

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

O efeito do substituinte no anel piperidina na reatividade de pré-catalisadores do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{X-pip})]$ em ROMP

Henrique Koch Chaves

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de mestre em Ciências

Orientador: Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto

São Carlos, 2011

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob a exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos, 10/10/2011

Henrique Koch Chaves

*Quando tudo está perdido
Sempre existe um caminho
Quando tudo está perdido
Sempre existe uma luz
Mas não me diga isso*

*Hoje a tristeza não é passageira
Hoje fiquei com febre a tarde inteira
E quando chegar a noite
Cada estrela parecerá uma lágrima*

*Queria ser como os outros
E rir das desgraças da vida
Ou fingir estar sempre bem
Ver a leveza das coisas com humor
Mas não me diga isso!
É só hoje e isso passa...
Só me deixe aqui quieto
Isso passa.
Amanhã é outro dia
Não é?*

*Eu nem sei por quê me sinto assim
Vem de repente um anjo triste perto de mim
E essa febre que não passa
E meu sorriso sem graça
Não me dê atenção
Mas obrigado por pensar em mim.*

*Quando tudo está perdido
Sempre existe uma luz
Quando tudo está perdido
Sempre existe um caminho
Quando tudo está perdido
Eu me sinto tão sozinho
Quando tudo está perdido
Não quero mais ser quem eu sou.*

*Mas não me diga isso
Não me dê atenção
E obrigado por pensar em mim...*

(“A Via Láctea”, Legião Urbana)

*Agradeço aos meus pais, por todo esse tempo terem me apoiado,
por mais “louco” que fosse esse meu sonho de seguir na pesquisa e também por
me darem conforto nos vários momentos em que pensei em jogar tudo para o
ar...*

AGRADECIMENTOS

Foi um prazer muito grande trabalhar no IQSC, pois tive a oportunidade de conhecer pessoas muito especiais e também de aprender muita Química. Terminei o mestrado tendo a certeza que foi o melhor lugar que poderia estar, pois além das pessoas que conheci, tive a oportunidade de aprender e aprimorar os meus conhecimentos, principalmente em Química Inorgânica. Cheguei um tanto quanto “cru” em Química Inorgânica, e no laboratório onde trabalhei, tive excelentes “professores”, tanto com o pessoal do meu grupo (Prof. Benedito), quanto com o pessoal dos outros professores que trabalhavam no mesmo laboratório (Prof. Douglas e Daniel).

Primeiramente gostaria de agradecer ao Prof. Benedito por ter me aceitado como seu aluno de mestrado, sem se quer ter me conhecido, e por ter me ajudado durante toda essa caminhada, que foi tão difícil de ser alcançada.

Agradeço também aos novos amigos que fiz em São Carlos, tanto na faculdade quanto fora dela, “nos bares da vida”. Dentre esses novos amigos que conheci no IQSC, gostaria de agradecer inicialmente ao pessoal do Laboratório da Cachaça pelo apoio, como o Itapira, Wendel, Carlão, Aline Duboleta, Natália e Regina. Ao pessoal do meu laboratório, gostaria de agradecer aos alunos do Prof. Douglas, o Gustavo, Nalberth, Dani Truzzi, Aline (Sul), Maicon e Clayston, que além do companheirismo, muito contribuíram em algumas discussões na pesquisa. Ao pessoal do Prof. Daniel, a Sílvia, Andressa, Tokoro e Gabi, pela amizade nesses dois anos.

Ao pessoal do meu grupo, gostaria de agradecer por terem me ajudado na realização dos experimentos e concretização do mestrado, além da amizade tanto nas horas boas quanto nos momentos em que não estava bem. Aos alunos de IC, Larissa, Laís, Baianinho, Guilherme e Vanessa, que apesar de passarmos menos tempo juntos, sempre se mostraram

parceiros e disponíveis para me ajudar, principalmente no início. Aos colegas de pós-graduação, Tiaguinho, Dani (Bolina), Camila, Zé, Mariana e Evânia, pelo amizade e apoio, principalmente nos momentos em que estava mais tenso, como na qualificação, e também por terem me ajudado a compreender melhor a ROMP assim como outros aspectos da química de polímeros. Um agradecimento especial gostaria de fazer ainda ao colega de trabalho Magão, que foi o meu co-orientador no laboratório, sendo a pessoa que desde o início me ensinou o tanto o “bê-á-bá” da ROMP, assim como as técnicas necessárias para que pudesse desenvolver o meu trabalho. Foi um excelente professor!

Agradeço ainda aos colegas de república, pelo tempo que passamos juntos e em especial ao Chris, pelas conversas regadas à licor e por suas “comidinhas”...

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
I. INTRODUÇÃO	1
1.1. Alguns Aspectos da Metátese de Olefinas	1
1.2. Alguns Aspectos da ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization)	4
1.3. Desenvolvimento de catalisadores para metátese de olefinas para ROMP	7
1.4. Alguns aspectos das piperidinas	11
II. PROPOSTA DE TRABALHO E JUSTIFICATIVA	13
III. PARTE EXPERIMENTAL	16
3.1. Procedimento geral	16
3.2. Síntese dos complexos	16
3.2.1. Síntese do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	16
3.2.2. Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3(4\text{-CH}_2\text{OH-pip})]$ (1)	17
3.2.3. Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3(4\text{-CH}_3\text{-pip})]$ (2)	18
3.2.4. Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3(4\text{-CH}_2\text{Ph-pip})]$ (3)	18
3.3 - Procedimento Geral para ROMP de Norborneno (NBE) e Norbornadieno (NBD)	19
3.4. Polimerização de norborneno na presença de excesso de ligantes	19
3.5. Polimerização de norborneno em ar atmosférico	20
3.6. Copolimerização de NBE e NBD	20

3.7. Instrumentação	20
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1. Caracterização dos Complexos	22
4.1.1. Espectroscopia Paramagnética de Elétrons (EPR)	22
4.1.2. Análise Elementar	22
4.1.3. Infravermelho	23
4.1.4. Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$	26
4.2. Estudo de ROMP de NBE e NBD	32
4.2.1. Estudos em função do volume de EDA	32
4.2.2. Estudos em função do Tempo e Temperatura	37
4.2.3. Variação da Razão Molar dos Monômeros	40
4.3. Reações de ROMP para 2 e 3	44
4.4. ROMP de NBE na presença de excesso de ligantes e na presença de ar atmosférico	50
4.5. Copolimerização de NBE e NBD	52
V. CONCLUSÃO	54
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo da metátese de olefinas.	2
Figura 2. Representação da reação de metátese entre duas olefinas genéricas.	2
Figura 3. Tipos de reações de metátese de olefinas .	3
Figura 4. Mecanismo de reação para a polimerização via metátese por abertura de anel (ROMP) de uma olefina cíclica	5
Figura 5. Catalisadores de Schrock de (a) molibdênio e (b) tungstênio.	9
Figura 6. Catalisadores bem definidos de Grubbs: da primeira geração com PPh ₃ (a) com PCy ₃ (b) e da segunda geração com grupo N-heterocíclico (c).	11
Figura 7. Molécula de piperidina.	11
Figura 8. Pré-catalisadores do tipo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ (4-CH ₂ X-pip)], para X = OH, H e Ph.	13
Figura 9. Síntese do complexo precursor [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃].	17
Figura 10. Síntese dos complexos 1 , 2 e 3 do tipo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ (4-CH ₂ X-pip)].	18

Figura 11. Espectro vibracional na região do infravermelho em pastilha de CsI do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (—) e dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{X-pip})]$ para $\text{X} = \text{OH}$ (—), H (—) e Ph (—). 23

Figura 12. Espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3(4\text{-CH}_2\text{OH-pip})]$ após 1 e 3 h em CDCl_3 . 26

Figura 13. Espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3(4\text{CH}_2\text{Ph-pip})]$ após 1 e 3 h em CDCl_3 . 26

Figura 14. Espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3(4\text{-CH}_3\text{-pip})]$ após 1 e 3 h em CDCl_3 . 27

Figura 15: Formação do isômero em solução dos complexos do tipo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{X-pip})]$. 27

Figura 16. Espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3(4\text{-CH}_2\text{OH-pip})]$ com excessos (20x) de PPh_3 após 1 e 3 h em CDCl_3 . 29

Figura 17. Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3(4\text{-CH}_3\text{-pip})]$ com excessos (20x) de PPh_3 após 1 e 3 h em CDCl_3 . 29

Figura 18. Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3(4\text{-CH}_2\text{Ph-pip})]$ com excessos (20x) de PPh_3 após 1 e 3 h em CDCl_3 . 29

Figura 19. Proposta para a formação da espécie hexacoordenada em solução contendo excesso de PPh₃ para os complexos do tipo [RuCl(PPh₃)₂(4-CH₂X-pip)]. **30**

Figura 20. Espectro de RMN de ³¹P {¹H} do complexo [RuCl₂(PPh₃)₃(4-CH₂OH-pip)] com excessos (20x) de amina após 1 e 3 h em CDCl₃. **31**

Figura 21. Espectro de RMN de ³¹P {¹H} do complexo [RuCl₂(PPh₃)₃(4-CH₃-pip)] com excessos (20x) de amina após 1 e 3 h em CDCl₃. **31**

Figura 22. Espectro de RMN de ³¹P {¹H} do complexo [RuCl₂(PPh₃)₃(4-CH₂Ph-pip)] com excessos (20x) de amina após 1 e 3 h em CDCl₃. **32**

Figura 23. Esquema de reações para a formação da espécie ativa metal-carbeno, seguida da polimerização de NBE via ROMP. **33**

Figura 24. Dependência do rendimento em relação ao volume de EDA, para a ROMP de NBE com [RuCl₂(PPh₃)₂(4-CH₂OH-pip)]; [NBE]/[Ru] = 5000; [Ru] = 1 μmol em 2 mL de CHCl₃ à 50 °C por 30 minutos. **34**

Figura 25. Ilustração de uma reação intramolecular (*backbiting*) (a) e de uma reação intermolecular de transferência de cadeia (b). **36**

Figura 26. Dependência do rendimento em relação ao tempo e temperatura de reação para a ROMP de NBE com [RuCl₂(PPh₃)₂(4-CH₂OH-pip)], 2 μL de EDA, [NBE]/[Ru] = 5000, [Ru] = 1 μmol em 2 mL de CHCl₃: (■) 25 °C and (●) 50 °C. **38**

Figura 27. Dependência do rendimento em relação ao tempo e à temperatura de reação para a ROMP de NBD com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{OH-pip})]$, 2 μL de EDA, $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$, $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 : (■) 25 °C e (●) 50 °C. 40

Figura 28. Dependência do rendimento na razão molar $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ para ROMP de NBE com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{OH-pip})]$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 ; 2 μL de EDA, à 50 °C por 30 minutos; (●) $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 7000$ em 10 mL de CHCl_3 . 41

Figura 29. Dependência do rendimento na razão molar $[\text{NBD}]/[\text{Ru}]$ para ROMP de NBD com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{OH-pip})]$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 ; 2 μL de EDA, à 50 °C por 30 minutos. 43

Figura 30. Dependência do rendimento em relação ao volume de EDA, para a ROMP de NBE com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{X-pip})]$; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 à 25 °C por 5 minutos, para **2** (■) e **3** (●). 45

Figura 31. Dependência do rendimento na razão molar $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ para ROMP de NBE com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{X-pip})]$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 ; 2 μL de EDA, à 50 °C por 30 minutos, para **2** (■) e **3** (●). 47

Figura 32. Dependência do rendimento na razão molar $[\text{NBD}]/[\text{Ru}]$ para ROMP de NBD com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{X-pip})]$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 ; 2 μL de EDA, à 50 °C por 30 minutos, para **2** (■) e **3** (●). 51

Figura 33. Dependência do rendimento na presença de excesso (20x) de (●) amina, (■) PPh₃ e (▲) ar atmosférico para a ROMP de NBE com [RuCl₂(PPh₃)₂(4-CH₂X-pip)]; [NBE]/[Ru] = 5000; [Ru] = 1 μmol em 2 mL de CHCl₃; 2 μL de EDA, à 50 °C por 30 minutos 51

Figura 34. Variação da razão molar na copolimerização via ROMP de NBE e NBD com [RuCl₂(PPh₃)₂(4-CH₂X-pip)]; [Ru] = 1 μmol em 2 mL de CHCl₃, 2 μL de EDA, à 50 °C por 30 min: X = OH (■), H (●) e Ph (▲). 53

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1:** Reatividade de metais usados como catalisadores em metátese de olefinas. **10**
- Tabela 2.** Análise elementar dos complexos precursores catalíticos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3\text{4-CH}_2\text{-X-pip}]$, para R = OH (**1**) e H (**2**) e Ph (**3**). **22**
- Tabela 3.** Bandas do espectro vibracional dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{4-CH}_2\text{X-pip}]$, para X = OH, H e Ph. **24**
- Tabela 4.** Dependência do rendimento e IPD em relação ao volume de EDA, para a ROMP de NBE com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{OH-pip})]$; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 à 50 °C por 30 minutos. **34**
- Tabela 5.** Dependência do rendimento e IPD em relação ao temperatura e tempo de reação para a ROMP de NBE com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{OH-pip})]$, 2 μL de EDA, $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$, $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 . **37**
- Tabela 6.** Dependência do rendimento em relação ao temperatura e tempo de reação para a ROMP de NBD com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{OH-pip})]$, 2 μL de EDA, $[\text{NBD}]/[\text{Ru}] = 5000$, $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 **39**
- Tabela 7.** Dependência do rendimento e IPD na razão molar NBE/Ru para ROMP de NBE com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{OH-pip})]$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 ; 2 μL de EDA, à 50 °C por 30 minutos. **41**

Tabela 8. Dependência do rendimento na razão molar NBD/Ru para ROMP de NBD com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{OH-pip})]$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 ; 2 μL de EDA, à 50 °C por 30 minutos. **43**

Tabela 9. Dependência do rendimento e IPD em relação ao volume de EDA, para a ROMP de NBE com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{X-pip})]$; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5.000$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 , 25 °C e 5 minutos. **44**

Tabela 10. Dependência do rendimento na razão molar $[\text{NBD}]/[\text{Ru}]$ para ROMP de NBE com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{X-pip})]$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 ; 2 μL EDA, à 50 °C por 30 minutos. **46**

Tabela 11. Dependência do rendimento na razão molar NBD/Ru para ROMP de NBD com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{X-pip})]$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 ; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 , à 50 °C por 30 minutos. **48**

Tabela 12. Dependência do rendimento na presença de excesso (20x) de Ph_3 , amina e na presença de ar na ROMP de NBE com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{X-pip})]$; $\text{NBE}/\text{Ru} = 5000$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 ; 2 μL de EDA, à 50 °C por 30 minutos. **52**

Tabela 13. Rendimentos das copolimerizações na ROMP de NBE e NBD com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{X-pip})]$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 , 2 μL EDA, 50 °C e 30 minutos. **53**

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

pip: piperidina

EDA: etildiazoacetato

GPC: gel permeation chromatograph (cromatografia de permeação em gel)

M_n : massa numérica média

M_w : massa ponderal média

IPD: índice de polidispersidade

NBE: norborneno

NBD: norbornadieno

poliNBE: polinorborneno

poliNBD: polinorbornadieno

ROMP: ring opening metathesis polymerization (polimerização por abertura de anel)

ROMCP: ring opening metathesis copolymerization (copolimerização por abertura de anel)

PPh_3 : Trifenilfosfina

Complexo 1: $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{OH-pip})]$

Complexo 2: $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_3\text{-pip})]$

Complexo 3: $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{Ph-pip})]$

Complexo 4: $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$

RESUMO

As moléculas de 4-CH₂X-piperidinas, X = OH (**1**), H (**2**) e Ph (**3**) foram investigadas como ligantes ancilares nos novos complexos [RuCl₂(PPh₃)₂(4-CH₂X-pip)] para a polimerização via metátese por abertura de anel (ROMP) de norborneno (NBE) e norbornadieno (NBD). Os complexos foram obtidos pela síntese com [RuCl₂(PPh₃)₃] e caracterizado por análise elementar de CHN, infravermelho e RMN ³¹P {¹H}. Os resultados sugeriram moléculas pentacoordenadas com ambos os íons cloreto e ambos os ligantes fosfinas *trans*-posicionados em uma geometria pirâmide de base quadrada em cada caso; a amina está no eixo axial.

ROMP de NBE com **1** foram realizadas em argônio em função do volume de etildiazoacetato (EDA; 2 - 8 µL), razão molar [NBE]/[Ru] (1.000 - 10.000), tempo (5 - 60 minutos) e temperatura (25 e 50 °C) para obter a melhor condição de reação. Com 2 µL de EDA a 50 °C por 30 minutos e [NBE]/[Ru] = 5000, poliNBE foi quantitativamente isolado com $M_w = 20,6 \times 10^4$ e IPD = 2,2. Em condições similares, rendimentos de 80 e 83% foram obtidos com **2** e **3**, respectivamente ($M_w = 2,4 \times 10^4$ e $0,2 \times 10^4$; IPD = 2,3 e 1,8). Os rendimentos em presença de PPh₃ em excesso (20 equivalentes) foram reduzidos para 18 - 32%, enquanto na presença de amina (20 equivalentes) o complexo foi totalmente inativo. É sugerido que as reações de ROMP ocorrem quando o ligante PPh₃ abandona a esfera de coordenação do Ru, e a amina em excesso envenena o catalisador devido à forte coordenação σ. Experimentos com NBE em ar atmosférico resultaram em 68-77% de rendimentos, sugerindo boa resistência dos complexos à oxidação com O₂.

Os rendimentos para a ROMP de NBD foram de 100, 54 e 73% para **1**, **2** e **3** respectivamente, utilizando as mesmas condições. Os poliNBD foram insolúveis em CHCl₃. Poli[NBE-co-NBD] foram obtidos com 57 - 71% de rendimento com cada um dos complexos em presença de diferentes frações molares de comonômeros.

ABSTRACT

The molecules 4-CH₂X-piperidines, X = OH (**1**), H (**2**) e Ph (**3**) were investigated as ancillary ligands in the new [RuCl₂(PPh₃)₂(4-CH₂X-pip)] complexes for ring opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene (NBE) and norbornadiene (NBD). The complexes were obtained from syntheses with [RuCl₂(PPh₃)₃] and characterized by CHN elementary analyses, infrared and ³¹P-NMR. The results suggested penta-coordinated molecules with both chloro and both phosphine ligands *trans*-positioned in a square pyramid geometry in each case; the amine is the axial axis.

ROMP of NBE with **1** were carried out in argon atmosphere in a function of ethyldiazoacetate volume (EDA; 2 - 8 μL), [NBE]/[Ru] molar ration (1,000 - 5,000), time (5-60 min) and temperature (25 and 50 °C) to obtain the best reaction conditions. With 2 μL of EDA at 50 °C for 30 min and [NBE]/[Ru] = 5,000, polyNBE was quantitatively isolated with $M_w = 20,6 \times 10^4$ e IPD = 2,2. In similar conditions, yields of 80 and 83% were obtained with **2** e **3**, respectively ($M_w = 2,4 \times 10^4$ and $0,2 \times 10^4$; PDI = 2,3 and 1,8). The yields in presence of PPh₃ in excess (20 equivalents) were reduced to 18 - 32%, whereas in presence of amine (20 equivalents) the complexes were totally inactive. It is suggested that the ROMP reactions occurs when a PPh₃ ligand leaves the Ru coordination sphere and the amine in excess poison the catalyst due to a strong σ-coordination. Experiments with NBE in atmospheric of air resulted in 68-77% yields, suggesting good O₂-resitances of the complexes to oxidation.

The yields for ROMP of NBD were 100, 54 and 73% with **1**, **2** and **3**, respectively, under the same conditions. The polyNBD were insolubles in CHCl₃. Poly[NBE-*co*-NBD] were obtained with 57 - 71% yield with either one of the complexes in presence of different comonomer molar fractions.

I – INTRODUÇÃO

1.1. Alguns Aspectos da Metátese de Olefinas

A metátese de olefinas foi descoberta há cerca de 50-60 anos¹. A partir de meados de 1950 até 1980, todas as reações de metátese de olefinas eram realizadas com multicomponentes homogêneos e sistemas catalíticos heterogêneos mal-definidos, consistindo de sais de metais de transição combinados com grupos alquilantes ou depositados em suportes sólidos, tais como WCl_6/Bu_4Sn , $WOCl_4/EtAlCl_2$ e MoO_3/SiO_2 ^{1,2}. Devido ao baixo custo e simples preparação, esses sistemas tiveram um papel importante em aplicações comerciais, como o Shell Higher Olefin Process, utilizado na produção de longas olefinas lineares a partir do eteno. Outra aplicação desses sistemas era na produção do neohexeno (3,3-dimetil-1-buteno), um importante intermediário na síntese de Tonalide[®], o perfume sintético do musk e da Terbinafina[®], um agente anti-fúngica¹⁻³.

Entretanto, a atividade desses catalisadores era limitada a condições severas e requeriam fortes ácidos de Lewis, que mostravam-se incompatíveis com vários grupos funcionais. Além disso, as reações eram difíceis de iniciar e também de serem controlados, pois uma pequena parte das espécies ativas formavam misturas catalíticas, motivando assim o estudo desse tipo de reação. Nesse contexto, merece destaque o pesquisador Yves Chauvin, que primeiramente propôs o mecanismo para a reação de metátese de olefina¹⁻⁴. O mecanismo ocorria com a formação do intermediário metalociclobutano através de [2+2] cicloadições e cicloneversões, conforme ilustrado na Figura 1.

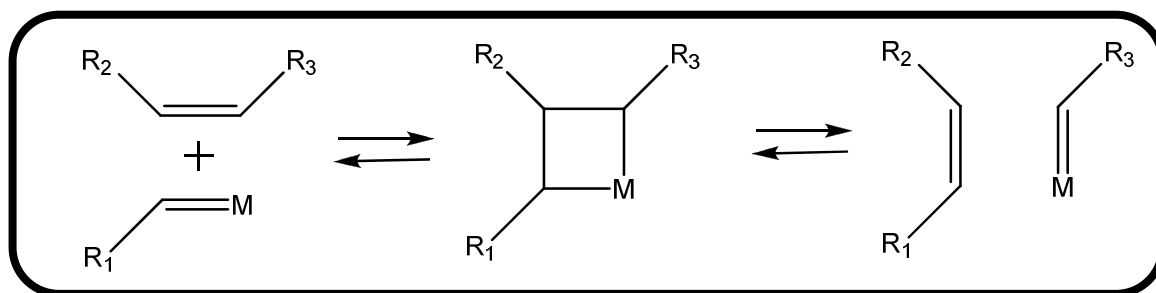


Figura 1. Mecanismo da metátese de olefinas².

A partir da década de noventa, houve um avanço significativo na metátese de olefinas, com o desenvolvimento de complexos carbênicos para atuarem como catalisadores homogêneos, merecendo destaque os pesquisadores Richard R. Schrock e Robert H. Grubbs, ao desenvolverem, respectivamente, catalisadores de molibdênio e tungstênio e rutênio. Devido à contribuição que esses pesquisadores deram no campo da metátese, em 2005, junto com o pesquisador Yves Chauvin, eles foram agraciados com o Prêmio Nobel de Química pelo "Desenvolvimento do Método de Metátese em Síntese Orgânica"^{1-3,6}.

A palavra metátese é uma combinação das palavras gregas meta (troca) e titheimi (lugar). Enquanto em semântica trata-se da transposição de fonemas ou sílabas de um lugar para outro (ex: casa, saca), em química, refere-se à troca de átomos ou grupos entre duas moléculas¹⁻⁶. Já na química de olefinas, isso descreve a troca de átomos de carbono entre o par das duplas ligações, podendo ocorrer ou não na presença de um catalisador metálico [M], conforme pode ser visto na equação (Figura 2):

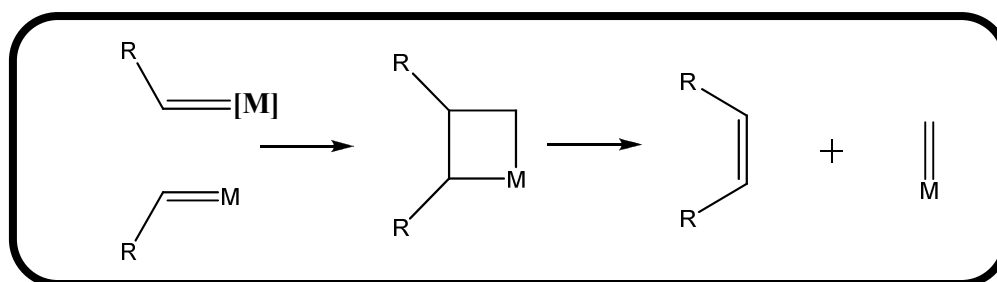


Figura 2. Representação da reação de metátese entre duas olefinas genéricas².

A metátese de olefinas é uma ferramenta poderosa, muito utilizada na síntese orgânica para formação ou rearranjo de ligações carbono-carbono. É utilizada para unir, romper, fechar um anel, ou polimerizar moléculas olefinicas através do rearranjo dos átomos de carbonos da dupla ligação^{5,6}. Dentre as reações de metátese pode-se citar: RCM (“Ring Closing Metathesis”), ADMET (“Acyclic Diene Metathesis”), ROM (“Ring Opening Metathesis”), CM (“Cross-Metathesis”) e ROMP (“Ring Opening Metathesis Polimerization”), conforme ilustrado no Figura 3.

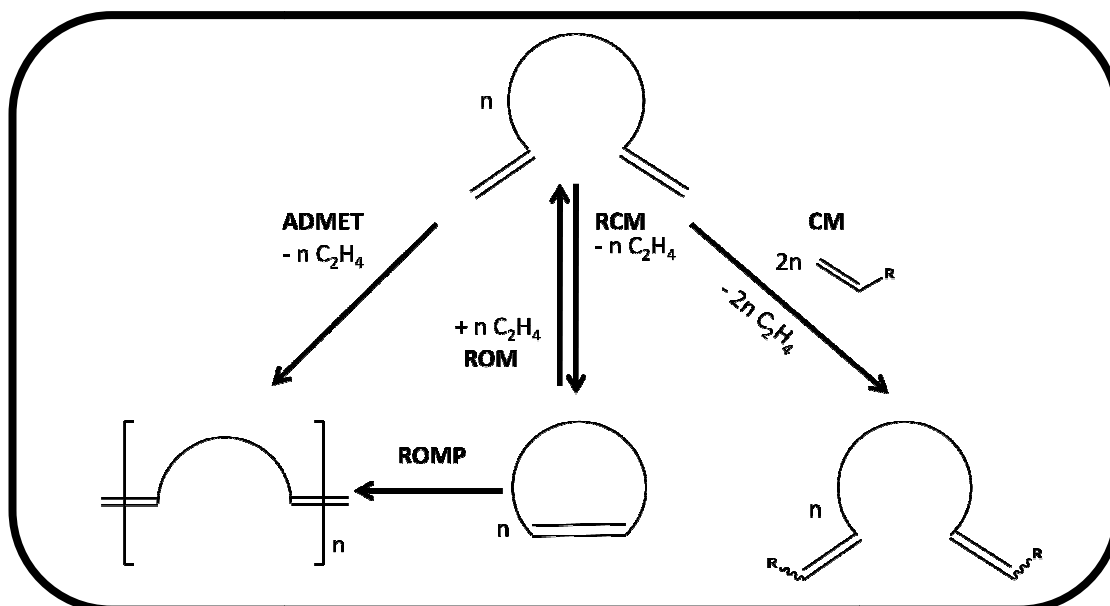


Figura 3. Tipos de reações de metátese de olefinas².

As reações de metátese de olefinas são catalisadas por complexos metálicos contendo carbenos em suas esferas de coordenação, denominados metalo-carbenos. Os sistemas catalíticos mais usados são baseados em cloretos, óxidos ou outros compostos que tenham como centro metálico o Mo, Ru, Re, W ou Ti^{1,4}.

As reações de metátese de olefinas são utilizadas em vários processos industriais, podendo-se obter polímeros com interessantes propriedades mecânicas, biológicas e elétricas.^{1,6,8}. Uma das primeiras aplicações industriais que se tem notícia foi desenvolvida

pela Phillips Petroleum Co. (EUA), no qual o “*Phillips Triolefin Process*” produz uma mistura de eteno e 2-buteno com alta pureza a partir do propeno^{1,8}. Atualmente é utilizada na síntese de polímeros, co-polímeros, fármacos, pesticidas, aromatizantes, óleos e corantes¹⁻³.

1.2. Alguns Aspectos da ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization)

A ROMP, um membro da família da metátese de olefinas, representa uma indispensável ferramenta para a preparação de moléculas com grande massa molar com várias aplicações¹⁻⁹. A ROMP é conhecida por mais de 45 anos e tem sido aplicada não somente na síntese de polímeros como também na síntese de copolímeros. Vários metais foram utilizados na síntese de catalisadores para iniciarem esse tipo de reação, como o titânio, tântalo, molibdênio, tungstênio e rutênio^{1,2}. Com o advento dos catalisadores de molibdênio de Schrock e de rutênio de Grubbs, uma grande variedade de monômeros têm sido abordados, principalmente em sistemas contendo anéis tensionados, como os norbornenos permitindo a síntese de polímeros altamente funcionalizados⁹.

A polimerização por metátese é única, diferindo dos outros tipos de polimerização (radical, aniônica, catiônica ou Ziegler-Natta) pelo fato de todas as duplas ligações no monômero permanecerem no polímero, resultando em polímeros com alto grau de insaturação no final da cadeia, conforme ilustrado na Figura 4^{10,11}. O processo é dividido em três etapas: iniciação, propagação e terminação. Na etapa de Iniciação ocorre a coordenação da olefina ao complexo metalo-carbeno, que tem a função de mimetizar uma olefina. Os elétrons do metal através de uma retrodoação, populam os orbitais π^* da olefina, enfraquecendo a ordem de ligação e rompendo a ligação. Dessa maneira é formado o intermediário metalociclobutano, uma espécie altamente instável formada pelo rompimento da ligação metal-carbeno com a

da cadeia polimérica e ligar um grupo funcional conhecido no lugar do metal, cessando assim a polimerização^{1,2}.

Na reação de ROMP, uma das etapas mais importantes é a velocidade de iniciação para a coordenação da olefina ao metal-carbeno, no qual ocorre a ativação da dupla ligação carbono-carbono¹. Para evitar que o processo seja dificultado por reações paralelas do metal com o solvente ou com grupos funcionais do monômero (tais como álcoois, carboxilatos, tióis, amidas, cetonas, aldeídos), este processo deve ser catalisado por complexos que não desenvolvam estas reações paralelas, merecendo destaque os complexos de rutênio^{1,2,10}. Na ROMP o tipo de metal empregado, a unidade metal-carbeno, o monômero e os ligantes coordenados ao centro metálico influenciam principalmente na etapa de iniciação e propagação da reação, produzindo polímeros com diferentes propriedades, como o peso molecular e IPD^{1,2,15,16}. Na ausência de reações paralelas, pode-se obter polímeros ramificados com propriedades químicas desejáveis e em grande escala. Assim, a atividade catalítica, as características dos produtos e as condições de reações são determinadas pelo tipo do metal de transição e a combinação com os mais variados tipos de ligantes (óxidos, haletos, fosfinas, alquilas e outros).

Dentre os monômeros estudados na ROMP, pode-se citar o norbornadieno (NBD), dicitlopentadieno, 1,5-ciclooctadieno, merecendo destaque o norborneno (NBE). Esse monômero merece destaque devido a sua fácil preparação e alta tensão anelar, polimerizando com aproximadamente completa conversão do monômero em polinorborneno com alto peso molecular, sem ocorrer nenhuma ciclização intramolecular secundária ou formação de algum subproduto importante. Polinorbornenos têm sido sintetizados devido às suas excelentes propriedades para aplicações elétricas e também ao seu baixo custo quando comparados aos outros materiais utilizados na microeletrônica¹⁵. Aumentou-se o interesse na ROMP de norbornenos contendo grupos funcionais, obtendo polímeros com propriedades atrativas e

larga aplicação, devido a sua alta transparência, propriedades elétricas e resistência química^{16,17}.

1.3. Desenvolvimento de catalisadores para metátese de olefinas e para ROMP

A sensibilidade dos catalisadores organometálicos ao oxigênio, água e substratos contendo grupos funcionais com heteroátomos dificultava a evolução da pesquisa na produção de polímeros tanto nos laboratórios como em linha industrial¹⁸. Num sistema catalítico, grupos funcionais no substrato ou solvente podem interferir na atividade catalítica de várias maneiras, podendo se ligar ao centro metálico e desativando o catalisador, ou reagindo diretamente com o centro metálico e destruindo as espécies ativas. Então, a chave para melhorar a atividade catalítica na metátese de olefinas é aperfeiçoar e desenvolver catalisadores que sejam tolerantes a grupos funcionais².

Há uma grande variedade de metais aplicados na ROMP, que podem ser divididos em quatro grupos. O primeiro era o clássico sistema com co-catalisadores, descoberto em meados dos anos 50, que envolvia complexos de metal-haletos e um co-catalisador não contendo um metal de transição como $\text{MoCl}_5/\text{EtAlCl}_2$ e $\text{WCl}_6/\text{SnMe}_4$ ^{1,10}. O segundo tipo envolvia metalociclobutanos bem definidos ou complexos contendo alquilidenos coordenados ao metal, tendo como centro metálico os metais dos primeiros grupos, como molibdênio, tungstênio, titânio e rênio^{10,19}. O terceiro tipo envolve metais de transição do grupo VIII, que não possuem o metal-carbeno bem definido ou os ligantes no metalociclobutano e não requerem alquilas contendo co-catalisadores, como os tricloreto de irídio, ósmio e rutênio. Já o quarto tipo são os complexos bem definidos de rutênio contendo o carbeno coordenado ao centro metálico^{1,10}.

Os avanços na ROMP podem ser atribuídos aos esforços de vários pesquisadores no desenvolvimento de catalisadores bem definidos, pois anteriormente, os catalisadores eram misturas heterogêneas muito sensíveis ao ar e umidade, dificultando sua caracterização, sendo quase impossíveis de estudar e otimizar⁴. Um marco importante para iniciadores na metátese contendo um único componente foi a síntese dos primeiros complexos de metal-carbeno por Fischer e Maasbol e Schrock, que permitiram uma melhor compreensão dos aspectos mecanísticos da metátese e firmaram as bases para o desenvolvimento de iniciadores bem-definidos¹³.

Atualmente, os sistemas catalíticos podem ser divididos em três tipos: (i) aqueles que não contêm o carbeno ou um grupo alquil em nenhum componente (catalisadores de primeira geração); (ii) aqueles contendo um grupo alquil ou alil em um dos componentes, por exemplo EtAlCl_2 , no qual um ligante carbeno pode ser facilmente gerado pela interação da própria olefina com o metal de transição e (iii) aqueles que contêm o metal carbeno, como como $[\text{W}(=\text{CPh}_2)(\text{CO})_5]$ (catalisadores de segunda geração)¹.

Schrock e colaboradores desenvolveram catalisadores tendo como centro metálico o molibdênio e tungstênio (Figura 5), no qual esses complexos apresentavam-se altamente reativos com uma série de substratos com diferentes variações estéricas e eletrônicas, mas apresentavam extrema sensibilidade ao ar e à umidade, bem como sofriam decomposição quando armazenados^{20,21}.

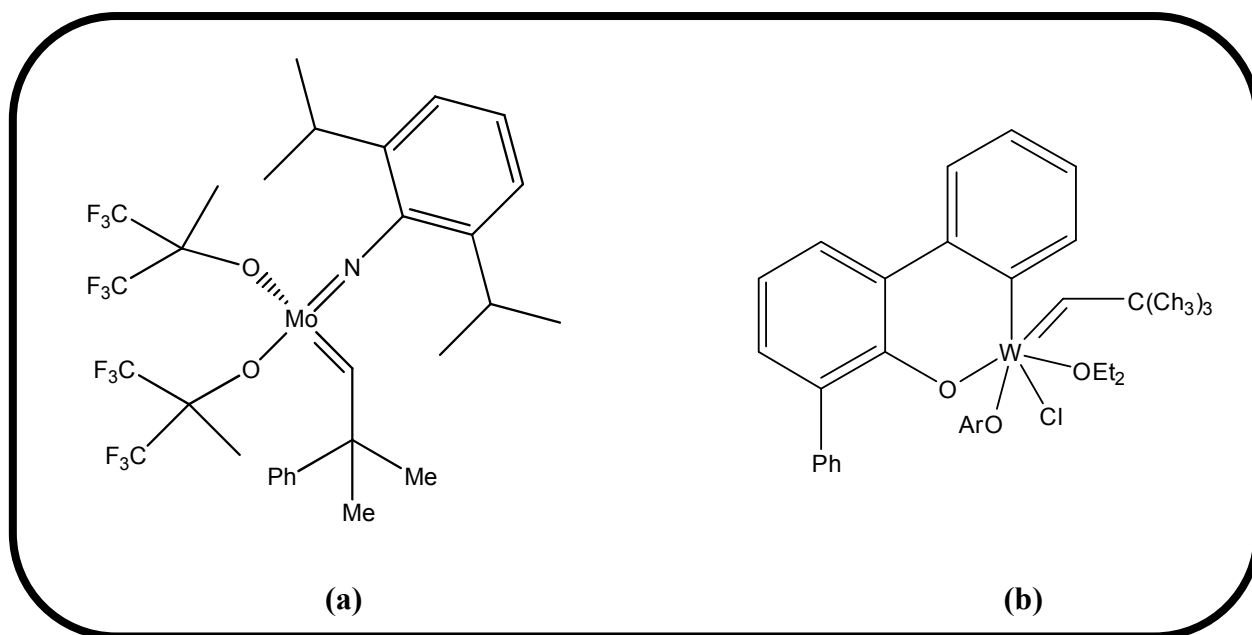



Figura 5. Catalisadores de Schrock de (a) molibdênio e (b) tungstênio⁸.

Em 1988, o grupo de Grubbs descreveu o desenvolvimento dos primeiros sistemas de catalisadores de rutênio, utilizando o $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, bem conhecido como iniciador da reação de metátese devido a sua tolerância a oxigênio, água e grupos funcionais, permitindo polimerizações em água e alcoóis e gerando polímeros com alta massa molar. Apesar disso, os rendimentos são baixos e é limitado para polimerizações de cicloolefinas altamente tensionadas como norborneno^{13,22}. Além de resistência a grupos funcionais, os catalisadores a base de rutênio apresentam maior seletividade frente às olefinas, destacando-se dentre os outros catalisadores com diferentes metais de transição (Tabela 1).

Tabela 1: Reatividade de metais usados como catalisadores em metátese de olefinas¹

	Titânio (Grupo 4)	Tungstênio (Grupo 6)	Molibdênio (Grupo 6)	Rutênio (Grupo 8)
 Aumenta a reatividade	Ácidos	Ácidos	Ácidos	Olefinas
	Álcoois, água	Álcoois, água	Álcoois, água	Ácidos
	Aldeídos	Aldeídos	Aldeídos	Álcoois, água
	Cetonas	Cetonas	Olefinas	Aldeídos
	Ésteres, Amidas	Olefinas	Cetonas	Cetonas
	Olefinas	Ésteres, Amidas	Ésteres, Amidas	Ésteres, Amidas
	 Aumenta a tolerância ao grupo funcional			

A extensiva pesquisa sobre a síntese, atividade, estabilidade, seletividade e diversidade de aplicações dos complexos de rutênio emergiu com os primeiros catalisadores bem definidos em 1992^{10,23}. Através de estudos cinéticos e mecanísticos, esses catalisadores *bem definidos* foram desenvolvidos pelo grupo de Grubbs, hoje conhecidos como catalisadores da primeira e segunda geração de Grubbs^{13,22}.

Como catalisadores de primeira geração, pode-se citar o produto da reação entre $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e difenilciclopropeno. Apesar dos bons rendimentos obtidos, esse complexo polymerizava somente olefinas ricas em elétrons e tensionadas, no qual ao substituir a trifenilfosfina (PPh_3) (Figura 6 (a)) por triciclohexilfosfina (PCy_3) (Figura 6 (b)), uma fosfina com maior efeito estérico, por possuir um maior ângulo de cone (θ) e maior caráter σ -doador, observou-se polimerização de olefinas não tensionadas ou acíclicas^{18,20,22,24}. Já os catalisadores de Grubbs de segunda geração (Figura 6 (c)) são baseados no sistema N-heterocíclico, que apresentaram-se mais ativos e com melhores seletividade e reatividade que os anteriores.

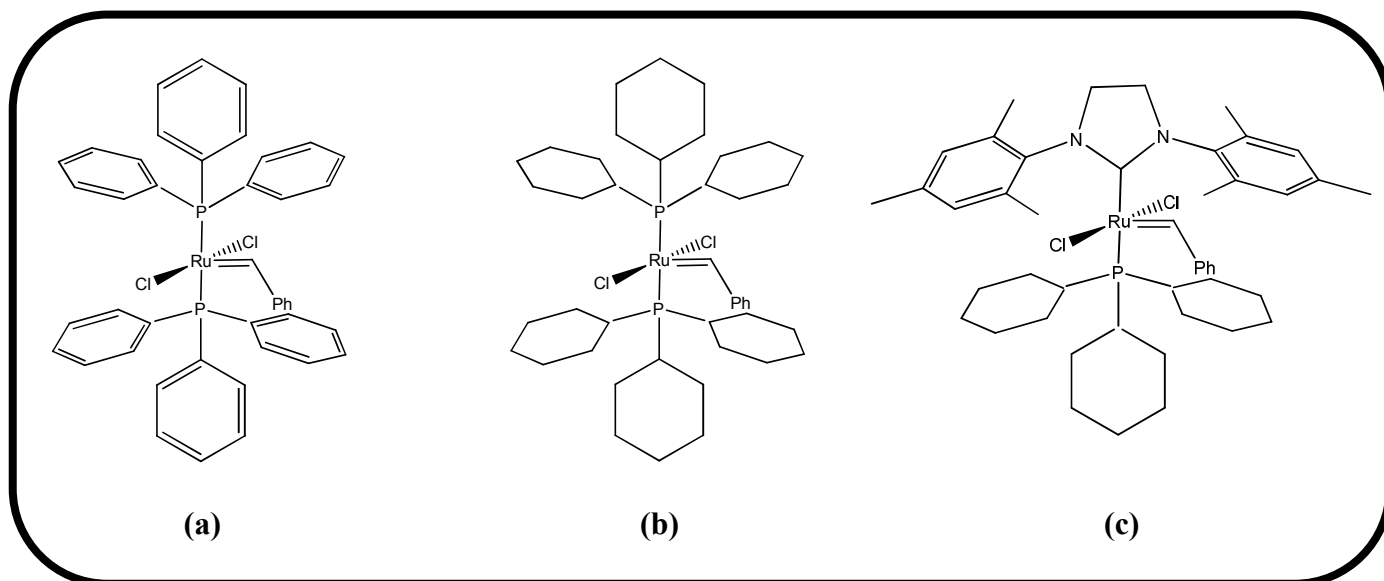


Figura 6. Catalisadores bem definidos de Grubbs: da primeira geração com PPh_3 (a) com PCy_3 (b) e da segunda geração com grupo N-heterocíclico (c)⁷.

1.4. Alguns aspectos das piperidinas

A piperidina (Figura 7) é um composto orgânico derivado da piridina através de hidrogenação, contendo um átomo de nitrogênio no ciclo e apresentando solubilidade em água, álcool e éter^{25,26}. A maior aplicação da piperidina é na produção de ditio tetrassulfeto de dipiperidinilo e como acelerador da vulcanização da borracha. Já na indústria farmacêutica é utilizado como solvente e grupo protetor para síntese de peptídeos^{25,26}.

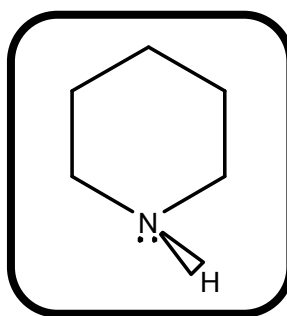


Figura 7. Molécula de piperidina.

O esqueleto da piperidina está presente em vários alcalóides naturais como a piperina, o principal agente químico ativo em pimentas negras, na quinina e cinchonina, utilizados no tratamento da malária e também na lobelina, que tem se mostrado um agente terapêutico promissor para doenças do sistema nervoso central como Alzheimer e Parkinson²⁷⁻³². Piperidinas funcionalizadas são encontradas em vários compostos biologicamente ativos como a pergolina e a morfina e em drogas vendidas comercialmente como raloxifeno e minoxidil^{25,27,29}.

Na catálise homogênea, a piperidina foi utilizada como um dos ligantes do pré-catalisador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ na ROMP de NBE e NBD, apresentando resultados satisfatórios³³. Este complexo polimeriza prontamente NBE de forma quantitativa à temperatura ambiente, na presença de 5 μL de EDA, sendo melhor que o complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ³³. Isso ocorre usando a razão molar $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ de até 5000/1, resultando em polímero monodisperso ($M_w/M_n = 1,05$) e com cadeias longas ($M_n = 2,6 \times 10^6$). O centro metálico neste polímero mostra-se ativo na presença de mais monômeros, caracterizando o processo de “*living polymerization*”. Esse complexo ainda mostrou reatividade com os monômeros norbornadieno e 1,5-ciclooctadieno³³.

II. PROPOSTA DE TRABALHO E JUSTIFICATIVA

A proposta deste trabalho constituiu-se na síntese e aplicação de pré-catalisadores de Ru(II) coordenados simultaneamente à trifenilfosfina, cloreto e aminas do tipo 4-CH₂X-pip (X= OH, H e Ph) (Figura 8), com o intuito de avaliar a atividade destes complexos como iniciadores na reação de ROMP, aliando bom rendimento com boas características dos polímeros, como tamanhos de cadeia (M_w) e índice de polidispersidade (IPD). Embora existam à venda catalisadores bem definidos para ROMP, como os de Grubbs e Shrock, estes catalisadores são caros e destinados ao uso exclusivo da pesquisa, além de não apresentarem muita resistência ao ar e umidade, necessitando de câmaras secas para a sua manipulação. Dessa forma, procurou-se em nosso Grupo (Grupo de Química Inorgânica e Analítica – IQSC/USP), desenvolver catalisadores que fossem fáceis de manipular e que apresentassem uma maior resistência às condições tropicais encontradas em nosso país (luz, calor e alta umidade), e que fossem ativos à temperatura ambiente.

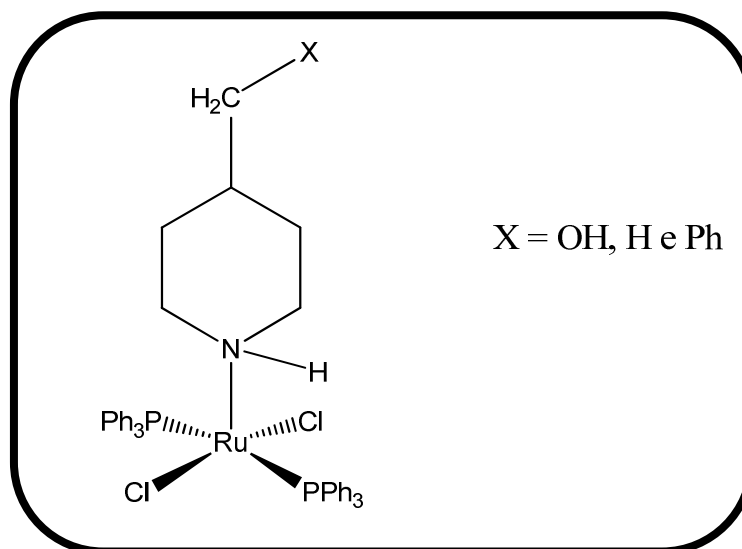


Figura 8. Pré-catalisadores do tipo $[RuCl_2(PPh_3)_2(4-CH_2X-pip)]$, para X = OH, H e Ph.

Foram feitos outros estudos em nosso Grupo para se observar a reatividade das combinações de PPh_3 com aminas cíclicas e acíclicas, onde foi concluído a efetiva participação das aminas como ligantes ancilares. Nesses estudos, os complexos com aminas cíclicas e acíclicas apresentaram boa reatividade na ROMP de NBE, merecendo destaque a piperidina, que dentre as aminas estudadas, apresentou o melhor rendimento (99%), maior tamanho de cadeia ($M_n = 2,20 \times 10^6$) e menor índice de polidispersidade ($M_w/M_n = 1,14$)^{33,34}. Dois parâmetros foram utilizados para avaliar a atividades desses ligantes no centro metálico: o efeito estérico, avaliado pelo ângulo de cone (θ) e o efeito eletrônico, no qual o caráter doador- σ das aminas é avaliado pelo valor de pK_a ²⁴. Sendo assim, pretendeu-se observar a perturbação nas propriedades eletrônicas que os grupos X (OH, H e Ph) causam no sítio ligante N da piperidina., influenciando assim nos rendimentos e características dos polímeros isolados.

Quanto às reações de ROMP, foram realizados nesse trabalho estudos em função das concentrações de monômero e complexo, presença de excesso de PPh_3 , amina, tempo, temperatura, ar atmosférico e volume de EDA (etil diazoacetato), usado como fonte de carbeno. Dessa maneira, procurou-se otimizar as condições de polimerização com o intuito de observar o quanto estes fatores poderiam influenciar na formação da espécie ativa e, conseqüentemente, nos resultados dos polímeros isolados. Foram estudadas as reações com o monômero-teste norborneno (NBE), um monômero que apresenta alta tensão anelar, assim como para o monômero norbornadieno (NBD) com o objetivo de avaliar a reatividade dos complexos frente a olefinas menos tensionadas. Além dos homopolímeros, foram realizados também estudos de polimerização para se obter copolímeros aleatórios com os monômeros citados, para avaliar como esses ligantes poderiam estar interferindo nas propriedades físicas dos copolímeros obtidos.

Este estudo tende a corroborar com os outros estudos realizados no nosso Grupo, no sentido de melhorar o conhecimento da influência de fosfinas e das aminas nas reações de ROMP, principalmente em relação à labilização de um dos ligante da esfera de coordenação. A descoordenação de ligantes é um dos fatores decisivos para a reação de metátese, pois o complexo necessita de duas posições livres para a formação do catalisador *in situ* (metal-carbeno). Uma vez formado o catalisador, acredita-se que a combinação fosfina-amina tenha uma forte influência nas etapas de iniciação e propagação da reação de ROMP.

III – PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Procedimento geral

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

Os solventes (metanol, acetona, clorofórmio e hexano) foram de grau HPLC da J. T. Baker ou Tedia e usados como adquiridos. O éter etílico, da Mellincron, foi destilado ao abrigo da luz, em seguida misturado a sulfato ferroso amoniacal, filtrado e tratado com sódio metálico ao abrigo da luz por 24 h. Os reagentes utilizados foram $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ da Stream, norborneno (biciclo[2,2,1]hepta-2-dieno; NBE), norbornadieno (biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno; NBD), etildiazoacetato (EDA), trifenilfosfina (PPh_3), 4-piperidinometanol (4- CH_2OH -pip), 4-metilpiperidina (4- CH_3 -pip), 4-benzilpiperidina (4- CH_2Ph -pip) da Aldrich. Para os estudos de RMN de ^{31}P foi utilizado CDCl_3 (Tedia) 99%.

3.2. Sínteses dos Complexos

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

A síntese do complexo foi desenvolvida seguindo a metodologia utilizada por Wilkinson e Stephenson³⁵. Dissolveu-se 1,52 mmol de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,47 g) e 9,17 mmol de trifenilfosfina (2,4 g) em 50 mL de metanol e deixou-se a mistura em refluxo por 4 horas, formando um precipitado de cor marrom escura (Esquema 1). Em seguida o produto foi

filtrado à vácuo e lavado com metanol gelado previamente deareado, sendo então secado à vácuo, obtendo 85% de rendimento.

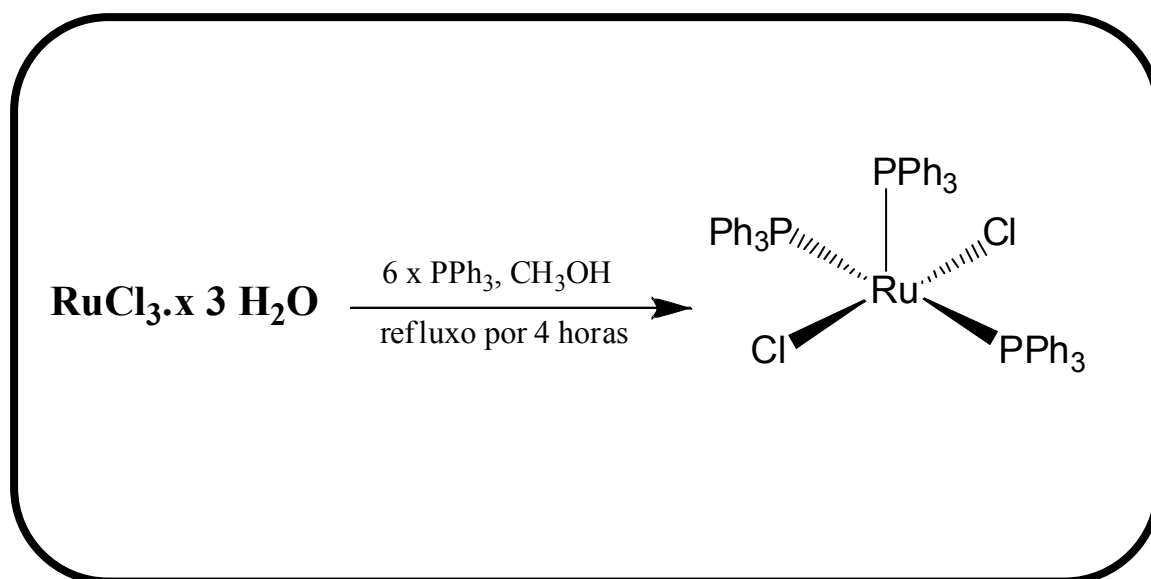


Figura 9. Síntese do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

3.2.2. Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{OH-pip})]$ (1)

As sínteses dos complexos 1, 2 e 3 do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3(4\text{-CH}_2\text{X-pip})]$ foram realizadas conforme Esquema 2. Dissolveu-se 0,60 mmol de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (0,57 g) e 0,89 mmol de 4- $\text{CH}_2\text{OH-pip}$ (0,1 g) em 25 mL de acetona e deixou-se a mistura mediante agitação por 4 horas, formando uma solução de cor verde. Em seguida, o produto foi filtrado à vácuo e lavado com éter gelado, sendo então novamente filtrado e secado à vácuo. Obteve-se um precipitado verde-claro, com rendimento de 67%.

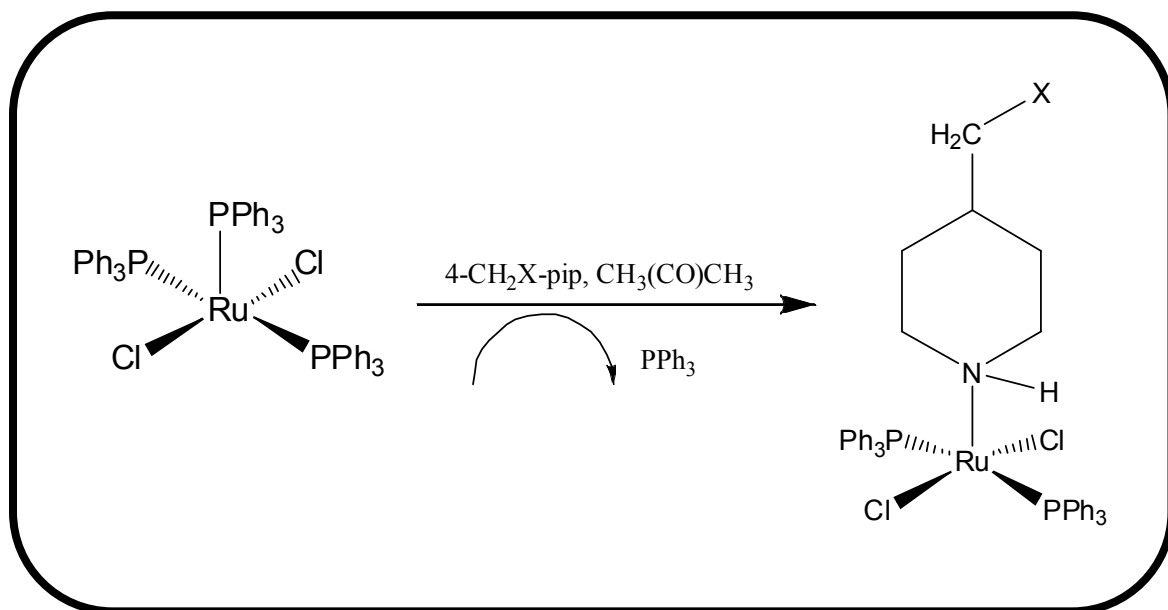


Figura 10. Síntese dos complexos **1**, **2** e **3** do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3(4\text{-CH}_2\text{X-pip})]$.

3.2.3. Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_3\text{-pip})]$ (**2**)

Dissolveu-se 0,60 mmol de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (0,57 g) e 0,89 mmol de 4- $\text{CH}_3\text{-pip}$ (0,1 mL) em 25 mL de acetona e deixou-se a mistura mediante agitação por 4 horas, formando um precipitado de cor verde. Em seguida o produto foi filtrado à vácuo e lavado com éter gelado, sendo então novamente filtrado e secado á vácuo. Obteve-se um precipitado verde, com rendimento de 75%.

3.2.4. Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{Ph-pip})]$ (**3**)

Dissolveu-se 0,60 mmol de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (0,57 g) e 0,89 mmol de 4- $\text{CH}_2\text{Ph-pip}$ (0,16 g ou 0,16 mL) em 25 mL de acetona e deixou-se a mistura mediante agitação por 4 horas, formando uma solução de cor verde escura-acinzentada. Em seguida foi adicionado ao

produto hexano, depois filtrado à vácuo e lavado com éter gelado, sendo então novamente filtrado e secado á vácuo. Obteve-se um precipitado cinza, com rendimento de 58%.

3.3. Procedimento Geral para ROMP de Norborneno (NBE) e Norbornadieno (NBD)

Para as reações de polimerização, dissolveu-se 1 μmol de complexo em 2,0 mL de clorofórmio termostatizado (25 ou 50 ± 1 $^{\circ}\text{C}$) e em seguida adicionou-se diferentes proporções de monômeros. Imediatamente, adicionou-se o volume desejado de EDA. Decorrido o tempo de reação estipulado (5, 30 ou 60 minutos), o polímero foi suspenso em metanol. O rendimento de reação foi calculado a partir da massa do polímero isolado, o qual foi previamente seco em uma estufa à vácuo à 27 ± 1 $^{\circ}\text{C}$. As reações foram realizadas em duplicata em atmosfera de argônio.

3.4. Polimerização de NBE na presença de excesso de ligantes

Foram realizados experimentos em presença de 20 equivalentes (0,02 mmol) de ligantes PPh_3 (6,5 mg;) ou amina (4- CH_2OH -pip = 2,8 mg; 4- CH_3 -pip = 2,9 μL ; 4- CH_2Ph -pip = 4 μL). Os ligantes foram adicionados às soluções dos complexos, seguidas pela adição do monômero na proporção $[\text{monômero}]/[\text{complexo}] = 5000$. Em seguida foi adicionado 2 μmol (2 μL) de EDA. Após 30 minutos, o polímero foi suspenso em metanol. O rendimento de reação foi calculado a partir da massa do polímero isolado, o qual foi previamente seco em uma estufa à vácuo à 27 ± 1 $^{\circ}\text{C}$.

3.5. Polimerização de norborneno em ar atmosférico

Adicionou-se 1 μmol do complexo em 2,0 mL de clorofórmio não deaerado com gás inerte e termostatizado (50 ± 1 °C), seguidas pela adição do monômero na razão molar $[\text{monômero}]/[\text{complexo}] = 5000$. Em seguida foram adicionados 2 μmol (2 μL) de EDA. Após 30 minutos, o polímero foi suspenso em metanol. O rendimento de reação foi calculado a partir da massa do polímero isolado, o qual foi previamente seco em uma estufa à vácuo à 27 ± 1 °C.

3.6. Copolimerização de NBE e NBD

Para as reações de co-polimerização, os monômeros NBE e NBD foram dissolvidos em CHCl_3 (2 mL), tal que a razão molar $[\text{NBE}]:[\text{NBD}]$ (1000:4000, 2000:3000, 3000:2000 and 4000:1000) tivesse a concentração total de monômeros igual a 5000 para 1 μmol de Ru ($[\text{monomero}]_{\text{total}}/[\text{Ru}] = 5000$). Então, 1 μmol do complexo foi adicionado, seguido da adição de 2 μL de EDA. A mistura foi aquecida por 30 minutos a 50 ± 1 °C em banho de silicone, para o polímero ser suspenso com metanol. O rendimento de reação foi calculado a partir da massa do copolímero isolado, o qual foi previamente seco em uma estufa à vácuo à 25 ± 1 °C. As reações foram realizadas em duplicata em atmosfera de argônio.

3.7. Instrumentação

As análises elementar foram realizadas utilizando um EA 1110 CHNS-O Carlo Erba Instrument. Os espectros de EPR foram obtidos a 77 K utilizando um Bruker ESP 300C

aparatus (X-band) equipado com um probe de cavidade, TE102 e um modulador de frequência HP 52152A.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro BOMEM FTIR MB 102 na região de 4000-200 cm^{-1} , com amostras diluídas em pastilhas de CsI (1:100).

O sistema utilizado para a cromatografia de permeação em gel (GPC) foi um cromatógrafo Shimadzu CLASS-VPTM, equipado com uma bomba LC-10 AD, um injetor Rheodyne modelo 7725I com um loop de 100 μL , detector de índice de refração RID 10 A e duas colunas Plgel 5 μm MIXED-C (30 cm, $\varnothing = 7,5$ mm). Como eluente foi utilizado clorofórmio grau HPLC mediante fluxo de 0,8 mL/min. As massas moleculares e índices de polidispersidades (IPD) foram obtidas utilizando-se padrões da Polymer Laboratories de poliestireno monodispersos, com massas moleculares na faixa de 570 a 1.036.000.

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

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos Complexos

4.1.1. Espectroscopia Paramagnética de Elétrons (EPR)

Nenhum dos complexos discutidos neste trabalho apresentou sinais nos espectros de EPR, no qual pode-se inferir, que em todos os casos o centro metálico de rutênio está no estado de oxidação +2, com configuração eletrônica d^6 de baixo spin.

4.1.2. Análise Elementar

A Tabela 2 apresenta os resultados de análise elementar (CHN). Observa-se que os valores experimentais são consistentes com as composições esperadas para os complexos pentacoordenados, com a substituição de uma molécula de trifenilfosfina (PPh_3) por uma amina N-heterocíclica (4- CH_2X -pip) no complexo precursor. Os resultados estão de acordo com o erro menor que 5%.

Tabela 2. Análise elementar (CHN) dos complexos precursores catalíticos do tipo $[RuCl_2(PPh_3)_3 4-CH_2X-pip]$, para X = OH (1) e H (2) e Ph (3)

elemento	X					
	OH		H		Ph	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
C	62,15	61,19	63,40	63,59	66,13	66,41
H	5,34	5,26	5,45	5,47	5,43	5,37
N	1,73	1,83	1,76	1,88	1,61	2,01

4.1.3. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FT – IR)

A Figura 9 apresenta os espectros no infravermelho em pastilhas de CsI dos complexos isolados. São observadas bandas de baixa intensidade na região de 3200 cm^{-1} característica do estiramento $\nu(\text{N-H})$ das piperidinas. Os complexos tendo $X = \text{OH}$ e H apresentaram valores próximos em torno de 3230 cm^{-1} (Tabela 3). Para $X = \text{Ph}$, foi observado um deslocamento maior nessa banda (3257 cm^{-1}), o que pode ser explicado pelo maior caráter retirador de elétrons do grupo Ph em relação aos outros dois substituintes, resultando em uma maior necessidade de energia para os estiramentos $\nu(\text{N-H})$. Para o complexo tendo como ligante a piperidina, foi observada essa banda em 3223 cm^{-1} , no qual pode-se inferir que nos complexos tendo $X = \text{OH}$ e H , os substituintes não influenciaram de maneira significativa no estiramento $\nu(\text{N-H})$ do anel da piperidina³³.

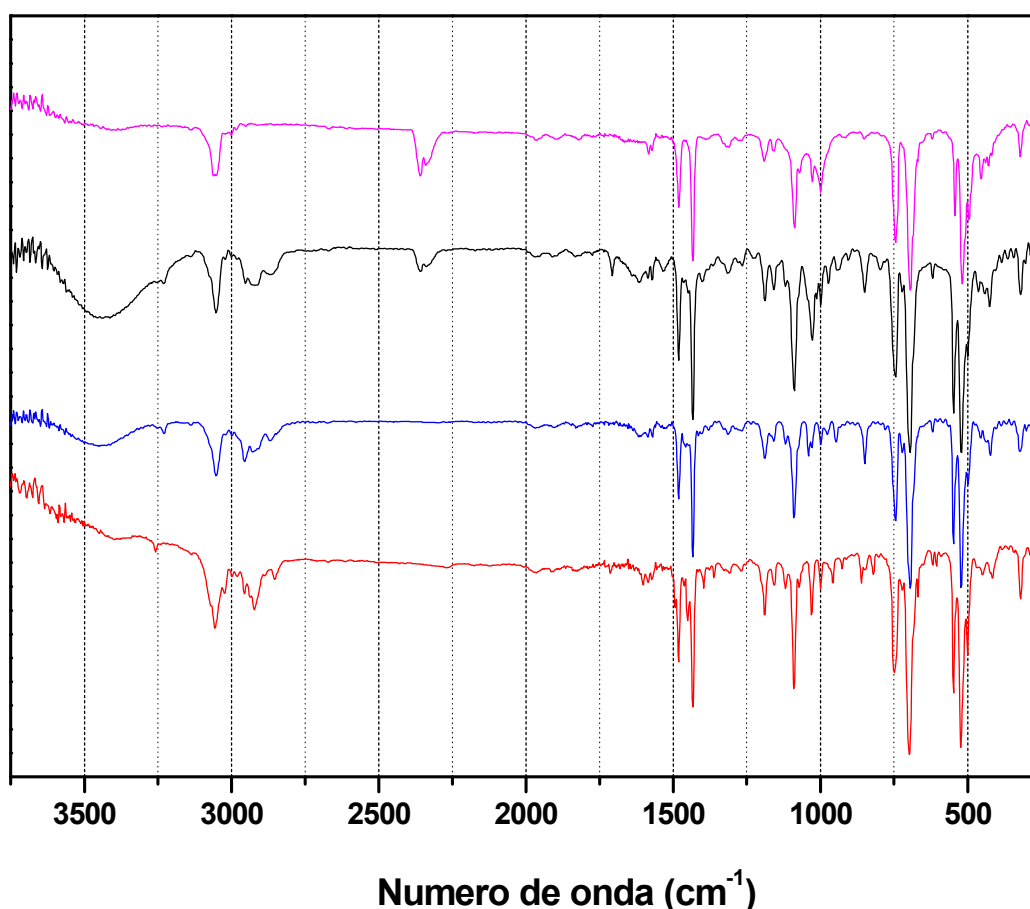


Figura 11. Espectro vibracional na região do infravermelho em pastilha de CsI do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (—) dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{X-pip})]$, para $X = \text{OH}$ (—), H (—) e Ph (—).

Tabela 3. Atribuições das bandas do espectro vibracional dos complexos [RuCl₂(PPh₃)₂4-CH₂X-pip], para X = OH, H e Ph

Banda	X		
	OH	H	Ph
$\nu(\text{N-H})$ da piperidina	3230	3228	3257
$\nu(\text{C-H})$ sp^2 da PPh ₃ e Ph	3052	3051	3056
$\nu(\text{C-H})$ sp^2 do -CH ₂ - do grupo 4-CH ₂ -X-pip	2919, 2859		2923, 2853
$\nu(\text{C-H})$ sp^3 do -CH ₃ do grupo 4-CH ₃ -pip	2949, 2868		
$\nu(\text{C=C})$ da PPh ₃ e Ph	1617, 1481, 1432	1614, 1479, 1433	1601, 1481, 1433
$\nu(\text{P-C})$ da PPh ₃ e Ph	1089	1089	1088
$\nu(\text{C-N})$ da piperidina	1089	1089	1088
$\delta(\text{C-H})$ da PPh ₃ e Ph	744, 695	743, 689	748, 696
$\nu(\text{P-Ph})$ e Ph	547, 521, 499	548, 520, 498	548, 523, 500
$\nu(\text{Ru-Cl})$	323	322	320

Os três complexos apresentaram bandas características de compostos aromáticos na região de 3080 - 3010 cm^{-1} , característica do modo vibracional de estiramento axial $\nu(\text{C-H})$ onde o carbono está na hibridização sp^2 , sendo atribuídas aos anéis aromáticos do ligante PPh₃.

Duas bandas na região de 2940-2915 e 2870-2840 cm^{-1} são características de vibrações de estiramento assimétrico e simétrico de grupos CH₂. Nos complexos tendo como X = OH e Ph observou-se as duas bandas características para o grupo CH₂ do 4-CH₂X ligado à piperidina na região de 2923-2853 cm^{-1} . As bandas características para as vibrações de estiramento assimétrico e simétrico para o grupo -CH₃ costumam aparecer, respectivamente

na região de 2975-2950 e 2870-2840 cm^{-1} , conforme é visto na literatura^{36,37}. Para o complexo tendo X = H, foram observadas essas bandas em 2949 e 2868 cm^{-1} respectivamente.

As bandas associadas aos modos vibracionais de estiramento ν (C=C) ocorrem tipicamente na região de 1625 - 1430 cm^{-1} com intensidade variável. Foram observadas nesses complexos três bandas na região de 1617 – 1432 cm^{-1} , correspondendo às vibrações de estiramento dos anéis da trifenilfosfina.

O modo vibracional de estiramento ν (P-C) aparece na região de 1130-1090 cm^{-1} , sendo observado para os complexos em aproximadamente 1089 cm^{-1} . Em fosfinas contendo a ligação P-Ph, ocorrem vibrações de deformação angular fora do plano δ (C-H) na região de 750-680 cm^{-1} . Assim como no complexo precursor, nos complexos em questão foram observadas duas bandas na região de 743 – 689 cm^{-1} , correspondendo a essas vibrações.

Em compostos contendo ligações P-Ph, ocorrem estiramentos tipicamente na região de 560-480 cm^{-1} , conforme pode ser visto no complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ encontrados na literatura³⁹. Para os três complexos foram observadas três bandas intensas na região de 548 – 498 cm^{-1} , correspondendo aos estiramentos da trifenilfosfina.

Em complexos contendo ligação Ru-Cl, são observadas bandas na região de 300 - 350 cm^{-1} , que variam em quantidade dependendo da disposição dos íons Cl^- na esfera de coordenação. No complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, aparece uma banda em 320 cm^{-1} , enquanto em **4**, aparecem duas bandas em 338 e 310 cm^{-1} , podendo-se inferir dessa maneira que no primeiro caso, os íons cloreto estão *trans*-posicionados enquanto que em **4**, os íons cloreto estão *cis*-posicionados na esfera de coordenação³⁵. Nos três complexos, foi observada uma banda na região de 323 - 320 cm^{-1} atribuída ao estiramento ν (Ru-Cl). Devido à presença de uma única banda nessa região, pode-se inferir que, assim como no complexo precursor, os íons cloretos estão *trans*-posicionados no centro metálico.

4.1.4. Ressonância Magnética Nuclear de $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$

Os espectros são apresentados nas Figuras 10, 11 e 12 para os derivados com X = OH (1), H (2) e Ph (3), respectivamente, após 1 h e 3 h em CHCl_3 .

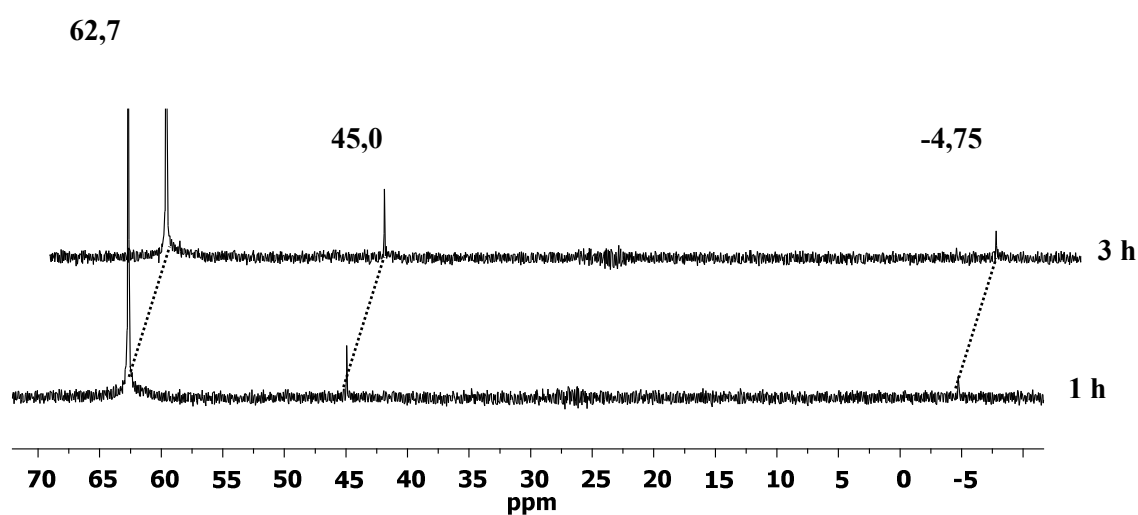


Figura 12. Espectros de RMN de $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{OH-pip})]$ após 1 e 3 h em CDCl_3 .

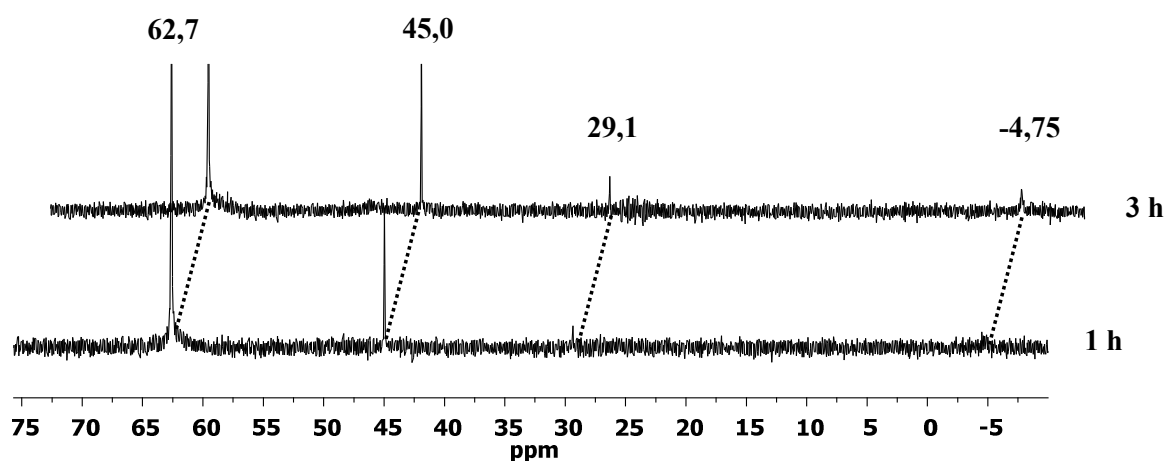


Figura 13. Espectros de RMN de $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{Ph-pip})]$ após 1 e 3 h em CDCl_3 .

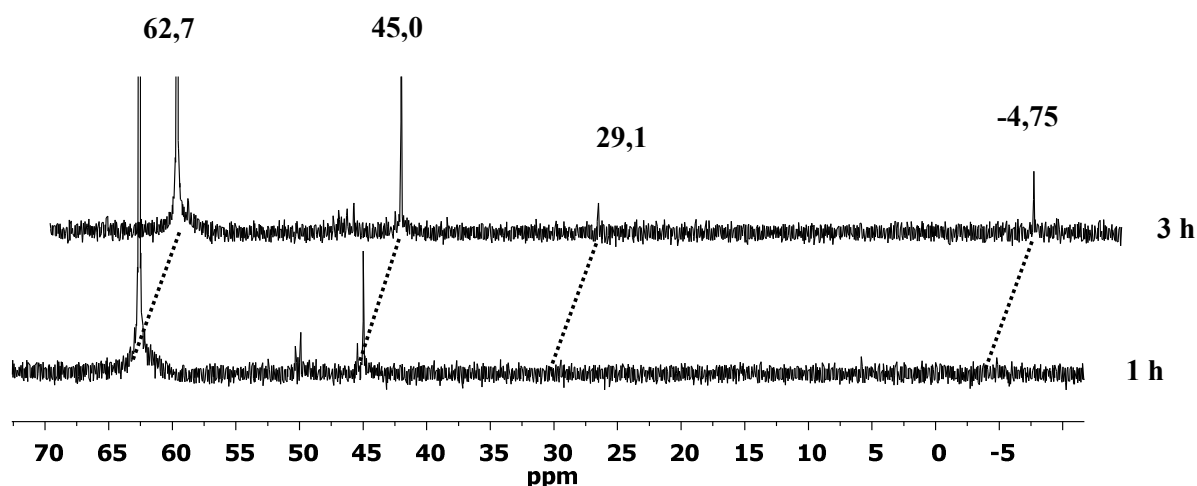


Figura 14. Espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_3\text{-pip})]$ após 1 e 3 h em CDCl_3 .

É observado principalmente a presença de dois singletos em 62,7 e 45,0 ppm nos espectros, indicando a presença de dois isômeros como ocorre para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ (4), no qual pip é a piperidina (Figura 13)³³.

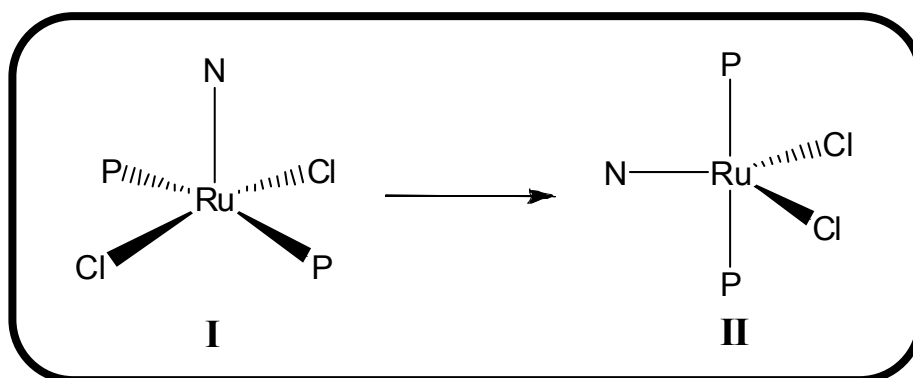


Figura 15. Formação do isômero em solução dos complexos do tipo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{X-pip})]$.

O sinal em 62,7 ppm é associado a **I**, ilustrado na Figura 13, que possui geometria pirâmide de base quadrada com as duas PPh_3 *trans*-posicionadas no plano equatorial. Essa espécie provavelmente sofre uma mudança estrutural em solução, gerando a espécie isomérica **II**, com geometria bipirâmide trigonal e apresentando um singlete em 45,0 ppm, no qual as moléculas de PPh_3 *trans*-posicionadas no plano axial. Conforme pode ser visto nos espectros dos três complexos, há uma diminuição do sinal da fosfina em 62,7 ppm concomitantemente ao aumento do sinal em 45,0 ppm após 3 horas, devido a esse rearranjo isomérico. Uma

diferença qualitativa observada nos espectros é que para os complexos **2** (Figura 11) e **3** (Figura 12), a espécie **II** é formada mais rapidamente do que no caso de **1** (Figura 10), no qual em 1 hora de reação, o singlete em 45,0 ppm aparece com uma intensidade muito menor do que para os outros complexos. Isso pode refletir que a isomerização ocorre em solução em função do tempo.

Ainda, em cada espectro é observado também um singlete em -4,75 ppm, típico da PPh_3 livre e de um sinal em 29,1 ppm, o qual corresponde à reação da PPh_3 livre com O_2 para produzir OPPh_3 , conforme é visto na literatura^{14,38}. Isso indica que ocorre descoordenação de PPh_3 , ocorrendo reações de dimerizações (sinais na região de 50 ppm). Nos estudos feitos com o complexo tendo como ligante a piperidina, não foram observados os sinais em 29,1 e -4,75 ppm, no qual pode-se dizer que nesse complexo não ocorre a descoordenação do ligante PPh_3 da esfera de coordenação³³.

Na presença de 20 equivalentes de ligantes PPh_3 em relação ao complexo, foram obtidos os espectros para se observar o comportamento dos complexos em relação à descoordenação dos ligantes da esfera de coordenação (Figuras 14, 15 e 16). Diferente do observado nos espectros dos complexos na solução pura, nos três casos não houve a formação da espécie isomérica em 45,0 ppm em 1 hora. Entretanto, a espécie responsável pelo sinal em 45,0 ppm é observada no período de 3 horas.

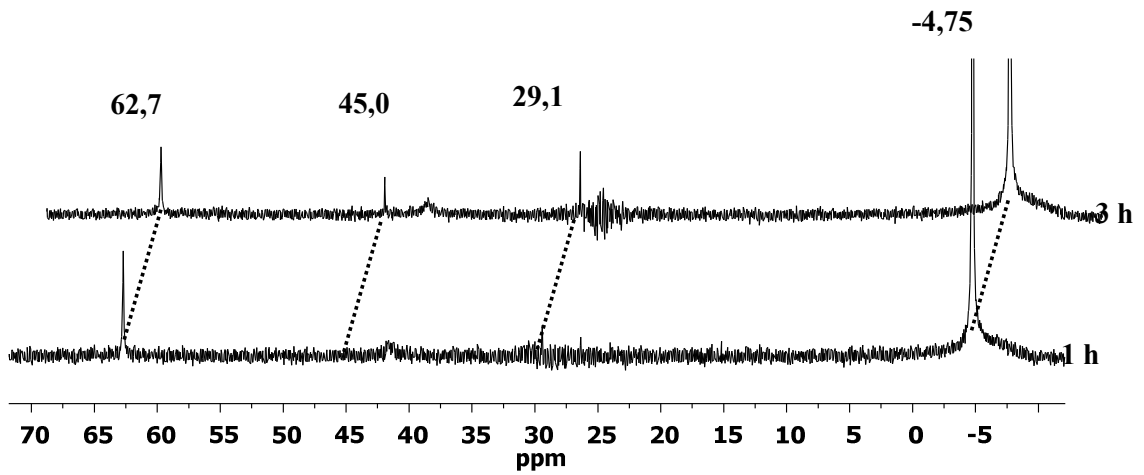


Figura 16. Espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{OH-pip})]$ com excessos (20x) de PPh_3 após 1 e 3 h em CDCl_3 .

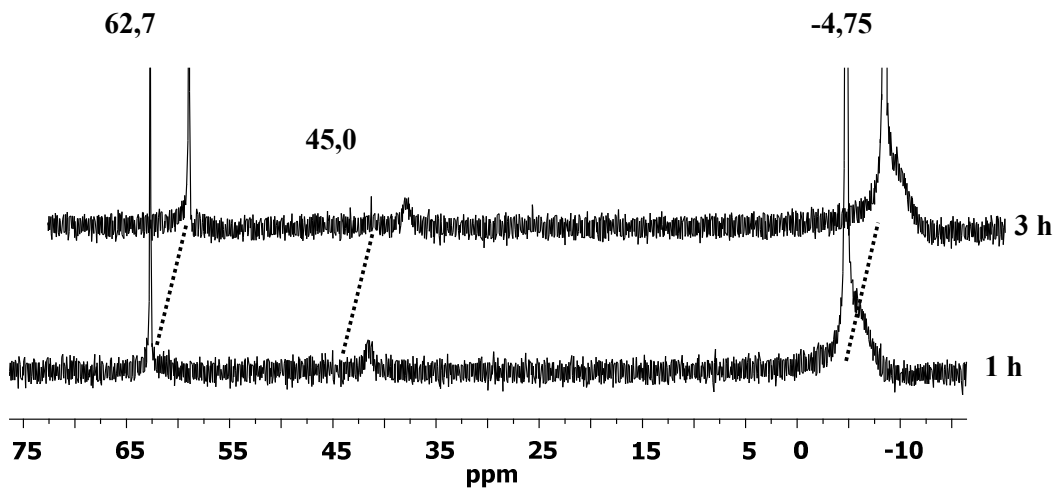


Figura 17. Espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_3\text{-pip})]$ com excessos (20x) de PPh_3 após 1 e 3 h em CDCl_3 .

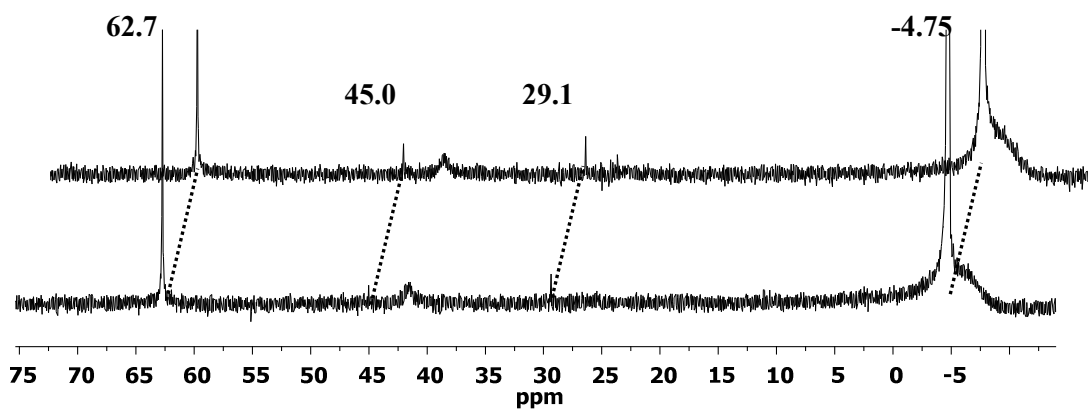


Figura 18. Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{Ph-pip})]$ com excessos (20x) de PPh_3 após 1 e 3 h em CDCl_3 .

Diferentemente dos experimentos feitos em solução pura de CDCl_3 , os espectros com a presença do excesso de PPh_3 , apresentam um sinal alargado em torno de 42,0 ppm. A fosfina em excesso poderia levar à uma coordenação na sexta posição vaga do complexo, ficando *trans*-posicionada à amina. O novo complexo formado seria hexacoordenado com geometria octaédrica, no qual duas PPh_3 estariam *trans*-posicionadas no eixo equatorial e a outra *trans*-posicionada à amina no eixo axial (Figura 17)^{39,40}. Para o complexo **4**, tendo como ligante a piperidina, não foram observados os sinais em 42,0 ppm e -4,75 ppm, no qual pode-se dizer que nesse complexo não ocorre a coordenação de outra PPh_3 na esfera de coordenação, que resulta na formação da espécie hexacoordenada **III**.

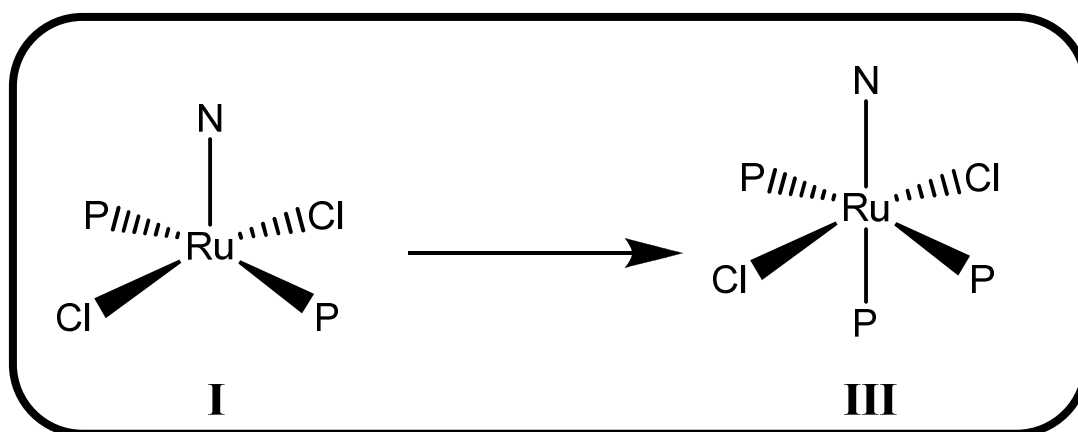


Figura 19. Proposta para a formação da espécie hexacoordenada em solução contendo excesso de PPh_3 para os complexos do tipo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{X-pip})]$.

Espectros na presença de 20 equivalentes de amina na solução de cada complexo em CDCl_3 são apresentados nas Figuras 18, 19 e 20. Em cada um dos três casos foi observado um singlete em 62,7 ppm, referente à espécie **I** e um sinal em -4,75 ppm referente à fosfina livre. Diferentemente dos outros estudos, foi observado que o excesso de amina inibiu a formação da espécie isomérica **II** com sinal em 45,0 ppm. Uma hipótese para a inibição da formação da espécie isomérica **II**, é que o excesso de amina impede o rearranjo das moléculas no complexo, mantendo somente a espécie **I** com geometria pirâmide de base quadrada.

Em relação à inibição da formação da espécie **III**, como a espécie que está em excesso é a amina, uma competição pela sexta posição livre do centro metálico estaria ocorrendo entre a PPh_3 livre (-4,75 ppm) e a amina em excesso. Foram observados outros sinais no espectro ao longo da reação em torno de 55,0 ppm, no qual pode-se associá-las à formação de outras espécies contendo as aminas em diferentes geometrias, ou ainda, espécies hexacoordenadas contendo mais de uma amina coordenadas ao metal.

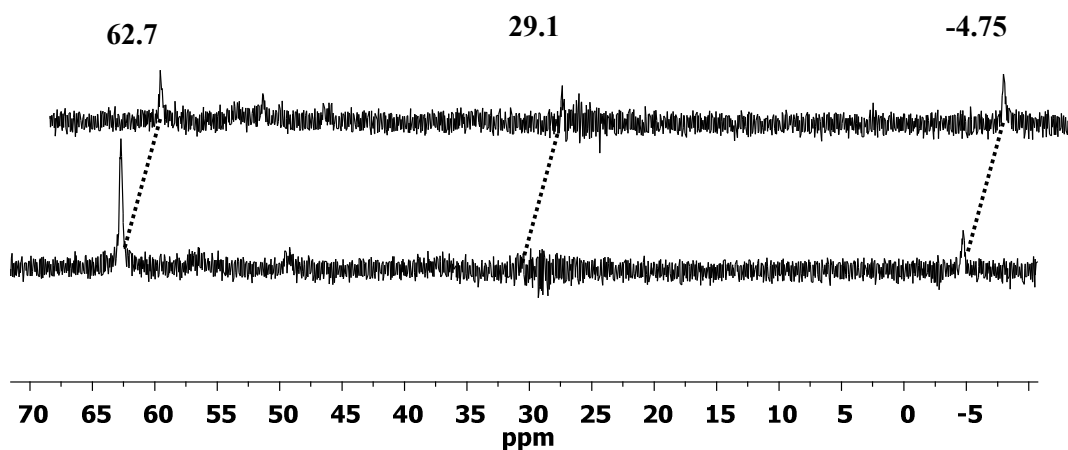


Figura 20. Espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3(4\text{-CH}_2\text{OH-pip})]$ com excessos (20x) de amina após 1 e 3 h em CDCl_3 .

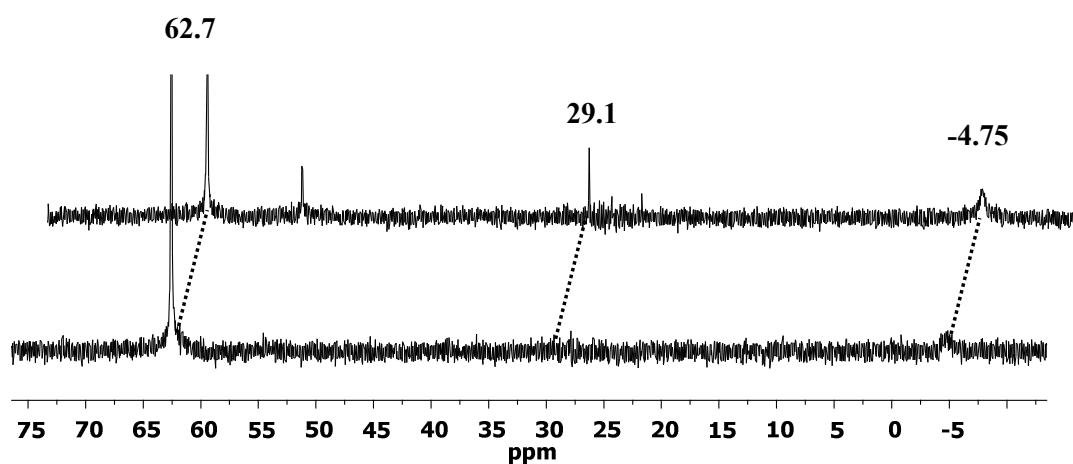


Figura 21. Espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3(4\text{-CH}_3\text{-pip})]$ com excessos (20x) de amina após 1 e 3 h em CDCl_3 .

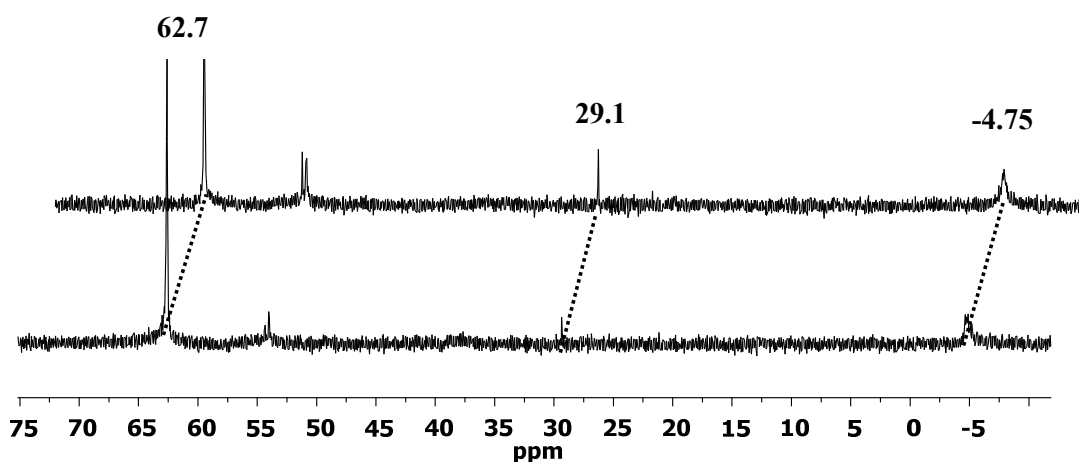


Figura 22. Espectro de RMN de $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3 \cdot 4\text{-CH}_2\text{Ph-pip}]$ com excessos (20x) de amina após 1 e 3 h em CDCl_3 .

Como pôde ser visto em todos os espectros, o singlete referente à espécie **I** com sinal em 62,7 ppm, permanece predominantemente em solução. Dessa forma, os espectros de RMN $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ estão de acordo com as estruturas propostas para esse trabalho, corroborando com a natureza pentacoordenada dos novos complexo, que foi suportada pelos resultados analíticos de CHN e pelos espectros de infravermelho. Assim, as novas moléculas apresentam uma estrutura com os íons cloretos e duas moléculas de PPh_3 *trans*-posicionadas na esfera de coordenação.

4.2. Estudo de ROMP de NBE e NBD

4.2.1. Estudos em função do volume de EDA

Inicialmente, as condições de polimerização via ROMP de NBE para o complexo tendo como $\text{X} = \text{OH}$ (**1**) foram realizadas para que então fossem aplicadas aos outros complexos. Como já inferido, o EDA é adicionado à solução para a formação da espécie ativa metal-carbeno em solução. Isso ocorre através de um processo associativo, no qual o EDA se

coordena à espécie inicial de 16 elétrons, formando uma espécie hexacoordenada com 18 elétrons, no qual o EDA perde a molécula de N_2 quando se coordena. Em seguida ocorre a descoordenação de uma PPh_3 na presença de NBE, voltando a formar uma espécie pentacoordenada de 16 elétrons. Dessa maneira, devido à uma diminuição do volume estérico na esfera de coordenação, o monômero poderá se aproximar no metal mais facilmente, na sexta posição livre deixada pela fosfina, ocorrendo assim a polimerização (Figura 21).

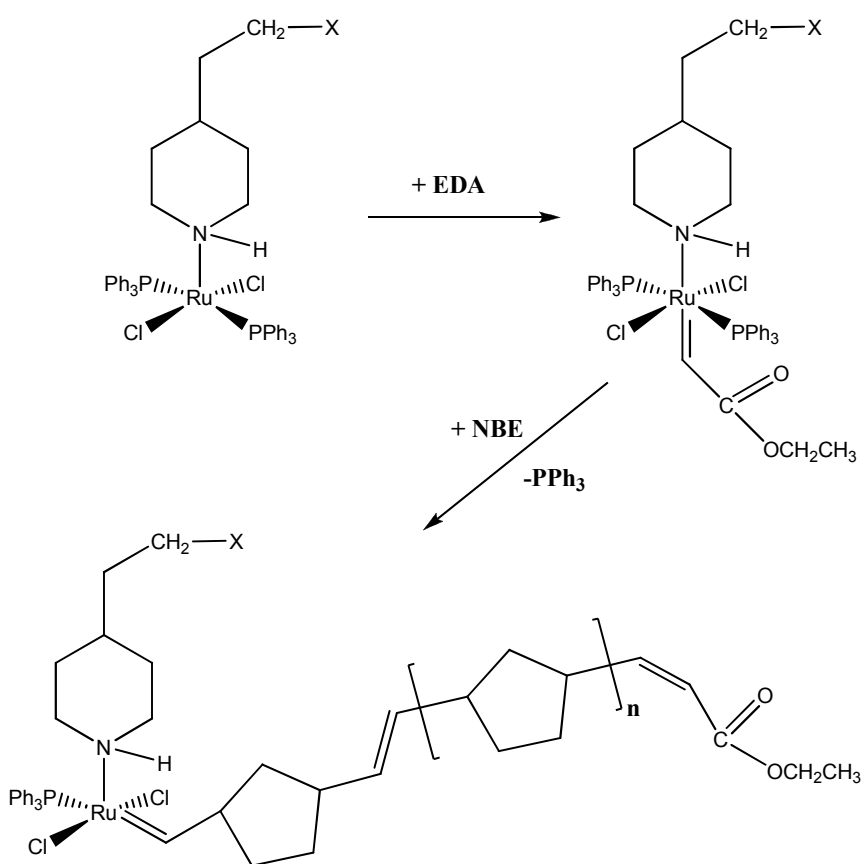


Figura 23. Esquema de reações para a formação da espécie ativa metal-carbeno, seguida da polimerização de NBE via ROMP.

Considerando um mecanismo associativo para a formação do metal-carbeno, estudou-se a quantidade ótima de EDA a partir da adição de diferentes volumes de EDA (1, 2, 4, 6 e 8 μL) à solução de NBE/complexo à 25 °C. Após 5 minutos, os polímeros foram suspensos em metanol e secos à vácuo, obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 4. Foi observado

um aumento no rendimento de 1 para 2 μL seguido de uma queda para volumes maiores que 2 μL , conforme pode ser visto na Figura 22.

Tabela 4. Dependência do rendimento e IPD em relação ao volume de EDA, para a ROMP de NBE com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{OH-pip})]$; 5,000 $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 à 25 °C por 5 minutos

EDA (μL)	Rendimento(%) ^a	M_n (10^4)	M_w (10^4)	IPD
1	18 \pm 1,5	3,6	7,7	2,1
2	35 \pm 1,6	1,7	3,2	1,8
4	25 \pm 2,3	0,3	1,4	5,4 ^b
6	17 \pm 1,4	0,4	2,6	6,6 ^c
8	6 \pm 0,8	0,2	1,3	5,8 ^d

^a Média das duplicatas.

^{b,c,d} Distribuição bimodal com IPD = ^b(1,6;1,7); ^c(1,3;2,5); ^d(1,3;2,5).

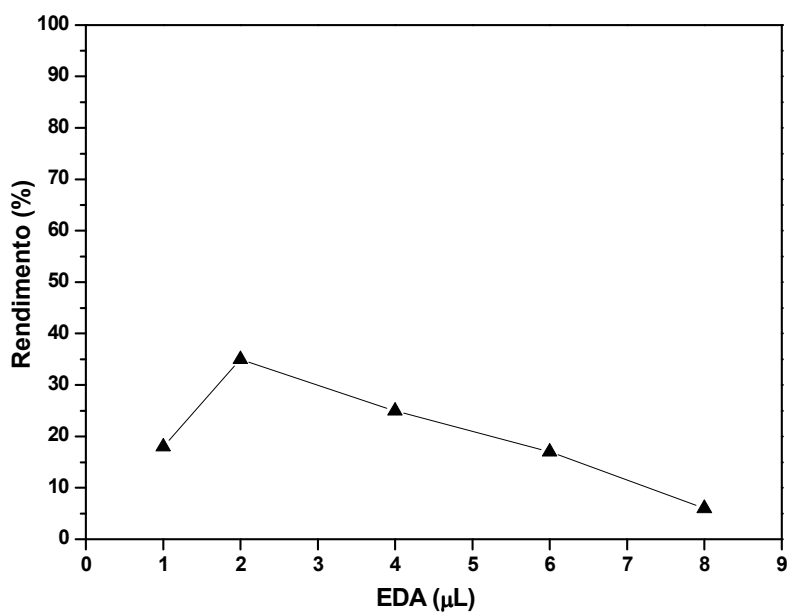


Figura 24. Dependência do rendimento em relação ao volume de EDA, para a ROMP de NBE com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{OH-pip})]$; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 à 25 °C por 5 minutos.

Inicialmente, o aumento de volume de EDA favorece a formação do metal-carbeno, mas a partir de 2 μL ocorre um decréscimo no rendimento, diminuindo de 35 para 6%. Uma explicação para esse comportamento do complexo em solução é que o excesso de EDA compete com o monômero pelo centro metálico, envenenando o sistema, assim como foi observado em outros estudos^{14,33,38}. Dessa maneira, há uma diminuição nos rendimentos das polimerizações assim como nos tamanhos de cadeia, devido ao impedimento da formação do metalociclobutano entre o carbeno coordenado ao metal e o monômero, evitando a propagação da cadeia e resultando em baixos valores de M_w .

Outro fato observado é que para volumes de EDA maiores que 2 μL , polímeros polimodais foram formados. Dessa maneira, pode-se inferir que além da competição EDA x monômero, reações secundárias podem estar acontecendo no meio reacional durante a polimerização, como as reações intramoleculares (*backbiting*) (Figura 23(a)), as reações intermoleculares de transferência de cadeia (Figura 23(b)) ou ainda, a formação de oligômeros depois, durante ou antes da formação da cadeia polimérica¹.

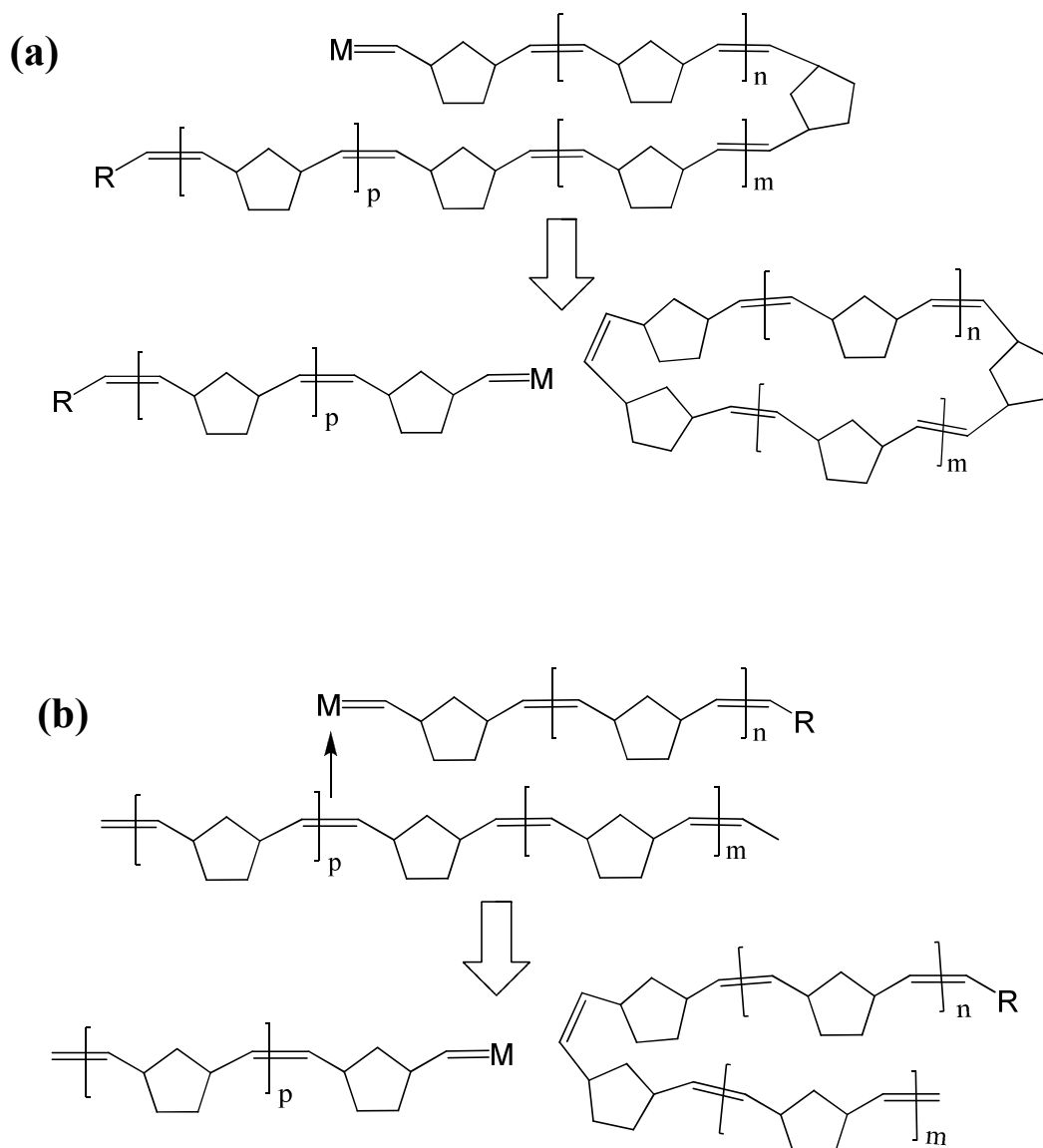


Figura 25. Ilustração de uma reação intramolecular (*backbiting*) (a) e de uma reação intermolecular de transferência de cadeia (b).

Os estudos feitos no Grupo com o pré-catalisador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ (**4**), no qual **pip** é a piperidina, foi observado que $5 \mu\text{L}$ era o volume ótimo de EDA para que fossem obtidos os melhores rendimentos (99%)³³. Já para o complexo **1**, são necessários apenas $2 \mu\text{L}$, no qual pode-se inferir que **1** é mais sensível ao excesso de EDA, que poderia resultar em uma maior competição monômero x EDA pelo centro metálico, desativando assim o catalisador.

4.2.2. Estudos em função do Tempo e Temperatura

Experimentos para a polimerização de NBE e NBD com **1** à 25 °C mostraram aumento dos rendimentos com o aumento do tempo de 5 para 30 minutos (Tabela 5). Com 60 minutos não ocorre melhora no resultado (Figura 24). Observou-se também melhora nos valores de M_n e M_w , mantendo os valores de IPD em torno de 2,0. Já com o aumento da temperatura para 50 °C, foi observado que o rendimento praticamente duplica com 5 minutos em relação à 25 °C e é de 100% em apenas 30 minutos (Figura 24). É observado aumento significativo de M_w e M_n mantendo o IPD. Pode-se propôr que o aumento da temperatura (50 °C) e o tempo (30 minutos) poderia estar favorecendo a formação da espécie ativa metal-carbeno (sem PPh₃) e, assim, promovendo uma iniciação e propagação mais rápida da cadeia, polimerizando todo o monômero do meio. Os valores de massa molar obtidos à 50 °C são equivalentes aos valores obtidos à 25 °C, mantidos em 2 unidades os valores de IPD. Isso é um aspecto positivo, confirmando que a cinética da ROMP não é perturbada com o aumento da temperatura.

Tabela 5. Dependência do rendimento e IPD em relação ao tempo e à temperatura de reação para a ROMP de NBE com [RuCl₂(PPh₃)₂(4-CH₂OH-pip)], 2 µL de EDA, [NBE]/[Ru] = 5000, [Ru] = 1 µmol em 2 mL de CHCl₃

Temp (°C)	Tempo (min)	Rendimento (%) ^a	M_n (10 ⁴)	M_w (10 ⁴)	IPD
25	5	35 ± 1,6	1,7	3,2	1,8
	30	60 ± 1,9	9,0	17,6	1,9
	60	54 ± 3,3	9,9	19,2	1,9
50	5	63 ± 0,1	7,2	13,3	1,8
	30	100 ± 0,2	9,5	20,6	2,2
	60	100 ± 0,2	13,2	26,9	2,0

^a Média das duplicatas.

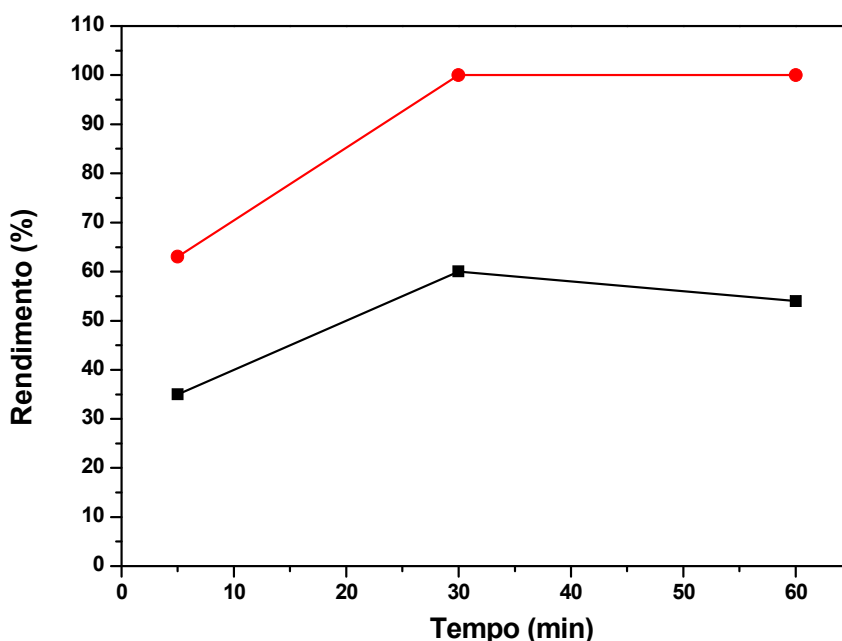


Figura 26. Dependência do rendimento em relação ao tempo e temperatura de reação para a ROMP de NBE com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{OH-pip})]$, 2 μL de EDA, $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$, $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 : (■) 25 °C e (●) 50 °C.

No estudo feito com **4**, foi obtido rendimento de aproximadamente 99% à 25 °C por 5 minutos na polimerização de NBE, utilizando a mesma razão molar e obtendo $M_w = 1,2 \times 10^5$ e $\text{IPD} = 1,9^{33}$. Quando se compara **1** com **4**, pode-se dizer que a presença do grupo $\text{X} = \text{OH}$ está desativando o complexo, diminuindo dessa maneira, a formação da ligação metal-carbeno e desfavorecendo a ROMP nessa temperatura. Já com o aumento da temperatura, esse efeito seria menos pronunciado, visto que à 50 °C obteve-se um rendimento de 100%.

Já na polimerização via ROMP de NBD, o pré-catalisador **1** também apresentou resultados satisfatórios. O NBD é um monômero que possui uma segunda dupla no anel, havendo a possibilidade de dupla coordenação no metal, o que poderia dificultar as polimerizações. Foi observada uma melhora significativa no rendimento com o aumento da temperatura de 25 a 50 °C por 5 minutos (Tabela 6). À 25 °C, o rendimento mais do que dobrou quando aumentou-se o tempo de 5 para 30 minutos, mantendo-se estável o rendimento com 60 minutos de reação (Figura 25). Quando aumentou-se a temperatura para 50 °C, o rendimento aumentou significativamente para 93% de rendimento em apenas 5

minutos e 100% à 30 ou 60 minutos. Assim, como para o NBE, pode-se supor que o aumento da temperatura poderia também estar favorecendo uma formação mais rápida da espécie ativa metal-carbeno e, assim, promovendo uma iniciação e propagação mais rápida da cadeia e polimerizando todo o monômero do meio reacional. Entretanto, os rendimentos são melhores com NBD à 50 °C por 5 minutos, refletindo a melhor afinidade por esse substrato. Os polímeros foram insolúveis em CHCl_3 , não podendo-se realizar medidas de massas molares.

Tabela 6. Dependência do rendimento em relação ao tempo e à temperatura de reação para a ROMP de NBD com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{OH-pip})]$, 2 μL de EDA, $[\text{NBD}]/[\text{Ru}] = 5000$, $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3

Temp (°C)	Tempo (min)	Rendimento (%) ^a
	5	9,0 ± 0,5
25	30	25 ± 2,9
	60	26 ± 1,5
50	5	93 ± 5,1
	30	100 ± 0,3
	60	100 ± 0,2

^aMédia das duplicatas.

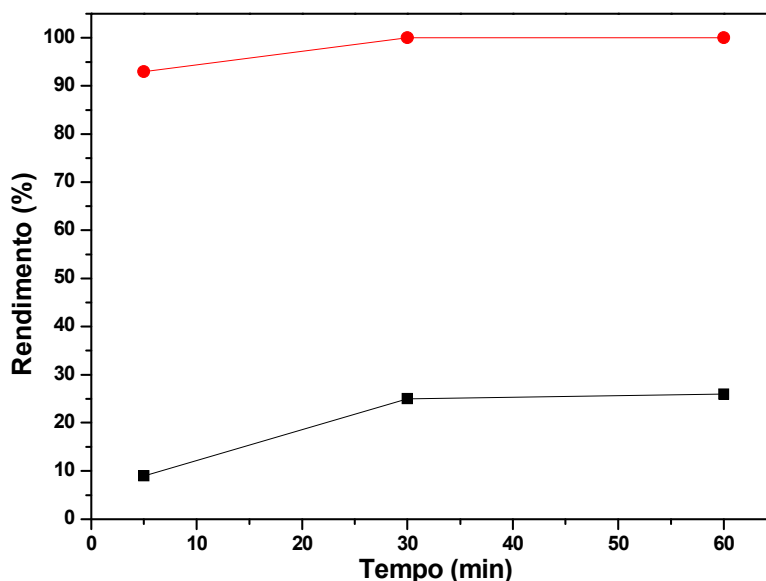


Figura 27. Dependência do rendimento em relação ao tempo e à temperatura de reação para a ROMP de NBD com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{OH-pip})]$, 2 μL de EDA, $[\text{NBD}]/[\text{Ru}] = 5000$, $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 : (■) 25 °C e (●) 50 °C.

Nos estudos feitos para a polimerização de NBD com o complexo **4**, à 25 °C por 5 minutos, foi obtido um rendimento de 48%, enquanto para o complexo **1** obteve-se um rendimento de 9%³³. Mas a 50 °C por 5 minutos, com o aumento da temperatura, obteve-se para **1** um rendimento de 93%.

4.2.3. Variação da Razão Molar dos Monômeros

A atividade catalítica de **1** em diferentes razões molares (1000, 3000, 5000, 7000 e 10000) foi testada utilizando as melhores condições obtidas antes (2 μL de EDA, 50 °C e 30 minutos). Obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 7, observando-se um aumento do rendimento com o aumento da razão molar de 1000 até 5000, seguido de uma diminuição do rendimento nas razões molares 7000 e 10000 (Figura 26). Uma hipótese para tal fato é que os complexos estão mais desimpedidos quando as reações são iniciadas com menores

quantidades de monômeros, permitindo uma melhor interação entre o complexo e o monômero, e assim, polimerizando mais facilmente os monômeros no meio³³. Outro fator seria a viscosidade do meio, que poderia estar dificultando a difusão do complexo e assim, diminuindo a interação do complexo com o EDA ou do catalisador formado em solução com os monômeros.

Tabela 7. Dependência do rendimento e IPD na razão molar [NBE]/[Ru] para ROMP de NBE com [RuCl₂(PPh₃)₂(4-CH₂OH-pip)]; [Ru] = 1 μmol em 2 mL de CHCl₃; 2 μL de EDA, à 50 °C por 30 minutos

[NBE]/[Ru]	Rendimento (%) ^a	M_n (10 ⁴)	M_w (10 ⁴)	IPD
1000	89 ± 1,7	0.7	1.9	2.8
3000	100 ± 0,2	1.2	2.7	2.3
5000	100 ± 0,4	9.5	20.6	2.2
7000	71 ± 2,2	1.1	3.8	3.4
7000 <i>em 10 mL</i>	92 ± 3,1	2.3	6.4	2.8
10000	76 ± 3,2	4.9	13.5	2.8

^a Média das duplicatas.

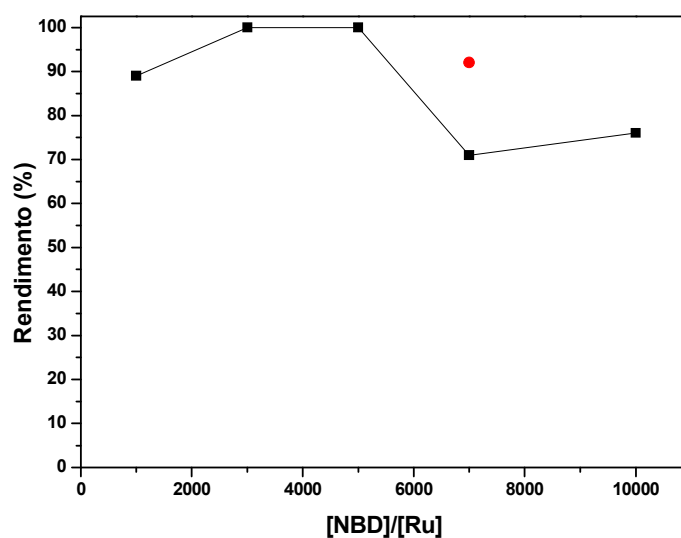


Figura 28. Dependência do rendimento na razão molar [NBE]/[Ru] para ROMP de NBE com [RuCl₂(PPh₃)₂(4-CH₂OH-pip)]; [Ru] = 1 μmol em 2 mL de CHCl₃; 2 μL de EDA, à 50 °C por 30 minutos; (●) [NBE]/[Ru] = 7000 em 10 mL de CHCl₃.

Para verificar a influência da concentração de monômeros na solução, mais solvente (10 mL de CHCl_3) foi adicionado na reação, quando $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 7000$. Foi observado durante as polimerizações, que com razões molares maiores que 5000, a solubilização do pré-catalisador **1** no meio reacional era mais difícil, impedindo dessa maneira, que todo o complexo no meio pudesse participar da reação, diminuindo os rendimentos. Com o aumento do volume de solvente, o complexo solubilizou-se mais facilmente, aumentando os rendimentos de 71 para 92%. Os valores de M_w de IPD foram melhores em 10 mL de CHCl_3 , podendo-se dizer que essa diminuição da viscosidade do meio permitiu um crescimento mais controlado das cadeias durante a reação.

Polimerizações via ROMP para o NBD variando a razão molar, utilizando as mesmas condições otimizadas anteriormente (2 μL de EDA, 50 °C e 30 minutos) são apresentadas na Tabela 8. Diferentemente do NBE, com o aumento da razão molar de NBD, o rendimento também aumentou apresentando rendimento de 100% para razões molares ≥ 5000 (Figura 27). Nas polimerizações com NBD foi observado que **1** solubilizava-se mais fácil com NBD do que com NBE no meio reacional. Nesse caso, pode-se inferir que, além da solubilização mais fácil do complexo, as grandes razões molares não atrapalharam a interação entre o monômero e o metal-carbeno, permitindo assim a polimerização de todo o monômero presente no meio.

Tabela 8. Dependência do rendimento na razão molar [NBD]/[Ru] para ROMP de NBD com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{OH-pip})]$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 ; 2 μL de EDA, à 50 °C por 30 minutos

[NBD]/[Ru]	Rendimento (%) ^a
1000	64 ± 1,9
3000	69 ± 3,7
5000	100 ± 0,3
7000	100 ± 0,4
10000	100 ± 0,3

^a Média das duplicatas.

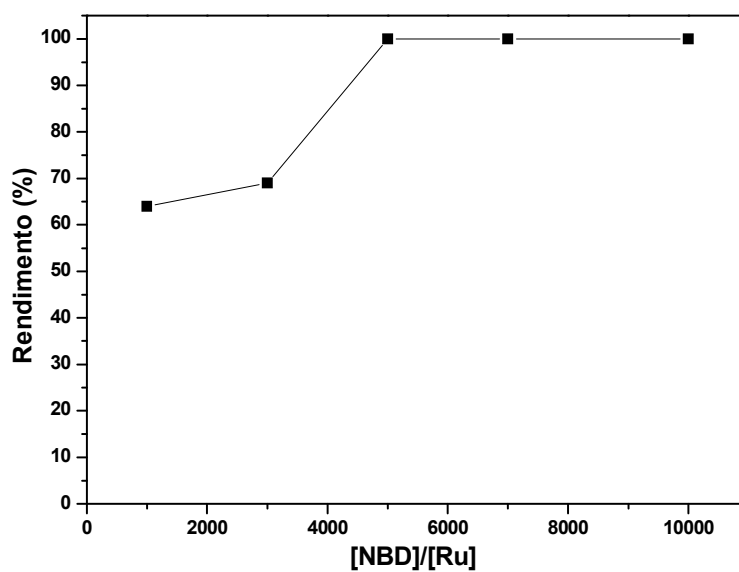


Figura 29. Dependência do rendimento na razão molar [NBD]/[Ru] para ROMP de NBD com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{OH-pip})]$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 ; 2 μL EDA, à 50 °C por 30 minutos.

4.3. Reações de ROMP para 2 e 3

Baseando-se nos estudos anteriores com **1** ($X = OH$), foram feitas polimerizações com **2** ($X = H$) e **3** ($X = Ph$) para verificar como os substituintes CH_2X na piperidina poderiam estar influenciando no rendimento, tamanhos de cadeia e IPD. Inicialmente, foi feito um teste com **2** e **3** utilizando 2 e 5 μL de EDA, para verificar se 2 μL ainda era o melhor volume de EDA a ser utilizado nas polimerizações. Como pode ser observado na Tabela 9, tanto com **2** como com 5 μL de EDA, os rendimentos não alteraram de maneira significativa, apresentando uma diferença de no máximo 5% (Figura 28). Apesar disso, nos dois casos as polimerizações com 2 μL de EDA apresentaram maiores tamanhos de cadeia e IPD, o qual pode ser explicado devido a uma propagação mais descontrolada durante a reação de polimerização, quando usado 5 μL .

Tabela 9. Dependência do rendimento e IPD em relação ao volume de EDA, para a ROMP de NBE com $[RuCl_2(PPh_3)_2(4-CH_2X-pip)]$; $[NBE]/[Ru] = 5000$; $[Ru] = 1 \mu mol$ em 2 mL de $CHCl_3$, 25 °C e 5 minutos

Complexo	EDA (μL)	Rendimento (%) ^a	$M_n (10^4)$	$M_w (10^4)$	IPD
1	2	35 \pm 1,6	1,7	3,2	1,8
	4	25 \pm 2,3	0,3	1,4	5,4 ^b
2	2	60 \pm 2,2	2,9	9,0	3,0
	5	65 \pm 0,2	0,4	0,9	2,3
3	2	77 \pm 0,6	2,6	11,5	4,4
	5	75 \pm 2,3	1,8	6,1	3,5

^a Média das duplicatas.

^b Distribuição bimodal com IPD = 1,6; 1,7.

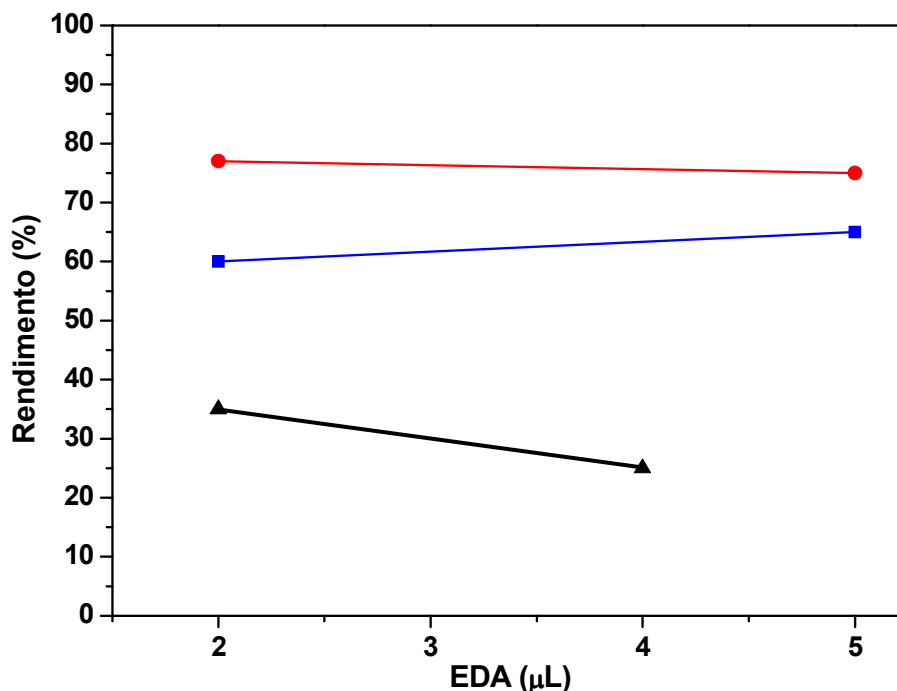


Figura 30. Dependência do rendimento em relação ao volume de EDA, para a ROMP de NBE com 1 μmol de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{X-pip})]$; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 à 25 $^\circ\text{C}$ por 5 minutos, para **1** (▲), **2** (■) e **3** (●).

Ao comparar os rendimentos obtidos com **2** e **3** com os obtidos com **1** (Tabela 9), pode-se observar que **2** e **3** mostraram-se mais ativos para ROMP nas mesmas condições (25 $^\circ\text{C}$ por 5 minutos), apresentando rendimentos superiores, podendo-se inferir que nas polymerizações com **1**, uma maior temperatura é necessária para a formação da espécie ativa metal-carbeno sem PPh_3 . Como já comentado, os polímeros com **1** apresentaram menores valores de IPD (1,8), no qual pode-se supor que esse complexo apresenta um maior controle durante a etapa de propagação, resultando em polímeros com tamanhos de cadeia mais uniformes.

As condições de polymerização selecionadas nos estudos com o complexo **1** (2 μL de EDA, 50 $^\circ\text{C}$ e 30 minutos) foram aplicadas nos estudos com os complexos **2** e **3**, mediante diferentes concentrações de NBE (Tabela 10). Primeiro, deve-se observar que o aumento da temperatura de 25 para 50 $^\circ\text{C}$, e do tempo de 5 para 30 minutos favoreceu os rendimentos para

2 e **3** na razão 5000, tendo um aumento nos rendimentos. Para **1**, foi observado que esse mesmo aumento do tempo e da temperatura é muito mais pronunciado, aumentando os rendimentos de 35 para 100%.

Tabela 10. Dependência do rendimento na razão molar [NBE]/[Ru] para ROMP de NBE com [RuCl₂(PPh₃)₂(4-CH₂X-pip)]; [Ru] = 1 μmol em 2 mL de CHCl₃; 2 μL de EDA, à 50 °C por 30 minutos

Complexo	[NBE]/[Ru]	Rendimento (%) ^a	M _n (10 ⁴)	M _w (10 ⁴)	IPD
1	1000	89 ± 1,7	0,7	1,9	2,8
	5000	100 ± 0,4	9,5	20,6	2,2
	7000	71 ± 2,2	1,1	3,8	3,4
	7000 <i>em 10 mL</i>	92 ± 3,2	2,3	6,4	2,8
2	1000	93 ± 1,4	0,6	1,5	2,5
	5000	83 ± 2,2	1,0	2,4	2,3
	7000	67 ± 1,1	0,5	1,5	2,8
	7000 <i>em 10 mL</i>	61 ± 0,8	3,3	1,4	4,4
3	1000	89 ± 0,3	0,5	1,3	2,8
	5000	80 ± 0,6	0,1	0,2	1,8
	7000	69 ± 1,7	0,1	0,2	1,9
	7000 <i>em 10 mL</i>	57 ± 1,3	0,2	0,4	2,1

^aMédia das duplicatas.

As polimerizações com **2** e **3** com as razões molares de 1000 e 7000 (Tabela 10 e Figura 29), diferentemente do que foi observado para o complexo **1**, não se apresentaram alterados, apresentando rendimentos próximos nas duas temperaturas (25 e 50 °C) (Tabelas 9 e 10).

Em relação à variação molar, foi observado para os complexos **2** e **3** uma diminuição dos rendimentos com o aumento da quantidade de monômeros, podendo ser explicado pelos mesmos motivos citados para **1**. Com o aumento do volume de monômeros, a interação entre o complexo e o monômero torna-se mais difícil, devido à um aumento na viscosidade do meio, resultando assim em rendimentos mais baixos, sendo os complexos são mais ativos quando as reações são iniciadas com menores quantidades de monômeros³³.

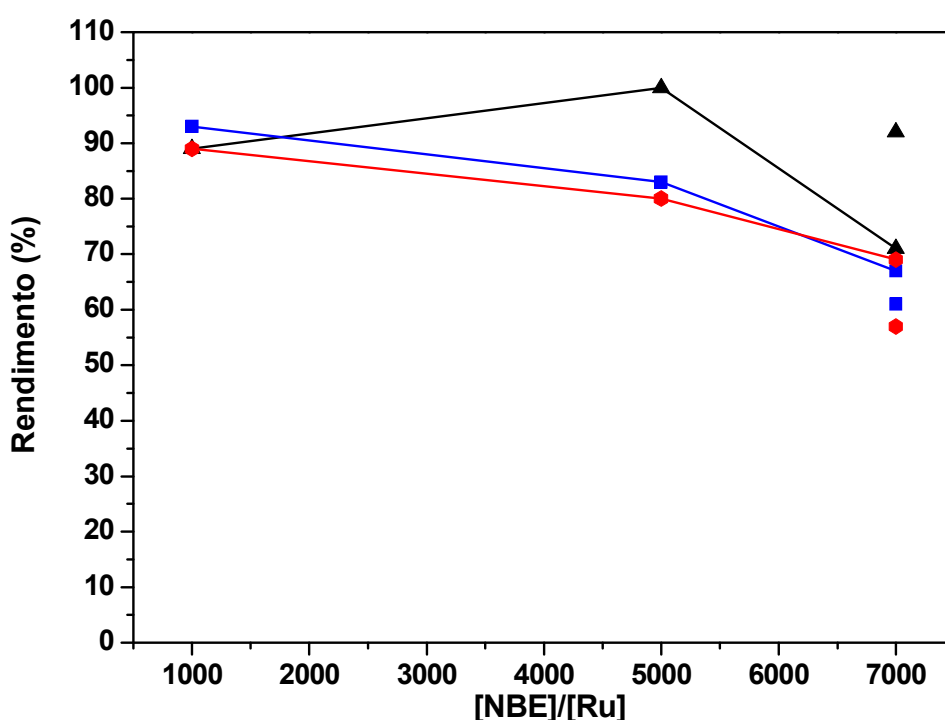


Figura 31. Dependência do rendimento na razão molar $[NBE]/[Ru]$ para ROMP de NBE com $[RuCl_2(PPh_3)_2(4-CH_2X-pip)]$; $[Ru] = 1 \mu mol$ em 2 mL de $CHCl_3$; 2 μL de EDA, à 50 °C por 30 minutos, para **1** (▲), **2** (■) e **3** (●).

Para verificar a influência da concentração de monômeros na solução, experimentos com 10 mL de $CHCl_3$ foram realizados, quando $[NBE]/[Ru] = 7000$. Foi observado uma leve diminuição nos rendimentos das polimerizações para **2** e **3**, pois nesse caso, não é propiciada a difusão dos complexos nas soluções comportamento foram as polimerizações de NBE nessa razão com o complexo **1**, porque dentre os complexos estudados, foi o que apresentou menor

solubilidade na solução contendo NBE e CHCl_3 , sendo que, com o aumento no volume de monômeros, a solubilidade do complexo tornou-se mais difícil.

Assim como foi feito com **1**, foram feitas polimerizações via ROMP para o NBD com **2** e **3** variando a razão molar, utilizando as mesmas condições otimizadas anteriormente (2 μL de EDA, 50 °C e 30 minutos) (Tabela 11). Assim como foi observado nas polimerizações com o NBE, com o aumento da razão molar de NBD, o rendimento também diminuiu (Figura 30). Além do NBD ser um monômero em que há a possibilidade de dupla coordenação, pode-se supor que o aumento das razões molares poderiam estar atrapalhando a interação entre o monômero e o metal-carbeno, devido ao aumento da viscosidade do meio, impedindo assim a polimerização de todo o monômero presente no meio, resultando assim em baixos rendimentos.

Tabela 11. Dependência do rendimento na razão molar $[\text{NBD}]/[\text{Ru}]$ para ROMP de NBD com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{X-pip})]$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 ; 2 μL de EDA, à 50 °C por 30 minutos

Complexo	$[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$	Rendimento (%) ^a
1	1000	64
	5000	100
	7000	100
2	1000	72 ± 1,6
	5000	54 ± 0,3
	7000	50 ± 2,1
3	1000	66 ± 1,4
	5000	73 ± 2,9
	7000	46 ± 1,9

^aMédia das duplicatas

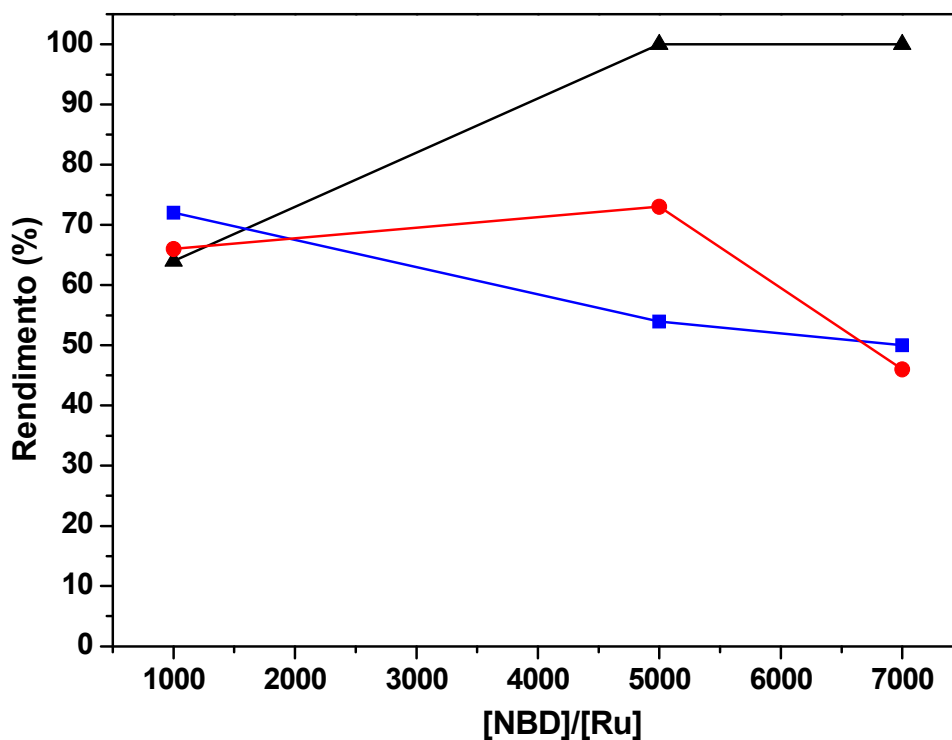


Figura 32. Dependência do rendimento na razão molar NBD/Ru para ROMP de NBE com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{X-pip})]$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 ; 2 μL dEDA, à 50 °C por 30 minutos, para **1** (▲), **2** (■) e **3** (●).

Ao comparar os rendimentos das polimerizações de **2** e **3** com **1**, pode-se observar que esses complexos apresentaram um comportamento diferente. Nas polimerizações de NBD com **1**, com o aumento da razão molar, os rendimentos aumentaram, alcançando 100% de rendimento na razão molar igual a 7000. Nesse caso, a dupla coordenação do NBD não estaria interferindo nas polimerizações com o complexo **1**, enquanto para os complexos **2** e **3** esse efeito pode ser mais pronunciado, resultando em rendimentos mais baixos, principalmente em razões molares maiores.

Quando se compara os rendimentos das polimerizações utilizando os pré-catalisadores **1**, **2** e **3** com **4** para a ROMP de NBE, é observado que as polimerizações à 25 °C por 5 minutos são desfavorecidas na presença dos substituintes no anel da piperidina. Esses substituintes no anel podem estar desativando a piperidina na doação eletrônica para o metal, diminuindo assim a reatividade do pré-catalisador na ROMP, como é observado pelos

rendimentos (35, 60 e 77%) para **1**, **2** e **3**, enquanto **4** apresentou um rendimento de aproximadamente 99% nas mesmas condições. Com o aumento do tempo e temperatura (50 °C por 30 minutos), os rendimentos de **1**, **2** e **3** aumentaram também, alcançando até 100% de rendimento e apresentando maiores valores de M_w para **1**. Dessa maneira, a temperatura diminuiu o período de indução para a formação da espécie ativa Ru-carbeno principalmente para **1**, justificando assim o melhor rendimento dos três.

Apesar de **1** e **4** apresentarem melhores valores de IPD que **2** e **3** à 25 °C por 5 minutos, o complexo **4** apresentou os melhores rendimentos, o que pode ser explicado devido ao período de indução observado pelos espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ desse complexo³³. Uma tentativa de interpretação é extrapolada pelos espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. São observadas duas espécies ao longo do tempo, no qual a espécie em 62,7 ppm corresponde ao complexo que é convertida na espécie isomérica em 45,0 ppm. Para **1**, **2** e **3** o processo é mais lento que em **4**, no qual a espécie em 62,7 ppm permanece em solução, enquanto que em **4** é completamente convertida em 5 h. Isso sugere que **4** é mais dinâmico em solução, sendo a espécie com geometria de base quadrada é a espécie ativa para ROMP. Então, é possível afirmar que o período de indução para a formação da espécie ativa Ru-carbeno com **4** é mais rápido do que com **1**, **2** e **3**, favorecendo a ROMP de NBE, ou seja, **1**, **2** e **3** são mais inertes.

4.4. ROMP de NBE na presença de excesso de ligantes e na presença de ar atmosférico

A ROMP de NBE, na presença de excesso de aminas, fosfinas e ar atmosférico foi também investigada (Tabela 12 e Figura 24). Com o excesso de fosfina, foi observado uma diminuição no rendimento nas polimerizações, com rendimentos variando entre 18 e 32%. Uma explicação para tal fato é que o excesso de PPh_3 no meio reacional impede a saída da PPh_3 coordenada ao metal, inibindo assim a formação da espécie ativa metal-carbeno. Conforme é bem conhecido na literatura, na metátese de olefinas, a descoordenação de

ligantes é um dos fatores decisivos, no qual o complexo necessita de duas posições livres para a formação do catalisador *in situ* (metal-carbeno). Uma vez impedida a saída de uma da PPh_3 da esfera de coordenação, que dentre os ligantes é o que apresenta maior ângulo de cone, não haverá nenhuma posição livre no centro metálico para que a olefina se coordene, resultando assim em baixos rendimentos conforme observado na Tabela 12.

Já nas polimerizações com o excesso de amina, os rendimentos caíram drasticamente, variando de 0,38 a 2,4%, no qual pode se inferir que novas espécies podem estar sendo formadas em solução, sendo essas espécies inativas para a ROMP. Outro fator, é que a amina em excesso pode estar competindo com os monômeros pelo centro metálico, impedindo assim a metátese e a propagação da cadeia.

Nas polimerizações feitas na presença de ar atmosférico, não foi observado uma diminuição significativa dos rendimentos para os complexos **2** e **3**, apresentado rendimento próximos aos rendimentos feitos em atmosfera de argônio (Tabelas 10 e 12). Embora as polimerizações com **1** tenham apresentado 77% de rendimento na presença de ar atmosférico, dentre os complexos estudados foi o que apresentou maior diminuição no rendimento de 100 para 77%, podendo-se supôr que o complexo **1** seja mais sensível ao O_2 atmosférico que os complexos **2** e **3**. Uma vez oxidado o metal ($\text{Ru (II)} \rightarrow \text{Ru(III)}$), haverá uma diminuição na densidade eletrônica do mesmo, diminuindo assim a retrodoação dos orbitais d_π^* para os orbitais π^* da olefina, inativando o catalisador.

Tabela 12. Dependência do rendimento na presença de excesso (20x) de PPh₃, amina e na presença de ar na ROMP de NBE com [RuCl₂(PPh₃)₂(4-CH₂X-pip)]; [NBE]/[Ru] = 5000; [Ru] = 1 μmol em 2 mL de CHCl₃; 2 μL de EDA, à 50 °C por 30 minutos

Complexo	Rendimento (%) ^a		
	Excesso de PPh ₃	Excesso de Amina	Em ar atmosférico
1	18 ± 2,1	0,38 ± 0,3	77 ± 0,4
2	32 ± 0,4	2,4 ± 0,8	68 ± 0,4
3	19 ± 1,5	0,44 ± 0,3	73 ± 0,7

^a Média das duplicatas

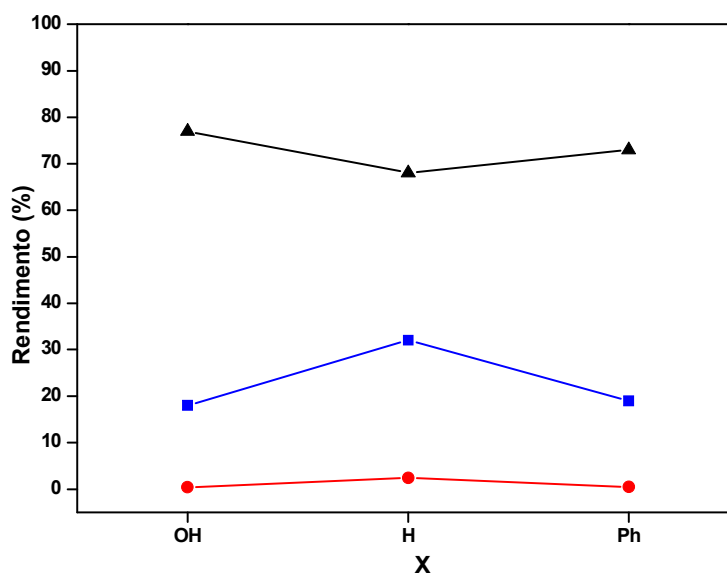


Figura 33. Dependência do rendimento na presença de excesso (20x) de (●) amina, (■) PPh₃ e (▲) ar atmosférico para a ROMP de NBE com [RuCl₂(PPh₃)₂(4-CH₂X-pip)]; [NBE]/[Ru] = 5000; [Ru] = 1 μmol em 2 mL de CHCl₃; 2 μL de EDA, à 50 °C por 30 minutos

4.5. Copolimerização de NBE e NBD

Foram feitas copolimerizações via ROMP utilizando os monômeros NBE e NBD. O intuito foi observar como a variação das razões molares influenciam nos rendimentos de polimerização. Para isso, variando a razão molar dos dois monômeros, de tal maneira que razão molar total fosse igual a 5000, obtendo os resultados descritos na Tabela 13.

Tabela 13. Rendimentos das copolimerizações na ROMP de NBE e NBD com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{X-pip})]$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 e 2 μL de EDA, 50 °C e 30 minutos

Rendimento das copolimerizações^a			
Complexo			
[NBE]/[NBD]	1	2	3
[4000]/[1000]	$61,8 \pm 0,5$	$57,4 \pm 1,0$	$67,2 \pm 3,1$
[3000]/[2000]	$59,4 \pm 1,6$	$57,4 \pm 1,1$	$58,4 \pm 1,6$
[2000]/[3000]	$66,3 \pm 3,7$	$63,7 \pm 1,0$	$66,5 \pm 3,0$
[1000]/[4000]	$59,9 \pm 2,9$	$62,1 \pm 1,6$	$71,4 \pm 2,2$

^a Média das duplicatas

Os resultados das copolimerizações para os três complexos foram satisfatórios, em torno de 60% (Figura 25). Como os rendimentos dos homopolímeros de NBE na maioria dos casos estudados foram superiores aos homopolímeros de NBD, esperava-se que os rendimentos dos co-polímeros feitos com maiores razões molares de NBE fossem superiores aos copolímeros feitos com maiores razões molares de NBD. De uma maneira geral, o resultado das copolimerizações foi constante para os três complexos, podendo-se inferir dessa maneira, que os complexos tiveram a mesma afinidade pelos dois monômeros e que os substituintes na amina não influenciaram de maneira significativa nas copolimerizações.

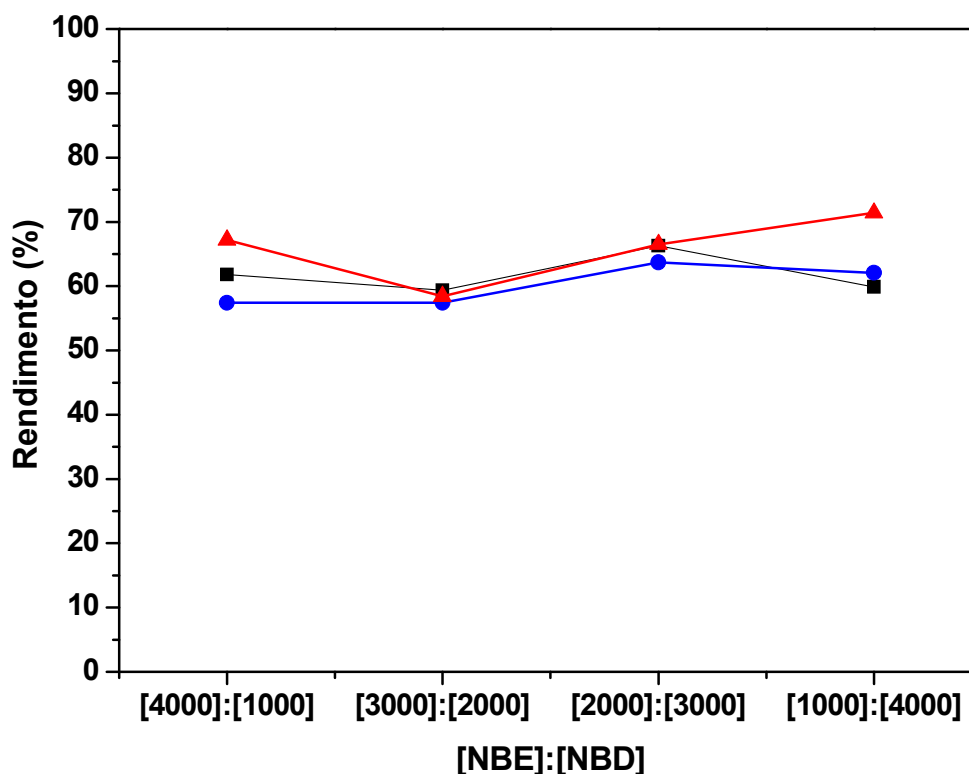


Figura 34. Variação da razão molar na copolimerização via ROMP de NBE e NBD com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{X-pip})]$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 , 2 μL de EDA, à 50 °C por 30 min: 1 (■), 2 (●) e 3 (▲).

Além dos estudos de rendimento dos copolímeros, tentou-se reprecipitá-los e recristalizá-los para que fossem feitos filmes, e assim, pudessem ser feitas análises mecânicas, como o DMA (análise dinâmico-mecânica) e análises da microestrutura dos copolímeros através do MEV (microscopia eletrônica de varredura). De uma maneira geral, conseguiu-se reprecipitar todos os copolímeros em CHCl_3 , mas quando tentou-se recristalizá-los com a adição de metanol, os copolímeros formaram uma solução viscosa, sendo impossível assim fazer os filmes dos mesmos. Uma hipótese para tal fato, é que teria uma maior quantidade de NBD nesses copolímeros e isso poderia estar dificultando a sua recristalização devido às grandes quantidades ligações inter cruzadas (*cross-links*) presente entre as cadeias, impedindo a sua completa solubilização.

V. CONCLUSÃO

Três novos complexos foram sintetizados a partir de reações do $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ com aminas do tipo 4- CH_2X , sendo $\text{X} = \text{OH}$, H e Ph . Os complexos isolados foram caracterizados no estado sólido por análise elementar dos elementos C, H e N, e por espectroscopia na região do infravermelho. Caracterizações em solução foram realizadas por RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Concluiu-se que ocorreram substituições de uma molécula de PPh_3 pela aminas, mantendo-se o número de coordenação em cinco e com geometria de pirâmide de base quadrada. Os espectros de RMN ^{31}P indicaram que essa espécie se converte com o tempo em uma espécie com geometria bipirâmide trigonal.

Os três complexos foram ativos para polimerização via ROMP de NBE e NBD, bem como na copolimerização desses monômeros mediante diferentes frações molares dos comonômeros. As atividades foram em condições brandas de 25-50 °C por 5-30 minutos. A espécie com geometria bipirâmide trigonal é inerte às reações de ROMP.

Rendimentos quantitativos de poliNBE a 50 °C por 30 minutos indicam as melhores condições para formação do metalo-carbeno no período de indução, com imediata reação de iniciação e propagação da polimerização.

Foi importante observar que os complexos foram também ativos quando as soluções não foram deaeradas com argônio. Isso sugere que são resistentes a reações de oxidação por oxigênio atmosférico, com maior sensibilidade para o complexo **1**.

Estudos comparativos dessa natureza são válidos para o planejamento de novos catalisadores. Estudos cinéticos devem ser realizados para quantificar cineticamente as reações. Estudos por adição de monômero serão também realizados para verificação do caráter *living* dos catalisadores, bem como estudos de reuso.

Nesse estudo com piperidinas substituídas deu-se o primeiro passo para o ancoramento dessas moléculas em matrizes sólidas e inertes. Ou seja, planeja-se a catálise heterogeneizada para recuperação do catalisador e seu reuso, além da separação do mesmo do polímero.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. IVIN, K.J.; MOL, J.C. **Olefin metathesis and metathesis polymerization**. New York: Academic Press, 1997. p. 472-496.
2. TRNKA, T. M.; GRUBBS, R. H. The development of $L_2X_2Ru=CHR$ olefin metathesis catalysts: an organometallic success story. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, p.18-29, 2001.
3. MOL, J.C. Industrial applications of olefin metathesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 213, p. 39-45, 2004.
4. BIELAWISKI, C. W.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 1-29, 2007.
5. GRUBBS, R. H. Olefin methathesis. **Tetrahedron**, v. 60, p. 7117-7140, 2004.
6. GRUBBS, R. G.; CHANG, S. Recent advances in olefin metathesis and its application inorganic synthesis. **Tetrahedron**, v. 54, p. 4413-4450, 1998.
7. GRUBBS, R. H. Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 3760-3765, 2006.
8. GRUBBS, R. H. **Handbook of Metathesis**. New York: Wiley, 2003. v. 3.
9. LAPINTE, V.; FONTAINE, L; MONTEBAULT, V; CAMPISTRON, I; REYX, D. Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of isomerically pure functional monomers and acyclic diene metathesis depolymerization (retro-ADMET) of functionalized polyalkenamers. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 190, p. 117-129, 2001.
10. FRANCE, M. B., UFFELMAN, E. S. Ring-opening metathesis polymerization with a well-defined ruthenium carbene complex: an experiment for the undergraduate inorganic of polymer laboratory. **Journal of Chemical Education**, v. 76, n. 5, p. 661-665, 1999.
11. BRESLOW, D. S. Metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 18, p. 1141-1195, 1993.
12. NGUYEN, S. T.; JOHNSON, L. K.; GRUBBS, R. H. Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by a Group VIII carbene complex in protic media. **Journal American Chemical Society**, v.114 , p. 3974-,1992.
13. FRENZEL, U.; NUYKEN, O. Ruthenium-based methathesis initiators: development and use in ring-opening methathesis polymerization. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 60, p. 2895-2916, 2002.
14. 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.

15. DORKENOO, K. D.; PFROMM, P. H.; REZAC, M. E. Gas transport properties of a series of high T_g polynorbornenes with aliphatic pendant groups. **Journal of polymer Science. Part B: polymer physics**, v. 36, n. 5, p. 797-803, 1998.
16. ÇETINKAYA, S.; ÖZKER, T.; BAYRAM, R. Application of well-defined ruthenium alkylidenes to the ROMP of norbornene derivatives: Methoxyphenyl-substituted polynorbornene dicarboximides. **Applied Catalysis A: General**, v. 393, p. 24–28, 2011.
17. CONTRERAS, A. P.; CERDA, A. M.; TLENKOPATCHEV, M. A. Synthesis of high-T_g polymers by ring-opening metathesis polymerization of N-cycloalkylnorbornene dicarboximide. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 201, p. 1811-1818, 2002.
18. NOVAK, B. M.; GRUBBS, R. H. Catalytic organometallic chemistry in water: the aqueous ring-opening metathesis polymerization of 7-oxanorbornene derivatives. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, n. 22, p. 7542-7543, 1988.
19. BRUMAGHIM, J. L.; GIROLAMI, G. S. Ring-opening metathesis polymerization of norbornene by Cp*₂Os₂Br₄ and related compounds. **Organometallics**, v. 18, p. 1923-1929, 1999.
20. SCHOLL, M.; DING, S.; LEE, C. W.; GRUBBS, R. H. Synthesis and activity of a new generation of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with 1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene ligands. **Organic Letters**, v. 1, p. 953-956, 1999.
21. FU, G.C.; NGUYEN, S.T.; GRUBBS, R.H. Catalytic ring-closing metathesis of functionalized dienes by a ruthenium carbene complex. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, p. 9856-9857, 1993.
22. MATOS, J. M. E.; BATISTA, N. C.; CARVALHO, R. M.; SANTANA, S. A. A.; PUZZI, P. N.; SANCHES, M.; LIMA-NETO, B. S. Metátese de olefinas no Brasil: - "Brazil is ROMPing it!". **Química Nova**, v. 30, p. 431-435, 2007.
23. ALLAERT, B.; DIELTIENS, N.; LEDOUX, N.; VERCAEMST, C.; VAN DER VOORT, P.; STEVENS, C. V.; LINDEN, A.; VERPOORT, F. Synthesis and activity for ROMP of bidentate Schiff base substituted second generation Grubbs catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 260, p. 221–226, 2006.
24. TOLMAN, C.A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 77, p. 313-348, 1977.
25. REFAT, M.S.; EL-ZAYAT, L.A.; YEŞİLEL, O.Z. Synthesis and spectroscopic characterization of piperidine/chloranil and piperidine/7,7',8,8'-tetracyanoquinodimethane charge transfer complexes: X-ray crystal structure of a 7,7-dicyano-8,8-di-piperidinoquinodimethane adduct. **Polyhedron**, v. 27, p. 475–484, 2008.
26. ERDOĞDU, Y.; GÜLLÜOĞLU, M.T. Analysis of vibrational spectra of 2 and 3-methylpiperidine based on density functional theory calculations. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 74, p. 162–167, 2009.

27. GÜLLÜOĞLU, M.T.; ERDOĞDU, Y.; YURDAKUL, Ş. Molecular structure and vibrational spectra of piperidine and 4-methylpiperidine by density functional theory and ab initio Hartree–Fock calculations. **Journal of Molecular Structure**, v. 834–836, p.540–547, 2007.
28. YEBRA, M. C.; CESPÓN, R.M. Automatic determination of quinine by atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal** , v. 65, p. 81-86, 2000.
29. BUFFAT, M. G. P. Synthesis of piperidines. **Tetrahedron**, v. 60, p. 1701-1729, 2004.
30. MA, Y.; WINK, M. Lobeline, a piperidine alkaloid from Lobelia can reverse P-gp dependent multidrug resistance in tumor cells. **Phytomedicine**, v.15, p. 754–758, 2008.
31. FELPIN, F. X.; LEBRETON, J. History, chemistry and biology of alkaloids from Lobelia inflata. **Tetrahedron**, v. 60, p. 10127–10153, 2004.
32. MILLER, D. K.; LEVER, J. R.; RODVELT, K. R.; BASKETT, J. A.; WILL, M. J.; KRACKE, G. R. Lobeline, a potential pharmacotherapy for drug addiction, binds to μ opioid receptors and diminishes the effects of opioid receptor agonists. **Drug and Alcohol Dependence**, v. 89, p. 282–291, 2007.
33. MATOS, J. M. E.; LIMA-NETO, B. S. Piperidine as ancillary ligand in the novel $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidine})]$ complex for metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene. **Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical**, v. 222, p. 81-85, 2004.
34. MATOS, J. M. E.; LIMA-NETO, B. S. Development of easily accessible ruthenium based catalysts for metathesis polymerization using 4-X-pyridine as ancillary ligands. **Catalysis Today**, v. 107-108, p. 282-288, 2005.
35. STEPHENSON, T. A.; WILKINSON, G. New complexes of ruthenium (II) and (III) with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands. **Journal of Inorganic Nuclear Chemistry**, v. 28, p. 945-956, 1966.
36. SOCRATES, G. **Infrared and raman characteristic group frequencies**. New York: JohnWiley, 2001. p. 211.
37. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. São Paulo: Editora LTC, 2006. p. 101.
38. 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.
39. ARMIT, P. W.; BOYD, A. S. F.; STEPHESON, T. A. Synthesis and rearrangement reactions of dihalogenotris- and dihalogenotetrakis-(tertiary phosphine)ruthenium(II) compounds. **Journal of the American Chemical Society**, n. 16/17, p. 1663-1672, 1975.

40. 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.