD bastante

inferior ao observado para poliNBE. Ainda, a presença de um ligante retirador π pode diminuir a densidade eletrônica no centro de Ru(II) tornando o período de indução muito grande, inviabilizando a ROMP de NBD com **3** como iniciador na variação de tempo estudada.

Similar a 1 e 2, também não se observou solubilidade nos poliNBD sintetizado com 3 como iniciador. Estes resultados são consistentes com materiais que apresentam alto grau de ligações cruzadas. Para o NBD, esta propriedade se dá pela ROMP da segunda dupla-ligação formando uma rede polimérica. Uma ilustração para este tipo de polímero esta apresentada na Figura 4.18. Na literatura, é bem conhecido a formação de redes poliméricas a partir da ROMP de outros monômeros com duas duplas-ligações tal como o diciclopentadieno [48].



Figura 4.18 – Ilustração da ROMP de NBD e formação de ligações cruzadas.

4.3. Atividade catalítica dos complexos em ROMCP de NBE e NBD.

Síntese de copolimeros via ROMCP (Ring Opening Metathesis Copolimerization) depende da reatividade dos catalisadores para formar díades M1M2 ou M2M1 no processo de crescimento da cadeia polimérica "P" [49-51]. Sendo M1 a representação do mero de um dos comonômeros e M2 a do outro comonômero que formam o copolímero, nesta Tese, M1 é referente ao mero do NBE e M2 do NBD. A formação do intermediário ciclometalobutano a partir das unidades {M(=M2PCRH)} ou {M(=M1PCRH)} depende da ativação dos diferentes comonômeros para produzir as espécies {M(=M1M2PCRH)} ou {M(=M2M1PCRH)}. O Esquema 4.5 ilustra o mecanismo da ROMCP para a formação da díade M2M1, considerando o NBE como primeiro monômero a ser coordenado impedindo a dupla coordenação. Os monômeros NBE e NBD diferem pela segunda dupla-ligação do NBD, este fato resulta em diferentes reatividades para os diferentes iniciadores quando as polimerizações de NBE e NBD são realizadas. No entanto, o comportamento na ROMCP de NBE e NBD com 1 ou 2 como iniciador é desconhecido no presente estudo porque a coordenação e ativação do NBE será diferente do NBD.



Esquema. 4.5 – Ilustração do mecanismo da ROMCP com NBE e NBD como comonômeros.

4.3.1. Atividade catalítica dos complexos 1 e 2 para ROMCP de NBE e NBD.

4.3.1.1. Rendimento e solubilidade dos copolímeros

A Fig. 4.19 apresenta os resultados de rendimentos de poli(NBE-*co*-NBD) com 1 ou 2 como iniciadores por diferentes tempos (5, 30, 60 e 120 min) como função de deferentes proporções NBE:NBD (NBE:NBD = 0,8:0,2, 0,6:0,4, 0,4:0,6 e 0,2:0,8 mol%). Os experimentos foram realizados a 40 °C com [monômero]/[Ru] = 5000, na presença de 5 μ L de EDA. Nenhum polímero foi observado na ausência de algum complexo nas mesmas condições de reação.



Figura 4.19 – Rendimento de poli(NBE-*co*-NBD) sintetizado com 1 (símbolo vazio) ou 2 (símbolo cheio) como iniciador em função da fração molar NBE:NBD. Os experimentos foram realizados em diferentes tempos (5, 30, 60 e 120 min) em 2 mL de solvente na presença de 5 μ l de EDA, [NBE + NBD]/[Ru] = 5000 a 40 °C, em atmosfera de Ar.

Em geral, os resultados podem ser descritos como curvas com perfil de saturação. Com 1 como iniciador, notam-se rendimentos de 60-80% em muitos experimentos com NBE:NBD 0,2:0,8. Já com 2 como iniciador, observam-se rendimentos quantitativos na maioria dos experimentos realizados nesta proporção. Os experimentos com 1 ou 2 como iniciador mostram tendência a apresentarem

rendimentos menores conforme se aumenta a quantidade de NBD. Os rendimentos de copolímero com 1 são menores que os obtidos com 2 para experimentos com maiores quantidades de NBD e são similares com maiores quantidades de NBE.

Avaliando a homopolimerização com 1 e 2 *versus* as respectivas reações de copolimerização, observam-se diferentes tendências dos monômeros de se incorporarem nas cadeias poliméricas em função do tipo de iniciador.

Homopolimerização de NBD com 1 como iniciador mostra rendimento de apenas ~50% enquanto que poliNBE é quantitativamente obtido a 25 °C [35]. Então, no mínimo, rendimentos semi-quantitativo eram esperados com proporções com maiores quantidades de NBE (equivalente ás proporções NBE:NBD de 0,8:0,2 ou 0,6:0,4), os quais não são observados. Além disso, os resultados de rendimento com 1 como iniciador não mostram tendência clara de resultados em experimentos com maiore quantidade de NBD (Figura 4.19). Então, 1 parece reagir com os diferentes monômeros indistintamente, mesmo perdendo atividade quando comparado aos valores de rendimento de hompolimerização de NBE e NBD. A dupla-coordenação parece ser minimizada, uma vez que em maiores quantidades de NBD não há diminuição do rendimento, o que leva a pensar que NBE coordena de forma prioritária na etapa de iniciação, impedindo a dupla-coordenação (Figura 4.20). Assim, acredita-se que o menor rendimento de copolimerização, quando comparado com a homopolimerização, esteja relacionado ao desfavorecimento da reação quando Ru=M1M2 reage com M1, ou quando Ru=M2M1 reage com M2.

60



Figura 4.20 – Ilustração da coordenação do NBD ao centro metálico após a ROMP do NBE; impedimento da dupla coordenação do NBD.

Nos experimentos com 2 como iniciador poliNBE e poliNBD são quantitativamente obtidos a 25 °C (Tabela 4.3, Fig. 4.13). Aqui, quando os dois comonomeros estão em solução, observa-se rendimentos quantitativos ou semiquantitativos para soluções com altos quantidades de NBD (NBE:NBD de 0,2:0,8 e 0,4:0,6) apenas a 40 °C. No entanto, os rendimento obtidos são de 70% na maioria dos experimentos com maiores quantidades de NBE. Isto é consistente com o fato do complexo 2 ser menos afetado pelo efeito quelante da dupla coordenação que o complexo 1, e também com a diferente reatividade quando Ru=M1M2 ou Ru=M2M1 acontece.

A partir dos resultados de rendimento, pode-se concluir que **1** apresenta uma reatividade mais regular quando NBE está em maior quantidade. No caso com **2**, os maiores rendimentos ocorrem quando NBD esta em maior quantidade. Experimentos com proporções definidas com NBE:NBD 0,4:0,6 ou 0,6:0,4 mostram que a seleção dos catalisadores é muito influenciada pela presença dos respectivos comonômeros.

O comportamento dos copolímeros sintetizados com 2 nas diferentes proporções NBE:NBD foram testados em solução. Observou-se que amostras de copolímeros isolados (~70 mg) nas proporções 0,8:0,2, 0,6:0,4 e 0,4:0,6 incharam bastante em 10 mL de CHCl₃ por 24 h a 25 °C. Já a amostra de copolímero sintetizado na proporção 0,2:0,8 apresentou apenas um pequeno grau de inchamento. No último caso, a amostra manteve a mesma massa depois de seco a vácuo. As outras amostras apresentaram pequeno decréscimo de massa (8-15%). Como não se observou solubilidade no copolímero sintetizado na proporção NBE:NBD = 0,2:0,8, sugere-se a ocorrência de alto grau de ligações cruzadas, onde as cadeias poliméricas estão tão fortemente ligadas. Isso dificulta a "entrada" das moléculas de solvente entre as cadeias para que possa ser solubilizada. Já os copolímeros sintetizados com 1 apresentaram maior grau de solubilidade que os observados com 2. O decréscimo da massa foi de 30-35%, e notou-se também um menor grau de inchamento o que indica um menor grau de ligações cruzadas comparando-se com os copolímeros sintetizados com 2. Discute-se que estas características são, principalmente, devido à maior capacidade de 2 em polimerizar NBD. Como este monômero apresenta uma segunda dupla-ligação, ocorre reações de crossliking pela abertura da segunda dupla ligação.

4.3.1.2. Estudos de RMN¹³C dos copolímeros

A Figura 4.21 apresenta o espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ de poli(NBE-*co*-NBD) sintetizado com **2** como iniciador por 5 min em 2 mL a 40 °C, com NBE:NBD de 0,8:0,2, em atmosfera de Ar.

Uma porção solúvel do material foi analisada por RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ para caracterizar a formação de copolímero. O espectro apresentado na Fig. 4.21 mostra vários sinais que podem ser atribuídos a copolímeros do tipo poli(NBE-*co*-NBD) como ilustrado na Figura 4.22. Na Tabela 4.5 estão apresentados as atribuições de acordo com a literatura [52-54].



Figura 4.21 - Espectro de RMN de ¹³C{¹H} do copolímero sintetizado com 2 como iniciador, na proporção NBE:NBD 0,8:0,2 por 5 min a 40 °C. Quadro **a** para a região de carbonos saturados; Quadro **b** para a região de carbonos olefínicos; Quadro **c** é um insert do quadro **a**. As atribuições são de acordo com a Tabela 4.5.



Figura 4.22 – Ilustração da estrutura do copolímero considerando as díades M1M1, M1M2, M2M2 e M2M1.

A conformação *cis-trans* na região da olefina não foi quantificada devido à baixa resolução dos picos (Figura 4.21b). Os valores de σ_c para C^{1,4}, C^{5,6} e C⁷ na díade M1M1 são 0,44, 0,48 e 0,46, respectivamente. Infelizmente, a determinação dos valores de σ_c para outras díades não foi possível devido à posição e intensidade dos sinais.

Observando-se a região dos sinais referentes aos $C^{1',4'}$ e $C^{1,4}$, com o aumento do conteúdo NBD na composição de NBE:NBD 0,8:0,2 para 0,4:0,6 (Figura 4.23; Table 4.6), alguns fatos podem ser observados: a) um aumento da intensidade dos sinais atribuídos aos $C^{1',4'}$ em 43,93 e 43,85 ppm da díade M2M2 relativo ao sinal em 44,01 ($C^{1',4'}$ na díade M2M1); b) um aumento na intensidade dos sinais em 43,33 e 43,05 ppm atribuído ao $C^{1,4}$ na díade M1M2; c) a intensidade dos sinais em 43,33 e 43,05 ppm aumenta com relação aos sinais em 43,43 e 43,13 ppm, do $C^{1',4'}$ na díade M1M2. Assim, pode-se concluir que, existe um aumento na quantidade de NBD no copolimero. Essas observações indicam que as diferentes frações molares NBE:NBD influenciam na microestrutura dos copolimeros formados.

Díade	Carbono	Sinal (ppm)	
M1M1	$C^{1,4}$	43,43 (tc), 43,13 (tt), 38,66 (cc), 38,41 (ct)	
	C ^{5,6}	33,09 (cc), 32,91(ct), 32,35 (tc), 32,20 (tt)	
	C^7	42,75 (cc), 42,09 (tc,ct), 41,37 (tt)	
	C ^{2,3}	133	
M2M2	$C^{1',4'}$	48,65 (<i>tt</i>), 43,93 (<i>cc</i>)	
	C ^{7'}	40,02 (cc), 39,49 (ct,tc), 38,97 (tt)	
	C ^{5',6'}	135	
M1M2 $C^{\Gamma,4^{2}}$ 38,54		38,54 (cc), 38,29 (ct)	
	C ^{2,3}	134	
M2M1	C ^{1',4'}	44,01 (<i>tt</i>)	
M2M1/M2M2	C ^{2',3'}	132,4	

Tabela 4.5 – Deslocamentos químico atribuídos para os sinais no espectro de RMN de $C^{13}{^{1}H}$ do copolímero sintetizado com 2 numa razão 0,8:0,2 por 5 min a 40 °C.

t = trans; c = cis



Figura 4.23 – Espectros de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ de copolímeros sintetizados com 2 em diferentes razões NBE:NBD, por 5 min a 40 °C.

A Fig. 4.24 apresenta o espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ na região do $C^{1',4'}$ e $C^{1,4}$ dos copolimeros obtidos com 1 como iniciador por 120 min. Ao contrario do material obtido a partir das soluções com as mesmas frações molares com 2 como iniciador (Fig. 4.21 (c)), os sinais referentes ao $C^{1',4'}$ (Table 4.6) da diade M2M2 e M2M1 para NBE:NBD 0,8:0,2 não foram bem definidos. No entanto, como a quantidade de NBD aumenta, observa-se um aumento da intensidade destes sinais. Nota-se também um aumento na intensidade dos sinais 43,33 e 43,05 ppm atribuidos ao $C^{1,4}$ na díade M1M2 com o aumento da quantidade de NBD, como pode ser visto no caso de 2.

Não foi possivel calcular as razões de reatividade r_1 e r_2 para os comonomeros NBE e NBD devido à dificuldade na integração dos sinais relativos às díades M1M2 e M2M1.



Figura 4.24 – Espectros de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ de copolímeros sintetizados com 1 como iniciador em diferentes razões NBE:NBD por 120 min a 40 °C.

Díade	Carbono	Sinal (ppm)
M1M1	$C^{1,4}$	43,43 (<i>ct</i>), 43,13 (<i>tt</i>)
M2M2	C ^{1',4'}	43,93 (cc), 43,85 (ct)
M1M2	$C^{1,4}$	43,33 (tc) 43,05 (cc)
M2M1	C ^{1',4'}	44,01 (<i>tt</i>)
	•	

Tabela 4.6 – Deslocamentos químico atribuídos para os sinais no espectro de RMN de $C^{13}{}^{1}H$ do copolímero sintetizado com 1 ou 2 na região dos carbonos $C^{1',4'}$ e $C^{1,4}$ em diferentes proporções NBE:NBD.

t = trans; c = cis

4.4. Atividade catalítica dos complexos **1** e **2** em ROMP de oxaNBE-OMe e ROMCP de oxaNBE-OMe com NBE.

4.4.1. Rendimento e características dos polímeros e copolimeros

O monômero oxaNBE-OMe é um derivado do anidrido maleico do oxaNBE-OMe a partir da reação com metanol (Figura 4.25). Esse composto tem como principal característica um átomo de oxigênio na posição 7, o que pode promover a formação de estruturas de hélice na estrutura do polímero. Comparando-o com o monômero NBE, o oxaNBE-OMe tem sua polimerização via ROMP regida pela influência do grupo COOCH₃ e do oxigênio na posição 7.



Figura 4.25 – Ilustração da reação de obtenção do monômero oxaNBE-OMe.

Os experimentos para obtenção de poli(oxaNBE-OMe) foram realizados numa razão [oxaNBE-OMe]/[Ru] = 100, partindo-se de 5 μ mol de complexo com 2 mL de CHCl₃ por 24 h, a 40 °C. Com **1** como iniciador, observou-se rendimentos em torno de 15% de polímero.

Os experimentos de ROMCP de oxaNBE-OMe com NBE foram realizados em diferentes proporções oxaNBE-OMe:NBE de 80:20, 60:40, 40:60 e 20:80 mol%, mantendo a razão [oxaNBE-OMe + NBE]/[Ru] = 100, partindo-se de 5 mmol de complexo com 2 mL de CHCl₃ por 24 h, a 40 °C. Com 1 como iniciador, não se observou rendimentos acima de cerca de 5% de polímero isolado, nas proporções 80:20, 60:40, 40:60 mol%. Na proporção com maior quantidade de NBE, 20:80 mol%, obtevese cerca de 30% de rendimento de copolímero isolado. Em todos os casos os polímeros não precipitaram, foi preciso adição de MeOH ao meio.

Na Tabela 4.7 estão apresentados os valores de rendimento, IPD e M_w de poli(oxaNBE-OMe) e poli(oxaNBE-OMe-*co*-NBE) sintetizados com **2** como iniciador. Os experimentos foram realizados em 40 °C por 24 h na presença de 5 µL de EDA. As polimerizações foram realizadas numa razão [oxaNBE-OMe]/[**2**] = 100 e as copolimerizações foram realizadas em diferentes proporções Oxa-MeOH:NBE de 80:20, 60:40, 40:60 e 20: 80 mol% mantendo [oxaNBE-OMe + NBE]/[**2**] = 100.

OxaNBE-OMe:NBE	Rendimento	IPD	$M_w 10^4$
0:100*	100	3,0	3,0
20:80	75	3,4	5,3
40:60	68	3,4	8,0
60:40	47	3,7	11
80:20	36	3,2	8,0
100:0	28	3,6	5,1

Tabela 4.7 – Rendimento, IPD e M $_{\rm w}$ de poli(oxaNBE-OMe) e poli(oxaNBE-OMe-*co*-NBE) sintetizados com 2 como iniciador em presença de 5 μ L de EDA por 24 h, a 40 °C.

Observa-se atividade de **2** na síntese de poli(oxaNBE-OMe) com rendimento em torno de 30%. Nas copolimerizações, observa-se diminuição nos rendimentos de polímero isolado conforme se aumenta a quantidade de oxaNBE-OMe de 75 para 36%. Os poli(oxaNBE-OMe-*co*-NBE) apresentaram solubilidade relativamente baixa, enauquto que o homopolímero mostrou-se mais solúvel em CHCl₃.

Os valores de IPD foram cerca de 3 em todos os casos, com valores de M_w na ordem de 10^4 g mol⁻¹.

Discute-se que, os menores rendimentos de polimerização de oxaNBE-OMe ou copolimerização com NBE, comparando-se com os de NBE, estejam ligados a três fatores principais. O primeiro seria a presença de grupos funcionais que deslocam a densidade eletrônica σ da dupla ligação, a qual coordena ao metal. Isto acontece pela presença dos grupos RCOOCH₃ e do oxigênio na posição 7. Outro ponto é a menor tensão anelar deste monômero quando comparado ao NBE. Em terceiro, o maior volume deste monômero que dificulta a polimerização principalmente na etapa de propagação. Por isso, são observados maiores rendimento nas copolimerizações com maior quantidade de NBE, ou seja, na proporção oxaNBE-OMe:NBE de 20:80 mol% há maior rendimento de polímero isolado.

Os valores de IPD e M_w são semelhantes se comparando às polimerizações de NBE e às de oxaNBE-OMe ou copolimerizações. Esperava-se melhores resultados porque as características do monômero oxaNBE-OMe definem uma etapa de propagação mais lenta e controlada. No entanto, é possível que a dificuldade de coordenação deste monômero tornou a etapa de iniciação menos eficiente, assemelhando-se as características de uma polimerização com NBE que possui eficiente iniciação e ineficiente propagação.

4.4.2. Estudos de RMN de ³¹C para poli(oxaNBE-OMe)

Não se realizou os estudos de RMN de ³¹C para as amostras de poli(oxaNBE-OMe -*co*-NBE) devido a dificuldade de solubilização destes copolímeros.

A Figura 4.26 apresenta o espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ de poli(oxaNBE-OMe) sintetizado com 2 como iniciador por 24 h em 2 mL a 40 °C com [oxaNBE-OMe]/[2] = 100, em atmosfera de argônio.



Figura 4.26 – Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ de poli(oxaNBE-OMe) sintetizado com 2 como iniciador por 24 h em 2 mL a 40 °C com [oxaNBE-OMe]/[2] = 100, em atmosfera de Ar.

O espectro apresentado na Figura 4.26 mostra sinais atribuídos aos diferentes carbonos do polímero poliOxa-MeOH. Os deslocamentos químicos e respectivas atribuições estão apresentado na Tabela 4.8.

Sinal (ppm)	
171	
132	
80	
52	

Tabela 4.8 – Grupos e respectivos deslocamentos químicos de poli(oxaNBE-OMe) sintetizados com 2 como iniciador em presença de 5 μ L de EDA por 24 h, a 40 °C.

5. CONCLUSÃO

O novo complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2peridroazepina]$ (2) foi sintetizado, caracterizado e aplicado como catalisador em ROMP de NBE, NBD e oxa-MeOH, bem como na ROMCP de NBE com NBD. Os resultados foram comparados com o já conhecido complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2piperidina]$ (1), que teve sua atividade em ROMP de norbornadieno em 40 °C e ROMCP de NBE com NBD estudadas neste trabalho. Além disso o complexo $[RuCl_2(PPh_3)(peridroazepina)isonicotinamida]$ (3) foi sintetizado e aplicado na ROMP de NBE e NBD para observar o efeito de uma amina receptora π neste tipo de sistema.

O complexo 2 apresentou rendimentos similares aos observados com o complexo 1 para ROMP de NBE, porém, com diferentes IPD e M_w . No entanto, para síntese de poliNBD, este primeiro complexo se mostrou mais ativo em diferentes condições estudadas. Estes resultados são devido ao maior poder indutor do ligante peridroazepina quando comparado ao ligante piperidina. Com isso, há um maior sinergismo amina \rightarrow Ru \rightarrow olefina o que modifica as etapas de iniciação e propagação do processo de polimerização. Discute-se que esta característica do ligante peridroazepina torne a etapa de propagação menos controlada formando polímeros mais polidispersos e com menor valor M_w. No entanto, a dupla coordenação observada quando o monômero é o norbornadieno afeta menos o rendimento de poliNBD quando o iniciador é o complexo com peridroazepina. Na ROMCP, os efeitos devidos ao sinergismo amina \rightarrow Ru \rightarrow olefina e a dupla coordenação do NBD, tornou o complexo com peridroazepina mais ativo na copolimerização de NBE com NBD. O efeito sinérgico foi essencial para a observação de maiores rendimentos de poli(oxaNBE-OMe) com o complexo 2 que com o complexo 1.

O efeito de ligante receptor π da isonicotinamida no complexo **3** tornou este complexo menos ativo para a ROMP de NBE e NBD. Porém, para a síntese de poliNBE foi observado uma etapa de propagação mais eficiente que a observado com o complexo **2**. Dessa forma obteve-se poliNBE menos polidispersos.

Conclui-se que, o ligante peridroazepina propriciou que 2 seja bastante ativo para ROMP de NBE e NBD devido a maior saturação dos orbitais π^* da olefina pelo sinergismo amina \rightarrow Ru \rightarrow olefina. No entanto, busca-se ainda de uma maior sintonia eletrônica e estérica dos ligantes ancilares para que possa se observar poliNBE com menor IPD e maiores valores de M_w. Esta sintonia pode vir a ser alcançada pelo uso de ligantes receptores π como a isonicotinamida, no entanto, sua acidez π deve ser controlada para que na haja desativação do catalisador. Ainda, estudos em curso, aumenta a série com aminas cíclicas saturadas (Figura 4.27), de forma a buscar cada vez mais esse controle.



Figura 5.1 - Ilustração das estruturas da série de aminas cíclicas.

6. REFERÊNCIAS

- **1.** IVIN, K. J.; MOL, J. C. **Olefin metathesis and metathesis polymerization** New York: Academic Press, 1997.
- CHAUVIN, Y. Olefin metathesis: the early days (Nobel lecture). Angewandte Chemie International Edition, v. 45, p. 3740-3747, 2006.
- SCHROCK, R. R. Multiple metal–carbon bonds for catalytic metathesis reactions (Nobel lecture). Angewandte Chemie International Edition, v. 45, p. 3748-3759, 2006.
- GRUBBS, R. H. Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (Nobel Lecture). Angewandte Chemie International Edition, v. 45, p. 3760-3765, 2006.
- BANDS, R. L.; BAILEY, G. C. Olefin Disproportionation. A new natalytic nrocess. Industrial e Engineering Chemistry Product Research and Development, v. 3, p. 170–173, 1964.
- CALDERON, N.; CHEN, H. Y.; SCOTT, K. W. Olefin metathesis A novel reaction for skeletal transformations of unsaturated hydrocarbons. Tetrahedron Letters, v. 8, p. 3327-3329, 1967.
- **7.** GRUBBS, R. H. Olefin metathesis. **Tetrahedron**, v. 60, p. 7117-7140, 2004.
- 8. HERISSON, J. L.; CHAUVIN, Y. Makromol Chemistry, v. 141, p. 161, 1971.
- 9. FRENZEL, U.; NUYKEN, O. J. Ruthenium-based metathesis initiators: Development and use in ring-opening metathesis polymerization. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, v. 60, p. 2895-2916, 2002.

- **10.** ASTRUC, D. The metathesis reactions: from a historical perspective to recent developments. **New Journal of Chemistry,** v. 29, p. 42-56, 2005.
- **11.** DRAGUTAN, V.; DRAGUTAN, I.; BALABAN, A. T. Metathesis catalysed by the platinum group metals. **Platinum Metals Review**, v. 44, p. 58-66, 2000.
- MOL, J. C. Industrial applications of olefin metathesis. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 213, p. 39-45, 2004.
- HOLDER S.; BLECHERT S. Concise synthesis of coronafacic acid via ring closing olefin metathesis. Accounts and Rapid Communications in Synthetic Organic Chemistry, v. 6, p. 505–506, 1996.
- SCHNEIDER M. F.; LUCAS N.; VELDER J.; BLECHERT S. Selective ringopening olefin metathesis of functionalized monosubstituted olefins. Angewandte Chemie International Edition, v. 36, p. 257–259, 1997.
- SCHWAB P.; GRUBBS R. H.; ZILLER J. W. Synthesis and applications of RuCl₂(CHR⁴)(PR₃)₂: The influence of the alkylidene moiety on metathesis activity. Journal of the American Chemical Society, v.118, p. 100–110, 1996.
- WESKAMP T.; SCHATTENMANN W. C.; SPIEGLER M.; HERRMANN W. A. A novel class of ruthenium catalysts for olefin metathesis. Angewandte Chemie International Edition, v. 37, p. 2490–2492, 1998.
- 17. BUCHMEISER, M. R. Homogenous metathesis polymerization by well-defined group VI and group VIII transitionmetal alkylidenes: fundamentals and applications in the preparation of advanced materials. Chemical Reviews, v. 100, p. 1565–604, 2000.
- HERISSON, J. L.; CHAUVIN, Y. Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfines acycliques. Die Makromolekulare Chemie, v. 141, p. 161–176, 1971.

- **19.** BIELAWSKI, C. W.; GRUBBS, R. H.; Viva ring-opening metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 1-29, 2007.
- BENSON, S. W.; CRUICKSHANK F. R.; GOLDEN D. M.; HAUGEN G. R.; O'NEAL H. E.; RODGERS A. S. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties. Chemical Reviews, v. 69, p. 279–324, 1969.
- **21.** ODIAN G. **Principles of polymerization**, Hoboken: Wiley, 2004.
- 22. KRESS J. Cyclization of viva polyalkenamers via intramolecular secondary metathesis. Dimerization of cycloheptene into cyclotetradeca-1,8-diene initiated by well-defined tungsten-carbene catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v.102, p.7–21, 1995.
- SANFORD M. S.; LOVE J. A.; GRUBBS R. H. Mechanism and Activity of Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts. Journal of the American Chemical Society, v. 123, p. 6543–6554, 2001.
- CALDERON N.; OFSTEAD E. A.; JUDY W. A. Ring-opening polymerization of unsaturated alicyclic compounds. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, v. 5, p. 2209–2217, 1967.
- **25.** WALLACE K. C.; DEWAN J. C.; SCHROCK R. R. Multiple metal– carbon bonds. Isolation and characterization of the first simple tantalacyclobutane complexes. **Organometallics**, v. 5, p. 2162–2164, 1986.
- KRESS J.; OSBORN J. A. Stereochemically nonrigid tungsten alkylidene complexes. Barriers to rotation about the tungsten carbon double bond. Journal of the American Chemical Society, v. 109, p. 3953–3960, 1987.
- WALLACE K. C.; SCHROCK R. R. Ring-opening polymerization of norbornene by a tantalum catalyst: a viva polymerization. Macromolecules, v. 20, p. 448–450, 1987.

- 28. BASSET J. M.; LECONTE M.; LEFEBVRE F.; HAMILTON J. G.; ROONEY
 J. J. Stereoselectivity in cyclic and acyclic metathesis reactions.
 Macromolecular Chemistry and Physics, v. 198, p. 3499–3506, 1997.
- SCHROCK R. R.; FELDMAN J.; CANNIZZO L. F.; GRUBBS R. H. Ring opening polymerization of norbornene by a viva tungsten alkylidene complex.
 Macromolecules, v. 20, p. 1169–1172, 1987.
- KHOSRAVI E.; FEAST W. J.; AL-HAJAJI A. A.; LEEJARKPAI T. J. ROMP of n-alkyl norbornene dicarboxyimides: from classical to well-defined initiators, an overview. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 160, p. 1–11, 2000.
- **31.** PORRI L.; ROSSI R.; DIVERSI P.; LUCHERINI A. Ring-opening polymerization of cycloolefins with catalysts derived from ruthenium and iridium. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 175, p. 3097–3115, 1974.
- HILLMYER M. A.; LEPETIT C. McGRATH D. V.; NOVAK B. M.; GRUBBS
 R. H. Aqueous ring-opening metathesis polymerization of carboximidefunctionalized 7-oxanorbornenes. Macromolecules, v. 25, p. 3345–3350, 1992.
- 33. NGUYEN S. T.; JOHNSON L. K.; GRUBBS R. H.; ZILLER J. W. Ring opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by a group VIII carbene complex in protic media. Journal of the American Chemical Society, v. 114, p. 3974–3975, 1992.
- SCHERMAN O. A.; GRUBBS R. H. Polycyclooctatetraene (polyacetylene) produced with a ruthenium olefin metathesis catalyst. Synthetic Metals, v. 124, p. 431–434, 2001.
- **35.** MATOS, J. M. E.; LIMA NETO, B. S. Piperidine as ancillary ligand in the novel [RuCl2(PPh3)2(piperidine)] complex for metathesis polymerization of

norbornene and norbornadiene. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 222, p. 81-85, 2004.

- 36. MATOS, J. M. E.; LIMA NETO, B. S. Acyclic amines as ancillary ligands in Ru-based catalysts for ring-opening metathesis polymerization probing the electronic and steric aspects of cyclic and acyclic amines. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 259, p. 286-291, 2006.
- **37.** MATOS, J. M. E.; LIMA-NETO, B. S. Development of easily accessible ruthenium-based catalysts for metathesis polymerization using 4-X-pyridines as ancillary ligands. **Catalysis Today**, v. 107, p. 282-288, 2005.
- SÁ, J. L. S.; LIMA-NETO, B. S. Ability of Ru complexes for ROMP tuned through a combination of phosphines and amines. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 304, p. 187-190, 2009.
- SÁ, J. L. S.; VIEIRA, L. H.; NASCIMENTO, E. S. P.; LIMA-NETO, B. S. The influence of perhydroazepine and piperidine as further ancillary ligands on Ru-PPh3-based catalysts for ROMP of norbornene and norbornadiene. Applied Catalysis A: General, v. 374, p. 194-200, 2010.
- 40. SANTANA, S. A. A.; CARVALHO Junior, V.; LIMA-NETO, B. S. DMSO Molecule as Ancillary Ligand in Ru-Based Catalysts for Ring Opening Metathesis Polymerization. Journal Brazilian Chemical Society, v. 21, p. 279-287, 2010.
- 41. BATISTA, N. C.; SA, J. L. S.; McGARVEY B. R.; FRANCO D. W.; LIMA-NETO, B. S. An insight into the beginning stage of the aqueous ring opening metathesis polymerization of exo,exo-7- oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3dicarboxylic acid with RuIII compounds: the consumption of RuIII species in the presence of carboxylic acids monitored by ESR spectroscopy. **Reactions** kinetics mechanism and catalysis, v. 102, p. 49–65, 2011.

- HOFFMAN, P.R.; CAULTON K.G. Solution structure and dynamics of fivecoordinate d⁶complexes. Journal American Chemical Society v.97, p. 4227, 1975.
- VRIENDS, R. C. J.; VAN KOTEN G.; VRIEZE K. Characterization of Soluble [RuC1₂P₂]2 (P = PPh₃), a Species Which has been Postulated to be Present in Solutions of RuC1₂P₃; Its Synthesis from Various Ru Compounds via a Novel Catalytic Process Involving Pyridylketones. Inorganica Chimica Acta, v. 26, p. 29-31, 1978.
- **44.** POUCHERT, C. J. **The Aldrich library of FT-IR spectra. Milwaukee**: Aldich Chemical Company, 1997.
- 45. MARGARET, M. GALLAGHER, A. DENISE, Rooney, JOHN, J. Metatheis copolymerization as a means of comparing the reactivity of ruthenium initiators in conventional solvents and ionic liquids. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. v. 303, p. 78–83, 2009.
- 46. AMIR-EBRAHIMI V,; ROONEY J. J. Remarkable alternating effect in metathesis copolymerization of norbornene and cyclopentene using modified Grubbs ruthenium initiators, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. v. 208, p. 115–121, 2004.
- 47. SZYMANSKA-BUZAR T.; GLOWIAK T.; CZELUSNIAK I. Reactivity of [Mo(μ-Cl)(SnCl3)(CO)₃(NCMe)₂] towards norbornadiene. X-ray crystal structure of [Mo(μ-Cl)(SnCl3)(CO)2(η4-C7H8)(NCMe)]. Polyhedron, v. 21, p. 2505-2513, 2002.
- 48. VIVIANNE N.; QUIJADA R.; PALZA H.; GALLAND G. B. A Study of the Synthesis and Characterization of Ethylene/Dicyclopentadiene Copolymers Using a Metallocene Catalyst. European Polymer Journal. v.45, p. 102–106, 2009.

- 49. TORKER S.; MULLER A.; CHEN P. Building Stereoselectivity into a Chemoselective Ring-Opening Metathesis Polymerization Catalyst for Alternating Copolymerization. Angew Chem Int Ed. V. 49, p. 3762-3766, 2010.
- 50. DETTMER, C. M.; GRAY, M. K.; TORKELSON, J. M.; NGUYEN, S. T. Synthesis and functionalization of ROMP-based gradient copolymers of 5substituted norbornenes. Macromolecules, v. 37, p. 5504-5512, 2004.
- 51. JOHNSTON, D. H.; GAO, L.; LONERGAN, M. C. Kinetic study of the ringopening metathesis copolymerization of ionic with nonionic cyclooctatetraene derivatives to yield polyacetylene ionomers. Macromolecules, v. 43, p. 2676– 2683, 2010.
- 52. AMIR-EBRAHIMI, V.; CORRY, D. A. K.; HAMILTON, J. G.; ROONEY, J. J. Determination of the tacticities of ring-opened metathesis polymers of symmetrical 5,6-disubstituted derivatives of norbornene and norbornadiene from the 13C NMR spectra of their hydrogenated derivatives. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 133, p. 115-122, 1998.
- 53. SZYMANSKA-BUZAR, T.; GŁOWIAK, T.; CZELUSNIAK, I. The initiation of ring opening metathesis polymerisation of norbornadiene by seven-coordinate molybdenum(II) compounds. X-ray crystal structure of [Mo(μ-Cl)(SnCl₃)(CO)₃(η4-NBD)]. Journal Organometalic Chemical v. 640, p. 72-78, 2001.
- 54. HANDZLIK, J.; STOSUR, M.; KOCHEL, A.; SZYMANSKA-BUZAR, T. Norbornadiene complexes of molybdenum(II) and their transformation to a catalyst for ring-opening metathesis polymerization: DFT calculations – X-ray

crystal structure of a new norbornadiene complex [MoCl(GeCl₃)(CO)₃(η4-nbd)]. **Inorgorganica Chimica Acta**. v. 361, p. 502-512, 2008.

7. ARTIGOS

7.1. Publicados

- Ability of Ru complexes for ROMP tuned through a combination of phosphines and amines

José L. Silva Sá, Benedito S. Lima-Neto

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical

304 (2009) 187–190

- The influence of perhydroazepine and piperidine as further ancillary ligands on Ru-PPh3-based catalysts for ROMP of norbornene and norbornadiene

Jose' L. Silva Sa', Lais H. Vieira, Eduardo S.P. Nascimento, Benedito S. Lima-Neto

Applied Catalysis A: General

374 (2010) 194-200

- An insight into the beginning stage of the aqueous ring opening metathesis polymerization of exo,exo-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylic acid with RuIII compounds: the consumption of RuIII species in the presence of carboxylic acids monitored by ESR spectroscopy

Nouga C. Batista • Jose´ L. Silva Sa´, Bruce R. McGarvey, Douglas W. Franco, Benedito S. Lima-Neto

Reac Kinet Mech Cat 102 (2011):49–65

7.2. Aceitos

- The consumption of the reactants monitored by gravimetric and 13C-NMR experiments in the aqueous ROMP of exo, exo-7-oxabicyclo [2.2.1] hept-5-ene-2,3-dicarboxylic acid with RuIII compounds

N. C. Batista, J. L. S. Sá, and B. S. Lima-Neto

Current Topics in Catalysis

7.3 – Submetidos

- ROMP como um método versátil para a obtenção de materiais poliméricos diferenciados

Valdemiro P. Carvalho Jr, Camila P. Ferraz, José Luiz S. Sá e Benedito S. Lima-Neto

Química Nova

- Ring opening metathesis copolymerization of norbornene with norbonadiene from solutions with different mole fractions of the comonomers catalyzed by Ru-amine complexes

José L. Silva Sá, Eduardo S. P. Nascimento, Benedito S. Lima-Neto

8. CURRICULUM

8.1 - Curruculum lattes