Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos
Grupo de Química Inorgânica e Analítica

Eliada Andrade da Silva

Desenvolvimento de complexos de rutênio com combinações de ligantes ancilares para polimerização via metátese de olefinas cíclicas: trifenilfosfina com tri-*n*-butilfosfina e *p*-cimeno com aminas cíclicas.

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

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

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

São Carlos
2019

Agradecimentos

A Deus, pelo dom da vida, pelo amor imensurável, por sempre está presente na minha vida, me guiando e orientando em cada passo, e por permitir que eu chegasse até aqui.

A Vera Lucia (Mainha) e Josué Joaquim (Painho), por serem meus melhores exemplos de perseverança e altruísmo, por sempre me instruir, por acreditar tanto que a educação é a melhor arma para a salvação do mundo, e não medirem esforços seja financeiramente ou emocionalmente, muito obrigado! Aos meus queridíssimos irmãos, Isaac, Jonatas, Neemias e Odiel. Minhas conquistas sempre terão o pedacinho de cada um de vocês. Agradeço por todo apoio que vocês me deram mesmo de longe.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Benedito S. Lima-Neto, quero agradecer por ter sido muito mais do que um orientador, obrigado por durante esses dois anos ter se tornado um amigo, que não media esforços para me ajudar durante a pesquisa, obrigada por ter me recebido de braços abertos no seu grupo de pesquisa e pela confiança depositada em mim. Agradeço a sua dedicação, paciência, conselhos e por todo ensinamento compartilhado.

A minha família do coração de São Carlos, a ala mais querida do aloj, a C3 – Walter, Anne, Arthur, Guilherme, Luiz Gustavo, Luiz Felipe, Thiago – Muitíssimo obrigada por terem tornado a minha estadia tão mais leve e divertida, agradeço cada abraço revigorante, cada palavra de consolo, pelas risadas, por cada refeição, por todo deboche possível e impossível, pelas conversas aleatórias na sala, pelas idas de madrugada ao Habbi's, mas o meu agradecimento supremo é, obrigada por terem aturando todos os meus dramas. Amo vocês!

Aos meus colegas de laboratórios, de disciplinas, agradeço pelas discussões, risadas e convivência agradável. O agradecimento especial as minhas amigas de laboratório, Daniele e Elizabeth, obrigada por tudo, a amizade vocês foram essências para torna essa vitória possível.

Aos meus amigos da graduação, os protagonistas – Rodrigo Barroncas, Fabiana Thayse, Erasmo Guilherme e Josinaide Guerra – obrigada por sempre estarem disponível para escutar os meus desesperos, e por me ensinarem que distancia não impossibilita nada.

Aos meus amigos de infância/adolescência, The Cúpula – Jessé Oliveira, Taisa Lima, Rosane Freitas, Jefferson Oliveira, Jessica Galdino, TreicyKariny, Philippy Lima – por onde quer

que eu vá, cada mínima conquista que eu consiga, sempre vai ter um laço da nossa amizade, obrigada pelas orações, energias positivas, por acreditarem em mim, e como vocês já sabem minha conquista é nossa!

As minhas amigas, Aline Lira e Dinilze Lins. Obrigada por todo apoio e carinho.

Aos funcionários da USP pelo apoio técnico, em especial a Silmara, Veroneide e Claudia pela disposição em sempre me ajudar e pelo carinho.

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

“Eu sou a continuidade do antigo escravo, porém graças aos rebeldes, meus pulsos não estão algemados, pela honra dos ancestrais é que eu guerreio. Sou orgulho do gueto!”

- Pregador Luo.

“Existem mistérios no Universo que nunca desvendaremos, mas quem nós somos e porque estamos aqui não faz parte desses segredos, as respostas carregamos dentro de nós.”

- Optimus Prime

“Porque a nossa leve e momentânea tribulação produz para nós um peso eterno de glória mui excelente.”

- 2 Coríntios 4:17

RESUMO

O complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e os novos complexos **01** e **02** $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2]$ e o $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{POct}_3)]$, foram sintetizados com o intuito de estudá-los como catalisadores de reações de polimerização de olefinas cíclicas via metátese por abertura de anel – ROMP (ringopeningmetathesispolymerization). Esse estudo é baseado a partir da atividade catalítica destes complexos, quando se variam os ligantes ancilares nas esferas de coordenação, discutindo os resultados em termos de caráter doador- σ e impedimento estérico dos ligantes. Os novos complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)_n(\text{L})_m]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{P}^n\text{Oc}_3)_n(\text{L})_m]$ foram obtidos pela síntese de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ com tri-n-butilfosfina e o tri-n-octilfosfina respectivamente e caracterizados por análise elementar de CHN, FT-IR, RMN ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, EPR, Voltametria cíclica e espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis. Os primeiros experimentos para as reações de ROMP com o complexo **01** demonstraram rendimentos interessantes.

ABSTRACT

The precursor complex $[\text{RuCl}_2 (\text{PPh}_3)_3]$ and the new complexes 01 and 02 $[\text{RuCl}_2 (\text{PPh}_3) (\text{P}^i\text{Bu}_3)_2]$ and $[\text{RuCl}_2 (\text{PPh}_3)_2 (\text{POct}_3)]$ were synthesized with the aim of studying them as catalysts of cycloolefin polymerization reactions via ring-opening metathesis polymerization. This study is based on the catalytic activity of these complexes when varying the ancillary ligands in the coordination beads, discussing the results in terms of donor- σ character and steric hindrance of ligands. The new complexes of type $[\text{RuCl}_2 (\text{P}^n\text{Bu}_3)_n (\text{L})_m]$ and $[\text{RuCl}_2 (\text{P}^n\text{Oct}_3)_n (\text{L})_m]$ were obtained by the synthesis of $[\text{RuCl}_2 (\text{PPh}_3)_3]$ with tri-*n*-butylphosphine and tri-*n*-octylphosphine respectively and characterized by elemental analysis of CHN, FT-IR, ^1H -NMR and ^{13}C (^1H), EPR, Cyclic Voltammetry and electron spectroscopy in the UV-Vis region. Early experiments for ROMP reactions with complex 01 demonstrated interesting results.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1: estrutura do Rutenoceno.	13
Figura 2: Catalisadores de molibdênio e tungstênio de Schrock.	13
Figura 3: Catalisadores de Grubbs comerciais.	14
Figura 4: Ângulo de cone (θ).	18
Figura 5: Reação de metátese de olefina.	19
Figura 6: Cinco exemplos dos tipos de metátese de olefinas.	20
Figura 7: Ilustração do mecanismo para específica reação de metátese de olefinas.	21
Figura 8: Ilustração do mecanismo para ROMP	22
Figura 9: Ilustração para a síntese do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	25
Figura 10: ilustração da síntese do complexo novo 01 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Pbut}_3)_1]$	26
Figura 11: ilustração da síntese do novo complexo 02 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Poc}_3)]$ Erro! Indicador não definido.	
Figura 12: Procedimento geral para a ROMP	30
Figura 13: espectros de EPR dos complexos 01 e 02.	38
Figura 14: Espectro na região do ultravioleta e visível dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Pbut}_3)]$, (verde) e do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (preto) em CHCl_3 Erro! Indicador não definido.	
Figura 15: Espectro na região do ultravioleta e visível dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Poc}_3)]$, (laranja) e do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (preto) em CHCl_3 Erro! Indicador não definido.	
Figura 16: Espectro na região do ultravioleta e visível dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Pbut}_3)]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Oct}_3)]$ em CHCl_3 , durante 2h; $[\text{Ru}] - 10^{-3}$ Erro! Indicador não definido.	
Figura 17: Espectros vibracionais na região do infravermelho em pastilha de KBr ligante tri-n-butilfosfina (azul), complexo 01 (preto) e do complexo precursor (vermelho). Erro! Indicador não definido.	
Figura 18: Espectros vibracionais na região do infravermelho em pastilha de KBr do complexo precursor (rosa), complexo 02 (preto) e o ligante tri-n-octilfosfina (verde). Erro! Indicador não definido.	
Figura 19: Espectros de ^1H em CHCl_3 ligante tri-n-butilfosfina (marrom), complexo precursor (azul) e do complexo 01 (verde).	42
Figura 20: Espectro de RMN ^1H para o complexo 01. Erro! Indicador não definido.	
Figura 21: Espectro de RMN ^1H para o complexo 02. Erro! Indicador não definido.	
Figura 22: Voltamograma do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ Erro! Indicador não definido.	
Figura 23: Voltamogramas dos complexos 01 e 02 em CHCl_3 Erro! Indicador não definido.	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Análise elementar (CNH) do complexo 01 e 02.Erro! Indicador não definido.

Tabela 2: Atribuições das bandas do espectro vibracional para o complexo 01. 41

Tabela 3: Atribuições das bandas do espectro vibracional para o complexo. ...Erro!

Indicador não definido.

Tabela 4: Atribuições dos picos do espectro de RMN ^1H I para o ligante $\text{P}(\text{t}\text{Bu})_3$, o complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e o complexo novo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{P}(\text{t}\text{Bu})_3)]$.Erro!

Indicador não definido.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EDA: etildiazoacetato

NBD :norbornadieno

NBE: norborneno

RCM: metátese por fechamento de anel

ROMCP – copolimerização via metátese de olefinas ciclicas por abertura de anel

ROMP – polimerização via metátese de olefinas ciclicas por abertura de anel

θ : ângulo de cone

TA – Temperatura ambiente

SUMÁRIO

RESUMO	4
ABSTRACT	5
LISTA DE FIGURAS.....	Erro! Indicador não definido.
LISTA DE TABELAS.....	Erro! Indicador não definido.
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	Erro! Indicador não definido.
1. INTRODUÇÃO.....	Erro! Indicador não definido.
1.1. Catálise.....	Erro! Indicador não definido.
1.2. Reação de metátese de olefinas	Erro! Indicador não definido.
1.3. Polimerização <i>via</i> metátese por abertura de anel (ROMP).....	Erro! Indicador não definido.
1.4. Catalisadores.....	Erro! Indicador não definido.
1.5. Complexos do tipo metal sulfóxido	Erro! Indicador não definido.
1.6. Justificativa e proposta de trabalho	Erro! Indicador não definido.
2. OBJETIVOS.....	Erro! Indicador não definido.
2.1. Objetivo geral.....	Erro! Indicador não definido.
2.2. Objetivos específicos	Erro! Indicador não definido.
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	Erro! Indicador não definido.
3.1. Considerações gerais.....	Erro! Indicador não definido.
3.2. Síntese dos complexos	Erro! Indicador não definido.
3.2.1. Síntese do complexo precursor <i>fac</i> -[RuCl ₂ (S-dmso) ₃ (O-dmso)], complexo 1	Erro! Indicador não definido.
3.2.2. Síntese do <i>trans,cis,cis</i> -[RuCl ₂ (S-dmso) ₂ (NH ₂ Ph) ₂], complexo 2 ..	Erro! Indicador não definido.
3.2.3. Síntese do <i>fac</i> -[RuCl ₂ (S-dmso) ₃ (NH ₂ Ph)], complexo 3..	Erro! Indicador não definido.
3.3. Polimerizações	Erro! Indicador não definido.
3.3.1. Procedimento para a ROMP de NBE, NBD e DCPD	Erro! Indicador não definido.
3.3.2. Procedimento para polimerização com adições em batelada	Erro! Indicador não definido.
3.3.3. Procedimento para caracterização dos poliNBEs	Erro! Indicador não definido.
3.3.4. Procedimento para a ROMCP do poli(NBE- <i>co</i> -NBD)...	Erro! Indicador não definido.
3.3.5. Procedimento para a ROMCP do poli(NBE- <i>co</i> -DCPD).	Erro! Indicador não definido.
3.3.6. Polimerização acompanhada por RMN de ¹ H.....	Erro! Indicador não definido.
3.3.7. Procedimento geral para ROMP de NBE na presença de excesso dos ligantes	Erro! Indicador não definido.
3.4. Instrumentação.....	Erro! Indicador não definido.
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	Erro! Indicador não definido.
4.1. Caracterização dos complexos 1, 2 e 3	Erro! Indicador não definido.

4.1.1.	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho.....	Erro! Indicador não definido.
4.1.2.	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	Erro! Indicador não definido.
-		Erro! Indicador não definido.
4.1.3.	Determinação de estrutura cristalina por difração de raios X em monocristal.....	Erro! Indicador não definido.
4.1.1.	Espectroscopia Eletrônica na região do Ultravioleta-Visível.....	Erro! Indicador não definido.
4.2.	Atividade catalítica dos complexos em ROMP	Erro! Indicador não definido.
4.2.1.	Atividade catalítica na ROMP de NBE	Erro! Indicador não definido.
4.3.	Reações com adições em batelada ou direta de NBE.....	Erro! Indicador não definido.
4.3.1.	Caracterização dos poliNBEs	Erro! Indicador não definido.
4.3.2.	Atividade catalítica na ROMP de NBD	Erro! Indicador não definido.
4.3.3.	Atividade catalítica na ROMP de DCPD.....	Erro! Indicador não definido.
4.3.4.	Atividade catalítica em copolimerizações via ROMCP..	Erro! Indicador não definido.
4.3.5.	Proposta mecanística para polimerização acompanhada por RMN de ¹ H.....	Erro! Indicador não definido.
4.3.1.	Polimerização com excesso de ligantes	Erro! Indicador não definido.
5.	CONCLUSÕES.....	Erro! Indicador não definido.
	PERSPECTIVAS.....	Erro! Indicador não definido.
	REFERÊNCIAS.....	Erro! Indicador não definido.
	APÊNDICES.....	Erro! Indicador não definido.
	APÊNDICE A – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	Erro! Indicador não definido.
	APÊNDICE B – Espectros de RMN.....	Erro! Indicador não definido.
	APÊNDICE C – Dados de refinamento da estrutura de Raios X.....	Erro! Indicador não definido.
	APÊNDICE D – Espectro de RMN de ¹³ C do DCPD	Erro! Indicador não definido.
	APÊNDICE E – Espectros de RMN de ¹³ C dos poliNBEs	Erro! Indicador não definido.

1. Introdução

1.1 Catalisadores – Complexos de Rutênio

O termo catalisador na química é empregado quando um composto tem a função de aumentar a taxa (mol, produto/ tempo) de uma determinada reação sem alterar a energia padrão de Gibbs da reação; esse processamento é determinado de catálise. O catalisador tem tanto a função de um reagente como também de um produto dentro da reação, mas é regenerado. A reação via catálise pode ser basicamente dividida como catálise homogênea, heterogênea, autocatálise e catálise intramolecular.¹ A homogênea ocorre quando existe o envolvimento de reagentes e catalisador em uma única fase, e a catálise heterogênea, ocorre em fases diferentes ou próximo de uma interface entre as fases. A catálise ocasionada por um dos produtos de uma reação é a autocatálise, e pôr fim a catálise intramolecular é aquela causada por um grupo sobre uma molécula reagente.¹

O rutênio é um metal que está localizado no bloco d, grupo 8, quinto período da tabela periódica.² Que apresenta configuração eletrônica $[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$, o metal é caracterizado por ser duro, quebradiço, brilhante, resistente à corrosão, possui densidade (12,45 g cm⁻³) e ponto de fusão elevados. Possui boa condutividade elétrica e o fator mais importante para o presente trabalho excelentes propriedades catalíticas. O composto rutênio vem sendo bastante pesquisado desde 1952, quando foi sintetizado pela primeira vez na forma rutenoceno (Figura 1), por Geoffrey Wilkinson, Prêmio Nobel de Química em, que havia colaborado na atribuição da estrutura de ferroceno a pouco menos de um ano antes.³

Figura 1: estrutura do Rutenoceno.

Fonte: Adaptação de Wilkinson, 1952.

Desde então muitos compostos de coordenação de Ru^0 , Ru^{II} , Ru^{III} tem sido desenvolvido. Em particular compostos de Ru^{II} apresentam configuração eletrônica tipicamente de campo baixo spin ($4d^6$), o orbital 4d nesse elemento apresenta uma extensão radial grande e significativa.⁴

1.1.1 Catalisadores de Ru utilizados em ROMP

Schrock em 1990 e colaboradores desenvolveram complexos alquilidenos de molibdênio e tungstênio (Figura 2) bastante ativos para reações de metátese de uma diversidade de substratos com altíssimas demandas estéreas e eletrônicas e são denominados catalisadores de Schrock. No entanto esses catalisadores, possui uma abundante sensibilidade a grupos funcionais polares, umidade, oxigênio e impurezas presentes em solventes e reagentes, tornando-se assim um pouco limitado seu uso.^{5 e}

6

Figura 2: Catalisadores de molibdênio e tungstênio de Schrock.

Fonte: Schrock, R. R, 2004.

Grubbs e colaboradores a partir de 1992, produziram uma série de catalisadores de Ru do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHR})]$. O primeiro complexo carbênico de rutênio foi a partir da reação entre o $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e o difenilciclopropeno. Para reação de metátese de olefinas ricas em elétrons e tensionadas, esse complexo se mostrou ativo. Ao substituir trifenilfosfina pela tricicloexilfosfina o complexo se igualou aos complexos de molibdênio e tungstênio de Schrock para as reações catalíticas e ainda apresentou uma maior tolerância a grupos funcionais.⁷ Esses compostos são denominados de primeira geração de Grubbs.⁸

A segunda geração de catalisadores de Grubbs ocorreu em 1999. Esses catalisadores formaram-se a partir da substituição de um dos ligantes tricicloexilfosfina do catalisador de Grubbs de primeira geração por um ligante N-heterocíclico. Essa substituição possibilitou um aumento na atividade catalítica e na estabilidade desses catalisadores, isso porque o ligante N-heterocíclico possui uma alta capacidade doadora σ promovendo a coordenação da olefina. Isso possibilita a diminuição da barreira de ativação e estabiliza o metalaciclo intermediário do ciclo catalítico das reações de metátese aumentando a atividade desses catalisadores.^{8;9} Na (Figura 3) são apresentados complexos de Grubbs comerciais.

Figura 3: Catalisadores de Grubbs comerciais.

Complexo de Grubbs 1º geração (1995)

Complexo de Grubbs 1º geração (1995)

Complexo de Grubbs 2º geração (1999)

Complexo de Grubbs 2º geração (1999)

Fonte: adaptação de Ferreira e Silva, 2005 e Colacino et al., 2007.

Apesar de os catalisadores de Grubbs serem bastante estáveis, existe uma necessidade de novos catalisadores mais viáveis economicamente e robustos, para a produção industrial em larga escala. Levando em conta essa perspectiva, o catalisador seria gerado *in situ* a partir do pré-catalisador do tipo “não carbeno” usado como composto iniciante.¹⁰

1.1.2 Catalisadores de Ru - A pesquisa do Grupo Química inorgânica analítica

A literatura e um número razoável de pesquisas já comprovaram que os catalisadores de Ru têm apresentado melhor reatividade e seletividade aos catalisadores derivados de Ti, W e Mo. Nas reações orgânicas, na presença de água, ar e grupos funcionais que podem estar ligados à olefina (-OH, -COOH), os complexos de rutênio apresentam uma certa peculiaridade devido a sua estabilidade termodinâmica em diferentes estados de oxidação além de possuir orbitais **d** com grande extensão radial.^{11;12}

Nosso Grupo tem se voltado para pesquisar a síntese e aplicação de catalisadores em metáteses do tipo ROMP e ROMCP

(*RingOpeningMetathesisCopolymerization*), em meio aquoso ou orgânico. Existe o interesse no desenvolvimento de complexos de Ru^{II} e dRu^{III} com diversos ligantes ancilares contendo átomos de enxofre (II), fósforo (III) ou nitrogênio (III) como elementos de coordenação.¹³⁻²¹ Existe a cautela na produção de sistemas que propiciem a reatividade química mediante condições tropicais do Brasil (luz, calor e umidade; e até mesmo a presença de O_2).

O balanço eletrônico no complexo é explorado como uma ferramenta fundamental, buscando para tanto o uso de ligantes relativamente simples de serem adquiridos. O uso do efeito estérico é explorado dentro da conveniência

Estudos recentes alavancaram o desenvolvimento de complexos contendo simultaneamente ligantes de P e N trivalentes do tipo $[RuCl_2(P^{III})_x(N^{III})_y]$ ¹³⁻²¹. Foi observado o efeito das aminas cíclicas e acíclicas como ligantes ancilares na atividade catalítica. Algumas aminas que já foram utilizadas são: piperidina, peridroazepina, piridina, 4-picolina, 4-aminopiridina, isonicotinamida, N-(2-hidroxietil)-isonicotinamida, imidazol, 2-metilimidazol, pirazina, difenilamina, dietanolamina, trietanolamina, anilina ou trietilamina. Os rendimentos variaram de 30 a 100% à temperatura ambiente ou a 50 °C, com 1 a 5 minutos de reação, em $CHCl_3$, variando o tipo de ligante nitrogenado.

Pode-se citar como exemplo, o complexo penta-coordenado $[RuCl_2(PPh_3)_2(piperidina)]$.¹³ Esse complexo polimeriza prontamente norborneno (NBE) de forma quantitativa à temperatura ambiente, na presença de 5 mL de EDA (etil diazoacetato), sendo melhor que o complexo $[RuCl_2(PPh_3)_3]$.¹³ Isso ocorre usando a razão molar $[NBE]/[Ru]$ de até 5000, resultando em polímero monodisperso ($IPD = 1,05$) e com cadeias longas ($M_w \sim 106$). O centro metálico nesse polímero mostra-se ativo na presença de mais monômeros, caracterizando o processo de *living polymerization*. Esse complexo também mostrou boa reatividade com norbornadieno (NBD). Outro exemplo pertinente é com o complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2(peridroazepina)]$.¹⁷ Nesse caso, as reações são também quantitativas com esses dois monômeros (NBE e NBD), mas observou-se que podem ter diferentes velocidades de propagação e iniciação. Com desempenhos diferentes,

tem-se tido sucesso em copolimerização resultando em material com diferentes graus de ligações cruzadas.

Outro exemplo, é a obtenção de 62% de poliNBE (temperatura ambiente, 5 min, $[NBE]/[Ru] = 516$) com *fac*- $[RuCl_2(O-DMSO)(S-DMSO)_3]$. Na presença de NBu_4ClO_4 , o rendimento foi de 90%.¹⁸

A substituição um ou dois ligantes DMSO por piridina, imidazol ou 2-metilimidazol, a atividade catalítica diminui porque o complexo se torna muito inerte e os ligantes não tem sítio de polarização eletrônica, tornando sem efeito a presença de sais. Assim, o controle da esfera de coordenação pode ocorrer por um sal, combinando-se diferentes cátions e ânions com certo ligante, de forma a atender reações de ROMP com melhor eficiência.

1.2 Ligantes ancilares

Complexos de rutênio que tem fosfinas como ligantes apresentam um grau elevado de reatividade em direção a alcinos terminais.^{22;23}

A reação de polimerização via metátese, e consequentemente as propriedades dos polímeros sintetizados, dependem do tipo de metal empregado como catalisador. Se trata de um complexo, a atividade catalítica dos metais vai depender da sua configuração eletrônica e da natureza dos ligantes coordenados ao centro metálico que não são envolvidos diretamente na reação, os denominados ligantes ancilares.^{24;25} Assim, existe uma correlação íntima entre o número de elétrons nos orbitais *d* de valência do metal e os tipos de ligantes coordenados. Os ligantes de fósforos trivalentes (por exemplo, fosfinas - PR_3) são muito

utilizados em catálise homogênea por influenciarem na reatividade dos complexos por via eletrônica ao regular doação- σ e retrodoação- π de elétrons variando os substituintes R. Ainda, os grupos R podem ser volumosos, propiciando um controle estérico na esfera de coordenação do centro metálico para coordenação e ativação dos substratos.²⁵

Essas características refletem na ativação do substrato (olefina), bem como na coordenação dos produtos (nova olefina ou polímero).²⁶ Assim, a influência termodinâmica e o efeito cinético que os ligantes ancilares podem provocar

em catálise homogênea, em geral, são de importância significativa no rendimento e seletividade de reação.²⁵ Por exemplo, em estudos sobre a reatividade dos catalisadores de Grubbs de 1ª geração $[\text{RuX}_2(\text{PR}_3)_2(=\text{CHR})]$ em metátese de olefinas variando-se a fosfina (PR_3) e o haleto (X), observou-se que a atividade catalítica era maior quanto maior o ângulo de cone (figura 4) e maior o caráter doador-s da fosfina, e quanto menor e menos elétron-doador fosse o haleto.^{26,27 e 28}

Figura 4: Ângulo de cone (θ).

Fonte: Autoria própria

Em outros estudos, foi substituído uma ou duas fosfinas por carbenos N heterocíclicos no catalisador de Grubbs gerando os catalisadores de 2ª e 3ª gerações de Grubbs.^{26;28} Foi observado que carbenos N-heterocíclicos sobre o centro de rutênio melhorou o desempenho do catalisador e também as características dos polímeros sintetizados.^{26;28} Complexos metálicos com ligantes com características doadoras tais como aminas, despertam também interesse por causa da sua habilidade em labilizar ligantes *cis* ou *trans* posicionados aos ligantes.¹³⁻²¹

Assim, como os ligantes fosforados, os nitrogenados e outros ligantes podem ser empregados como ancilares, desde que auxiliem eletrônica e estericamente o catalisador. O íon $\text{Ru}^{(\text{II})}$ apresenta configuração eletrônica $4d^6 5s^0$. Como seus orbitais d têm grande extensão radial, apresenta-se com spin baixo ($d^6 \pi d^0 \sigma$), comportando-se como moderado receptor- π e bom doador- π de elétrons. Trata-se de um íon metálico próprio para ativação de substratos insaturados, tal como uma olefina. Com essas

características eletrônicas, é um bom íon metálico para se ligar a ligantes ancilares de fosfinas e aminastrivalentes.¹³⁻²¹

Um dos ligantes ancilares escolhido para o trabalho foi a tri-n-butilfosfina, P^nBu_3 , já foi alvo de pesquisa no passado por Lima-Neto em estudos de efeito-*trans* em aminas de rutênio, quando observou-se um comportamento diferenciado em relação a outras fosfinas e fosfitos, e isso ainda não tinha sido explorado.²⁹

1.3 Metátese de olefinas

Metátese é uma conjunção das palavras gregas *meta* (troca) e *tithemi* (lugar). Na química metátese tem o significado de troca de átomos ou grupos entre duas moléculas.³⁰⁻³⁵ Na (Figura 5) é representado uma específica reação de metátese de olefinas, denominada metátese cruzada, entre dois substratos insaturados. Ocorre a ruptura da ligação dupla originando a fragmentos alquilidênicos que se recombina formando novos substratos insaturados.³⁶

Figura 5: Reação de metátese de olefina.

Fonte: Autoria própria.

No final da década de 50, aconteceu a descoberta da reação de metátese, através de pesquisadores das indústrias *Du pont de Nemourus*, *companystandard oil of indiana* e *Philips petroleum company*.³⁷ No entanto ocorreram alguns contratempos para o desenvolvimento dessa reação. Entre as décadas de 50 até 80, os métodos catalíticos utilizados nas reações de metátese de olefinas partiam de multicomponentes homogêneos e sistemas heterogêneos inadequados, produzidos

principalmente por uma mistura de sais de metais de transição combinados com grupos alquilantes ou depositados em suportes sólidos, como por exemplo: $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, $\text{WCl}_6/\text{Bu}_4\text{Sn}$ e $\text{WOCl}_4/\text{EtAlCl}_2$.^{30;38} Um dos aspectos positivo para esses sistemas catalíticos utilizados eram que eles eram economicamente viáveis, apresentavam baixo custo e sua preparação era trivial. Isso permitiu a otimização de compostos para aplicação industrial, como por exemplo, neohexeno (3,3-dimetil-1-buteno), sendo um importante intermediário de Tonalide®, entre outros.^{30;35}

São conhecidos cinco tipos de metátese de olefinas (Figura 6): RCM ("RingClosingMetathesis"), ADMET ("AcyclicDieneMetathesis"), ROM ("RingOpeningMetathesis"), CM ("Cross-Metathesis") e ROMP ("RingOpeningMetathesisPolimerization") (figura 6). Normalmente as reações são reversíveis e, com um sistema catalítico apropriado, o equilíbrio pode ser deslocado em segundos, apesar de grandes razões $[\text{substrato}]/[\text{catalisador}]$.^{30;39}

Figura 6: Cinco Exemplos dos tipos de metátese de olefinas.

Fonte: Tomazek e Schatz, 2013.

Em 1971 Herisson e Chauvin esclareceram algumas lacunas desse mecanismo, que ficou conhecido como mecanismo via carbeno/metalociclobutano.⁴⁰

A unidade metalocarbeno mimetiza uma olefina, existindo a permuta dos carbonos insaturados. Isso possibilita a formação de um novo catalisador e uma nova olefina.⁴⁰ Ainda existe um debate acerca da real natureza dessa espécie formada pelo complexo metálico e o carbeno, onde alguns pesquisadores propõem que não se trata de uma nova espécie, mas sim de um estado de transição.⁴¹ Ainda se deve presta atenção que também é possível a formação de diferentes produtos em função da seletividade do complexo (Figura 7).

Figura 7: Ilustração do mecanismo para específica reação de metátese de olefinas.

Fonte: Autoria própria.

1.3.1 Aspectos gerais sobre a ROMP

Em particular, a ROMP tem tido muita atenção desde a década de 90 por propiciar a obtenção de macromoléculas com retenção da insaturação e com substituintes, de grande interesse nas áreas biológicas, eletrônicas e mecânicas.^{42, 43-47}

A etapa de iniciação da reação de ROMP é caracterizada pela coordenação da olefina ao complexo metalocarbeno para ocorrer a formação do intermediário metalociclobutano, com formação da primeira unidade polimérica (Figura 8).¹³⁻²¹ Na etapa de propagação, a nova espécie metalo-carbeno formada reage com mais unidades monoméricas, formando novamente os metalociclobutanos e crescendo a cadeia pela mesma sequência de reações. Isto continua até que todo o monômero seja consumido, uma vez que a unidade metalo-carbeno continua presente em uma das extremidades do polímero (*living polymerization*). A reação pode ser finalizada por adição de um agente de terminação de cadeia.

Figura 8: Ilustração do mecanismo para ROMP

Iniciação:

Propagação:

Terminação:

Fonte: CARVALHO et al, 2012, p. 792.

De uma maneira geral a metátese de olefinas vem crescendo bastante nas duas últimas décadas como uma poderosa técnica de síntese para formação de ligações carbono-carbono de maneira seletiva sob condições moderadas. Essa reação tem uma característica de propiciar uma via para a obtenção de moléculas insaturadas, onde o preparo por qualquer outra técnica possui um grau de dificuldade bastante elevado, e esse é uma das principais vantagens dessa reação, por isso a metátese de olefinas tem sido constantemente utilizada em sínteses orgânicas, na química medicinal e na química de polímeros.⁴⁸

1.4 Proposta de trabalho e justificativa

Para o presente trabalho considerando-se os resultados acumulados, concluiu-se que ligantes ancilares são benéficos e promissores para desenvolvimento de complexos alternativos para otimizar reações de ROMP. Observou-se que se pode utilizar ligantes comuns e que possuam grande variedade no mercado, bem como também de fácil manuseio e custo baixo. Principalmente com o pensamento de fácil manuseio, e na busca por uma fosfina alternativa para PPh_3 , elaborou-se a ideia de investigar complexos com a P^nBu_3 , P^nOc_3 e PPh_3 .

Foi considerada nas pesquisas até então como um ligante bom para evitar uma oxidação fácil dos complexos de Ru(II) em reações sem degasear, em atmosfera ambiente, dado seu caráter receptor- π de eletrons¹³. Por outro lado, estudos com PCy₃ propiciou complexo com grande atividade,⁴⁹ mas muito fácil de oxidar, dado o caráter doadora-s muito forte. Ainda, a PCy₃ não coordenada sofre também oxidação muito fácil, sendo difícil de manipulação, além de encarecer o seu uso porque tem que ser comprada em quantias pequenas. Espera-se que a PⁿBu₃ vai ao encontro de intensificar características de doação eletrônica e de impedimento estérico. É relativamente mais estável no ar e não exala odores como no caso de outras trialquilfosfinas ou triarilfosfinas. Assim tem-se como objetivo usar as fosfinas PⁿBu₃ e PⁿOc₃ como agente ancilar na esfera de coordenação do metal de rutênio.

As sínteses realizadas partindo da PⁿBu₃ e PⁿOc₃ com o precursor [RuCl₂(PPh₃)₃] para se obter complexos inéditos do tipo [RuCl₂(PⁿBu₃)_n(L)_m], e então aplicar em ROMP. Com o uso dessas fosfinas, espera-se alterar a atividade catalítica dos complexos de rutênio pela capacidade doadora de eletrons e estérica dos ligantes ancilares, comparado principalmente a complexos similares com PPh₃.¹³⁻²¹

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

- Sintetizar novos complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{L})_x]$, sendo $\text{L} = \text{P}^n\text{Bu}_3$ para aplicá-los como precursores catalíticos em reações de ROMP de olefinas cíclicas.
- Sintetizar novos complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{amina})]$, sendo amina = pirrolidina, piperidina ou peridroazepina, para aplicá-los como precursores catalíticos em reações de ROMP de olefinas cíclicas.

2.2. Objetivos específicos

- Aplicar o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{L})]$ e $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{amina})]$ como precursor catalítico na ROMP de NBE, NBD;
- Caracterizar os polímeros por GPC (Gel Permeation Chromatography) correlacionando os resultados com as características do iniciador.
- Caracterizar os polímeros por RMN ^1H e ^{13}C a fim de se obter informações das microestruturas obter a porção *cis-trans* de poliNBE.

3. Metodologia

3.1. Materiais

Todas as manipulações e procedimentos para sínteses dos complexos, estudos cinéticos, caracterizações e polimerizações foram realizadas em atmosfera de inerte de argônio ou nitrogênio grau super puro. Os reagentes $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$, trifenilfosfina (PPh_3), pirolidina (pir), piperidina (pip), peridrozepina (pep), etildiazoacetato (EDA), norborneno (NBE) e norbornadieno (NBD) foram adquiridos da Sigma Aldrich, usados como recebidos. Metanol, dmso, clorofórmio e acetona foram de origem Panreac, Tedia, Merck ou Lichrosolv de grau HPLC e usados sem purificação adicional. Solventes deuterados foram Sigma Aldrich. A temperatura ambiente (TA) é de $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

3.2. Síntese dos complexos

3.2.1 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (1)

O complexo foi produzido a partir da rota de síntese de Wilkinson e Stephenson.¹⁶ Primeiramente solubilizou-se 11,6 mmol (3,06 g) de trifenilfosfina (PPh_3) em 50 mL de metanol em temperatura de refluxo ($\sim 65^\circ\text{C}$). Depois da solubilização total da PPh_3 adicionaram-se 1,93 mmol de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,40 g). Deixa o sistema agitando em refluxo por 4 h, observando-se a formação de um precipitado de cor marrom escura. Logo em seguida, o precipitado foi filtrado e lavado 5 vezes com metanol e seco a vácuo; Rendimento = 83%. A Figura 9 ilustra a síntese do complexo.

Figura 9: Ilustração para a síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (1).

Fonte: Autoria própria.

3.2.2 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)]$ (2)

Dissolveu-se o ligante tri-*n*-butilfosfina (P^nBu_3) (1,3 mmol) em 50 mL de tolueno, e em seguida adicionou-se o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (1 mmol). A solução ficou em agitação constante e refluxo por 3 horas. Em seguida, o tolueno foi removido mediante pressão e o resíduo foi dissolvido em uma quantidade mínima de acetona (2 mL) até que o composto fosse totalmente solubilizado. Adicionou-se uma mistura de hexano e éter etílico (70/30%) para ocorrer a precipitação. O precipitado marrom alaranjado foi filtrado via cânula e seco à vácuo. Rendimento 67 %. A Figura 10 ilustra o procedimento de síntese.

Figura 10: ilustração da síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)]$ (2)

Fonte: Autoria própria

3.2.3 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{pir})]$ (3)

A síntese teve início a partir da solubilização do dímero $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ (0,49mmol) em metanol (20 mL) e em seguida foram adicionados dois equivalentes de pirrolidina(pir) (0,98mmol). A solução foi mantida em refluxo (65 °C) por 5 horas. Após esse período, o metanol foi removido mediante pressão e o sólido residual de cor laranja lavado quatro vezes com hexano, filtrado via cânula e seco à vácuo. A Figura 11 ilustra o procedimento de síntese. Rendimento = 81%.AE. Teórico: para $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{NRu}$: C, 47,41; H, 6,28; N, 3,46%; Experimental: C, 46,9; H, 6,28; N, 3,57%).

Figura 11: Ilustração da síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{pir})]$ (3).

Fonte: Autoria própria.

3.2.4 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{pip})]$ (4)

O dímero $\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})_2$ (0,49 mmol) foi solubilizado em metanol (20 mL) e em seguida foram adicionados dois equivalentes de piperidina (pip) (0,98mmol). A mistura ficou em refluxo (65 °C) por 5 horas. Após esse período, o metanol foi removido mediante pressão e o precipitado de cor laranja foi lavado com hexano quatro vezes, filtrado via cânula e seco à vácuo. A Figura 12 ilustra o procedimento de síntese. Rendimento = 86%.AE. Teórico: para $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{NRu}$: C, 46,04; H, 6,44; N, 3,58%; Experimental: C, 45,89; H, 5,79; N, 3,63%).

Figura 12: ilustração da síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{pip})]$ (4).

Fonte: Autoria própria.

3.2.5 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{per})]$ (5)

O dímero $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ (0,49 mmol) foi solubilizado em metanol (20 mL) e em seguida foi adicionado dois equivalentes de peridrozepina (per) (0,98? mmol). A mistura ficou em refluxo (65 °C) por 5 horas. Após esse período, o metanol foi removido mediante pressão e o precipitado de cor laranja lavado quatro vezes com hexano, filtrado via cânula e seco à vácuo. A Figura 13 ilustra o procedimento de

síntese. Rendimento = 86%. AE. Teórico: para $C_{17}H_{30}Cl_2NRu$: C, 48; H, 7,86; N, 3,86%; Experimental: C, 46,9; H, 7,86; N, 2,89%).

Figura 13: ilustração da síntese do complexo $[RuCl_2(p\text{-cimeno})(per)]$ (5)

Fonte: Autoria própria.

3.3. Cinética de formação dos complexos $[RuCl_2(p\text{-cimeno})(amina)]$

A cinética de formação dos complexos do tipo $[RuCl_2(p\text{-cimeno})(amina)]$ foram acompanhados a partir de experimentos realizados por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), utilizando diferentes proporções molares dos ligantes aminas (pir; pip; per) em relação ao precursor $[RuCl_2(p\text{-cimeno})]_2$. A um balão de fundo redondo(?) de 10 mL contendo metanol (5 mL) e termostatizado a 30 ou a 65°C, foi adicionado o complexo precursor mediante agitação até sua total solubilização. Numa cubeta de quartzo, devidamente termostatizada a 30 ou a 65 °C, contendo 2,5 mL de CH_3OH foram adicionados 300 μL da solução com o precursor, de tal maneira que o volume final na cubeta fosse 3 mL. Foi então adicionado o ligante amina e iniciou a aquisição dos espectros eletrônicos na região de 200 a 800 nm, com intervalos de 20 minutos entre cada medida. Cada experimento foi realizado em duplicata. Na figura 7 é ilustrado um esquema de como foram realizados os experimentos, e na tabela 4 é especificado as quantidades molares para complexo e ligante.

Figura 7: ilustração dos experimentos cinéticos de formação dos complexos com aminas.

Fonte: autoria própria.

Tabela 4: Proporções molares para os estudos cinéticos de formação dos complexos 3,4 e 5.

Ordem	[RuCl ₂ (<i>p</i> -cimeno)] ₂ (mmol)	Ligante – pir (µL)
1º	3,26x10 ⁻²	2x – 5,26
2º	3,26x10 ⁻²	4x – 10,52
3º	3,26x10 ⁻²	8x – 21,04
4º	3,26x10 ⁻²	16x – 42,08
Ordem	[RuCl ₂ (<i>p</i> -cimeno)] ₂ (mmol)	Ligante – pip (µL)
1º	3,26x10 ⁻²	2x - 6,44
2º	3,26x10 ⁻²	4x – 12,88
3º	3,26x10 ⁻²	8x – 25,76
4º	3,26x10 ⁻²	16x – 51,52
Ordem	[RuCl ₂ (<i>p</i> -cimeno)] ₂ (mmol)	Ligante – per (µL)
1º	3,26x10 ⁻²	2x - 8
2º	3,26x10 ⁻²	4x - 16
3º	3,26x10 ⁻²	8x - 32
4º	3,26x10 ⁻²	16x - 64

Fonte: autoria própria.

3.4. Procedimento geral para ROMP

Para os polímeros que foram feitos com o complexo **1** e **2**, utilizou-se razões molares de 1 de complexo para 1000, 5000 ou 10000 de monômero. Dissolveu-se uma quantidade de monômero (norborneno ou norbornadieno) em 2,0 mL de CHCl_3 e 1,0 mg de um dos complexos, a 25 ou 50 °C. Em seguida, adicionou-se 5 μL etildiazoacetato (EDA). Após o tempo de reação estabelecido de 10 a 60 minutos, os polímeros foram precipitados com adição 2-5 mL de metanol. O rendimento de reação foi calculado a partir da massa de cada polímero obtido, o qual foi previamente seco em estufa à vácuo à 40 ± 1 °C até sua estabilização. As reações de polimerização foram feitas em duplicatas.

Para os polímeros com os complexos **3**, **4** e **5** e com o complexo precursor destes, seguiu-se o procedimento experimental acima, com diferença no volume do solvente CHCl_3 (1 mL) para as polimerizações com norborneno. Nos experimentos com o monômero norbornadieno, o volume utilizado foi de CHCl_3 (500 μL), essa mudança na metodologia foi para se obter polímeros compactos. A Figura 13 ilustra o procedimento geral das reações de ROMP.

Figura 13: Procedimento geral para a ROMP.

Fonte: Autoria Própria.

3.5. Instrumentação

3.5.1. Ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e análise elementar

As medidas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR, do inglês *ElectronParamagneticResonance*) X-band/ $\sim 9,85$ GHz (Bruker EMX plus) foram realizadas em uma cavidade retangular com campo magnético de modulação 100 e

amplitude de modulação de 4 G à 77 K. Este equipamento está localizado nos Laboratório de Química Inorgânica e Analítica do Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP).

Análise elementar (CHN) foi realizada em um Perkin-Elmer CHN 2400. Este equipamento pertence ao Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP) e encontra-se na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI).

3.5.2. Espectrometria de massas

As medidas dos espectros de massa foram realizadas usando um espectrômetro de massas Agilent 6130 quadrupolo, utilizando como solvente acetonitrila. Este equipamento pertence ao Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP) e encontra-se na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI).

3.5.3. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

As medidas de infravermelho foram realizadas no espectrofotômetro Bomem FTIR MB 102. As amostras dos complexos e os ligantes foram preparados em pastilhas de KBr na razão de 1:100 (complexo:KBr). Este equipamento pertence ao Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP) e encontra-se na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI- II).

3.5.4. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

As medidas dos espectros de absorção na região do UV-Vis dos complexos foram realizadas nos espectrofotômetros Varian modelo Cary 500NIR ou HITACHI modelo U-3501, usando cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm, em clorofórmio. Estes equipamentos estão localizados nos Laboratório de Química Inorgânica e Analítica do Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP).

3.5.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

As medidas dos espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e ^1H foram realizadas no equipamento Bruker DRX-400 ou Bruker DRX-500, em clorofórmio deuterado (CDCl_3). Este equipamento pertence ao Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP) e encontra-se na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI).

3.5.6. Voltametria cíclica

Os voltamogramas cíclicos dos complexos foram registrados em um Potenciostato Princeton Applied Research (PAR) Model 264, usando como eletrodo de trabalho o carbono vitreo, como contra-eletrodo um fio de Pt (diâmetro de 0,1 mm) e como eletrodo de referência prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). O eletrólito usado foi o hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBA) em CHCl_3 na concentração de 0,10 M e os complexos na concentração de 0,001 M. Este equipamento encontra-se no Laboratório de Química Inorgânica e Analítica do Instituto de Química de São Carlos (IQSC).

4. Resultados e discussões

Afim de melhorar o entendimento, os resultados e discussões foram divididos em três partes. A primeira parte aborda alguns conceitos sobre as técnicas que foram utilizadas para caracterização dos compostos. A segunda parte aborda a caracterização do complexo **2** e os resultados dos rendimentos dos polímeros onde o complexo **2** foi utilizado na reação de ROMP. A terceira parte aborda a caracterização dos complexos **3**, **4** e **5** e seus respectivos resultados das reações de polimerização que eles foram empregados.

4.1. PARTE I – Discussões das técnicas

4.1.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

A maioria dos compostos que possuem ligações covalentes, sejam orgânicos ou inorgânicos, absorvem inúmeras frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Numa determinada amostra, as partículas que a formam estão constantemente em movimento. Sendo assim, o objetivo central da espectroscopia vibracional é estudar os efeitos das perturbações, de um determinado composto. Essa perturbação pode ser classificada de três modos: translacional, rotacional e vibracional (QUAGLIANO e VALLARINO, 1973).

A espectroscopia no infravermelho é fundamentada no fato que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações bem características delas próprias. Ao irradiar luz infravermelha sobre uma substância, a energia vinculada a essa luz é eficiente para proporcionar mudanças nos níveis de energia vinculados aos modos vibracionais nas partículas componentes da substância.

As ligações de um modo geral apresentam seis tipos vibracionais.(SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000). Os dois primeiros são os estiramentos simétricos e assimétricos. No estiramento simétrico em H-C-H, os

átomos de hidrogênios se afastam e se aproximam do átomo central de carbono em distância iguais, sem alterar o ângulo de valência; não existe mudanças no momento polar e a vibração é inativa para o IR. No estiramento assimétrico, um átomo de hidrogênio se aproxima e o outro se afasta do átomo de carbono, existindo mudanças do momento polar.

Quando o sistema triatômico (H-C-H) faz parte de uma molécula maior, são apresentados os outros quatro tipos de vibrações de flexão ou deformação que causarão oscilações nos átomos, no grupo como um todo e perpendicular à sua ligação química, classificadas como: *twisting*, *bending*, *rocking* e *wagging*(3). O *twisting* apresenta deformação fora do plano; a unidade estrutural oscila de um lado para outro em torno da ligação que a une ao resto da molécula. Já no *bending* a deformação ocorre no plano; os átomos conectados ao átomo central se aproximam e se afastam entre si com alteração do ângulo de valência simétrico ao plano. No *rocking* ocorre flexão no plano; a unidade estrutural oscila de um lado para outro no plano de simetria da molécula. Por fim, no *wagging* ocorre a flexão fora do plano; a unidade estrutural oscila de um lado para outro, em um plano perpendicular ao plano de simetria da molécula.

A importância de usar essa técnica quando estudamos compostos de coordenação está relacionado diretamente com os ligantes, uma vez que sinais característicos dos ligantes podem ser identificados no espectro do complexo. Além disso, os deslocamentos de sinais podem ser explicados, de modo a reforçar a teoria de o ligante fazer parte da composição do composto almejado.

4.1.2. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A espectroscopia no ultravioleta visível está relacionada com a espectroscopia de fótons (REF). A irradiação de luz nessa região em um determinado material possibilita que ocorra transições eletrônicas entre orbitais das espécies que formam a substância em estudo. As transições mencionadas estão relacionadas a valores específicos de energia, por consequência, dos comprimentos de onda, e da intensidade da transição. Isso se deve ao fato de os níveis de energia dos orbitais terem uma dependência direta com as espécies químicas que a formam.

Essa técnica é bastante utilizada na caracterização de complexos de metais de transição por ser capaz de evidenciar se o ligante constitui a esfera de coordenação do centro metálico. Para isso, basta procurar e identificar no espectro do complexo bandas características que o ligante pode provocar ao ligar-se ao metal. Os espectros de UV-Vis dos complexos de metais de transição surgem como resultado de transições eletrônicas, da mesma forma que acontece com compostos orgânicos. Existe mais de um tipo de transição eletrônica, ou excitação, dependendo da natureza do material em estudo. O espectro é formado a partir da combinação dos diferentes tipos de transições à medida que acontecem dentro da substância.

4.1.3. Espectroscopia de massas

4.1.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

A espectrometria de massas (EM) é uma técnica na qual íons gasosos da amostra são gerados e separados de acordo com suas razões massa/carga (m/z)¹⁰. É uma técnica que produz informações acerca da composição química do material analisado. Com a finalidade de elucidação estrutural, a espectroscopia de massas normalmente é usada para determinação da massa molecular, propiciando a fórmula molecular do analito. As informações obtidas são analisadas em conciliação com outras técnicas espectroscópicas, afim de ter uma elucidação completa da substância em estudo.

4.1.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

A ressonância magnética nuclear (RMN) é considerada uma das técnicas mais relevantes para a elucidação estrutural de uma molécula, desde moléculas simples com poucos átomos ou moléculas mais complexas como as proteínas. Essa técnica possibilita a detecção de diversos núcleos; os principais são ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si e ^{31}P .

O princípio da espectroscopia de RMN é fundamentada na absorção e emissão de radiação eletromagnética. Isso acontece quando os núcleos de determinados átomos imerso num campo eletromagnético estático são expostos a um segundo campo magnético oscilante. As informações retiradas desse experimento para caracterizar o analito são obtidos num espectro de ressonância

magnética nuclear. Neste são obtidos dados de deslocamento químico, os quais são tomados contra o padrão; geralmente tetrametilsilano.

Essa análise além de ter como aplicabilidade a elucidação estrutural das moléculas, ela possui outras aplicações como abertura de fórmulas de produtos, a fim de identificar os componentes individuais destes; identificação das impurezas de elementos desconhecidos em amostras complexas; quantificação dos componentes de uma amostra; controle de qualidade de grandes quantidades de produtos químicos, produtos farmacêuticos, produtos naturais, nutracêuticos e alimentos; identificação de materiais; estudos de temperatura e cinéticos em misturas de reação e determinação de enantiômeros.

Nos espectros de RMN os sinais que aparecem são referentes a quantidade de átomos em volta dos quais a densidade eletrônica é diferente. Quando mais de um átomo possui a mesma densidade, eles aparecem sobre o mesmo sinal.

Sendo assim, é plausível utilizar essa técnica para a caracterização dos complexos. Nesta perspectiva, experimentos de RMN de ^{13}C e ^1H tanto dos complexos novos, como do precursor e dos ligantes foram obtidos. Nos espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C , os deslocamentos químicos (δ ; ppm) são referentes ao deslocamento do CHCl_3 presente em pequenas quantidades no CDCl_3 , respectivamente, 7.27 ppm e 77 ppm.

4.1.6. Voltametria cíclica

A voltametria é uma análise eletroanalítica que está fundamentada nos fenômenos que acontecem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície REF. A técnica de voltametria é considerada como dinâmica, devido a cela eletroquímica ser operada na presença de corrente elétrica ($i > 0$) que, por sua vez, é determinada em função da aplicação controlada de um potencial.³⁰

Os dados obtidos do analito, para essa técnica, ocorre através da medição da magnitude da corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. As celas eletroquímicas usadas no experimento podem ser compostas por dois, três ou mesmo quatro eletrodos. Nos

experimentos realizados no presente trabalho, utilizou-se três eletrodos (platina como eletrodo de trabalho e o como contra eletrodo ou eletrodo auxiliar; Ag/AgCl como eletrodo de referência).

Essa técnica tem diferentes meio de aquisição. A variação dos métodos voltamétricos está relacionado com as etapas feitas antes ou durante a medida do sinal, como a pré-concentração de analito, ou direção ou inversão da direção da varredura de potencial. A definição de qual método será utilizado vai estar relacionado com quais informações qualitativa ou quantitativa que se desejam obter sobre o analito em estudo.

O método usado nos experimentos deste trabalho, foi a técnica de voltametria cíclica. A aplicabilidade da voltametria cíclica está atrelada a sua eficiência de produzir rapidamente informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos.²⁸

4.2. PARTE II – Caracterização do complexo 2 e Polimerizações

4.2.1. Ressonância paramagnética elétrons – (EPR)

O complexo **1** $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)]$ apresentou um sinal no espectro de EPR, como mostra a figura 13. Com isso, pode-se propor que os complexos apresentam uma estrutura geométrica do tipo bipirâmide trigonal e que o centro de rutênio, encontra-se no estado de oxidação + 2, com configuração eletrônica $4d^6$.

Figura 11: Espectro de EPR do complexo **2**.

Fonte: Autoria própria.

3.1.2. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível – (UV-Vis)

A técnica de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis foi empregada com o propósito de averiguar o comportamento do complexo **1** em solução, tendo como solvente o clorofórmio. A figura 14 mostra o espectro de absorção na região do UV-Vis para o complexo **1** (verde) e sobreposto ao espectro do novo complexo encontra-se o espectro do complexo precursor (preto). Observa-se no complexo **1** duas bandas; uma banda intensa na região do ultravioleta com o máximo em 354 nm e a segunda banda pouco intensa com um máximo de 492 nm. É visível que o complexo **1** apresenta características diferentes do espectro precursor, caracterizando assim a formação do complexo **1**.

Figura 12: Espectro na região do ultravioleta e visível dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^i\text{Bu}_3)]$, (verde) e do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (preto) em CHCl_3 .

Fonte: Autoria própria.

Os estudos cinéticos para o complexo **1** em solução é ilustrado na figura

Figura 13: Espectro na região do ultravioleta e visível dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^i\text{Bu}_3)]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Oct}_3)]$ em CHCl_3 , durante 2h; $[\text{Ru}] - 10^{-3}$

16. O complexo **1** apresentou um aumento de intensidade da banda 492 nm e o decaimento de intensidade da banda em 354 nm, com ponto isobético em 395 nm. Esse comportamento pode estar relacionado à labilização de fosfina da esfera de coordenação, que acarreta a formação de dímeros. Com a perda de um ligante, o metal fica deficiente eletronicamente.

3.1.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho – (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho em pastilhas de KBr para o complexo sintetizado **1** (preto), o ligante PBut_3 (azul) e complexo precursor (vermelho) estão ilustrados na figura 16 e a tabela 2 apresenta as principais atribuições realizada.

Figura 14: Espectros vibracionais na região do infravermelho em pastilha de KBr ligante tri-n-butilfosfina (azul), complexo **01** (preto) e do complexo precursor (vermelho).

Fonte: autoria própria.

Ligante	Frequência vibracional (cm ⁻¹)	Intensidade	Atribuições
PPh₃	3056	fraca	v (C-H) sp ²
	1476; 1427	fraca	v (C=C)
	1086	fraca	v (P-C)
	735; 692	forte	δ (C-H)
	545; 508	média	v (P-Ph)
PBut₃	2958; 2860	média	(C-H)

Tabela 1: Atribuições das bandas do espectro vibracional para o complexo **2**.

Fonte: Autoria própria

Banda em 3056 cm⁻¹ é típica de compostos aromáticos que estão relacionados aos modos vibracionais de estiramento axial v(C-H). Na região 1476-1427 cm⁻¹ observa-se bandas de intensidade fraca de estiramento v (C=C). Essas bandas são relacionadas aos anéis aromáticos do ligante trifenilfosfina (PPh₃).

O estiramento $\nu(\text{P-C})$ geralmente está presente na região de 1088 cm^{-1} e no espectro acima observou-se um estiramento na região de 1086 cm^{-1} . Na região de $735\text{--}692\text{ cm}^{-1}$ pode ser associada às fosfinas que possuem a ligação P-Ph ; acontece vibrações de deformação angular fora do plano $\delta(\text{C-H})$. O complexo **01** tem bandas que se encontra na região de $3069\text{--}2755\text{ cm}^{-1}$ que são características do estiramento (C-H) do ligante P^nBu_3 .

3.1.4. Ressonância magnética nuclear – (RMN)

Na figura 19 são ilustrados os espectros de ressonância nuclear magnética de ^1H do ligante P^nBu_3 , do complexo precursor e do complexo **01**, respectivamente.

No espectro de RMN ^1H em CHCl_3 do complexo **1** é possível observar um sinal em $0,94\text{ ppm}$ referente ao tripleto dos átomos de hidrogênios da metila da tri-*n*-butilfosfina. Por serem os átomos de hidrogênios mais blindados, eles são localizados em menor valor de ppm. Observa-se também uma pequena variação de deslocamento para o ligante coordenado e o ligante livre. Os átomos de hidrogênio da metila no ligante livre encontra-se em $0,87\text{ ppm}$; ou seja, quando ocorre a coordenação da P^nBu_3 ao complexo precursor, ele fica menos blindado devido aos efeitos indutivos dada à proximidade do centro metálico. Para os átomos de hidrogênios dos metilenos do complexo **1** observar-se um multiplete entre $1,42\text{--}1,71\text{ ppm}$. Mais uma vez ocorre uma pequena variação para os hidrogênios coordenado e os hidrogênios livre. Na tabela 4 encontra-se todos os valores citados.

Tabela 2: Atribuições dos picos do espectro de RMN ^1H I para o ligante P^nBu_3 , o complexo

Composto	$\text{CH}_3(\text{P}^n\text{Bu}_3)$	$\text{CH}_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)$	H (do anel aromático)
P^nBu_3	$0,87\text{ ppm}$	$1,33\text{--}1,65\text{ ppm}$	---
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	---	---	$7,42\text{--}7,70\text{ ppm}$
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)]$	$0,94\text{ ppm}$	$1,42\text{--}1,71\text{ ppm}$	$7,42\text{--}7,70\text{ ppm}$

precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e o complexo novo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)]$.

Fonte: Autoria própria.

Figura 15: Espectros de ^1H em CHCl_3 ligante tri-n-butilfosfina (marrom), complexo precursor (azul) e do complexo **2** (verde).

Fonte: Autoria própria.

3.1.5. Voltametria cíclica

A figura 22 ilustra o voltamograma do complexo precursor. O voltamograma cíclico do $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ mostra um processo redox correspondente ao par redox $\text{Ru(III)}/\text{Ru(II)}$ com o pico anódico em + 0,72 V e o pico catódico em + 0,25 V. O pico anódico em + 1,01 V pode estar relacionada à isomerismo de ligação ou reorganização da esfera de coordenação.

Figura 16: voltamogramas dos complexos **1** e **2**.

Fonte: Autoria própria.

O voltamograma do complexo **1**, é apresentada na figura 23. O voltamograma do complexo **1** apresentou apenas um par redox com pico anódico +0,32 V e o pico catódico em -0,12. Relacionando o par redox do complexo precursor com o complexo **1** é visível notar o efeito da coordenação da tri-*n*-butilfosfina, que teve uma diminuição significativa no valor de potencial, colocando o complexo mais suscetível a oxidação. Por outro lado, isso implica em uma maior densidade de elétrons no centro metálico, deixando-o mais ávido para doação sigma ou pi de elétrons a ligantes insaturados, tais como olefinas.

3.1.6. Resultados das polimerizações

Foram realizados experimentos em diferentes reações molares de monômeros (1000, 5000 e 10000)/complexos, em temperatura de 25 e 50 °C, tempo de reação de 10 a 60 minutos, utilizando o complexo **1** e o precursor, afim de averiguar a reatividade catalítica do complexo **1** frente à do precursor. Os gráficos abaixo trazem as condições e os rendimentos para cada experimento realizado. Os resultados são médias das reações realizadas em duplicata. Em linhas gerais, observa-se que o complexo **2** apresentou melhores rendimentos do o complexo **1**. A 50 °C parece que ocorre decomposição do complexo, talvez por ocorrência de dimerização ocasionada por perda rápida de ligante fosfina. Digno de nota que a reatividade com NBD foi 30 a 50% melhor.

Figura 17: Rendimentos de ROMP com complexos 1 e 2 em função do tempo a 25 ou a 50 °C. .

- Razão de 1000 de monômero (norborneno ou norbornadieno)

- Razão de 5000 de monômero (norborneno)

Monômero - NBE

- Razão de 10000 de monômero (norborneno)

Monômero - NBE

5 Conclusões

O novo complexo **01** e **02** foi sintetizado com sucesso a partir da reação da tri-n-butilfosfina com o complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$. Depois da sua síntese ele foi devidamente caracterizado por técnicas espectroscópicas e analíticas RMN ^1H , FT-IR, voltametria, (EPR). Com os dados adquiridos das análises pode se propor que o complexo **01** e **02** são complexos pentacoordenado com geometria bipirâmide trigonal. Os primeiros experimentos de polimerização com o complexo **01**, frente ao complexo precursor apresentou rendimentos significativos.

Os complexos **01** e **02** sintetizados, serão investigados por espectrofotometria de FTIR em regiões abaixo de 400 cm^{-1} a fim de determinar a melhor localização espacial dos íons cloretos. Serão também realizadas análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear RMN ^{31}P . Para o complexo **02** será realizado análises mais minuciosas com o propósito de melhor caracterização.

REFERÊNCIAS

1. LAIDLER, K. J.. A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics (IUPAC Recommendations 1996). **Pure And Applied Chemistry**, [s.l.], v. 68, n. 1, p.149-192, 1 jan. 1996. Walter de Gruyter GmbH.
- 2.
3. WILKINSON, G. (1952). «The Preparation and Some Properties of Ruthenocene and Ruthenocinium Salts». **J. Am. Chem. Soc.** 74 (23): 6146.
4. TROST, B. M., TOSTE, F. D., PINKERTON, A. B. Non-metathesis ruthenium catalyzed C-C bond formation. **Chemical reviews**, 101, 2067-2096, 2001.
5. SCHROCK, R. R.; Journal Molecular Catalysis A: **Chemical**; 2004, 213, 21.
6. GRUBBS, R. H.; Tetrahedron, 2004, 60, 7117-7140
7. BIELAWSKI, C. W.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. **Prog. Polym. Sci.** v. 32, p. 1–29, 2007.
8. TRINKA, T. M.; GRUBBS, R. H.; **Accounts of Chemical Research**, 2001, 34, 18-29.
9. HUANG, J.; STEVENS, E. D.; NOLAN, S. P.; PETERSEN, J. L., **J. Am. Chem. Soc.**, 1999, 121 2674-2678
10. SANTANA, S. A. A.; CARVALHO, V. P.; LIMA-NETO, B. S. DMSO molecule as ancillary ligand in Ru-based catalysts for ring opening metathesis polymerization. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 21, p. 279–287, 2010.
11. COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; MURILLO, C. A.; BOCHMANN, M. **Advanced Inorganic Chemistry**, Wiley-Interscience, 1999.
12. PIGNOLET, L. H. Homogeneous catalysis with metal phosphine complexes. Plenum Press, 1983.
13. (a) MATOS, J. M. E.; LIMA NETO, B. S., **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 222, 81, 2004; (b) R. J. FERNANDES, T. B. SILVA, B. S. LIMA-NETO AND R. L. A. HAIDUKE, **J. Mol. Catal. A Chem.**, 410, 58, 2015.
14. MATOS, J. M. E.; LIMA NETO, B. S., **Catal. Today**, 107, 282, 2005.
15. MATOS, J. M. E.; LIMA NETO, B. S., **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 240, 233, 2005.

16. SÁ, J. L. S.; LIMA NETO, B. S., **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 304, 187, 2009.
17. SÁ, J. L. S.; VIEIRA, L. H.; NASCIMENTO, E. S. P.; LIMA NETO, B. S. **Appl. Catal. A: General**, 374, 194, 2010.
18. (a) SANTANA, S. A. A.; CARVALHO JUNIOR, V.; LIMA NETO, B.S., **J.Braz. Chem. Soc.**, 21, 279, 2010; (b) BORIM, P.; LIMA-NETO, B. S.; GOI, B. E.; CARVALHO-JR, V. P., **Inorg. Chim. Acta.**, 456, 171, 2017
19. MATOS, J. M. E.; LIMA NETO, B. S., **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 259, 286, 2006.
20. SILVA SÁ, J. L.; NASCIMENTO, E. S. P.; FONSECA, L. R.; LIMA-NETO, B. S., *J. Appl. Pol. Sci.*, 127, 3578, 2013
21. FONSECA, L. R.; NASCIMENTO, E. S. P.; SILVA SÁ, J. L.; LIMA-NETO, B. S., **New J. Chem.**, 39, 4063, 2015.
22. RUIZ, N.; PÉRON, D.; SINBANDITH, S.; DIXNEUF, P. H.; BALDOLI, C.; MARIORANA, S. Bimetallic Cr, Ru alkenylcarbenoderivatives, synthesis from organometallic prop-2-yn-ols and stereochemical aspects. **J. Organomet. Chem**, 533: 213, 1997.
23. STEPNIKA, P. e GYLPEŠ, R. Ferrocene-capping (η^6 - hexamethylbenzene) ruthenium (II) methoxycarbonyls: syntheses, structure, and electrochemistry. *Organometallics*, 16: 5089, 1997. COTTON, F.A.; WILKINSON, G.; MURILLO, C. A.; BOCHMANN, M., **Advanced inorganic chemistry**, 6^a ed., Wiley, New York, 1999.
24. (a) PIGNOLET, L. H., Homogeneous catalysis with metal phosphine complexes, Plenum Press, New York, 1993; (b) HEGEDUS, L.S., Transition metals in the synthesis of complex organic molecules, University Science Books, Mill Valley, 1994; (c) TOLMA, C.A., **Chem. Rev.**, 77, 313, 1977.
25. (a) IVIN, K. J.; MOLL, J. C. Olefin metathesis and metathesis polymerization, Academic Press, New York, 1997; (b) GRUBBS, R. H. (Ed), Handbook of metathesis, Wiley-VCH, Weinheim, 2003; (c) GRELA, K. (Ed.), Olefin Metathesis: Theory and practice, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2014.
26. DIAS, E. L.; NGUYEN, T.; GRUBBS, R. H., **J. Am. Chem. Soc.**, 119, 3887, 1997.
27. SANFORD, M. S.; LOVE, J. A.; GRUBBS, R. H., **J. Am. Chem. Soc.** 123, 6543, 2001.
28. BIELAWSKI, C. W.; GRUBBS, R. H., *Progr. Pol. Sci.* 32, 1, 2007.
29. HOFFMAN, P. R.; CAULTON, K. G., **J. Am. Chem. Soc.**, 97, 4221, 1975.

30. IVIN, K. J.; MOL, J. C. **Olefin metathesis and metathesis polymerization**. New York: Academic Press, 1997.
31. FRANCE, M. B.; UFFELMAN, E. S. Ring-opening metathesis polymerization with a well-defined ruthenium carbene complex: an experiment for the undergraduate inorganic or polymer laboratory. **Journal of Chemical Education**, v. 76, p. 661, 1999.
32. BIELAWSKI, C. W.; GRUBBS, R. H. **Living ring-opening metathesis polymerization**. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 1-29, 2007.
33. 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: - "Brazilisromping it!". **Química Nova**, v. 30, p. 431-435, 2007.
34. FREDERICO, D.; BROCKSOM, U.; BROCKSOM, T. J. A reação de metátese de olefinas: reorganização e ciclicação de compostos orgânicos. **Química Nova**, v. 28, p. 692-702, 2005.
35. MOL, J. C. Industrial applications of olefin metathesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 213, p. 39-45, 2004.
36. Mol, J. C.; **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 2004, 213, 39.
37. BUFFON, R. Catálise por compostos de coordenação. **Chemkeys**, v.1, p. 1-42, 2002.
38. SCHWAB, P.; GRUBBS, R.H.; ZILLER, J.W. Synthesis and applications of $\text{RuCl}_2(=\text{CHR}')(\text{PR}_3)_2$: the influence of the alkylidene moiety on metathesis Activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118 p. 100–110, 1996.
39. TOMAZEK, J.; SCHATZ, J. Olefin metathesis in aqueous media. **Green Chemistry**, v.15, p.2317, 2013.
40. HERISSON, J.L.; CHAUVIN, Y. Catalyse de transformation des olefines par les complexes du tungstene. **Makromol. Chemistry**, v. 141, p. 161-176, 1971.
41. ADLHART, C.; HINDERLING, C.; BAUMANN, H.; CHEN, P. Mechanistic Studies of Olefin Metathesis by Ruthenium Carbene Complexes Using Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry. **Journal of the american chemical society**, v. 122, p.8204–8214, 2000.

42. MATOS, J. M. E.; BATISTA, N. C.; CARVALHO, R. M.; SANTANA, S. A. A.; PUZZI, P. N.; SANCHES, M.; LIMA NETO, B. S., **Quím. Nova**, 30, 431, 2007.
43. MOL, J. C., J. **Mol. Catal. A: Chem.**, 213, 39, 2004.(a) VOUGIOUKALAKIS, G. C., *Molecules*, 21, 1751, 2016; (b) SO, L.C.; FAUCHER, S.; ZHU, S., **Prog. Polym. Sci.**, 39, 1196, 2014; (c) HOLLAUF, M.; TRIMMEL G.; KNALL, A.-C., *Monatsh. Chem – Chem. Monthly*, 146, 1063, 2015; (d) NOMURA K.; ABDELLATIF, M.M., *Polymer*, 2010, 51, 1861; (e). LEITGEB, A.; WAPPEL J.; SLUGOVIC, C., *Polymer* 2010, 51, 2927; (f). SUTTHASUPA, S.; SHIOTSUKI, M.; SANDA, F., *Polymer J.*, 42, 905, 2010; (g) TASDELEN, M.A.; KAHVECI M.U.; YAGCI, Y., **Prog. Polym. Sci.**, 36, 455, 2011; (h) HOVEYDA, A.H.; GILLINGHAM, D.G.; VAN VELDHUIZEN, J.J., KATAOKA, O.; GARBER, S.B.; KINGSBURY, J.S.; HARRITY, J.P.A.; *Org. Biomol. Chem.*, 2, 8, 2004; (i) PERFETTO, A.; COSTABILE, C.; LONGO, P.; GRISI, F., *Organometallics*, 33, 2747, 2014; (j) PARADISO, V.; BERTOLASI, V.; GRISI, F., *Organometallics*, 33, 5932, 2014. (l) MICHROWSKA, A.; GUŁAJSKI, Ł.; KACZMARSKA, Z.; MENNECKE, K.; KIRSCHNING, A.; GRELA, K., **Green Chem.**, 8, 685, 2006.
44. DERAEDT, C.; D'HALLUIN, M.; ASTRUC, D. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 4881, 2013.
45. JUNIOR, V. P.; FERRAZ, C. P.; SÁ, J. L. S.; LIMA NETO, B. S., **Quím. Nova** 35, 791, 2012.
46. (a) SCHROCK, R. R. **Angew. Chem. Intern. Ed.**, 45, 3748, 2006; (b) Schrock, R. R., *Chimia* 69, 388, 2015,.
47. GRUBBS, R. H. **Angew. Chem. Intern. Ed.**, 45, 3760, 2006.
48. HOVEYDA, A. H.; ZHUGRALIN, A. R.; **Nature**, 2007, 450, 243.
49. FERRAZ, C.P.; FONSECA, L.R.; TOMAZETTI, V.; SILVA, F.C.S.; LIMANETO, B.S.; CARVALHO, V.P., *New J. Chem.*, 2016, 40, 9424.

Anexos

Anexo 1: Caracterização dos complexos 3,4, e 5 e Polimerizações

1.1 Analise elementar

ANALISE ELEMENTAR		POP	PIP	PEP
%C	Teórico	46,04	47,41	48,00
	Experimental	45,89	46,90	48,68
%H	Teórico	6,44	6,31	6,56
	Experimental	5,79	6,28	5,96
%N	Teórico	3,58	3,46	3,86
	Experimental	3,63	3,57	3,34

1,2 MASSAS

POP	M_{total}	Teórico	392,04
		Experimental	393,20
	$M_{fragmentada}$	Teórico	241,09
		Experimental	243,09
PIP	M_{total}	Teórico	405,06
		Experimental	404,87
	$M_{fragmentada}$	Teórico	369,07
		Experimental	366,83
PEP	M_{total}	Teórico	421,07
		Experimental	417,90
	$M_{fragmentada}$	Teórico	383,1
		Experimental	380,09

➤ Caracterização dos complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P-cimeno})(\text{POP})]$

➤ Caracterização dos complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P-cimeno})(\text{PIP})]$

➤ Caracterização dos complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P-cimeno})(\text{PEP})]$

1.3. Espectros na região Uv-Vis

PEP

T - 30°C

T - 65°C

PIP

T - 30°C

T - 65°C

Excesso 2x

Excesso 4x

Excesso 8x

Excesso 16x

POP

T - 30°C

Excesso 2x

Excesso 4x

Excesso 8x

Excesso 16x

T - 65°C

Excesso 2x

Excesso 4x

Excesso 8x

Excesso 16x

1,4 RMN

NN,8

1,5 Voltametria cíclica

Anexo 2: resultados para ROMP com complexos 3, 4 e 5

Monômero NBE

Monômero NBD

Monômero NBE

Monômero NBD

Monómero NBE

Monómero NBD

Monómero NBE

Monómero NBD