UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**Desenvolvimento de catalisadores de rutênio coordenados a
toluïlfosfinas para polimerização via metátese**

Marcella de Sousa Ferreira

**Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, Universidade de São
Paulo, para obtenção do Título de mestre em
química inorgânica e analítica.**

Orientador: Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos, 2013

Marcella de Sousa Ferreira

**Desenvolvimento de catalisadores de rutênio coordenados a
toluilsfosfinas para polimerização via metátese**

**Dissertação apresentada ao Instituto de Química
de São Carlos da Universidade de São Paulo, como
parte dos requisitos para obtenção do título de
mestre em química inorgânica e analítica.**

**Área de concentração: Química Inorgânica e
Analítica**

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

São Carlos, 2013

Dedicatória

*“Como fui levando, não sei lhe explicar
Fui assim levando, ele a me levar
E na sua meninice, ele um dia me disse
Que chegava lá...
Olha aí! Olha aí! Olha aí!
Aí o meu guri, olha aí!
Olha aí! É o meu guri e ele chega!”*
O meu guri – Chico Buarque

“Se vi mas longe é porque me apoiei em ombros de gigantes”
Isaac Newton

Aos meus pais, **Mericléia** e **Marlone**, pelo amor e apoio.
Obrigada por me incentivarem a encarar esse desafio,
mesmo com a distância nos separando. Eu sou muito
agradecida por cada conselho e oração de vocês. Sem o
apoio de vocês esse trabalho não seria possível.
Amo muito vocês!!!

*“E são dois cílios em pleno ar
Atrás do filho vem o pai e o avô
Como um gatilho sem disparar
Você invade mais um lugar
Onde eu não vou
O que você está fazendo?
Milhões de vasos sem nenhuma flor
O que você está fazendo?
Um relicário imenso deste amor”*

Relicário – Nando Reis

*“Cada sonho que você deixa para trás,
é um pedaço do seu futuro que deixa de existir”*

Steve Jobs

Aos meus avos, **Josefina, Francisco e Francisca**, fontes de honra e sabedoria, que sempre confiaram e torceram por mim. Muito obrigada por cada momento que eu pude viver e aprender com vocês!!!

Agradecimentos

À Deus, por me permitir chegar até aqui, pela saúde, pela família e pelos amigos;

Aos meus tios (Luiz Filho, Valdirene, Neocide, etc), aos meus primos-irmãos (Edinayra, Elis Rayane, Júnior, Thalessa, Felipe, Hector, Vitória, Rafael, Liúria, etc), ao meu irmão Leonardo e aos meus afilhados Ana Sophia e Davi Lucas;

Ao professor Benedito dos Santos Lima Neto, pela recepção e pelo tratamento quando cheguei em São Carlos, pela orientação e apoio durante estes 2 anos e pela amizade;

À todos os professores que de alguma forma contribuíram na minha educação, me incentivaram e me orientaram, em especial os professores Janildo e Edivan;

À minha amiga Mayara, que sempre me auxiliou nas sínteses e reações, e sempre encarou os desafios da pesquisa comigo;

À Laís, por esses anos de amizade e convivência. Foi muita sorte minha ter encontrado você para dividir apê!!!

Aos amigos de laboratório que sempre me ajudaram quando precisei Marcela, Fernando, Larissa, Evânia, Tiago, Camila, Vinicius, Daniele, Valdemiro, Guilherme, Gabriel, Antônio (*Nana*), Augusto, Maicon, Gustavo, Daniela Truzzi, Aline, Inara, Natália, Sílvia, Andressa, Gabriela, Mariane, Willy, Regina, Thiago (*Papa*) e Leandro pela convivência;

Aos amigos de longa data, aqueles que já considero primos, Geórgia, Renato, Kellyane, Marcelo, Francisco Neto, Hyanne e Lara; e aos amigos de graduação, Glauco, Max, Larissa, Ludyane, Isabella e todos os outros, pelos anos de amizade e de estudos;

Aos conterrâneos que aqui também vieram estudar, Buana, Everton, Roberto, Vítor, Antônio (*Lorim*) e Vivane por tornarem minha vinda para São Carlos mais fácil, pelos conselhos e pela amizade; e aos amigos de São Carlos, Alana, Camila, Dani, Gabi, Mayara, Naíza, Sinara e Vanessa por tornarem minha jornada aqui muito mais divertida;

À professora Ana Plepis (Grupo de Bioquímica e Materiais), por me acolher em seu laboratório e permitir que eu fizesse análises de DSC e TGA, por me ajudar a interpretar meus resultados;

À professora Rose (UFSCar), por me receber em seu laboratório quando eu precisava utilizar o RMN da federal. E aos seus orientandos, Paulo, Mariana e Carol, que sempre se dispunham a me ajudar quando eu necessitava;

Aos técnicos de laboratórios e do CAQI, André, Audimar, Carlinhos, Márcio, Paulo, Silvana, Thiago e Virgínia, pela paciência, pelas conversas e pela disponibilidade sempre que eu necessitava, muito obrigada!!!

À Veroneide, Gislei, Cláudia, Eliane, Sílvia e Gustavo pela amizade, carinho e por sempre auxiliar nos processos e serviços burocráticos.

Ao Instituto de Química de São Carlos – USP, pelo apoio institucional.

À Capes, pela concessão da bolsa.

Resumo

Este trabalho investigou a influência das propriedades estéricas e eletrônicas de ligantes ancilares em complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_3]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_x\text{L}_y]$, onde R = *p*-toluol e L = piperidina, N-butilamina e isonicotinamida, em reações de polimerização via metátese por abertura de anel (ROMP) e de copolimerização via metátese por abertura de anel (ROMCP) de norborneno (NBE) e norbornadieno (NBD). O objetivo foi observar como o efeito estérico (dado em função do ângulo de cone, θ) e eletrônico (dado em função de pK_a) da P^tTol_3 pode influenciar a reatividade em ROMP e ROMCP quando está sozinha ou combinada com amina.

O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$ (**1**) produziu rendimentos melhores que 70% por 10 min a 23 °C, com M_w na ordem de 10^4 g.mol^{-1} e IPD de 2,2. O melhor rendimento obtido quando o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{pip})]$ (**2**) é utilizado foi observado nas reações por 30 min a 50 °C (80,2%) com M_w de $1,5 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$. IPD de 2,0 foi obtido com **2** por 60 min a 23 °C. O complexo **2** demonstrou ser mais reativo que o complexo **1** nas reações de ROMP de NBD, com rendimento de 60,1% por 60 min a 50 °C. O impedimento estérico de P^tTol_3 em **1**, provavelmente é o responsável pelo melhor desempenho com NBE, com um período de indução mais curto para iniciar a ROMP. Por outro lado, o sinergismo amina→Ru→olefina deve contribuir para a ativação de NBD com **2**.

Os rendimentos para poliNBE com os complexos contendo N-butilamina e isonicotinamida foram de 68 e 35%, respectivamente, por 60 min a 50 °C, isso mostra que a atividade catalítica para estes complexos sobrepõe o baixo ângulo de cone da N-butilamina e a capacidade de retrodoação da isonicotinamida. Os rendimentos para o poliNBD foram de 30,9 e 9,1, respectivamente.

As reações de copolimerizações com NBE e NBD (ROMCP) foram realizadas com uma quantidade fixa de NBE ($[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$) e diferentes concentrações de NBD ($[\text{NBD}]/[\text{Ru}] = 1000, 2000 \text{ ou } 3000$), por 60 min a 50°C. Para ambos os complexos **1** e **2**, os rendimentos foram acima de 80% quando aumentou-se a $[\text{NBD}]$ e os materiais poliméricos apresentaram microestruturas lisas. Os valores de T_g (acima de 60 °C) obtidos quando o complexo **1** foi utilizado, sugerem a presença de NBD nas cadeias poliméricas. Com o complexo **2**, os valores de T_g foram entre 33 e 37 °C, indicando a possibilidade de polimerização apenas do NBE.

Abstract

This study investigated the influence of steric and electronic properties of ancillary ligands in complexes of the type $[\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_3]$ and $[\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_x\text{L}_y]$, with $\text{R} = \text{p-tolyl}$ and $\text{L} = \text{piperidine, N-butylamine and isonicotinamide}$, for ring-opening metathesis polymerization (ROMP) and ring-opening metathesis copolymerization of norbornene (NBE) and norbornadiene (NBD). The aim was to observe how the steric (in terms of the cone angle, θ) and electronic (in terms of pK_a) effects of P^{pTol}_3 can tune the reactivity in ROMP and ROMCP when alone or combining with an amine.

The $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{pTol}}_3)_3]$ complex (**1**) produced yields better than 70% for 10 min at 23 °C, with M_w in the order of 10^4 g.mol^{-1} and PDI of 2.2. The best yields obtained when the complex $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{pTol}}_3)_2(\text{pip})]$ (**2**) was used was observed in the reactions 30 min at 50 °C (80%), with M_w of $1.5 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$. PDI of 2.0 was obtained with **2** for 60 min at 23 °C. The complex **2** proved to be more reactive than complex **1** for ROMP of NBD, with yield of 60.1% for 60 min at 50 °C. The steric hindrance of P^{pTol}_3 in **1** probable provided the difference in the reactive for NBE, with a short induction period to initiate the ROMP. However, the amine $\rightarrow$ Ru $\rightarrow$ olefin synergism in **2** probable contributed to the better activation of NBD.

The yields for polyNBE with the N-butylamine and isonicotinamide derivative complexes were 68 and 35%, respectively, for 60 min at 50 °C., it shows that the catalytic activity of these complexes to overlap the low cone angle of the N-butylamine and the ability of the backdonation of the isonicotinamide. Proceeds to poliNBD were 30.9 and 9.1, respectively.

Copolymerizations with NBE and NBD (ROMCP) were performed with a fixed quantity of NBE ($[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$) and different concentrations of NBD ($[\text{NBD}]/[\text{Ru}] = 1000, 2000 \text{ or } 3000$), for 60 min at 50 °C. The yields were better than 80% when increasing the $[\text{NBD}]$ and the polymeric materials showed smooth microstructures. The obtained T_g values (60 °C) obtained when the complex **1** was used, indicated the presence of NBD in the polymer chains. With the complex **2**, the T_g values were in the range of 33 - 37 °C, indicating the possibility of polymerization of only NBE.

Lista de Figuras

Figura 1 – Reação de metátese entre duas olefinas genéricas.....	15
Figura 2 – Ilustração do mecanismo de reação na metátese de olefinas.....	16
Figura 3 – Tipos de metáteses de olefinas.....	17
Figura 4 – Mecanismo de polimerização via metátese por abertura de anel.....	18
Figura 5 – Monômeros cíclicos tencionados: norborneno (NBE) e norbornadieno (NBD).....	19
Figura 6 – Rede polimérica formada pelo norbornadieno.....	20
Figura 7 – Exemplos de catalisadores de Grubbs e Schrock.....	22
Figura 8 – Ilustração da síntese do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$	29
Figura 9 – Ilustração da reação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$ com piperidina.....	30
Figura 10 – Ilustração da reação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$ com N-butilamina.....	31
Figura 11 – Ilustração da reação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$ com isonicotinamida.....	31
Figura 12 – Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, P^tTol_3 e $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$ em pastilha de CsI.....	34
Figura 13 – Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$ em CDCl_3	35
Figura 14 – Ilustração da reação de dimerização para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$	35
Figura 15 – Espectro de ressonância magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$ em CDCl_3 , na presença de 20 equivalentes de P^tTol_3	36
Figura 16 – Espectro na região do UV-Visível do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$ em CHCl_3 , durante 30 minutos; $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	37
Figura 17 – Espectro na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{pip})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{NH}_2\text{Bu})_2]$ em KBr.....	39
Figura 18 – Espectro de ressonância magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{pip})]$ em CDCl_3	40
Figura 19 – Espectro de ressonância magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{pip})]$ em CDCl_3 , após 30 minutos.....	41
Figura 20 – Ilustração da formação de dímero para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{pip})]$	41
Figura 21 – Espectro de ressonância magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{NH}_2\text{Bu})_2]$ em CDCl_3	42

Figura 22 – Espectros na região do UV-Visível dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{pip})]$ $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{NH}_2\text{Bu})_2]$ em CHCl_3 , durante 30 minutos; $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	43
Figura 23 – Gráfico da absorbância pelo tempo no comprimento de onda 636 nm para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{pip})]$	44
Figura 24 – Gráfico do $\ln(A_\infty - A_n)$ pelo tempo no comprimento de onda 636 nm para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{pip})]$	45
Figura 25 – Espectro na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{isn})_2]$ em CsI	46
Figura 26 – Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{isn})_2]$ em CDCl_3	47
Figura 27 – Ilustração da formação de dímero para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{isn})_2]$	47
Figura 28 – Espectro na região do UV-Visível do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{isn})_2]$ em CHCl_3 , durante 30 minutos; $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	48
Figura 29 – Gráfico da absorbância pelo tempo no comprimento de onda 636 nm para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{isn})_2]$	48
Figura 30 – Gráfico do $\ln(A_\infty - A_n)$ pelo tempo no comprimento de onda 636 nm para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{isn})_2]$	49
Figura 31 – Gráfico do rendimento de polimerização em função do tempo e temperatura de reação para ROMP de NBE com 1	51
Figura 32 – Materiais poliméricos obtidos quando o complexo 1 é utilizado. (a) poliNBE 23 °C/60 min; (b) poliNBE 50 °C/5 min; (c) poliNBE 50 °C/60 min.....	53
Figura 33 – Curvas DSC dos poliNBEs obtidos quando o complexo 1 é utilizado. poliNBE 23 °C/60 min (em vermelho); poliNBE 50 °C/60 min (em azul).....	55
Figura 34 – Curvas TGA dos poliNBEs obtidos quando o complexo 1 é utilizado. poliNBE 23 °C/60 min (em vermelho); poliNBE 50 °C/60 min (em azul).....	56
Figura 35 – Gráfico do rendimento de polimerização pelo tempo quando o complexo 2 é utilizado.....	58
Figura 36 – Materiais poliméricos obtidos quando o complexo 2 é utilizado. (a) poliNBE 23 °C/30 min; (b) poliNBE 23 °C/60 min; (c) poliNBE 50 °C/30 min; (d) poliNBE 50 °C/60 min.....	60
Figura 37 – Curvas DSC dos poliNBEs obtidos quando o complexo 2 é utilizado. poliNBE 23 °C/60 min (em vermelho); poliNBE 50 °C/60 min (em azul).....	62

Figura 38 – Materiais copoliméricos obtidos quando o complexo **1** é utilizado. (a) poli[NBE-*co*-NBD], [NBD]/[Ru] = 1.000; (b) poli[NBE-*co*-NBD], [NBD]/[Ru] = 2.000; (c) poli[NBE-*co*-NBD], [NBD]/[Ru] = 3.000.....65

Figura 39 – Curvas DSC dos copolímeros obtidos quando o complexo **1** é utilizado; poli[NBE-*co*-NBD], [NBD]/[Ru] = 1.000 (em vermelho); poli[NBE-*co*-NBD], [NBD]/[Ru] = 2.000 (em azul); poli[NBE-*co*-NBD], [NBD]/[Ru] = 3.000 (em laranja).....67

Figura 40 – Materiais co-poliméricos obtidos quando o complexo **2** é utilizado; (a) poli[NBE-*co*-NBD], [NBD]/[Ru] = 1.000; (b) poli[NBE-*co*-NBD], [NBD]/[Ru] = 2.000; (c) poli[NBE-*co*-NBD], [NBD]/[Ru] = 3.000.....69

Figura 41 – Curvas DSC dos copolímeros obtidos quando o complexo **2** é utilizado. NBE-*co*-NBD, [NBD]=1.000 (em vermelho); NBE-*co*-NBD, [NBD]=2.000 (em azul); NBE-*co*-NBD, [NBD]=3.000 (em laranja).....71

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Relação das fosfinas em estudo quanto suas propriedades estéreas e eletrônicas.....	24
Tabela 2 – Valores de rendimentos obtidos pela variação de tempo e temperatura, quando o complexo 1 é utilizado; $V_{CHCl_3}=2$ mL, $[NBE]/[Ru]=5000$, $V_{EDA}=5$ μ L, $V_{MeOH}=5$ mL, em atmosfera de argônio.....	51
Tabela 3 – Valores de M_n , M_w e IPD obtidos quando o complexo 1 é utilizado.....	52
Tabela 4 – Tamanho médio dos poros nos materiais poliméricos.....	54
Tabela 5 – Valores de rendimentos obtidos pela variação de tempo e temperatura, quando o complexo 2 é utilizado.....	57
Tabela 6 – Valores de M_n , M_w e IPD obtidos quando o complexo 2 é utilizado.....	59
Tabela 7 – Tamanho médio dos poros nos materiais poliméricos.....	61
Tabela 8 – Valores de rendimentos obtidos nas sínteses de poli[NBE- <i>co</i> -NBD], quando o complexo 1 é utilizado.....	64
Tabela 9 – Valores de rendimentos obtidos nas sínteses de poli[NBE- <i>co</i> -NBD], quando o complexo 2 é utilizado.....	68

Lista de Abreviaturas e Siglas

- ADMET** - Acyclic Diene Metathesis (Metátese em Dienos Acíclicos)
- CM** – Cross Metathesis (Metátese Cruzada)
- DSC** - Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Exploratória Diferencial)
- EDA** - Etildiazoacetato
- GPC** - Gel Permeation Chromatography (Cromatografia de Permeação em Gel)
- IPD** - Índice de polidispersividade
- isn** - Isonicotinamida
- MEV** - Microscopia Eletrônica de Varredura
- Mn** - Massa Molecular Numérica Média
- Mw** - Massa Molecular Ponderal Média
- NBD** - Norbornadieno
- NBE** - Norborneno
- NH₂Bu** - N-butilamina
- pip** - Piperidina
- PoliNBD** - Polinorbornadieno
- PoliNBE** - Polinorborneno
- Poli[NBE-co-NBD]** - Copolímero de norborneno e norbornadieno
- P^pTol₃** - *p*-Toluilfosfina
- RCM** – Ring Closing Metathesis (Metátese por Fechamento de Anel)
- ROCMP** - Ring Opening Metathesis Copolymerization (Copolimerização via Metátese por Abertura de Anel)
- ROM** – Ring Opening Metathesis (Metátese por Abertura de Anel)
- ROMP** - Ring Opening Metathesis Polymerization (Polimerização via Metátese por Abertura de Anel)
- T_g** - Temperatura de Transição Vítrea
- TGA** - Thermogravimetric Analysis (Análise Termogravimétrica)

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de Abreviaturas e Siglas

Resumo

Abstract

1 Introdução.....	15
1.1 Aspectos gerais sobre a metátese de olefinas.....	15
1.2 Alguns aspectos sobre a polimerização via ROMP.....	17
1.3 Tipos de catalisadores para metátese.....	20
1.4 Alguns aspectos sobre a química do Rutênio.....	22
1.5 Alguns aspectos sobre os ligantes ancilares.....	23
1.6 Justificativa e proposta de trabalho.....	24
2 Objetivos.....	26
3 Parte Experimental.....	27
3.1 Procedimentos gerais.....	27
3.2 Instrumentação.....	27
3.2.1 Análise Elementar.....	27
3.2.2 Espectrofotometria de Absorção na região do Infravermelho.....	27
3.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	28
3.2.4 Espectroscopia de Absorção Molecular na região do Ultravioleta e Visível.....	28
3.2.5 Cromatografia de Permeação em Gel.....	28
3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	28
3.2.7 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	29
3.2.8 Análise Termogravimétrica.....	29
3.3 Sínteses dos Complexos.....	29
3.3.1 Síntese do complexo [RuCl₂(P^pTol₃)₃] (1).....	29
3.3.2 Síntese do complexo [RuCl₂(P^pTol₃)₂(pip)] (2).....	30
3.3.3 Síntese do complexo [RuCl₂(P^pTol₃)₂(NH₂Bu)₂] (3).....	31
3.3.4 Síntese do complexo [RuCl₂(P^pTol₃)₂(isn)₂] (4).....	31
3.4 Procedimento para a ROMP de norborneno ou norbornadieno.....	32
3.5 Procedimento para a ROMCP de norborneno e norbornadieno.....	32

4 Resultados e Discussão.....	33
4.1 Caracterização dos complexos.....	33
4.1.1 Complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{pTol}})_3]$	33
4.1.2 Complexos $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{pTol}})_x(\text{N}^{\text{III}})_y]$; pip (2) ou NH_2Bu (3).....	37
4.1.3 Complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{pTol}})_2(\text{isn})_2]$	45
4.1.4 Quanto à caracterização dos complexos.....	49
4.2 Atividade Catalítica dos complexos em ROMP de NBE.....	50
4.2.1 Atividade Catalítica do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{pTol}})_3]$	50
4.2.2 Atividade Catalítica do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{pTol}})_2(\text{pip})]$	56
4.2.3 Atividade Catalítica dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{pTol}})_2(\text{NH}_2\text{Bu})_2]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{pTol}})_2(\text{isn})_2]$	63
4.3 Atividade Catalítica dos complexos em ROMCP de NBE-NBD.....	63
4.3.1 Atividade Catalítica do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{pTol}})_3]$	64
4.3.2 Atividade Catalítica do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{pTol}})_2(\text{pip})]$	68
4.4 Quanto às reações de ROMP e ROMCP.....	72
5 Conclusão.....	74
6 Referências.....	75

1 Introdução

1.1 Aspectos gerais sobre a metátese de olefinas

Em química, o termo metátese de olefinas remete a obtenção de novas moléculas insaturadas a partir de dois alcenos (ou olefinas) diferentes, como ilustrado na Figura 1, ou entre um alceno e um alcino. Para tanto, ocorre um rearranjo do esqueleto carbônico, no qual as ligações duplas carbono-carbono são redistribuídas, esta reação pode ser favorecida pela presença de um complexo metálico¹⁻⁵.

A química de metátese, atualmente, destaca-se na comunidade científica devido sua aplicação tanto na indústria como em laboratórios de pesquisa, ao proporcionar melhorias em sínteses orgânicas e polímeros⁶.

Figura 1 – Reação de metátese entre duas olefinas genéricas.

Esta reação foi primeiramente observada na década de 1950⁷, na tentativa de encontrar catalisadores alternativos com diferentes metais para a reação de polimerização via processo Ziegler-Natta⁸. Uma das primeiras aplicações industriais foi desenvolvida pela Phillips Petroleum Co (EUA), na qual uma mistura de eteno e 2-butenos com alta pureza era produzida a partir de propeno. O mecanismo de reação foi proposto por Chauvin e Hérisson em 1971⁷.

Os sistemas catalíticos para metátese de olefinas são compostos por um metal de transição contendo um carbeno na esfera de coordenação, tal como $M=CHR$, mimetizando uma olefina^{3,6}. A reação inicia-se pela coordenação da olefina ao complexo metalo-carbeno ocorrendo, então, a formação do intermediário instável metalociclobutano. Devido a sua instabilidade, este intermediário tem as ligações

redistribuídas, formando uma nova espécie metalo-carbeno e liberando uma nova olefina, como pode ser observado na Figura 2^{2,6}.

Figura 2 – Ilustração do mecanismo de reação na metátese de olefinas⁷.

Contudo, apenas na década de 1990, com a descoberta de novos e eficientes catalisadores, a metátese de olefinas emergiu como uma potente ferramenta em pesquisas acadêmicas. Esses catalisadores foram desenvolvidos principalmente pelos grupos de pesquisa de Schrock e Grubbs².

Por elucidar este mecanismo e explicando o funcionamento da reação de metátese de olefina, utilizando um complexo de metal de transição, Yves Chauvin (Institut Français Du Pétrole, France) foi agraciado com o Prêmio Nobel de Química em 2005, intitulado “*for the development of the metathesis method in organic synthesis*” (pelo desenvolvimento do método metátese em química orgânica). O prêmio também foi atribuído aos pesquisadores Richard R. Schrock (Massachusetts Institute of Technology, USA) e Robert H. Grubbs (California Institute of Technology, USA). Schrock, por ter desenvolvido metalo-carbenos de molibdênio e tungstênio, e Grubbs, por ter provido a química sintética com catalisadores ativos de rutênio que são mais resistentes ao ar e são tolerantes a vários grupos funcionais⁸⁻¹⁰.

Diferentes tipos de reações de metátese de olefinas foram desenvolvidos. Os cinco principais tipos de reações químicas nessa área são “*ring closing metathesis*” (RCM), “*ring opening metathesis*” (ROM), “*cross-metathesis*” (CM), “*acyclic diene metathesis*” (ADMET) e “*ring opening metathesis polymerization*” (ROMP), como ilustra a Figura 3^{2,6,11,12}. Estas reações são geralmente reversíveis e, com um sistema catalítico adequado, o equilíbrio pode ser deslocado rapidamente, mesmo com grandes razões [substrato]/[catalisador]³.

Figura 3 – Tipos de metáteses de olefinas.

Neste estudo a ROMP é a reação utilizada para testar a reatividade dos catalisadores desenvolvidos. Isso porque através desta reação obtêm-se macromoléculas com retenção da insaturação da olefina, a qual pode ser posteriormente funcionalizada, incorporando novas características mecânicas, térmicas e eletrônicas ao material polimérico. Além disso, não há formação de subprodutos e o metal mantém-se ativo na extremidade da cadeia polimérica, de forma a consumir toda a espécie monomérica presente no meio reacional⁶.

1.2 Alguns aspectos sobre a polimerização via ROMP

As reações de ROMP encontram aplicações nas mais diversas áreas, sendo empregadas na funcionalização de óleos vegetais de pouco valor agregado, na fabricação de copolímeros que possuam qualidades específicas ou na regeneração de uma matriz polimérica^{13,14}.

Esta reação tem grande destaque na síntese de polímeros insaturados a partir de monômeros cíclicos insaturados, diferindo-se dos outros tipos de polimerização (radical, aniônica, catiônica ou Ziegler-Natta)¹⁵⁻¹⁸. Esta particularidade da ROMP faz com que a mesma seja bastante utilizada na obtenção de polímeros reticulados, os quais podem

apresentar grandes vantagens em relação à cadeia linear. Isso se deve ao aprimoramento das características mecânicas, químicas e térmicas, melhorando relativamente a resposta ao atrito e tornando a matriz polimérica mais resistente ao desgaste abrasivo¹³.

O mecanismo para a ROMP baseia-se no mecanismo geral de reações de polimerização e é dividido em três etapas (Figura 4): **iniciação**, onde a espécie metalo-carbeno se coordena a primeira unidade monomérica formando um metalociclobutano, o qual, devido à instabilidade, tem as ligações rompidas e redistribuídas, formando uma nova espécie ativa e a primeira unidade polimérica; **propagação**, onde acontece o crescimento da cadeia a partir da ligação e da abertura das demais unidades monoméricas, até que todo o monômero seja consumido, uma vez que a unidade metalo-carbeno continua presente em uma das extremidades do polímero; por fim, ocorre a **terminação**, onde o metal é desligado da ponta da cadeia através da adição de um alceno, finalizando a reação^{3,2,19}. Com este tipo de reação, pode-se planejar um polímero com diferentes unidades de monômero e/ou com diferentes grupos funcionais, obtendo-se copolímeros⁶.

Figura 4 – Mecanismo de polimerização via metátese por abertura de anel.

Esse tipo de polimerização pode ser favorecida por um catalisador de metal de transição, como $\text{Cl}_2[\text{C}(\text{N}(\text{mesitol})\text{CH}_2)_2](\text{PCy}_3)\text{Ru}=\text{CHPh}$, o qual já está pronto para uso por conter a ligação metalo-carbeno na esfera de coordenação do metal¹⁷. Ou, em outro caso, pode ser empregado um par pré-catalisador/co-catalisador, o qual não possui a ligação metalo-carbeno na esfera de coordenação do metal, porém gera esta espécie *in situ*¹⁸.

Em sistemas homogêneos, onde a espécie ativa é formada *in situ*, existe um período de indução, o qual antecede a etapa de iniciação da ROMP. Nesse período, a espécie ativa metalo-carbeno é gerada pela coordenação do grupo carbeno, ativação de um ligante por luz e/ou temperatura, dentre outras formas. Devido a essa etapa adicional, nem todas as espécies ativas são formadas ao mesmo tempo, propiciando assim que algumas cadeias comecem a ser desenvolvidas antes que todas as espécies ativas sejam formadas. Isso pode acarretar em um alto índice de polidispersidade (IPD)²⁰.

A ROMP torna possível a obtenção de polímeros com propriedades desejadas através da escolha de monômeros apropriados, como os monômeros cíclicos tensionados. Monômeros com maior tensão anelar favorecem entalpicamente a reação⁶. Neste trabalho utiliza-se as espécies monoméricas norborneno (NBE) e norbornadieno (NBD) (Figura 5).

Figura 5 – Monômeros cíclicos tensionados: norborneno (NBE) e norbornadieno (NBD).

O norborneno é conhecido por formar materiais porosos e ser utilizado para produzir intermediários farmacêuticos, compostos pesticidas, fragrâncias e em sínteses orgânicas em geral. Incorpora grandes vantagens para a indústria de borracha para anti-vibração, sendo bastante utilizado no setor ferroviário e de construção, etc^{21,22}. Já o norbornadieno pode vir a formar rede polimérica através de um *crosslink*, ou seja, a insaturação remanescente no anel reage com uma outra unidade monomérica formando ligações cruzadas e produzindo materiais mais rígidos (Figura 6)¹.

Figura 6 – Rede polimérica formada pelo norbornadieno.

No entanto, as reações de ROMP só tiveram maior ascensão com o avanço dos estudos e do desenvolvimento de catalisadores. Através da engenharia de complexos, ou seja, do estudo de ligantes que modulassem o centro metálico visando uma aplicação direta em alguma área, estes novos catalisadores proporcionaram maiores rendimentos e seletividade dos produtos formados^{1-10,23}.

1.3 Tipos de Catalisadores para metátese

Muitas pesquisas vêm sendo realizadas para se desenvolver catalisadores cada vez mais ativos em reações de metátese²⁴. Estes catalisadores podem ser divididos em dois grupos principais: *in situ*, geram a ligação metalo-carbeno no meio reacional, e *ex situ*, possuem esta espécie gerada como parte do catalisador^{3,7}.

Os primeiros compostos desenvolvidos para metátese necessitavam de um co-catalisador para iniciarem a reação. Estes catalisadores ficaram conhecidos como sendo de “1ª geração”, tais como, os sistemas MoO₃/SiO, Re₂O₇/Al₂O₃ ou RuCl₃/CH₃CH₂OH. Para estes compostos a espécie ativa M=CHR é gerada *in situ*, ou seja, no meio reacional, e a atividade catalítica depende das características do centro metálico, do tipo de carbeno formado e dos demais ligantes coordenados aos metais, os quais podem influenciar nas

características eletrônicas e estéricas do complexo^{3,7,23}. Além disso, este grupo de catalisadores necessita de uma etapa a mais, a etapa de indução, onde a espécie ativa é formada.

No final dos anos oitenta e início dos anos noventa, começaram a surgir complexos de Ta, Mo, W, Re e Ru com a dupla ligação M=CHR na esfera de coordenação gerada *ex situ*, os quais atuaram como iniciadores em reações de metátese. Esses complexos ficaram conhecidos como catalisadores de “2ª geração”^{3,7,23}. Esta descoberta proporcionou que as espécies de iniciação e propagação pudessem ser estreitamente monitoradas e, em alguns casos, os complexos intermediários metalociclobutano também pudessem ser monitorados³.

Na década de 1990, os compostos de Schrock a base de Mo mostraram-se bastante eficientes como iniciadores em reações de metátese, contudo, os mesmos apresentavam deficiências, como a sensibilidade ao ar e à grupos funcionais, e afinidade por compostos contendo oxigênio^{7,25}.

Concomitantemente, Grubbs e colaboradores desenvolveram uma série de compostos com rutênio, os quais proporcionaram boa atividade, resistência aos interferentes nas reações, uma vez que apresentaram tolerância a grupos funcionais, além de reatividade e seletividade à olefinas^{3,11,23,26,27}. Estes compostos ficaram conhecidos como catalisadores de 1ª geração de Grubbs, tais como complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHR})]$ ^{17,28}. Logo surgiram os catalisadores de 2ª geração de Grubbs, cujos complexos possuem grupamentos N-heterocíclicos, o qual atua como uma espécie carbeno covalente por compartilhamento de elétrons²³. Atualmente, existem os catalisadores de 3ª geração de Grubbs, os quais são hexacoordenados aumentando o impedimento estérico e labilizando o complexo; e os compostos Hoveyda-Grubbs de 1ª e 2ª geração, os quais atuam como quelantes. Alguns exemplos destes catalisadores são mostrados na Figura 7^{17,28}.

Figura 7 – Exemplos de catalisadores de Grubbs e Schrock.

1.4 Alguns aspectos sobre a química do Rutênio

Quanto às propriedades periódicas, o rutênio é um metal de transição pertencente ao grupo do Ferro (Grupo 8), pouco abundante, encontrado normalmente em minas de platina e disponível em várias formas. O $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e o $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ são os mais utilizados para sínteses de complexos²⁹.

O rutênio tem configuração eletrônica de estado fundamental $5s^1 4d^7$ e destaca-se por ser um elemento de características particulares, especialmente em baixos estados de oxidação (-II a +III), o que confere a este elemento uma química muito diversificada. Os principais compostos estudados apresentam estados de oxidação +II e +III, onde ocorre fácil conversão entre as configurações eletrônicas d^6 e d^5 , estabilizando compostos penta e hexacoordenados de baixo spin^{30,31}.

Ele também possui boa extensão radial, possuindo os orbitais de mais baixa energia $d\pi$ completamente preenchidos, o que propicia a preferência por reações com olefinas. Além de baixa oxofilicidade e resistência a grupos funcionais, este metal tem atividade em condições brandas e estabilidade quando em contato com o ar²³.

Os compostos a base de Ru são resistentes aos interferentes nas reações e têm apresentado reatividade e seletividade superiores aos catalisadores derivados de Ti, W e Mo^{3,11,23,26,27}. São tolerantes a muitos grupos funcionais orgânicos e ativos em solventes polares ou próticos, ampliando o número de substratos que podem ser utilizados. Mostram-se eficientes à pressão ambiente e funcionam em temperaturas abaixo de 100 °C. Muitos destes compostos podem ser estocados por várias semanas em atmosfera ambiente sem substancial decomposição²³.

1.5 Alguns aspectos sobre os ligantes ancilares

A reação de ROMP, bem como as propriedades dos polímeros obtidos, depende do tipo de metal empregado. Como se trata de complexos, a atividade catalítica deste metal vai depender da modelagem do centro metálico. Isso implica na natureza dos ligantes coordenados ao metal, os quais não são envolvidos diretamente na reação, mas podem influenciar no processo catalítico. Dessa forma, é possível obter polímeros com diferentes propriedades em reações de ROMP, sejam mudanças na massa molecular, IPD ou na microestrutura^{3,20,28}.

Experimentos realizados demonstraram que as características estéreas e eletrônicas dos ligantes ancilares influenciam no processo catalítico. A modificação dos ligantes na esfera de coordenação do metal, como por exemplo, a presença de diferentes fosfinas nos complexos mostraram que aquelas com maior efeito estéreo (θ , ângulo de cone) e maior caráter doador σ (pK_a , como parâmetro utilizado), desempenhavam melhores resultados³². Isso acontece porque os ligantes de fósforos trivalentes favorecem a atividade do metal, controlando a densidade eletrônica no centro metálico e os efeitos estéreos na esfera de coordenação³³.

A versatilidade dos compostos de fósforo está associada ao fato destes ligantes serem bons moduladores do centro metálico e estabilizarem baixos estados de oxidação dos metais. Estes ligantes podem, por vezes, ter maior ângulo de cone, o que propicia complexos que liberam com maior facilidade sítios na esfera de coordenação do metal para a ativação por coordenação dos substratos^{12,20,33,34}.

Em estudos sobre a reatividade, quanto menor e menos elétron-doador fossem os halletos melhores resultados de metátese eram obtidos. Observou-se, ainda, que ocorre descoordenação da fosfina para que ocorra a coordenação da olefina, lembrando um processo do tipo dissociativo¹². Em outros estudos, foram substituídas uma ou duas fosfinas por grupamentos N-heterocíclicos^{20,33,34}.

A combinação dos carbenos N-heterocíclicos e ligantes fosfinas sobre o centro de rutênio melhoram o desempenho do catalisador e também as características dos polímeros sintetizados²⁰. Devido à habilidade em labilizar ligantes *cis* ou *trans* posicionados em relação aos outros ligantes, complexos metálicos com ligantes com características doadoras, tais como aminas, têm ganhado destaque em pesquisas^{12,35}.

1.6 Justificativa e proposta de trabalho

Em estudos anteriores do Grupo de Química Inorgânica e Analítica, foi observado a reatividade diferenciada do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_3]$ comparada ao complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ²⁰. Outros estudos demonstraram que a reatividade de complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}^{\text{III}})_x]$ são diferentes da reatividade do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ^{18,36,37}. Assim, pretende-se sintetizar complexos que tenham em sua esfera de coordenação *p*-toluilsfosfina, a qual possui propriedades estéricas e eletrônicas distintas das fosfinas anteriores. E, ainda, colocar aminas na esfera de coordenação do metal, afim de verificar se ocorre modificação da reatividade.

Na escolha da fosfina e das aminas, utilizou-se como parâmetros o valor pK_a , para medir o caráter σ doador, e o ângulo de cone, para determinar o impedimento estérico. Na Tabela 1 pode ser observado que a fosfina selecionada possui valor de ângulo de cone similar ao de outra fosfina trabalhadas pelo grupo, porém, com valor de pK_a diferente, de forma que espera-se obter melhor desempenho catalítico a medida que esses valores são mais altos³⁸.

Foram escolhidas aminas com alto valor do ângulo de cone, como a piperidina, e com baixo valor de ângulo de cone, como a N-Butilamina, as quais podem formar compostos lábeis ou inertes, respectivamente. E também aminas com alto valor de pK_a , como a piperidina, e com baixo valor de pK_a , como a isonicotinamida, o que pode afetar a reatividade do complexo.

Tabela 1 – Relação das fosfinas em estudo quanto suas propriedades estéricas e eletrônicas.

Fosfina	Ângulo de cone (θ)	pK_a
PPh₃	145°	2,7
PPh₂Bz	152°	3,6
P^{<i>p</i>}Tol₃	~145°	3,8
piperidina	121°	11,2
N-butilamina	Menor que 113°	12,5
isonicotinamida	92°	3,6

Pretende-se investigar a atividade catalítica de cada complexo, correlacionando as propriedades dos polímeros obtidos com as características estéricas e eletrônicas que

podem ser moduladas pelos ligantes ancilares. As reações de ROMP serão utilizadas no presente trabalho para obter polímeros e copolímeros partindo dos monômeros cíclicos tensionados o norborneno (NBE) e o norbornadieno (NBD), foram testados a razão monômero/catalisador, tempo e temperatura de reação. A tensão anelar do monômero influencia o grau de reatividade do complexo. Espera-se que monômeros pouco tensionados reajam muito pouco com catalisadores menos ativos.

2 Objetivos

- ✓ Sintetizar e caracterizar os complexos de Rutênio coordenados à P^pTol_3 e aminas (piperidina, isonicotinamida e N-butilamina);
- ✓ Verificar a atividade catalítica dos complexos isolados em ROMP de norborneno e norbornadieno;
- ✓ Avaliar a atividade catalítica dos complexos $[RuCl_2(P^pTol_3)_3]$ e $[RuCl_2(P^pTol_3)_2(pip)]$ em ROMCP de norborneno e norbornadieno, variando a quantidade deste último nas reações;
- ✓ Estabelecer uma correlação entre as características dos polímeros isolados com as características dos complexos;
- ✓ Avaliar as distribuições de massa molar, a morfologia e as propriedades térmicas dos polímeros e copolímeros obtidos com os complexos.

3 Parte Experimental

3.1 Procedimentos gerais

Todas as sínteses e polimerizações foram realizadas em atmosfera de argônio. Os possíveis traços de oxigênio do argônio comercial foram eliminados conduzindo-o através de frascos lavadores contendo íons Cr^{2+} , resultante da redução de Cr^{3+} em solução ácida na presença de amálgama de zinco.

Nas reações foram utilizados solventes de grau HPLC de procedência Tedia e J. T. Baker. O éter etílico foi destilado ao abrigo da luz, seco com sódio metálico, e em seguida, deixado em contato com sulfato ferroso amoniacal por 16 horas e redistilado ao abrigo da luz. Os reagentes utilizados foram $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, tri-p-toluilfosfina (P^tTol_3), piperidina (pip), N-butilamina (NH_2Bu), isonicotinamida (isn), norborneno (NBE), norbornadieno (NBD) e etildiazoacetato (EDA), adquiridos da Aldrich.

Para os estudos de espectrofotometria de absorção no Infravermelho foi utilizado iodeto de cério (CsI) ou brometo de potássio (KBr), ambos da Tedia, e nos estudos de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ foi utilizado clorofórmio deuterado (CDCl_3) de grau HPLC da Tedia. A temperatura ambiente (TA) é de $23 \pm 1^\circ\text{C}$.

3.2 Instrumentação

3.2.1 Análise Elementar

As análises elementares foram realizadas na Central Analítica da Universidade de São Paulo, utilizando um analisador elementar da Ceinstruments, modelo EA1110 CHNS-O Carlo Erba.

3.2.2 Espectrofotometria de Absorção na região do Infravermelho

Para obtenção dos espectros de absorção na região do IV ($4000\text{-}250\text{ cm}^{-1}$), foram preparadas pastilhas de iodeto de cério ou brometo de potássio na proporção 1:100 de complexo/ CsI ou 1:100 de complexo/ KBr . O equipamento utilizado foi um Bomem FTIR MB 102.

3.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ foram obtidos utilizando um instrumento Agilent Technologies modelo 500/54 premium shielded. Nas análises, as amostras foram preparadas sob atmosfera inerte, utilizando CDCl_3 como solvente.

3.2.4 Espectroscopia de Absorção Molecular na região do Ultravioleta e Visível

Utilizou-se um espectrofotômetro de UV-Visível da Thermo Scientific Multiskan Go. Foram utilizadas celas de quartzo com tampas esmerilhadas e de caminho óptico de 1 cm. Os compartimentos das celas eram termostatizados em $27,0 \pm 0,1$ °C.

3.2.5 Cromatografia de Permeação em Gel

Para tal análise, as amostras dos polímeros foram solubilizadas em CHCl_3 . Foi utilizado um cromatógrafo LC Shimadzu Prominence contendo bomba LC-20AD, um degaseador DGU-20A5, um módulo de comunicação CBM-20^a e um detector RID-10A conectador a duas colunas PL gel (5 mm MIXED-C: 30 cm, $\varnothing=7,5$ mm). O tempo de retenção foi calculado com padrões monodispersos de poliestireno usando CHCl_3 de grau HPLC como eluente. IPD é igual a razão M_w/M_n .

3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os filmes dos materiais poliméricos e copoliméricos foram obtidos pelo método *Casting*. As amostras foram recobertas com 6 nm de ouro em um metalizador *Coating System* BAL-TEC MED 020 (condições de metalização: pressão na câmara = 2×10^{-2} mbar; corrente = 60 mA; taxa de deposição = 0,6 nm/s) colocadas em um porta-amostra de alumínio, aderidas eletricamente à superfície do porta-amostra com tinta de prata e submetidas ao banho de ouro pelo sistema denominado *Spitter Coad*. A análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca ZEISS-LEO modelo 440 (Cambridge, England), com detector OXFORD (modelo 7060) operando com feixe de elétrons de 20 keV.

3.2.7 Calorimetria Exploratória Diferencial

Nas análises as varreduras foram realizadas no intervalo de 5-200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de N₂, com fluxo de 80 mL/min. Os experimentos foram realizados em panelinha aberta. O equipamento utilizado foi um DSC modelo 20110 da TA Instruments (New Castle, DE, USA) com temperatura de calibração com índio.

3.2.8 Análise Termogravimétrica

Nas análises as varreduras foram realizadas no intervalo de 25-800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de N₂, com fluxo de 80 mL/min. O instrumento utilizado foi um TGA da TA Instruments (New Castle, DE, USA) modelo TGA 2050 Thermogravimetric Analyzer.

3.3 Sínteses dos Complexos

3.3.1 Síntese do complexo [RuCl₂(P^pTol₃)₃] (1)

O complexo foi sintetizado seguindo a metodologia descrita na literatura³⁹. Dissolveu-se um excesso de 5,78 mmol de tri-p-toluilfosfina (1,76 g) em 50 mL de metanol a quente e adicionou-se 0,96 mmol de RuCl₃.xH₂O (0,20 g). A reação permaneceu sob agitação e em refluxo por 16 horas. No decorrer da reação, formou-se um precipitado de coloração roxa escura, o qual foi filtrado e lavado com éter etílico (Figura 8). Rendimento: 76,3%. Análise Elementar: para RuCl₂P₃C₆₃H₆₃, calculado C, 69,74; H, 5,81; experimental: C, 69,78; H, 5,82.

Figura 8 – Ilustração da síntese do complexo precursor [RuCl₂(P^pTol₃)₃].

3.3.2 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{pTol}})_2(\text{pip})]$ (2)

Na tentativa de sintetizar o complexo contendo piperidina na esfera de coordenação do metal primeiro realizou-se sínteses utilizando acetona HPLC nas proporções precursor/ligante 1:3, com e sem refluxo. Depois buscou-se variar a quantidade de excesso da piperidina em 1:2 e 1:4, sem refluxo, sem e com temperatura de 60 °C. Foi realizada então a variação do solvente, testou-se clorofórmio e tolueno, na proporção 1:3, sem refluxo, com e sem temperatura (60 °C). A síntese em clorofórmio foi testada ainda nas proporções 1:4 e 1:6, sem sucesso. Por fim, realizou-se uma série de testes de solubilidade dos reagentes em tubos de ensaio, simulando a atmosfera de reação, testou-se também solvente que pudessem auxiliar na precipitação do complexo. O experimento que apresentou os melhores resultados foi realizado em diclorometano utilizando éter de petróleo para mudar a polaridade do meio reacional, de forma a favorecer a precipitação.

Dissolveu-se 0,55 mmol de piperidina (55 μL) em 20 mL de diclorometano HPLC. Adicionou-se 0,18 mmol do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{pTol}})_3]$ (0,20 g) à solução. A reação permaneceu sob agitação durante 3 horas, à 50 °C, em seguida, diminuiu-se o volume da solução para aproximadamente 3 mL e adicionou-se éter de petróleo HPLC (15 mL). Notou-se a formação de um precipitado verde, o qual foi filtrado e lavado com éter de petróleo e seco à vácuo (Figura 9). Rendimento: 70%. Análise Elementar: para $\text{RuCl}_2\text{P}_2\text{C}_{47}\text{H}_{53}\text{N}$ calculado C, 65,20; H, 6,17; N, 1,62; experimental: C, 67,94; H, 6,61; N, 1,63.

Figura 9 – Ilustração da reação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{pTol}})_3]$ com piperidina.

3.3.3 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{NH}_2\text{Bu})]$ (3)

Dissolveu-se 0,46 mmol de N-butilamina (45 μL) em 20 mL de acetona HPLC. Adicionou-se 0,18 mmol do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$ (0,20 g) à solução. A reação permaneceu sob agitação durante 2 horas, à 50 °C. Logo no início, a reação muda de cor para verde e depois para azul escuro. Em seguida, diminui-se o volume da reação para aproximadamente 5 mL e adicionou-se éter etílico. Obteve-se um precipitado azul, o qual foi filtrado e lavado com éter etílico e seco à vácuo (Figura 10). Rendimento: 68%. Análise Elementar: para $\text{RuCl}_2\text{P}_2\text{C}_{50}\text{H}_{62}\text{N}_2$ calculado C, 64,93; H, 6,71; N, 3,03; experimental: C, 68,73; H, 6,72; N, 2,36.

Figura 10 – Ilustração da reação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$ com N-butilamina.

3.3.4 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{isn})_2]$ (4)

Dissolveu-se 0,46 mmol de isonicotinamida (0,06 g) em acetona HPLC (20 mL). Adicionou-se 0,18 mmol do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$ (0,20 g) à solução. A reação permaneceu sob agitação durante 2 horas, à 50 °C. No decorrer da reação, notou-se a formação de um precipitado alaranjado, o qual foi filtrado e lavado com éter etílico e seco à vácuo (Figura 11). Rendimento: 74%. Análise Elementar: para $\text{RuCl}_2\text{P}_2\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_2$ calculado C, 63,28; H, 5,31; N, 5,47; experimental: C, 64,24; H, 5,48; N, 4,95.

Figura 11 – Ilustração da reação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$ com isonicotinamida.

3.4 Procedimento para a ROMP de norborneno ou norbornadieno

Para as reações de polimerização, dissolveu-se o monômero (NBE ou NBD) em 2 mL de clorofórmio termostatizado (23 ou 50 °C), de forma que, a razão molar $[M]/[C] = 5.000$. Em seguida, adicionou-se 1 μmol de complexo e imediatamente, adicionou-se 5 μL de EDA. Decorrido o tempo de reação estipulado (5, 10, 30 ou 60 minutos), o polímero foi suspenso em 5 mL de 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. As reações foram realizadas em triplicata sob atmosfera de argônio, sendo que os valores apresentados são médias aritméticas.

3.5 Procedimento para a ROMCP de norborneno e norbornadieno

Para as reações de copolimerização, dissolveu-se a primeira espécie monomérica (norborneno) em 2 mL clorofórmio termostatizado (50 °C), de forma que, a razão molar $[M]/[C] = 5.000$, adicionou-se a segunda espécie monomérica (norbornadieno), variando a razão $[M]/[C]$ da mesma (1.000, 2.000 e 3.000). Em seguida, adicionou-se 1 μmol de complexo. Imediatamente, adicionou-se 5 μL de EDA. Decorrido o tempo de reação estipulado (60 minutos), o polímero foi suspenso em 5 mL de 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. As reações foram realizadas em triplicata sob atmosfera de argônio, sendo que os valores apresentados são médias aritméticas.

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização dos complexos

4.1.1 Complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$

O complexo **1** foi sintetizado seguindo a literatura, obtendo-se um precipitado de coloração roxa escura. A caracterização por análise elementar, FTIR e RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ é consistente com o que está descrito na literatura³⁹. Para conhecer o comportamento do mesmo em solução foi realizada espectroscopia eletrônica.

Os resultados de análise elementar (CHN) para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$ apresentaram valores experimentais consistentes com as composições esperadas para o complexo penta-coordenado. Os resultados estão de acordo com o erro menor que 1% e dentro do erro do equipamento de $\pm 0,4$ unidades.

A Figura 12 apresenta o espectro vibracional na região do infravermelho do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$. Os espectros do complexo utilizado pelo Grupo de Química Inorgânica e Analítica $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e da fosfina P^tTol_3 também são apresentados para fins de comparação. Os espectros apresentam bandas características de compostos aromáticos na região de $3080 - 3010 \text{ cm}^{-1}$, associadas ao modo vibracional de estiramento axial $\nu(\text{C-H})$ com C na hibridização sp^2 e deformação axial $\delta(\text{C=C})$ na região de $1700 - 1400 \text{ cm}^{-1}$, sendo atribuídas aos anéis aromáticos dos substituintes das fosfinas. Observou-se também a presença de bandas características de estiramento assimétrico e simétrico de grupos CH_3 na região de $2940-2915$ e $2886-2850 \text{ cm}^{-1}$. Estas bandas também são observadas no espectro vibracional da molécula de P^tTol_3 .

O modo vibracional de estiramento $\nu(\text{P-C})$ aparece na região de $1130-1080 \text{ cm}^{-1}$. Foram observadas bandas na região de $790-680 \text{ cm}^{-1}$ referentes às fosfinas ligadas aos anéis fenil. As bandas referentes as ligações Ru-Cl são observadas na região de $270-350 \text{ cm}^{-1}$. No complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$ observa-se uma banda em 302 cm^{-1} , que corresponde aos dois ligantes cloro *trans*-posicionados.

Este valor é menor que o valor obtido para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, o qual possui a banda referente a ligação Ru-Cl em 321 cm^{-1} e para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_3]$, com banda em 319 cm^{-1} . Isso ocorre porque no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$ o grupamento CH_3 doa densidade eletrônica para os anéis aromáticos. Dessa forma, o fósforo doa elétrons com mais intensidade para o centro metálico, o que

enfraquece a ligação Ru-Cl. Com isso, a banda referente a ligação Ru-Cl aparece em uma região de menor energia para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$ que para os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_3]$.

Figura 12 – Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, P^tTol_3 e $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$ em pastilha de CsI.

A Figura 13 apresenta o espectro de RMN de ^{31}P em CDCl_3 . Observa-se um sinal nítido em 40,9 ppm associado a um complexo com geometria pirâmide de base quadrada contendo duas moléculas P^tTol_3 *trans*-posicionadas no plano equatorial. Além de dois sinais, um singlete em 7,3 ppm, típico de fosfina livre e outro singlete em 29,7 ppm, o qual consiste com a formação de fosfina livre oxidada.

Figura 13 – Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{P}}\text{Tol}_3)_3]$ em CDCl_3 .

Observado os valores concordantes de análise elementar, descartou-se a hipótese de contaminação de $\text{P}^{\text{P}}\text{Tol}_3$ proveniente do excesso do ligante utilizado na reação. Dessa forma, especula-se que ocorre a descoordenação de fosfina do centro metálico, comportando-se de forma similar ao complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. Ou seja, em solução o complexo **1** sofre reações de dimerização observadas em 54,2 ppm, onde cada átomo de rutênio perde uma fosfina e dois átomos de cloro formam pontes entre os centros metálicos (Figura 14).

Figura 14 – Ilustração da reação de dimerização para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{P}}\text{Tol}_3)_3]$.

Foi realizado um experimento de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo precursor na presença de 20 equivalentes de $\text{P}^{\text{P}}\text{Tol}_3$ para observar o comportamento dos complexos em relação à descoordenação dos ligantes na esfera de coordenação do metal e às reações de dimerização (Figura 15).

Figura 15 – Espectro de ressonância magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$ em CDCl_3 , na presença de 20 equivalentes de P^tTol_3 .

Não foi observado o sinal em 54,2 ppm, indicando que não ocorre a formação do dímero na presença do excesso de fosfina. É possível que o centro metálico inicialmente com 16 elétrons na esfera de coordenação, ao perder uma molécula de P^tTol_3 , e ficar com apenas 14 elétrons, rapidamente busca uma combinação com uma molécula de fosfina em excesso no meio reacional para alcançar sua estabilidade eletrônica.

Este fato é importante, pois a espécie dimérica não apresenta impedimento estérico, sendo inerte para reações de ROMP de NBE. Entretanto, quando o monômero já se encontra em solução e o complexo precursor é adicionado, seguido da adição do EDA, observa-se formação do polímero.

O comportamento cinético na região do UV-Visível para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$ é apresentado na Figura 16. Observa-se uma banda na região de 360-410 nm e outra entre 620-740 nm, a qual aumenta em função do tempo. Estas bandas podem ser associadas à descoordenação de fosfina e à reação de dimerização, respectivamente, como foi observado por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Este comportamento também é observado para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, utilizado pelo Grupo de Química

Inorgânica e Analítica IQSC/USP. A partir do espectro eletrônico do complexo calculou-se o $t_{1/2} = 4,7$ minutos, no comprimento de onda de 677 nm.

Figura 16 – Espectro na região do UV-Visível do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{pTol}})_3]$ em CHCl_3 , durante 30 minutos; $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

4.1.2 Complexos $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{pTol}})_2(\text{N}^{\text{III}})]$; pip (2) ou NH_2Bu (3)

Para a síntese do complexo **2** tentou-se seguir vários procedimentos similares aos encontrados na literatura sem sucesso^{7,18}. Então realizou-se uma série de testes de solubilidade dos reagentes em tubos de ensaio, simulando a atmosfera da reação, e testou-se solventes que pudessem auxiliar na precipitação do complexo. Por fim, a síntese que apresentou os melhores resultados foi realizada em diclorometano utilizando éter de petróleo para mudar a polaridade do meio reacional, de forma a ocorrer a precipitação.

Os resultados de análise elementar (CHN) para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{pTol}})_2(\text{pip})]$ apresentaram valores experimentais consistentes com as composições esperadas para um complexo penta-coordenado. O excesso de carbono e hidrogênio pode ser atribuído a presença de P^{pTol}_3 que não foi removido completamente, uma vez que essa fosfina

apresenta maior resistência a solubilização que a PPh_3 . O erro na análise de carbono está na ordem de 4%.

Na síntese do complexo **3** em acetona HPLC, logo de início observou-se uma mudança na coloração da reação para verde e, em seguida, para azul indicando que alguma reação havia ocorrido. Entretanto, não houve formação de precipitado a princípio, sendo necessário a adição de éter etílico para modificar a polaridade do meio, proporcionando a precipitação. Os resultados de análise elementar ainda estão em estudo. Ambos os complexos foram caracterizados por análise elementar, FTIR, RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e espectroscopia eletrônica.

A Figura 17 apresenta os espectros na região do infravermelho do complexos **2** e **3**. Considerando que o átomo de nitrogênio é mais polarizante que o átomo de carbono, a ligação N-H é mais iônica e é representada pela banda na região de $3200 - 3300\text{cm}^{-1}$, de forma que ela aparece em uma região mais energética que as bandas características de compostos aromáticos, as quais aparecem na região de $3080 - 3010\text{cm}^{-1}$, associadas ao modo vibracional de estiramento axial $\nu(\text{C-H})$ com C na hibridização sp^2 e vibrações de estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ na região de $1625 - 1430\text{cm}^{-1}$, sendo atribuídas aos anéis aromáticos da fosfina P^tTol_3 .

O modo vibracional de estiramento $\nu(\text{P-C})$ aparece na região de $1130-1080\text{cm}^{-1}$. Foram observadas bandas na região de $790-680\text{cm}^{-1}$ referentes às fosfinas ligadas a anéis aromáticos, pois ocorrem vibrações de deformação angular fora do plano $\delta(\text{C-H})$ na região de $790-680\text{cm}^{-1}$. No complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{pip})]$ observa-se uma banda em 305cm^{-1} , que corresponde aos ligantes cloro *trans*-posicionados entre si. Este valor é similar ao obtido para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_3]$. Já para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{NH}_2\text{Bu})_2]$ são observadas duas bandas médias semelhantes nessa região, as quais caracterizam ligantes cloro *cis*-posicionados entre si.

Figura 17 – Espectros na região do infravermelho dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{pip})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{NH}_2\text{Bu})_2]$ em KBr.

O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para o complexo **2** (Figura 18) apresenta sinal em 60,5 ppm, sugerindo que os ligantes P^tTol_3 estão localizados em posições equivalentes na esfera de coordenação do metal. Somando estes resultados com o espectro na região do infravermelho, sugere-se uma configuração geométrica do tipo pirâmide de base quadrada para este complexo. O espectro também mostra sinais de fosfina livre (7,9 ppm) e fosfina livre oxidada (29,4 ppm), o que é condizente com a análise elementar.

Figura 18 – Espectro de ressonância magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{pip})]$ em CDCl_3 .

Após 30 minutos foi colhido um novo espectro (Figura 19), que apresentava um sinal em 32,9 ppm, o qual cresce ao passar do tempo, e simultaneamente o sinal em 60,5 ppm diminui sua intensidade. Esse sinal pode ser atribuído à formação de uma espécie binuclear em solução devido à dissociação da fosfina, como mostra a Figura 20. Além disso, o espectro apresenta um sinal em 21,3 ppm, o qual pode estar associado ao complexo com geometria bipirâmide trigonal.

Figura 19 – Espectro de ressonância magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{pip})]$ em CDCl_3 , após 30 minutos.

Figura 20 – Ilustração da formação de dímero para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{pip})]$.

Na Figura 21 tem-se o espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para o complexo **3**, o qual apresentou sinal em 57,0 ppm, referente ao complexo de hexacoordenado, juntamente com o sinal de fosfina livre em -7,9 ppm. Outro sinal em torno de 39,2 ppm foi detectado e pode ser atribuído a espécie dimérica formada em solução, como observado para o complexo com piperidina, porém com os cloretos *cis*-posicionados e mais uma amina no eixo axial de cada rutênio.

A fosfina livre oxidada foi detectada em 28,3 e 28,5 ppm, sugerindo ambos os arranjos geométricos podem perder fosfina. É possível que o complexo forme dímero, similarmente ao complexo **1**, o qual estaria aparecendo em 56,5 ppm. E ainda, sofra uma

mudança de geometria pela perda de uma amina em solução, que pode ser observada no sinal 23,9 ppm.

Figura 21 – Espectro de ressonância magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{NH}_2\text{Bu})_2]$ em CDCl_3 .

Os espectros eletrônicos para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{pip})]$ apresentados na Figura 22 mostram uma banda em 390 nm. Observa-se uma segunda absorção na região de 600-700 nm, a qual aumenta com o tempo. Essas variações de absortividade podem estar relacionadas a descoordenação de fosfina e formação de dímero em solução, respectivamente, explicado o sinal de fosfina livre no espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Já para o complexo com N-butilamina, praticamente não houve variação espectral, porém foram observadas além das bandas referentes a descoordenação de fosfina e formação de dímero, uma banda na região de 490-530 nm, a qual pode estar relacionada à formação do isômero em solução, corroborando com o espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para este complexo.

Figura 22 – Espectros na região do UV-Visível dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{pip})]$ $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{NH}_2\text{Bu})_2]$ em CHCl_3 , respectivamente, durante 30 minutos; $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

É possível observar uma variação espectral com máximo de absorbância em 636 nm para o complexo **2**. Na Figura 23 observa-se que absorbância cresce exponencialmente com o tempo neste comprimento de onda. A partir disso foi aplicado o *fitting* exponencial e calculou-se o valor de $A_{\infty} = 0,2874$.

Figura 23 – Gráfico da absorbância pelo tempo no comprimento de onda 636 nm para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{p}}\text{Tol}_3)_2(\text{pip})]$.

A partir do valor de A_{∞} , calculou-se o valor de $\ln(A_{\infty} - A_n)$ durante o tempo de análise. Obteve-se uma reta com inclinação para baixo (Figura 24), a partir do *fitting* linear desse gráfico, calculou-se o tempo de meia-vida para o complexo. Para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{p}}\text{Tol}_3)_2(\text{pip})]$ o tempo de meia-vida é de 11,5 minutos.

Figura 24 – Gráfico do $\ln(A_{\infty}-A_t)$ pelo tempo no comprimento de onda 636 nm para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{pTol}})_2(\text{pip})]$.

Para o complexo **3** foram realizadas as mesmas análises no comprimento de onda 617 nm, o qual apresentou o pico máximo de absorção. De forma similar obteve-se para este complexo o tempo de meia-vida de 0,37 minutos.

4.1.3 Complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{pTol}})_2(\text{isn})_2]$

Para a síntese do complexo **4** seguiu-se o procedimento similar ao utilizado na síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_3]$ com isonicotinamida³⁶. O complexo **4** foi caracterização por análise elementar, FTIR, RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.

Os resultados de análise elementar (CHN) para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{pTol}})_2(\text{isn})_2]$ apresentam valores experimentais consistentes com as composições esperadas para o complexo hexa-coordenado. Sendo que o excesso de nitrogênio pode ser proveniente de alguma reação ou decomposição lateral, uma vez que as análises elementares são realizadas na Central Analítica da USP de São Paulo.

A Figura 25 apresenta o espectro na região do infravermelho em pastilha de CsI do complexo. O espectro apresenta a banda característica de amina na região de 3300-3400 cm^{-1} e banda característica de vibrações de estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ em 1685 cm^{-1} . Além das bandas características de compostos aromáticos na região de 3080 - 3010 cm^{-1} ,

associadas ao modo vibracional de estiramento axial $\nu(\text{C-H})$ com C na hibridização sp^2 e vibrações de estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ na região de $1625 - 1430 \text{ cm}^{-1}$, sendo atribuídas aos anéis aromáticos da fosfina $\text{P}^{\text{P}}\text{Tol}_3$. O modo vibracional de estiramento $\nu(\text{P-C})$ aparece na região de $1130-1080 \text{ cm}^{-1}$. Foram observadas bandas na região de $790-680 \text{ cm}^{-1}$ referentes às fosfinas ligadas a anéis aromáticos, devido às vibrações de deformação angular fora do plano $\delta(\text{C-H})$. A banda referente ao estiramento Ru-Cl é observada em 307 cm^{-1} e indica que os ligantes cloro estão *trans*-posicionados entre si.

Figura 25 – Espectro na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{P}}\text{Tol}_3)_2(\text{isn})_2]$ em CsI.

Na Figura 26, tem-se o espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ apresentou sinal em 51,1 ppm, o qual pode ser relacionado ao complexo hexacoordenado com as fosfinas *trans*-posicionada e em 32,9 ppm, o qual pode estar relacionado à formação de um complexo binuclear, como mostra a Figura 27. O espectro apresentou ainda, sinais na região de 29 – 30 ppm, os quais estão relacionados à $\text{OP}^{\text{P}}\text{Tol}_3$. Este comportamento é similar ao comportamento observado para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{isn})_2]$, o qual apresenta sinal em 35,7 ppm que desaparece a medida que um sinal em 31,1 ppm é formado, simultaneamente com o sinal de fosfina livre.

Figura 26 – Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{isn})_2]$ em CDCl_3 .

Figura 27 – Ilustração da formação de dímero para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{isn})_2]$.

O espectro na região do UV-Vis do complexo com isonicotinamida em CHCl_3 (Figura 28) apresentou duas bandas principais, uma próxima a 350 e outra próxima a 625 nm. Com o tempo observa-se uma variação espectral, indicando que alguma reação está acontecendo. Estas bandas podem ser relacionadas com a descoordenação de fosfina e formação de dímero, como é observado no RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Figura 28 – Espectro na região do UV-Visível do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{isn})_2]$ em CHCl_3 , durante 30 minutos; $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

No estudo do comportamento cinético do complexo **4**, observa-se uma variação espectral com máximo de absorbância em 623 nm. Na Figura 29, observa-se que absorbância cresce exponencialmente com o tempo neste comprimento de onda. A partir disso foi aplicado o *fitting* exponencial e calculou-se o valor de $A_\infty = 0,2511$.

Figura 29 – Gráfico da absorbância pelo tempo no comprimento de onda 636 nm para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{isn})_2]$.

Calculou-se o valor de $\ln(A_\infty - A_n)$ durante o tempo de análise. Obteve-se uma reta com inclinação para baixo (Figura 30), a partir do *fitting* linear desse gráfico, calculou-se o tempo de meia-vida para o complexo. Para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{isn})_2]$ o tempo de meia-vida é de 3,85 minutos. Este valor é muito próximo do valor obtido para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{isn})_2]$, o qual apresenta $t_{1/2} = 3,24$ minutos.

Figura 30 – Gráfico do $\ln(A_\infty - A_n)$ pelo tempo no comprimento de onda 636 nm para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{isn})_2]$.

4.1.4 Quanto à caracterização dos complexos

Observa-se que o complexo precursor apresenta resultados condizentes com a literatura. Quando comparado ao complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, possui um deslocamento da banda Ru-Cl, o qual está relacionado ao fato do grupamento CH_3 doar densidade eletrônica para os anéis aromáticos. Proporcionando ao fósforo doar elétrons com mais intensidade para o centro metálico, o que enfraquece a ligação Ru-Cl, permitindo que esta banda apareça em menor energia para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$, 302 cm^{-1} , que para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, 321 cm^{-1} .

Quanto aos complexos com aminas, observa-se que ligantes com menor valor de pK_a , como a isonicotinamida, e com baixos valores de ângulo de cone, como a N-butilamina, tendem a formar complexos hexacoordenados, enquanto que ligantes mais

doadores de elétrons e com relativo ângulo de cone tendem a formar complexos pentacoordenados, como é o caso da piperidina. É possível também que o ângulo de cone dos ligantes esteja influenciando na posição dos cloretos. Para a N-butilamina, ligante com ângulo de cone pequeno, observou-se duas bandas médias semelhantes na região 270-350 cm^{-1} , as quais caracterizam cloretos *cis*-posicionados.

Para aminas com maior ângulo de cone, piperidina e isonicotinamida, observa-se apenas uma banda em 305 e 307 cm^{-1} , respectivamente. Isso pode estar associado à doação mais efetiva de elétrons por parte destas aminas, uma vez que elas são saturadas, de forma que a ligação Ru-Cl é enfraquecida aparecendo em um comprimento de onda menor.

As análises de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostraram maior tendência dos complexos de liberarem $\text{P}^{\text{P}}\text{Tol}_3$ em solução, quando comparado aos complexos com PPh_3 e PPh_2Bz . É provável que isso ocorra devido ao valor de pK_a ser maior para a $\text{P}^{\text{P}}\text{Tol}_3$ que para as outras duas, além dessa fosfina ocupar um grande espaço na esfera de coordenação do metal. Especula-se também, que o grupamento metil proporciona uma diminuição do grau de liberdade.

4.2 Atividade Catalítica dos complexos em ROMP de NBE

4.2.1 Atividade Catalítica do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{P}}\text{Tol}_3)_3]$

A molécula de $\text{P}^{\text{P}}\text{Tol}_3$ possui ângulo de cone de 145° impondo um impedimento estérico em compostos de coordenação. Isso proporciona a liberação de sítios vazios na esfera de coordenação do metal por descoordenação de ligantes, inclusive de uma nova fosfina.

Assim, neste complexo, a presença de três moléculas de $\text{P}^{\text{P}}\text{Tol}_3$ proporciona um grande impedimento estéreo, o qual pode ser responsável pela facilidade de descoordenação de uma destas moléculas quando o complexo encontra-se em solução. Logo, existe a perspectiva de reatividade catalítica, por se tornar um complexo de 14 elétrons.

Experimentos para polimerização de NBE utilizando o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{P}}\text{Tol}_3)_3]$ (**1**) como pré-catalisador mostraram aumento dos rendimentos até 80% com o aumento do tempo de reação. O mesmo resultado foi obtido com o incremento da temperatura (Tabela 2). Após os 10 minutos iniciais da ROMP o rendimento não aumenta

significativamente. Este fato também pode ser observado para o aumento de temperatura (Figura 31). Para a ROMP de NBD, a 50 °C por 60 minutos, obteve-se rendimento de 31,7% utilizando a razão $[NBD]/[Ru] = 5000$ e $V_{EDA} = 5\mu L$.

Tabela 2 – Valores de rendimentos obtidos pela variação de tempo e temperatura, quando o complexo **1** é utilizado; $V_{CHCl_3}=2$ mL, $[NBE]/[Ru]=5000$, $V_{EDA}=5\mu L$, $V_{MeOH}=5$ mL, em atmosfera de argônio.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Rendimento (%)
23	5	43,7
	10	74,9
	30	78,3
	60	79,1
50	5	54,7
	10	76,5
	30	78,6
	60	83,0

Figura 31 – Gráfico do rendimento de polimerização em função do tempo e temperatura de reação para ROMP de NBE com **1**.

O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$ mostrou-se mais ativo para ROMP de NBE que quando comparado ao complexo similar $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, o qual não forma polímero à temperatura ambiente por até 30 minutos e ao complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_3]$, o qual não polimeriza à temperatura ambiente.

Observa-se que o aumento do tempo de reação proporcionou uma diminuição dos valores do IPD, de forma que, é possível que o aumento do tempo esteja favorecendo a formação de mais espécies ativas metalo-carbeno e, assim, promovendo uma iniciação mais eficiente.

Com o aumento de temperatura de 23 para 50 °C, é observado um aumento no IPD, o que pode ser atribuído à rápida formação da espécie ativa metalo-carbeno promovendo, assim, uma iniciação mais rápida da cadeia, gerando polímeros de tamanhos de cadeia diferentes. Na Tabela 3 são expostos os valores de M_n , M_w e IPD obtidos quando o pré-catalisador $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$ é utilizado.

Tabela 3 – Valores de M_n , M_w e IPD obtidos quando o complexo **1** é utilizado.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	IPD
23	5	$7,9 \times 10^3$	$1,9 \times 10^4$	2,38
	60	$5,8 \times 10^3$	$1,3 \times 10^4$	2,22
50	5	$1,0 \times 10^4$	$2,7 \times 10^4$	2,69
	60	$1,2 \times 10^4$	$3,2 \times 10^4$	2,58

Com a finalidade de se conhecer a morfologia dos filmes poliméricos das amostras analisadas por GPC, foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os filmes dos materiais poliméricos foram preparados pelo método Casting. Para o polímero obtido na condição de 23°C por 5 minutos não se obteve um filme para análise, mas sim um material que virava pó, não sendo possível a realização do MEV para o poliNBE obtido nestas condições, a partir desse método.

As amostras obtidas a 23 °C por 60 minutos e a 50 °C por 5 e 60 minutos apresentaram morfologia com típicas estruturas porosas, como mostra a Figura 32. Observa-se maior uniformidade do tamanho dos poros com o incremento da temperatura, de forma que, esse parâmetro está influenciando na formação de filmes com poros mais uniformes. Os tamanhos dos poros foram calculados através do programa *Image Tool*,

foram utilizados 10 poros para o cálculo, o qual mostra também o desvio padrão (Tabela 4).

Figura 32 – Materiais poliméricos obtidos quando o complexo **1** é utilizado. (a) poliNBE 23 °C/60 min; (b) poliNBE 50 °C/5 min; (c) poliNBE 50 °C/60 min.

Tabela 4 – Tamanho médio dos poros nos materiais poliméricos.

Condições	Tamanho médio dos poros $\pm \sigma$ (μm)
poliNBE 23 °C/60 min	4,08 $\pm$ 1,24
poliNBE 50 °C/5 min	5,08 $\pm$ 1,38
poliNBE 50 °C/60 min	3,02 $\pm$ 0,57

Os homopolímeros obtidos também foram analisados por DSC e TGA. Na primeira corrida, as curvas DSC obtidas para ambos os materiais poliméricos apresentaram um processo exotérmico próximo a 120 °C, o qual pode estar relacionado a cura do material. Já na segunda corrida, ocorre uma modificação na linha de base entre 35 e 36 °C, a qual pode ser associada à temperatura de transição vítrea (T_g) do poliNBE, este valor é condizente com o valor apresentado na literatura⁴⁰ (Figura 33).

Observa-se que para o material polimérico obtido a 50 °C por 60 minutos o valor de T_g é um pouco maior. Corroborando com os resultados de GPC, os quais indicam que o aumento da temperatura promove uma iniciação mais rápida da cadeia, de forma que, nessas condições obtêm-se maior tamanho de cadeia (M_w).

Figura 33 – Curvas DSC dos poliNBEs obtidos quando o complexo **1** é utilizado; poliNBE 23 °C/60 min (em vermelho); poliNBE 50 °C/60 min (em azul).

As análises TGA para observar a decomposição das matrizes poliméricas são apresentadas na Figura 34. É possível observar que para ambas as amostras a perda de massa ocorre em três etapas de degradação/perda de massa. A primeira etapa, até 350 °C,

pode ser associado à evaporação e decomposição de monômeros livres e cadeias de oligômeros presentes no polímero e ao início da degradação do polímero. A segunda etapa, de 350 a 500 °C, pode ser atribuído à decomposição completa do poliNBE. E a última etapa, acima de 500 °C, começa a carbonizar.

Pode-se observar que o poliNBE obtido a 50 °C apresenta maior estabilidade térmica, mesmo mostrando maior perda no primeiro estágio. Porém a degradação completa ocorre mais lentamente quando comparado ao poliNBE obtido a 23 °C. É possível observar também que o material polimérico obtido a 23 °C é menos polidisperso, uma vez que sua decomposição acontece, praticamente toda, na faixa de 400-500 °C, corroborando com os resultados de GPC. A perda de massa não chega a 0%, porque a análise foi realizada sobre atmosfera de nitrogênio e não em ar, de forma que, a combustão não foi completa.

Figura 34 – Curvas TGA dos poliNBEs obtidos quando o complexo **1** é utilizado. poliNBE 23 °C/60 min (em vermelho); poliNBE 50 °C/60 min (em azul).

4.2.2 Atividade Catalítica do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{pip})]$

Segundo a literatura⁴⁰, a presença de uma amina no complexo metálico pode auxiliar na ativação da olefina, uma vez que, dependendo do seu pK_a , a mesma pode ser um ligante doador σ mais efetivo. Além disso, a piperidina é uma amina com alto valor

de ângulo de cone, de forma que a mesma proporciona a formação de complexos mais lábeis.

Destacadas essas características da piperidina, a presença deste ligante pode ainda inibir a propriedade do complexo precursor de dimerizar quando em solução. Porém, quando comparada à molécula de P^pTol_3 , a piperidina não gera um grande impedimento estéreo, proporcionando uma diferença de reatividade quando o complexo com a amina é comparado ao complexo precursor.

Experimentos para polimerização de NBE utilizando o complexo $[RuCl_2(P^pTol_3)_2(pip)]$ (**2**) como pré-catalisador mostraram aumento dos rendimentos com o aumento do tempo de 5 até 60 minutos e também com o incremento da temperatura (Tabela 5). Entretanto, os melhores valores de rendimento só foram obtidos depois de 30 minutos de reação e a 50 °C, chegando a ultrapassar os valores de rendimentos obtidos para o precursor (Figura 35). A 50 °C por 60 minutos, obteve-se rendimento de 60,1% na ROMP de NBD com a razão $[NBD]/[Ru] = 5.000$ e $V_{EDA} = 5\mu L$.

Tabela 5 – Valores de rendimentos obtidos pela variação de tempo e temperatura, quando o complexo **2** é utilizado.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Rendimento (%)
23	5	7,6
	10	9,4
	30	37,2
	60	47,6
50	5	34,5
	10	45,5
	30	80,2
	60	89,8

Figura 35 – Gráfico do rendimento de polimerização pelo tempo quando o complexo **2** é utilizado.

Observa-se que o pré-catalisador com piperidina apresenta rendimentos menores a 23 °C que o precursor nas mesmas condições, porém ele apresenta melhores rendimentos a 50 °C quando comparado com o mesmo. De forma que, este complexo pode estar formando a espécie ativa metalo-carbeno de forma mais efetiva com o incremento da temperatura. Porém, o impedimento estérico da P^tTol_3 é mais eficaz que o efeito doador da amina na formação do metalo-carbeno.

Aqui também observou-se que o aumento do tempo de reação proporcionou uma diminuição dos valores do IPD, sendo possível que o aumento do tempo esteja favorecendo a formação da espécie ativa metalo-carbeno e, assim, promovendo uma iniciação e propagação mais rápida da cadeia, polimerizando todo o monômero do meio. As cadeias poliméricas obtidas quando o complexo **2** é utilizado apresentam valores de M_n e M_w maiores, chegando a formar cadeias de tamanho na ordem de 10^5 , quando comparado ao complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2(pip)]$.

Com o aumento de temperatura de 23 para 50 °C, também é observado um aumento no IPD, seguido de um aumento de M_w , o que pode ser atribuído à rápida formação da espécie ativa metalo-carbeno promovendo, assim, uma iniciação e

propagação mais rápida da cadeia, gerando polímeros de tamanhos de cadeia diferentes. Os valores obtidos são expostos na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores de M_n , M_w e IPD obtidos quando o complexo **2** é utilizado.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	IPD
23	30	$2,6 \times 10^4$	$5,4 \times 10^4$	2,07
	60	$2,8 \times 10^4$	$5,6 \times 10^4$	2,02
50	30	$5,6 \times 10^4$	$1,5 \times 10^5$	2,68
	60	$5,8 \times 10^4$	$1,3 \times 10^5$	2,16

Quando comparado ao complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, observa-se que o efeito eletrônico da PPh_3 combinado com a piperidina favorece a formação e as características dos polímeros, proporcionando a obtenção de cadeias mais longas e com baixos valores de IPD que os polímeros sintetizados com **2**, o qual possui a P^tTol_3 na esfera de coordenação do metal, uma fosfina com pK_a mais elevado que a PPh_3 , que junto com a piperidina, proporciona uma iniciação muito rápida quando espera-se que o máximo de cadeias possíveis iniciem-se ao mesmo tempo e possuam o mesmo tamanho, propiciando valores de IPD mais baixos.

Para se conhecer a morfologia das amostras analisadas por GPC, foram realizadas análise de MEV dos filmes obtidos pelo método Casting. As amostras apresentaram morfologia com típicas estruturas porosas, sendo que o aumento do tempo e da temperatura de reação favoreceram a formação de uma rede polimérica, a qual não favorece a formação de poros (Figura 36). Os materiais poliméricos que apresentaram poros, tiveram o tamanho dos mesmos calculados através do programa *Image Tool*, o qual mostra também o desvio padrão, os resultados obtidos são apresentados na Tabela 7.

Figura 36 – Materiais poliméricos obtidos quando o complexo **2** é utilizado. (a) poliNBE 23 °C/30 min; (b) poliNBE 23 °C/60 min; (c) poliNBE 50 °C/30 min; (d) poliNBE 50 °C/60 min.

Tabela 7 – Tamanho médio dos poros nos materiais poliméricos.

Condições	Tamanho médio dos poros $\pm \sigma$ (μm)
poliNBE 23 °C/30 min	$3,63 \pm 2,11$
poliNBE 23 °C/60 min	$10,64 \pm 1,90$
poliNBE 50 °C/30 min	$4,04 \pm 1,79$
poliNBE 50 °C/60 min	Não apresentou poros

Nas análises DSC, as curvas obtidas na primeira corrida para ambos os materiais poliméricos apresentaram um processo exotérmico próximo a 115 °C, provavelmente relacionado a cura do material. Já na segunda corrida, ocorre uma modificação na linha de base entre 38 e 42 °C, a qual pode ser associada à temperatura de transição vítrea (T_g) do poliNBE (Figura 37). É provável que o catalisador esteja favorecendo a formação de cadeias de tamanhos maiores, por isso o valor da T_g dos materiais estaria acima do valor apresentado na literatura⁴⁰, corroborando com os valores de M_w obtidos por GPC. Observa-se que o aumento da temperatura de reação promove a formação de polímeros mais com T_g mais elevada, isso também pode ser associado ao tamanho das cadeias, cadeias poliméricas maiores necessitam de temperatura mais elevada para atingir sua transição vítrea quando comparado a cadeias poliméricas menores.

Figura 37 – Curvas DSC dos poliNBEs obtidos quando o complexo **2** é utilizado. (a) poliNBE 23 °C/60 min; (b) poliNBE 50 °C/60 min.

4.2.3 Atividade Catalítica dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{NH}_2\text{Bu})_2]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{isn})_2]$

A atividade catalítica dos complexos **3** e **4** foi verificada em ROMP de NBE à 50 °C por 60 minutos com razão $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$, obtendo-se rendimentos de 68,0% e 35,0%, respectivamente. De forma que, a atividade destes complexos sobrepõe o baixo ângulo de cone da N-butilamina, o qual é menor que 113°, e a capacidade de retrodoação da isonicotinamida, que possui $\text{pK}_a = 3,6$.

A reatividade destes complexos também foi testada em ROMP de NBD à 50 °C por 60 minutos com razão $[\text{NBD}]/[\text{Ru}] = 5000$, onde obteve-se rendimentos de 30,9% e 9,1%, respectivamente. Dessa forma, o pré-catalisador **4** é o menos adequado para a ROMP de NBD nestas condições. A atividade catalítica dos complexos **3** e **4** ainda estão em estudo, visando conhecer melhor estes pré-catalisadores.

4.3 Atividade Catalítica dos complexos em ROMCP de NBE-NBD

4.3.1 Atividade Catalítica do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$

Neste estudo investigou-se a síntese do poli[NBE-co-NBD]. Para tanto, manteve-se a quantidade de NBE fixa ($[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5.000$), e foi variada a concentração de NBD no meio reacional ($[\text{NBD}]/[\text{Ru}] = 1.000, 2.000$ ou 3.000).

Observou-se a morfologia e as propriedades térmicas, considerando a reatividade do complexo e o fato do norborneno formar polímeros de cadeias lineares, enquanto o norbornadieno é reconhecido por formar redes poliméricas, através de um *crosslink*. Neste caso, a instauração remanescente no anel reage com uma outra unidade monomérica formando ligações cruzadas e produzindo materiais mais rígidos^{7,20}.

É importante observar que os monômeros utilizados se diferenciam pela presença da segunda dupla ligação apresentada pelo NBD, desta forma os mesmos podem apresentar reatividades diferentes frente aos pré-catalisadores estudados.

Os experimentos para copolimerização de NBE e NBD utilizando o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_3]$ como pré-catalisador foram realizados nas condições que apresentaram melhores rendimentos na ROMP de NBE, ou seja, à 50 °C por 60 minutos, utilizando 5 µL de EDA e 1mg do complexo. Os rendimentos obtidos aumentaram a medida em que se aumentou da quantidade de norbornadieno nas reações, como observado na Tabela 8.

Especula-se que o aumento da quantidade de espécie monomérica no meio reacional contribua entropicamente para a reação, diminuindo o valor de $-T\Delta S$, da equação da energia livre de Gibbs. Este fato pode ser compensado pela contribuição entálpica (ΔH) associada à tensão do anel.

Tabela 8 – Valores de rendimentos obtidos nas sínteses de poli[NBE-co-NBD], quando o complexo **1** é utilizado.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	[NBD]/[Ru]	Rendimento (%)
50	60	1000	50,7
		2000	53,1
		3000	80,1

Para se conhecer a morfologia dos materiais obtidos nas reações de ROMCP, foram realizadas análises de MEV dos filmes poliméricos obtidos. As amostras apresentam microestruturas lisas, como mostra a Figura 38. O fechamento dos poros está associado com a inserção de NBD na reação, proporcionando a formação das ligações

intercruzadas. Além disso, a adição de NBD ao sistema promove um aumento da quantidade de ligações duplas, as quais podem favorecer uma interação- π entre as mesmas favorecendo o empacotamento do polímero.

Figura 38 – Materiais copolímeros obtidos quando o complexo **1** é utilizado. (a) poli[NBE-co-NBD], [NBD]/[Ru] = 1.000; (b) poli[NBE-co-NBD], [NBD]/[Ru] = 2.000; (c) poli[NBE-co-NBD], [NBD]/[Ru] = 3.000.

Para melhor caracterizar os copolímeros obtidos foram realizadas análises térmicas. A Figura 39 mostra as curvas DSC para amostras de poli[NBE-co-NBD]. Na corrida 1 de todos os materiais poliméricos é possível observar um processo exotérmico próximo a 107 °C, associado a cura do material polimérico promovida pelo aumento da temperatura. Na corrida 2, ocorre uma modificação na linha de base entre 40 e 70 °C, a qual pode ser associada à temperatura de transição vítrea (T_g) das matrizes poliméricas.

Acredita-se que a copolimerização ocorreu com sucesso, devido ao aumento da T_g quando comparado aos valores obtidos para os poliNBEs puros nas mesmas condições. Isso pode estar associado à presença das unidades de anel penteno na cadeia polimérica, proporcionando a formação de ligações inter cruzadas a partir da dupla ligação remanescente no anel. Dessa forma, há uma diminuição do volume livre do polímero, sendo necessário temperaturas mais elevadas para se atingir a transição vítrea. Isso propicia o aumento do valor da T_g com o aumento da quantidade de NBD no sistema.

Figura 39 – Curvas DSC dos copolímeros obtidos quando o complexo **1** é utilizado; (a) poli[NBE-*co*-NBD], [NBD]/[Ru] = 1.000; (b) poli[NBE-*co*-NBD], [NBD]/[Ru] = 2.000; (c) poli[NBE-*co*-NBD], [NBD]/[Ru] = 3.000.

4.3.2 Atividade Catalítica do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{pip})]$

Os experimentos para copolimerização de NBE e NBD utilizando o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^t\text{Tol}_3)_2(\text{pip})]$ como pré-catalisador foram realizados nas condições que apresentaram melhores rendimentos na ROMP de NBE, ou seja, à 50 °C por 60 minutos, utilizando 5 μL de EDA, 1mg do complexo e $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$. Os rendimentos obtidos aumentaram a medida em que se aumentou da quantidade de norbornadieno nas reações, como observa-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Valores de rendimentos obtidos nas sínteses de poli[NBE-co-NBD], quando o complexo **2** é utilizado.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	[NBD]/[Ru]	Rendimento (%)
50	60	1000	55,0
		2000	65,7
		3000	79,7

Os materiais poliméricos obtidos nas reações de ROMCP foram analisados por MEV. Todas as amostras apresentaram microestruturas lisas (Figura 40). Como ocorreu no precursor, o fechamento dos poros pode estar associado com a inserção de NBD na

reação, o qual pode proporcionar a formação das ligações inter cruzadas a partir da reação de metátese na dupla ligação remanescente provocando o empacotamento do polímero.

Figura 40 – Materiais copoliméricos obtidos quando o complexo **2** é utilizado; (a) poli[NBE-*co*-NBD], [NBD]/[Ru] = 1.000; (b) poli[NBE-*co*-NBD], [NBD]/[Ru] = 2.000; (c) poli[NBE-*co*-NBD], [NBD]/[Ru] = 3.000.

Aqui também foram necessárias duas corridas para se obter o valor de T_g nas análises DSC. Na primeira etapa de todos os materiais poliméricos, as curvas mostram um processo exotérmico próximo a 102 °C, associado a cura do material polimérico e semelhante as amostras obtidas quando o complexo precursor é utilizado. Na corrida 2, ocorre uma modificação na linha de base entre 30 e 40 °C, a qual pode ser associada à temperatura de transição vítrea (T_g) das matrizes copoliméricas (Figura 41).

Figura 41 – Curvas DSC dos copolímeros obtidos quando o complexo **2** é utilizado. (a) poli[NBE-co-NBD], [NBD]=1.000; (b) poli[NBE-co-NBD], [NBD]=2.000; (c) poli[NBE-co-NBD], [NBD]=3.000.

Os valores de T_g para estes materiais lembram os valores obtidos para o poliNBE puro. Especula-se que o NBD atue como um agente quelante junto ao centro metálico, necessitando de um período de indução mais longo, pois seria necessário que a olefina descoordenasse do centro metálico para a reação do mesmo com EDA⁴⁰. Dessa forma, a reação com NBE estaria sendo favorecida frente ao NBD.

4.4 Quanto às reações de ROMP e ROMCP

Ao contrário dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_3]$, que não apresenta atividade em a 23°C , e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, o qual apresenta baixos rendimentos nesta temperatura, o complexo **1** apresentou altos valores de rendimentos a 23°C a partir de 10 minutos para ROMP de NBE. Esta observação pode ser relacionado ao efeito eletrônico associado a $\text{P}^{\text{P}}\text{Tol}_3$, a qual possui pK_a de 3,84.

Na ROMP de NBE, o pré-catalisador **1** mostrou maior atividade catalítica, em condições brandas, que o catalisador **2**. Esse comportamento pode estar associado à eficiência no período de indução, formação da espécie ativa metalo-carbeno, devido o maior ângulo de cone da $\text{P}^{\text{P}}\text{Tol}_3$ comparada a piperidina, favorecendo a descoordenação

da fosfina. Porém, com o incremento da temperatura e do tempo os valores de rendimento e M_w são maiores para o complexo **2** e o IPD diminui, sugerindo que, apesar de uma menor eficiência no período de indução, o complexo **2** possui iniciação e propagação mais eficientes.

Quando se compara a atividade catalítica dos complexos **1** e **2** em ROMP de NBD, à 50 °C por 60 minutos, com razão $[NBD]/[Ru] = 5000$ e $V_{EDA} = 5 \mu L$, observa-se que o rendimento é maior quando utiliza-se o complexo **2**. Isso pode estar associado ao fato da piperidina doar mais densidade eletrônica para o centro metálico, favorecendo o sinergismo amina→Ru→olefina, uma vez que o NBD possui duas insaturações, necessitando de densidade eletrônica.

Para as reações de ROMCP tanto com **1** como com **2**, observa-se maiores rendimentos quando se aumenta a razão $[monômero]/[catalisador]$. Especula-se que o aumento da quantidade de espécies monoméricas no meio reacional favoreça a reação entropicamente e que este efeito seja compensado pela entalpia associada à tensão dos anéis dos monômeros, como já discutido.

No complexo **3**, a presença da N-butilamina, uma amina com baixo ângulo de cone, não impede a atividade catalítica do complexo em reações de ROMP de NBE e de NBD à 50 °C por 60 minutos, onde obteve-se rendimentos de 68,0 e 30,9%, respectivamente. Dessa forma, fica claro que efeito eletrônico promovido pela grande capacidade doadora σ da N-butilamina sobrepõe o baixo ângulo de cone da mesma propiciando a polimerização de ambos os monômeros.

Diferente do complexo $[RuCl_2(PPh_2Bz)_2(isn)_2]$, o qual não polimeriza à 50 °C por até 30 minutos, e a partir deste tempo os rendimentos são muito baixos, o complexo **4** forma poliNBE com rendimento de 35%, à 50 °C por 60 minutos. Este fato pode estar associado à maior contribuição de densidade eletrônica por parte da P^pTol_3 , que pode compensar a retrodoação da isonicotinamida. Entretanto, o complexo não apresenta boa reatividade na polimerização de NBD à 50 °C por 60 minutos.

5 Conclusão

Com a caracterização condizente com os resultados da literatura³⁹, notou-se que as características eletrônicas e estéreas do ligante P^pTol₃ ($pK_a = 3,84$ e $\theta = 145^\circ$) proporcionaram que o complexo **1** se apresentasse como um bom iniciador para ROMP. Na síntese de poliNBE utilizando o mesmo como pré-catalisador, obteve-se altos rendimentos a partir de 10 minutos à 23 °C. Nestas condições observou-se também valores de IPD mais baixos que os obtidos à 50 °C e M_w na ordem de 10^4 . Entretanto, com o incremento da temperatura obteve-se maior uniformidade dos poros e estabilidade térmica dos materiais poliméricos. Isso pode ser associado ao valor de pK_a para este complexo, o qual pode doar maior densidade eletrônica para o centro metálico, possibilitando que o mesmo transfira essa densidade eletrônica para a olefina, tornando o complexo mais ativo. O complexo $[RuCl_2(P^pTol_3)_3]$ também apresentou rendimentos de até 80,1% na copolimerização de NBE com NBD, para estes materiais os valores de T_g obtidos foram mais elevados que a T_g para o poliNBE puro, indicando que a copolimerização ocorreu com sucesso. Além disso, este complexo apresentou atividade catalítica na ROMP de NBD, com rendimento de 31,7% à 50 °C por 60 minutos.

A capacidade doadora σ associada ao ângulo de cone da piperidina, proporcionaram que a mesma atuasse como um ligante que favorece a sintonia eletrônica e estérea no complexo **2**. Este apresentou boa atividade na ROMP de NBE, com rendimento elevados a 50 °C a partir de 30 minutos, e mostrou-se ativo na ROMP de NBD, com rendimento de 60,1% à 50 °C por 60 minutos. Entretanto especula-se que nas reações de ROMCP este complexo seja mais seletivo ao NBE, uma vez que a T_g dos materiais obtidos apresentaram valores similares à T_g dos poliNBEs puros quando o mesmo complexo é utilizado.

A atividade catalítica dos complexos **3** e **4** ainda estão em estudo. Porém, na ROMP de NBE à 50 °C por 60 minutos com razão $[NBE]/[Ru] = 5000$, obteve-se rendimentos de 68,0% e 35,0%, respectivamente. De forma que, a atividade destes complexos sobrepõe o baixo ângulo de cone da N-butilamina e a capacidade de retrodoação da isonicotinamida. Na ROMP de NBD à 50 °C por 60 minutos com razão $[NBD]/[Ru] = 5000$, obteve-se rendimentos de 30,9% e 9,1%, respectivamente, dessa forma, o pré-catalisador **4** é o menos adequado para a ROMP de NBD nestas condições.

6 Referências

- [1] SÁ, J. L. S. **Sintonia eletrônica e estérico de ligantes ancilares na reatividade de catalisadores para polimerização via metátese**. 2008. 65f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- [2] FREDERICO, D.; BROCKSOM, U.; BROCKSOM, T.J. A reação de metátese de olefinas: reorganização e ciclização de compostos orgânicos. **Química Nova**, v. 28, p. 692-702, 2005.
- [3] IVIN, K. J.; MOL, J. C. **Olefin metathesis and metathesis polymerization**. New York: Academic Press, 1997. p. 1-8.
- [4] CARVALHO JÚNIOR, V. P. **Reatividade de complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$ para ROMP de norborneno**. 2008. 108f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- [5] CHAVES, H. K. **O efeito do substituinte no anel piperidina na reatividade de pré-catalisadores do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3(4\text{-CH}_2\text{X-pip})]$** . 2011. 78f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- [6] 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.
- [7] SÁ, J. L. S. **Efeitos Eletrônicos e Estéricos de Ligantes Ancilares: Relação Estrutura-Reatividade em Complexos do Tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_x(\text{amina})_y]$ para Polimerização de Olefinas via Metátese**. 2011. 105f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- [8] 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.
- [9] CHAUVIN, Y. Olefin metathesis: the early days (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 3740-3747, 2006.
- [10] SCHROCK, R. R. Multiple metal-carbon bonds for catalytic metathesis reaction (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 3748-3759, 2006.
- [11] ASTRUC, D. The metathesis reactions: From a historical perspective to recent developments. **New Journal of Chemistry**, v. 29, p. 42-56, 2005.

- [12] 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, 2001.
- [13] CARVALHO JR, V. P.; FERRAZ, C. P.; SÁ, J. L. S. e LIMA-NETO, B. S. Romp como um método versátil para a obtenção de materiais poliméricos diferenciados. **Química Nova**, v. 35, n. 04, p. 791-801, 2012.
- [14] WHITE, S. R.; SOTTOS, N. R.; GEUBELLE, P. H.; MOORE, J. S.; KESSLER, M. R.; SRIRAM, S. R.; BROWN, E. N.; VISWANATHAN, S. Autonomic healing of polymer composites. **Nature**, v. 409, p. 794-817, 2001.
- [15] BUCHMEISER, M. R. Homogeneous metathesis polymerization by well-defined group VI and group VIII transition-metal alkylidenes: Fundamentals and applications in the preparation of advanced materials. **Chemical Reviews**, v. 100, p. 1565-1604, 2000.
- [16] BRITOVSEK, G. J. P.; GIBSON, V. C. e WASS, D. F. The search for new-generation olefin polymerization catalysts: Life beyond metallocenes. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 38, p. 428-447, 1999.
- [17] GRUBBS, R. H. **Handbook of metathesis**. New York: Wiley-VCH, 2003. p. 2-73.
- [18] MATOS, J. M. E.; LIMA NETO, B. S. Piperidine as ancillary ligand in the novel $[RuCl_2(PPh_3)_2(piperidina)]$ complex for methatesis polymerization of norbornene and norbornadieno. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 222, p. 81-85, 2004.
- [19] CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: ArtLiber, 2002. p. 79-93.
- [20] SILVA, T. B. **Aminas acíclicas como ligantes ancilares em catalisadores de rutênio para polimerização via metátese de olefinas cíclicas** 2011. 103f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- [21] TTERRA. **Norsorex APX – solidificante para óleos e solventes**. 2013. Disponível em <<http://www.tterra.pt/emergencia-ambiental/?p=54>>. Acesso em 08mar2013.
- [22] WIKIPEDIA. **Norbornene**. 2013. Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Norbornene>>. Acesso em 08mar2013.
- [23] GRUBBS, R. H. Olefin metathesis. **Tetrahedron**, v. 60, p. 7117-7140, 2004.
- [24] SANFORD, M. S.; LOVE, J. A.; GRUBBS, R. H. Mechanism and activity of ruthenium olefin metathesis catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, p. 6543-6554, 2001.
- [25] SCHWAB, P.; GRUBBS, R.H.; ZILLER, J.W. Synthesis and application of $RuCl_2(CHR)(PR_3)_2$: The influence of the alkylidene moiety on metathesis activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, p. 100-110, 1996.

- [26] FRENZEL, U.; NUYKEN, O. J. Ruthenium-based metathesis initiators: Development and use in ring-opening metathesis polymerization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 60, p. 2895-2916, 2002.
- [27] DRAGUTAN, V.; DRAGUTAN, I.; BALABAN, A. T. Metathesis catalysed by the Platinum Group Metals. **Platinum Metals Review**, v. 44, p. 58-66, 2000.
- [28] BIELAWSKI, C. W.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 1-29, 2007.
- [29] JONES, C. J. **A Química dos elementos dos blocos d e f**; Tradução de M. D. Vargas. Porto Alegre: Bookman, 2002. p. 10.
- [30] SANTOS, E. D. A. **Sínteses de monômeros derivatizados com 3-aminopiridina contendo complexos polipirídínicos de Ru(II) do tipo cis-[RuCl₂(α -diimina)] onde α -diimina: 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina e 5-Cl-1,10-fenatrolina**. 2009. 86f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- [31] SEDDON, E. A. **The chemistry of ruthenium**. New York: Elsevier, 1984. p. 53.
- [32] DIAS E. L.; NGUYEN S. T.; GRUBBS R. H. Well-defined ruthenium olefin metathesis catalysts: mechanism and activity. **Journal of the American Chemical Society**. v.119, n. 17, p. 3887, 1997.
- [33] MCAULIFFE, C. A.; LEVASON, W. **Phosphine, arsine and stibine complexes of the transition elements**. Amsterdam: Elsevier, p.1-183, 1979.
- [34] PIGNOLET, L. H. **Homogeneous catalysis with metal phosphine complexes**. New York: Plenum, p.1-54, 1993.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] MATOS, J. M. E.; LIMA NETO, B. S. Benefits of donor solvents as additive on ROMP of norbornene catalyzed by amine Ru complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 240, p. 233-238, 2005.
- [38] RAHMAN, M. M.; LIU, H.; ERIKS, K.; PROCK, A.; GIERING, W. P. Quantitative analysis of ligand effects. Part 3. Separation of Phosphorus (III) Ligands into Pure σ -Donors and σ -Donor/ π -Acceptors: Comparison of Basicity and σ -Donicity. **Organometallics**, v. 8, p. 1-7, 1989.

- [39] ARMIT, P. W.; SIME, W. J.; STEPHENSON, T. A. Ruthenium complexes containing group 5B donor ligands part VII. Rearrangement reactions of some ruthenium (II) complexes containing triphenylphosphine, tri-p-tolylphosphine or ethyldiphenylphosphine ligands. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 161. p. 391-406, 1978.
- [40] CARVALHO JR, V. P **Efeito do sinergismo eletrônico na atividade catalítica de complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$ em ROMP e ROMCP de norborneno e norbornadieno**. 2012. 124f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.