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

**Desenvolvimento de complexo de Ru(II) com 3-metilpiperidina para atuar
como catalisador em reações de polimerização via metátese de olefinas
cíclicas.**

João Clécio Alves Pereira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do 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.

São Carlos - SP

2017

João Clécio Alves Pereira

**Desenvolvimento de complexo de Ru(II) com 3-metilpiperidina para atuar
como catalisador em reações de polimerização via abertura de anel de
olefinas cíclicas.**

Orientador: Benedito dos Santos Lima Neto

São Carlos – SP

2017

Dedico este trabalho inteiramente à minha família, à minha mãe Joana e minha mãe-avó (*In memoriam*), que sempre lutaram, a fim de que eu pudesse buscar meus sonhos e objetivos, que apesar das dificuldades nunca duvidaram de minha capacidade, configurando-se como meu principal pilar. Eu vos amo infinitamente.

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha família, pelo amor incondicional e por ser minha inspiração para sempre continuar seguindo meus sonhos, dedico esse trabalho às três mulheres mais importantes de minha vida: minha Mãe Sônia, a quem é e sempre será minha maior inspiração, minha mãe-avó (*in memoriam*), e também à minha querida mãe Gorete Gomes que sempre esteve comigo durante todos momentos difíceis que passei. Agradeço também a todos os parentes de maneira geral, pelas palavras de motivação e encorajamento.

Agradecimento em especial aos meus professores do ensino médio e curso de Inglês, Osvaldo Andrade, Kennedy Costa, Clécio Oliveira, e Maria das Graças, pela confiança depositada, e crença em minha capacidade de seguir a diante.

Aos meus amigos (irmãos) de Pedro II pela força, incentivo e ddiva de compartilhar com vocês memórias marcantes, seria impossível não inclui-los nesse conquista, cada um esteve comigo no momento que mais precisei, então é justo que compartilhes comigo essa pequena parte da minha vida que se chama felicidade. Aos irmãos: Pedro, Leticia Frank, Tche, Zezé, Francisco Andrade, Osmar e Rosy.

No período de graduação, tive a honra de ser aluno e amigo de pessoas extraordinárias, que contribuíram de forma significativa para a minha formação, não só como profissional, mas também para minha formação humana. Nunca esquecerei seus valiosos ensinamentos, e acreditem, se consegui chegar até aqui vocês foram peça fundamental nessa conquista, à vocês o meu muito obrigado, professores: Mike Melo, Jardes Rêgo, Leonel Oliveira e ao meu amigo Raniere Cavalcante (*in memoriam*).

Agradeço também aos professores José Luiz Silva Sá e Valdemiro Carvalho Jr. pelos conselhos e pela amizade, sobretudo pela preocupação com seu conterrâneo, durante esse período de mestrado. Ao pessoal do Grupo LaCom (laboratório de catalise organometálica) na UNESP pelo acolhimento durante minha estada em presidente prudente.

Gostaria de agradecer ao Professor Benedito dos Santos Lima Neto pelo apoio, orientação, compreensão e acima de tudo pela amizade. Obrigado pelos precisos ensinamentos e pela paciência durante meu mestrado.

À galera do laboratório de Química Inorgânica: Henrique, Dani, Patrícia, Felipe, Andressa, Eliada, Elisabeth, Willy, Denise, Talita, Fernando, Naná, Augusto, Jeniffer e Silmara. Em especial gostaria de agradecer ao Carlos Tasso pelo apoio e pelo acolhimento em meus primeiros dias quando cheguei em Sanca!! Valeu Carlão. Agradeço ao amigo Marcelo Calegare pelos conselhos, amizade verdadeira e pelo imenso apoio dado. Aos amigos do ap: Lucyano, Hugo e Ronaldo pela fraternidade, enquanto convivemos juntos.

Aos técnicos da CAQI, André, Silvana e Aldimar pelas análises realizadas.

Ao CNPq pela concessão do processo: 130767/2016.

Ao IQSC-USP pela estrutura durante o período de mestrado.

Podemos facilmente perdoar uma criança que tem medo do escuro; a real tragédia da vida é quando os homens tem medo da luz (conhecimento)....

Platão

Um dos problemas desta vida é que entre cem caminhos temos que escolher apenas um, e viver com a nostalgia dos outros noventa e nove.

Fernando Sabino

Resumo

A molécula de 3-metilpiperidina (3-Mepip) foi investigada como ligante ancilar em um novo complexo do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$, o qual foi aplicado como iniciador em polimerização via metátese de olefinas cíclicas por abertura de anel (ROMP), e os monômeros foram norborneno (NBE) e norbornadieno (NBD). A síntese do novo complexo foi realizada partindo-se do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, e que foi caracterizado por: ressonância paramagnética eletrônica (EPR), análise elementar de CHN, espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ressonância magnética nuclear de fósforo (RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$). Com base nos resultados obtidos é possível propor um complexo pentacoordenado com geometria pirâmide de base quadrada (PBQ), estando os íons cloreto trans-posicionados no plano equatorial da esfera de coordenação do metal, com a amina ocupando a posição apical da pirâmide devido ao seu forte caráter doador σ . As reações de ROMP foram realizadas em atmosfera de argônio e as variáveis do sistema foram: razão molar de molar $[\text{monômero}]/[\text{Ru}]$ (1000, 3000, 5000, 7000 e 10000 *mol/mol*), tempo reacional (5, 30 e 60 min) e temperatura (25 e 50 °C). Mantendo-se constante a quantidade de etil diazoacetato (EDA) adicionada, reagente necessário para a formação d ligação $\text{M}=\text{CR}$. Com um volume de 5 μL de etildiazoacetato (EDA), 25 °C e uma razão molar de 5000 de monômero a 5 min, obteve-se 65 % de poliNBE com $M_n = 0,8 \times 10^5$ e IPD igual a 1,9. Os polímeros obtidos com NBD apresentaram um rendimento em torno de 20% a 25 °C por 5 min. Reações de polimerização em atmosfera aberta resultaram em valores de rendimento próximos dos observados em atmosfera de argônio, sugerindo dessa forma que o novo complexo é resistente a processos oxidativos provocados pelo O_2 da atmosfera ambiente. As reações de polimerização foram realizadas na presença de outros diazocompostos benzildiazoacetato (BDA) e *tert*-butildiazoacetato (TBDA) como fontes de carbenos, afim de avaliar a influência eletrônica e estérica provocada pelos diferentes grupo R desses diazocompostos. Foi observado que o etildiazoacetato (EDA) apresentou os melhores valores de rendimento dos polímeros isolados, provavelmente devido ao balanço nas características estéricas e eletrônicas desse diazo frente ao centro de Ru(II).

Abstract

The 3-methylpiperidine (3-Mepip) molecule was investigated as an ancillary ligand in a new $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amine})]$ type complex, which was applied as a polymerization initiator via cyclic olefin ring metathesis (ROMP), and the monomers were norbornene (NBE) and norbornadiene (NBD). The synthesis of the new complex was carried out starting from the precursor complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, which was characterized by: electronic paramagnetic resonance (EPR), CHN elemental analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance of phosphorus (^{31}P NMR $\{^1\text{H}\}$). Based on the results obtained, it is possible to propose a pentacoordinated complex with square-shaped pyramid geometry (PBQ), the chloride ions being transposed in the equatorial plane of the coordinate sphere of the metal, with the amine occupying the apical position of the pyramid due to its strong donor character σ . The reactions of ROMP were carried out in argon atmosphere and the system variables were: molar ratio $[\text{monomer}] / [\text{Ru}]$ (1000, 3000, 5000, 7000 and 10000 *mol/mol*), reaction time (5, 30 and 60 min) and temperature (25 and 50 °C). Keeping the amount of ethyl diazoacetate (EDA) added constant, the reagent required for the formation of the $\text{M}=\text{CR}$ bond. With a volume of 5 μL ethyldiazoacetate (EDA), 25 °C and a 5% molar ratio of monomer to 5 min, 65% polyNBE was obtained with $M_n = 0.8 \times 10^5$ and IPD equal to 1.9. The polymers obtained with NBD showed a yield of about 20% at 25 °C for 5 min. Polymerization reactions in open atmosphere resulted in values close to those observed in argon atmosphere, thus suggesting that the new complex is resistant to oxidative processes caused by O_2 from the ambient atmosphere. The polymerization reactions were performed in the presence of other diazocompounds benzyldiazoacetate (BDA) and tert-butyldiazoacetate (TBDA) as sources of carbenes in order to evaluate the electronic and steric influence caused by the different R groups of these diazocompounds. It was observed that the ethyldiazolacetate (EDA) presented the best yield values of the isolated polymers, probably due to the balance in the steric and electronic characteristics of this diazo in front of the Ru (II) center.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação da formação de 2-butenos a partir de propeno.....	16
Figura 2 - Exemplos de tipos de metátese de olefinas.....	17
Figura 3- Representação do mecanismo para a reação típica de metátese de olefina.....	18
Figura 4- Tipos de catalizadores de Grubbs 1º, 2º, 3º geração e de Schrock.....	20
Figura 5 – Representação do mecanismo para ROMP.....	22
Figura 6 - Reações de transferência de cadeia inter e intramolecular (<i>backbiting</i>).....	23
Figura 7 - Exemplos de ligantes ancilares contendo nitrogênio, enxofre e fósforo.....	25
Figura 8 - Exemplo de catalizadores sintetizados pelo Grupo.....	26
Figura 9 - Procedimento para a síntese do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	29
Figura 10 - Procedimento para a síntese do novo complexo.....	30
Figura 11 - Procedimento geral para a ROMP.....	31
Figura 12 - Espectro vibracional na região do infravermelho em pastilha de CsI do complexo precursor (preto), complexo novo (vermelho) e do ligante 3-metilpiperidina (azul).....	34
Figura 13 - Espectro de RMN ^{31}P para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$	36
Figura 14 - Formação dos isômeros em solução para os complexos.....	36
Figura 15 - Proposta para o comportamento do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$ em solução.....	37
Figura 16- Ilustração da formação do dímero para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ em solução.....	38
Figura 17 - Espectro do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Metpip})]$ em CHCl_3 na região do ultravioleta e visível, durante 4,5 h; $[\text{Ru}] = 10^{-3}$	39
Figura 18 – Gráfico da variação da absorbância em função tempo no comprimento de onda 660 nm para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$	39
Figura 19 - Gráfico da variação de $\ln (A_t - A_\infty)$ em função do tempo no comprimento de onda 660 nm para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$	40

Figura 20 - Dependência do rendimento em relação a razão [monômero]/[Ru] para ROMP de NBE com o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$, 5 μL de EDA; $[\text{Ru}] = 1,25 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 à 25 °C por 30 min . Resultados de experimentos em duplicatas.....	41
Figura 21 - Dependência de M_w , M_n e IPD em função do razão molar [monômero]/[Ru].....	42
Figura 22 - Dependência do rendimento em relação a razão [monômero]/[Ru] para ROMP de NBD com o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$, 5 μL de EDA; $[\text{Ru}] = 1,25 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 à 25 °C por 30 min. Resultados de experimentos em duplicatas.....	43
Figura 23 - Esquema da dupla coordenação do NBD ao centro metálico.....	44
Figura 24 - Dependência do rendimento da reação em função do tempo para ROMP de NBE com o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-mepip})]$, $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000 \text{ (mol/mol)}$; 5 μL de EDA; $[\text{Ru}] = 1,25 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 à 25 °C e 50 °C. Resultados de experimentos em duplicatas.....	46
Figura 25 - Formação da espécie ativa para a ROMP.....	46
Figura 26 - Dependência do rendimento em relação ao tempo e temperatura para ROMP de NBD com o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-mepip})]$; $[\text{NBD}] = 5000 \text{ (mol/mol)}$; 5 μL de EDA; $[\text{Ru}] = 1,25 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 à 25 °C e 50 °C. Resultados de experimentos em duplicatas.....	47
Figura 27 - Gráfico da variação do rendimento em função de diferentes volumes de solvente para o poliNBE sintetizado com o novo complexo, $[\text{Ru}] = 1,25 \mu\text{mol}$, $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000 \text{ (mol/mol)}$, 5 μL de EDA à 25 °C por 60 min.....	52
Figura 28 - Influência dos ligantes <i>trans</i> na abertura do anel do olefina.....	56
Figura 29 - Diazocompostos e suas características.....	57
Figura 30 - Variação da razão via molar na copolimerização ROMCP de NBE e NBD; 5 μL de EDA; $[\text{Ru}] = 1,25 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 à 25 e 50 °C por 30 min.....	58
Figura 31 - Comparação em termos de rendimento.....	59
Figura 32 - Estrutura dos <i>cis</i> e <i>trans</i> poliNBE.....	60
Figura 33 – Espectro de RMN de ^1H para o poliNBE obtido em CDCl_3	61
Figura 34 - Espectro de RMN de ^{13}C para o poliNBE obtido em CDCl_3	61
Figura 35 - Comparação da atividade catalítica dos complexos em ROMP de NBE a 25 °C em diferentes tempos.....	63

Figura 36 - Comparação da atividade catalítica dos complexos em ROMP de NBE a 50 °C em diferentes tempos..... 64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reatividade de metais usados como catalisadores em metátese de olefinas..... 19

Tabela 2 - Análise elementar (CNH) do complexo..... 33

Tabela 3 - Atribuições das bandas do espectro vibracional para o complexo..... 34

Tabela 4 - Dependência do M_n e IPD em relação a razão $[NBE]/[Ru]$ na polimerização para ROMP de NBE utilizando o complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2(3-Mepip)]$; 1,25 μ mol; volume de EDA = 5 μ L; volume de $CHCl_3$ = 2 mL, 25°C por 30 min..... 41

Tabela 5 - Dependência do rendimento em relação a razão $[mon\acute{o}mero]/[Ru]$ para ROMP de NBD com o complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2(3-Mepip)]$, 5 μ L de EDA; $[Ru]$ = 1,25 μ mol em 2 mL de $CHCl_3$ à 25 °C por 30 min..... 43

Tabela 6 - Dependência do M_n e IPD em relação ao tempo e temperatura de polimerização para ROMP de NBE utilizando o complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2(3-Mepip)]$; $[NBE]/[Ru]$ = 5000 (*mol/mol*); 1,25 μ mol; volume de EDA = 5 μ L; volume de $CHCl_3$ = 2 mL..... 45

Tabela 7 - Dependência do M_n e IPD em relação ao tempo e temperatura de polimerização para ROMP de NBE utilizando o complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2(3-mepip)]$; $[NBE]/[Ru]$ = 5000 (*mol/mol*); 1,25 μ mol; volume de EDA = 5 μ L; volume de $CHCl_3$ = 2 mL..... 47

Tabela 8 - Dependência do rendimento, M_w e IPD na polimerização de NBE de ar utilizando o complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2(3-Mepip)]$, $[NBE]/[Ru]$ = 5000 (*mol/mol*); 1,25 μ mol; volume de EDA = 5 μ L; volume de $CHCl_3$ = 2 mL por 30 min..... 48

Tabela 9 – Dependência no rendimento na presença de um excesso de 20 vezes o ligante (amina ou fosfina) na ROMP de NBE, $[NBE]/[Ru]$ = 5000 (*mol/mol*); 1,25 μ mol; volume de EDA = 5 μ L; volume de $CHCl_3$ = 2 mL por 30 min..... 49

Tabela 10 - Rendimento, IPD e M_w de poliNBE sintetizado com o novo complexo em função de diferentes volumes de solventes para a reação direta e por batelada, $[Ru] - 1,25 \mu\text{mol}$, $[NBE]/[Ru] - 5000 \text{ (mol/mol)}$, 5 μL de EDA à 25 °C por 60 min..... 50

Tabela 11- Rendimento, IPD e M_w de poliNBE sintetizado com o novo complexo em função de diferentes volumes de solventes, $[Ru] - 1,25 \mu\text{mol}$, $[NBE]/[Ru] - 5000$, 5 μL de EDA à 25 °C por 60 min..... 52

Tabela 12 - Variação dos valores de IPD e M_w em função do tempo de polimerização..... 53

Tabela 13 - Dependência nos valores de rendimento, IPD e M_w para a ROMP de NBE utilizando diferentes carbenos com o complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2(3\text{-Mepip})]$, $[Ru] - 1,25 \mu\text{mol}$, $[NBE]/[Ru] - 5000 \text{ (mol/mol)}$ e por 5 min em 2 mL de $CHCl_3$ 55

Tabela 14 - Rendimento das copolimerizações na ROMPC de NBE e NBD com o complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2(3\text{-mepip})]$. $[Ru] - 1,25 \mu\text{mol}$; 5 μL de EDA, 2 mL de $CHCl_3$ á 50 °C por 30 min..... 58

Tabela 15 – Atribuições e deslocamentos químicos dos espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e ^1H para o poliNBE obtido..... 62

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

ADMET: Metátese de dienos acíclicos

BDA: Benzildiazoacetato

CM: metátese cruzada

EDA: etildiazoacetato

FTIR: Espectroscopia vibracional na região infravermelho com transformada de fourier

EPR: Ressonância paramagnética eletrônica

IPD: índice de polidispersidade

3-mepip: 3-metilpiperidina

M_n : massa molecular numérica media

M_w : massa molecular ponderal média

NBD: norbornadieno

NBE: norborneno

Poli[NBE]-co- [NBD] :Copolímero aleatório de NBE e NBD

RCM: metátese por fechamento de anel

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

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

TBDA: terc-butildiazoacetato

θ : ângulo de cone

TA – temperatura ambiente

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

I - INTRODUÇÃO	16
1.1 Metátese de olefinas.....	16
1.2 - A importância dos catalisadores	18
1.3 Aspectos gerais da ROMP	21
1.4 - Alguns aspectos dos ligantes ancilares e do Ru em metátese de olefinas	23
1.5 – Pesquisa no grupo	25
II - PROPOSTA E JUSTIFICATIVA	27
III - OBJETIVO	28
3.1 - Objetivo geral	28
3.1.1 - Objetivos específicos	28
IV – PARTE EXPERIMENTAL	29
4.1 – Procedimento geral	29
4.2 – Síntese dos complexos	29
4.2.1 - Síntese do complexo Precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	29
4.2.2 – Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$	30
4.3 - Procedimento geral para a ROMP de norborneno (NBE) e norbornadieno (NBD).	30
4.4- Polimerização de norborneno em ar atmosférico	31
4.5 – Polimerização de norborneno na presença de excesso de ligantes	31
4.6 - Copolimerização de norborneno (NBE) e norbornadieno (NBD).....	31
4.7 - Instrumentação	32
V – RESULTADOS E DISCUSSÃO	33

5.1 – Caracterização dos complexos.....	33
5.1.1 – Análise elementar.....	33
5.1.2 - Espectroscopia paramagnética eletrônica (EPR)	33
5.1.3 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	33
5.1.4 – Ressonância magnética nuclear de fósforo ^{31}P { ^1H }	35
5.1.5 – Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-VIS).....	38
5.2 - Resultados das polimerizações de norborneno (NBE) e norbornadieno (NBD)	40
5.2.1 – Polimerizações em função da razão [monômero]/[Ru].....	40
5.2.2 – Polimerizações em função do tempo e da temperatura	44
5.2.3 – Polimerização em atmosfera de ar	47
5.2.4 - Atividade catalítica do complexo na presença de excesso de ligantes	49
5.2.5 – Estudo da atividade do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$ frente a adição consecutiva de monômero na ROMP de NBE.	50
5.2.6 – Polimerização em diferentes tempos recolhendo alíquotas.....	52
5.2.7 – Estudo da atividade catalítica do complexo na ROMP de NBE utilizando os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$ partindo dos diazocomposto <i>terc</i> -butildiazoacetato (TBDA) e benzildiazoacetato (BDA).	53
5.2.8 – Atividade do complexo em ROMCP de NBE com NBD (poliNBE-co-NBD)....	565
5.3 – Caracterização dos poliNBE obtido.....	587
5.4 – Comparação entre a atividade catalítica do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$ e outros complexos sintetizados pelo grupo.	611
VI - CONCLUSÃO.....	63
VII– SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	644
REFERÊNCIAS	655

I - INTRODUÇÃO

1.1 Metátese de olefinas

A palavra metátese é uma combinação das palavras gregas *meta* (troca) e *tithemi* (lugar). Em gramática metátese refere-se à transposição de sílabas em uma palavra (ex: coca,caco). Em química, refere-se à troca de átomos ou grupos entre duas moléculas ¹⁻⁶. A Figura 1 ilustra uma reação típica de metátese de olefinas, denominada metátese cruzada, na qual a permuta dos átomos dos carbonos olefínicos nos reagentes podem produzir duas novas olefinas como reação líquida; pode ocorrer também uma reação improdutiva, em que os produtos seriam duas moléculas de propeno.

Figura 1. Representação da formação de 2-butenos a partir de propeno.

Fonte: Autoria própria.

A reação de metátese foi descoberta independentemente, no final da década de 50, por pesquisadores das indústrias *Du Pont de Nemours, Company Standard Oil of Indiana e Philips Petroleum Company* ⁷. No entanto em meados das décadas de 50 até 80 os sistemas catalíticos utilizados nas reações de metátese de olefinas partiam de multicomponentes homogêneos e sistemas heterogêneos mal definidos, formados basicamente por uma mistura de sais de metais de transição combinados com grupos alquilantes ou depositados em suportes sólidos, tais como: $\text{WCl}_6/\text{Bu}_4\text{Sn}$, $\text{WOCl}_4/\text{EtAlCl}_2$ e $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ^{1,8}. Um ponto positivo para esses sistemas catalíticos utilizados eram o baixo custo e sua simplicidade de preparação, que possibilitaram o desenvolvimento de compostos para aplicação industrial, como é o caso do neohexeno (3,3-dimetil-1-butenos), um importante intermediário de Tonalide[®], entre outros ^{1,6}.

A metátese de olefinas envolve cinco tipos principais de reações químicas (Figura 2): RCM ("Ring Closing Metathesis"), ADMET ("Acyclic Diene Metathesis"), ROM ("Ring Opening Metathesis"), CM ("Cross-Metathesis") e ROMP ("Ring Opening Metathesis

Polimerization"). As reações são geralmente reversíveis e, com um sistema catalítico adequado, o equilíbrio pode ser deslocado em segundos, mesmo com grandes razões $[\text{substrato}]/[\text{catalisador}]$ ^{1,9}.

Figura 2. Exemplos dos tipos de metátese de olefinas.

Fonte: TOMASEK, J.; SCHATZ, J⁹, 2013, p.2317.

No entanto, as etapas desse processo industrial ainda não exatamente conhecidas, na época. A elucidação desse mecanismo veio em 1971 com Herisson e Chauvin, esse mecanismo que ficou conhecido como carbeno/metallociclobutano¹⁰. A unidade metalocarbeno mimetiza uma olefina, havendo a troca dos carbonos insaturados. Dessa forma ocorre a formação de um novo catalisador e uma nova olefina¹⁰. No entanto ainda existe uma discussão acerca da verdadeira natureza dessa espécie formada pelo complexo metálico e o carbeno, onde alguns autores sugerem que não se trata de uma nova espécie, mas sim de um estado de transição¹¹. Deve ser observado também que produtos diferentes podem ser formados em função da seletividade do complexo (Figura 3).

Figura 3. Representação do mecanismo para a reação típica de metátese de olefinas.

Fonte: autoria própria.

Após a comprovação desse mecanismo, catalisadores homogêneos mais potentes e mais seletivos têm sido desenvolvidos para esse fim. Dentre os metais encontrados pode-se citar: Rutênio, Molibdênio, Osmio e Rênio dentre outros. Os fatores importantes por trás desses novos sistemas catalíticos encontram-se tanto no metal como nos ligantes presentes na esfera de coordenação do complexo, que através de balanços eletrônicos e estéricos influenciam a reatividade do metal frente aos substratos. Dentre os ligantes utilizados em metátese de olefinas pode-se destacar as fosfinas de fórmula geral PR_3 , aminas, haletos e os carbenos N-heterocíclicos (NHC), que fornecem uma sintonia fina para a ROMP de olefinas cíclicas ^{12,13}.

1.2 - A importância dos catalisadores

O valor comercial e as diversas geometrias e configurações eletrônicas possíveis destacam o potencial catalítico do rutênio frente a outros metais, como o paládio e ródio. Os estados de oxidação baixos 0, II e III são os mais explorados, e suas geometrias nestes casos são a bipirâmide trigonal (0 e II) e octaédrica (II e III).

Um dos campos no qual existe um grande interesse envolvendo o rutênio é a catálise homogênea. Ultimamente, a importância do rutênio na catálise pode ser considerada igual ao do paládio, ou até maior, principalmente pela aplicação dos compostos em escala industrial, como em indústrias de química fina, alimentícia, perfumaria e farmacêutica.

O real avanço das reações de metátese iniciou-se com o estudo e desenvolvimento de catalisadores que proporcionaram maiores rendimentos e seletividade dos produtos formados

^{1,14}. Inicialmente, os catalisadores desenvolvidos necessitavam de um co-catalisador para iniciarem a reação, eles são conhecidos como catalisadores de “1ª geração”, por exemplo, os sistemas MoO₃/SiO, Re₂O₇/Al₂O₃ ou RuCl₃/CH₃CH₂OH ^{1,14}.

Os complexos metálicos contendo carbenos em suas esferas de coordenação eram gerados *in-situ*. As atividades catalíticas foram dependentes das características dos centros metálicos, dos tipos de carbenos e dos demais ligantes coordenados aos metais¹.

Em 1980 começaram a surgir no meio científico compostos de metais de transição com a dupla ligação M=CHR formada *ex-situ*, denominados de 2ª geração. Compostos de Ta, Mo, W, Re e Ru foram descobertos e atuaram como iniciadores em reações de metátese sem necessidade de alguma ativação por calor, luz ou co-catalisadores ^{1,3,14}. Na década de 1990 os catalisadores de Schrock a base de Mo apresentaram-se como iniciadores bastante eficientes, porém, seu uso era limitado por serem oxofílicos, apresentando intolerância a grupos funcionais e pela extrema sensibilidade ao ar ¹⁵. Nessa mesma década, Grubbs e colaboradores desenvolveram uma série de complexos de Ru-alquilidenos para atuarem como catalisadores em ROMP, estes compostos apresentaram boas atividades e tolerância a grupos funcionais (Tabela 1).

Tabela 1 – Reatividade de metais usados como catalisadores em metátese de olefinas

Ti/Ta	W	Mo	Ru
Ácidos	Ácidos	Ácidos	Olefinas
Alcoóis	Alcoóis	Alcoóis	Ácidos
Aldeídos	Aldeídos	Aldeídos	Alcoóis
Cetonas	Cetonas	Olefinas	Aldeídos
Ésteres	Olefinas	Cetonas	Cetonas
Olefinas	Ésteres	Ésteres	Ésteres

Fonte: CARVALHO JR, V. P¹⁶., 2008, p. 30.

Esses compostos ficaram conhecidos como catalisadores de 1ª geração de Grubbs, complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHR})]$ ³. Logo surgiram os catalisadores de 2ª geração de Grubbs, complexos que possuem N-heterocíclicos carbenos coordenados (NHC) ³. A Figura 4 ilustra alguns compostos desenvolvido por Grubbs e Schrock.

Figura 4 – Tipos de catalizadores de Grubbs 1º, 2º, 3º geração e de Schrock.

Fonte: Adaptação de Pereira (2017) a partir de GRUBBS¹², 2006, p.3760.

Em relação aos catalisadores de Grubbs é possível observar um aumento do poder catalítica quando sai de um catalisador de primeira geração para um de segunda geração. A explicação para esse feita reside na influência dos ligantes ancilares presentes na esfera de coordenação. Os ligantes NHC são melhores doadores sigma (σ) que as fosfinas conseguindo dessa forma estabilizar mais a espécie formado após a saída da fosfina, facilitado a adição $[2\pi+2\pi]$ necessária para a formação do metalociclobutano ¹⁷.

Os catalisadores de Ru são resistentes aos interferentes nas reações e têm apresentado reatividade e seletividade superiores aos catalisadores derivados de Ti, W e Mo^{1,10,13-15}. São ativos em solventes polares ou próticos, tais como álcoois, água, fenóis e em ácidos fortes, como por exemplo, ácido tricloroacético^{6,18-19}. São tolerantes a muitos grupos funcionais orgânicos, ampliando o número de substratos que podem ser usados. São ativos à pressão ambiente e operam em temperaturas abaixo de 100 °C. Além das reações poderem ser conduzidas em solventes comuns sem prévia purificação, muitos compostos de rutênio podem ser estocados por várias semanas em atmosfera ambiente sem substancial decomposição. É de grande importância que os catalisadores continuem ativos no fim da reação, podendo ser usados em um novo ciclo de reação.

1.3 Aspectos gerais da ROMP

A ROMP é uma das principais reações de metátese e desde meados da década de 1950 vem se destacando, pois é muito utilizada para obtenção de macromoléculas com retenção da instauração e com substituintes, além de apresentarem interessantes propriedades biológicas, eletrônicas e mecânicas.

O mecanismo mais detalhado para a reação de ROMP é apresentado na Figura 5. A etapa de iniciação é caracterizada pela coordenação da olefina ao complexo metalocarbeno^{1,6}. Ocorre a formação do intermediário ciclometalobutano o qual tem as ligações metal-carbeno rearranjadas, e a primeira unidade polimérica é formada. Caso a olefina não fosse cíclica, a reação estaria completa, em acordo com a formação de uma nova olefina e um novo complexo metalocarbeno que estaria pronto para reagir com mais uma olefina.

Na etapa de propagação, a nova espécie carbeno formada reage com mais unidades monoméricas, formando novamente os ciclometalobutanos, crescendo a cadeia através da mesma sequência de reações similar a etapa de iniciação. Isto continua até que todo o monômero seja consumido, uma vez que a unidade metalocarbeno continua presente em uma das extremidades do polímero (*living polymerization*), ou um agente de terminação de cadeia do tipo x=y seja inserido na reação (terminação).

Figura 5 - Representação do mecanismo para ROMP.

Fonte: MATOS et al⁴, 2007, p. 432.

Uma etapa importante é a coordenação da olefina ao metalocarbênio para a ativação da ligação dupla carbono-carbono^{1,3}. Isso facilmente se desenvolve quando os ligantes ancilares L propiciam uma organização eletrônica junto ao centro metálico. Ainda, a reação não pode ser dificultada por reações paralelas entre o metal e os grupos funcionais do substrato, ou que estejam no meio^{1-6,18,19,20}. Para se obter maior eficiência nas reações, o processo via metátese deve ser catalisado por complexos que não tenham afinidade química com grupos funcionais tipicamente orgânicos tais como álcoois, carboxilatos, tióis, amidas, cetonas, aldeídos, etc.

No entanto durante o período de propagação, em determinadas circunstâncias, podem ocorrer reações secundárias que levam a formação de oligômeros (aumento dos valores de IPD). Os tipos de reações paralelas que podem acontecer são; reações de transferência de cadeia intermolecular e intramolecular ou *backbiting* (Figura 6)³.

Figura 6 – Reações de transferência de cadeia inter e intramolecular (*backbiting*)

Fonte: Autoria própria.

Com ausência de reações paralelas, podem-se obter polímeros ramificados com propriedades químicas desejáveis e em grande escala. Por outro lado, a seleção dos ligantes ancilares L é de fundamental importância para a reatividade do catalisador.

1.4 - Alguns aspectos dos ligantes ancilares e do Ru em metátese de olefinas

A reação de polimerização via metátese, e consequentemente, as propriedades dos polímeros sintetizados, depende do tipo de metal empregado. Como se trata de complexos, 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. Assim, existe uma correlação íntima entre o número de elétrons nos orbitais d de valência do metal e os tipos de ligantes coordenados. O planejamento da esfera de coordenação do metal vai depender da necessidade de elétrons para a ativação da olefina.

Os ligantes de fósforos trivalentes (por exemplo, fosfinas - PR_3) são muito utilizados em catálise homogênea, por influenciarem na reatividade dos complexos, por vias eletrônicas e estéricas. Esses possuem orbitais capazes de aceitarem elétrons dos orbitais d_π dos metais

de transição, formando em adição à ligação σ ligante $\rightarrow$ metal, uma ligação π de retrodoação metal $\rightarrow$ ligante ^{20,21}. Assim, compostos do tipo PR_3 podem ter doação σ e retrodoação π reguladas pelo substituinte R. Se R for saturado eletronicamente, a fosfina terá mais tendência a ser doadora σ . Ao contrário, se R for retirador de elétrons, a fosfina será mais receptora π de elétrons. A versatilidade dos compostos de fósforo está associada ao fato destes ligantes se comportarem como controladores eletrônicos no centro metálico podendo inclusive estabilizar baixos estados de oxidação dos metais por retrodoação para que o metal seja rico em elétrons ²³⁻²⁴. Ainda, os grupos R podem ser volumosos, fazendo com que formem complexos que liberem facilmente sítios na esfera de coordenação do centro metálico para coordenação e ativação dos substratos ²².

Essas características se refletem na formação das ligações com os substratos (olefina), bem como na descoordenação dos produtos (nova olefina ou polímero)¹. Assim, os efeitos cinéticos e termodinâmicos dos ligantes ancilares em catálise homogênea, em geral, são de importância significativa no rendimento e seletividade de reação ²³⁻²⁴. No final da década de 90 foi demonstrado que a atividade catalítica de complexos do tipo $[\text{RuX}_2(\text{PR}_3)_2(=\text{CHCHCPh}_2)]$ na ROMP de norborneno (NBE) está diretamente relacionada com os ligantes haleto, e fosfinas. A alteração do haleto X por outro de tamanho menor, $\text{Br} \rightarrow \text{Cl}$ por exemplo, presente na esfera de coordenação do metal, aumenta a atividade catalítica. Já para as fosfinas, observa-se que fosfinas grandes e boas doadoras, melhoram a atividade catalítica do complexo ²⁵. Ainda, nesses estudos, observou-se que ocorre descoordenação de uma fosfina para que ocorra a coordenação da olefina, via um processo do tipo dissociativo ¹³. Em outros estudos, substituiu-se uma ou duas fosfinas por carbenos N-heterocíclicos no catalisador de Grubbs ^{18,26,27}. Foi observado que a combinação destes carbenos N-heterocíclicos e ligantes fosfina sobre o centro de rutênio melhorou o desempenho do catalisador e também as características do polímero sintetizado ³.

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 ¹⁸⁻²⁴.

Assim como os ligantes fosforados, os nitrogenados e outros ligantes podem ser empregados como ancilares, desde que auxiliem eletrônica e estericamente o catalisador.

No âmbito da Química de Coordenação pela Teoria do Campo Ligante, o elemento rutênio (Ru) apresenta estado de valência $3d^8 4s^0$. O íon Ru^{+2} apresenta configuração eletrônica $3d^6 4s^0$. Como seus orbitais *d* têm grande extensão radial, apresenta-se com spin

baixo $3(d^6_\pi d^0_\sigma)$, comportando-se como moderado receptor σ e bom doador π de elétrons. Assim, 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 aminas trivalentes^{24,28}.

1.5 – Pesquisa no grupo

A pesquisa tem se voltado para a síntese e aplicação de catalisadores em metátese do tipo ROMP e ROMCP ("*Ring Opening Metathesis Copolymerization*"), em diferentes meios, (aquoso ou orgânico), esses catalisadores tem como centro metálico o átomo de rutênio com diversos ligantes ancilares tais como: enxofre(II), fósforo(III) ou nitrogênio(III) como elementos de coordenação (Figura 7). Como já mencionado anteriormente a presença de ligantes ancilares influenciaram de forma significativa na catalise, devido a existência de efeitos eletrônicos e estéricos.

Figura 7 – Exemplos de ligantes ancilares contendo nitrogênio, enxofre e fósforo.

Fonte: autoria própria

Estudos alavancaram o desenvolvimento de complexos contendo simultaneamente ligantes de P e N trivalentes do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{III}})_x(\text{N}^{\text{III}})_y]$ ^{13,28,29}. 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^{16,26,28}. Os rendimentos variaram de 30 a 100% à temperatura ambiente ou a 50 °C, com 1 a 5 minutos de reação, em CHCl₃, variando o tipo de ligante nitrogenado. Pode-se citar como exemplo, o complexo pentacoordenado [RuCl₂(PPh₃)₂(piperidina)]. Esse complexo polimeriza prontamente norborneno (NBE) de forma quantitativa à temperatura ambiente, na presença de 5 µL de EDA (etildiazoacetato), sendo melhor que o complexo [RuCl₂(PPh₃)₃]¹³. Isso ocorre usando a razão molar [NBE]/[Ru] de até 5000 (*mol/mol*), resultando em polímero monodisperso (IPD = 1,05) e com (*M_w* = 3,0 x 10⁴). O centro metálico nesse polímero mostra-se ativo na presença de mais monômeros, caracterizando o processo de “*living polymerization*”. Esse complexo também tem mostrado boa reatividade com norbornadieno (NBD).

Considerando-se os resultados acumulados, conclui-se que as aminas são benéficas e promissoras para as reações de ROMP de norborneno e de outras olefinas cíclicas (norbornadieno, norbornadienos substituídos e 7-oxanorbornenos substituídos).

O emprego de aminas como ligantes ancilares vêm da necessidade de se utilizar ligantes mais comuns e que possuam grande variedade no mercado nacional, e também por seu fácil manuseio e baixo custo. A Figura 8 mostra alguns dos complexos sintetizados pelo grupo.

Figura 8 – Exemplo de catalizadores sintetizados pelo Grupo

Fonte: Autoria própria

II - PROPOSTA E JUSTIFICATIVA

A proposta deste trabalho constitui-se na síntese, caracterização do novo complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$ e aplicação como catalisador em reações de ROMP dos monômeros NBE e NBD. Serão observados os valores de rendimento e de IPD dos polímeros obtidos frente às variáveis do sistema, de forma a estabelecer as melhores condições reacionais em termo de temperatura, razão molar e $[\text{monômero}]/[\text{Ru}]$ e tempo reacional. A escolha desse ligante (3-Mepip) reflete em suas características eletrônicas e estéricas ($\text{pK}_a \sim 11,2$ e ângulo de cone $\sim 121^\circ$) que vem a influenciar a atividade catalítica do novo complexo formado, através de efeitos eletrônicos e estéricos. Assim, a reação de ROMP/ROMCP pode ser influenciada no sinergismo amina $\rightarrow \text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow$ olefina.

Este trabalho vai ao encontro da necessidade de se obter catalisadores com boas características e reatividade em sistemas sem restrição de oxigênio e umidade, por isso escolheu-se o ligante 3-metilpiperidina. Essa molécula pode auxiliar o metal frente à propagação nas reações de polimerização, propiciando um material relativamente homogêneo em termos de cadeias poliméricas (baixos índices de polidispersividade). Embora existam catalisadores bem definidos para a ROMP, no mercado, como os de Grubbs (1^a, 2^a e 3^a geração) e Schrock, esses catalisadores apresentam custos relativamente elevados, o que restringe seu uso quase que exclusivamente à pesquisa. Além disso, não apresentam muita resistência ao ar e umidade, requerendo manipulação em câmara seca, elevando o custo em termos acadêmicos. No presente trabalho buscou-se desenvolver um sistema catalítico de fácil manipulação, e que apresentasse resistência às condições tropicais existente em nosso país (luz, calor e alta umidade), bem como ser ativo em temperatura ambiente.

Este estudo vem a somar com os outros estudos realizados em nosso Grupo de Pesquisas (Grupo de Química Inorgânica e Analítica do Instituto de Química de São Carlos – USP), no sentido de melhorar o conhecimento sobre a influência de diferentes ligantes ancilares (aminas e fosfinas) presentes na esfera de coordenação do metal para propiciar reatividade em reações de ROMP. Ligantes como fosfinas desempenham um importante papel no mecanismo da reação, uma vez, que a labilização das mesma é um fator incisivo, visto que é necessário posições livres na esfera de coordenação para a coordenação do diazocomposto e em seguida a olefina.

III - OBJETIVO

3.1 - Objetivo geral

- Sintetizar um novo complexo do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{L})_x]$, sendo $\text{L} = 3\text{-Mepip}$, para aplicá-lo como precursor catalítico em reações de ROMP de olefinas cíclicas.

3.1.1 - Objetivos específicos

- Aplicar o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{L})]$ 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 de RMN ^1H e ^{13}C a fim de se informações das microestruturas obter a porção *cis-trans* de poliNBE.
- Analisar a influência de diferentes diazocompostos (BDA e TBDA) como fontes de carbenos.
- Correlacionar o efeito estérico ligante sob a conformação *cis-trans* do polímero obtido

IV– PARTE EXPERIMENTAL

4.1 – Procedimento geral

Todas as sínteses dos complexos ocorreram sob atmosfera de argônio. Os solventes (acetona, metanol, clorofórmio, éter de petróleo e hexano) foram de grau HPLC J.T Baker ou Tedia e usados como adquiridos. Os reagentes utilizados foram $\text{RuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ da Stream Chemicals, norborneno (biciclo[2.2.1]hepta-2-dieno; NBE), norbornadieno (biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno; NBD), etildiazoacetato (EDA), tert-butildiazoacetato (TBDA), benzildiazoacetato (BDA) trifenilfosfina (PPh_3) e 3-metilpiperidina (3-mepip) da marca Aldrich, foram usados como adquiridos. Para os estudos de RMN de ^{31}P foi utilizado CDCl_3 (Tedia) 99%.

4.2 – Síntese dos complexos

4.2.1 - Síntese do complexo Precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

A síntese do complexo precursor foi realizada seguindo a metodologia utilizada por Wilkinson e Stephenson³¹. Inicialmente dissolveram-se 11,6 mmol (3,06 g) de trifenilfosfina (PPh_3) em 50 mL de metanol à quente. Após a dissolução completa da PPh_3 adicionaram-se 1,93 mmol de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,40 g) e deixou-se o sistema agitando em refluxo durante 4 h. Após o tempo esperado pode-se observar a formação de um precipitado de cor marrom escura. Em seguida, o precipitado foi filtrado e lavado 3 vezes com metanol devidamente desaerado, sendo então seco a vácuo; obtendo-se 75% de rendimento. A Figura 9 ilustra a síntese do complexo.

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

Fonte: Autoria própria

4.2.2 – Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$

Dissolveram-se 0,31 mmol de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (0,30 g) e 0,93 mmol de 3-metilpiperidina (0,11 mL) em 15 mL de acetona e deixou-se a solução mediante agitação por 4 h, formando um precipitado de cor verde. Em seguida, o produto foi filtrado com auxílio de uma cânula e lavado com uma mistura de 60 % hexano e 40% éter de petróleo à quente para remoção das fosfinas e aminas residuais, e secado à vácuo. Obteve-se um precipitado verde-escuro com 50% de rendimento. A Figura 10 abaixo ilustra a síntese.

Figura 10 – Ilustração para a síntese do novo complexo

Fonte: Autoria própria.

4.3 - Procedimento geral para a ROMP de norborneno (NBE) e norbornadieno (NBD).

Tipicamente, dissolveu-se uma quantidade de monômero em 2,0 mL de CHCl_3 (a 25 ou a 50 ± 1 °C), à qual adicionou-se 1,25 μmol do novo complexo. Em seguida, dissolveu-se o volume desejado de etildiazoacetato (EDA). Decorrido o tempo de reação estipulado (5, 30 ou 60 minutos), o polímero foi precipitado com adição 3-5 mL de metanol. O rendimento de reação foi calculado a partir da massa de polímero obtida, o qual foi previamente seco em estufa à vácuo à 27 ± 1 °C até sua massa ficar constante. As reações de polimerização foram feitas em duplicatas. A Figura 11 ilustra o procedimento.

Figura 11 – Procedimento geral para a ROMP

Fonte: Autoria Própria.

4.4- Polimerização de norborneno em ar atmosférico

Dissolveu-se uma quantidade de monômero ($[\text{monômero}]/[\text{Ru}] = 5000$) em 2,0 mL de CHCl_3 (a 25 ou a $50 \pm 1^\circ\text{C}$), e adicionou-se $1,25 \mu\text{mol}$ do novo complexo. Em seguida dissolveu-se $5 \mu\text{L}$ de EDA. Após 30 min o polímero foi precipitado com metanol. O rendimento do polímero foi calculado com base na massa do polímero isolado, o qual foi previamente seco em uma estufa a vácuo à $27 \pm 1^\circ\text{C}$, até a sua estabilização.

4.5 – Polimerização de norborneno na presença de excesso de ligantes

Foram realizados experimentos na presença de 20 vezes em excesso de ligantes PPh_3 e 3-Mepip. Os ligantes foram dissolvidos em 2 mL de solvente, e seguiu-se o procedimento típico de reação de ROMP descrita no item 4.3.

4.6 - Copolimerização de norborneno (NBE) e norbornadieno (NBD)

Para as reações de copolimerização, os monômeros NBE e NBD foram dissolvidos em 2 mL de CHCl_3 , tal que a razão molar $[\text{NBE}]:[\text{NBD}]$ (1000:4000; 2000:3000; 3000:2000; 4000:1000 *mol/mol*) tivesse a concentração de monômeros igual a 5000 para $1,25 \mu\text{mol}$ de Ru ($[\text{monômero}]_{\text{total}}/[\text{Ru}] = 5000$). Em seguida, seguiu-se o procedimento relatado no item 4.3.

4.7 - Instrumentação

As análises elementares foram realizadas na central analítica do IQ-USP usando um EA1110 CHNS-O Carlo Erba Instrument. Espectros de absorção na região de infravermelho (IV) foram obtidos em pastilhas de CsI (1:100) em um equipamento Bomem FTIR MB 102, na central analítica do IQSC-USP.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ e ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ foram obtidos em CDCl_3 à $25,0 \pm 0,1$ °C usando um equipamento Brüker DRX-400 de 9,4 T.

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-VIS) foram obtidos em um equipamento Shimadzu modelo UV-260° acoplado com um controlador de temperatura Shimadzu modelo CPS-240A. Utilizou-se cubeta de quartzo com caminho óptico de 10 mm.

As medidas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR, do inglês *Electron Paramagnetic Resonance*) X-band/~9,85 GHz (Brüker EMX plus) foram realizadas em uma cavidade retangular com campo magnético de modulação 100 e amplitude de modulação de 4 G à 77 K.

O sistema utilizado para a cromatografia de permeação em gel (GPC) foi um cromatógrafo da Shimadzu CLASS-VPTM, equipado com uma bomba LC-10 AD, um injetor Rheodyne modelo 7725I com um loop de 100 μL , conectado a um detector de índice de refração RID 10 A e duas colunas plgel 5 μm MIXED-C (30 cm, $\varnothing = 7,5$ mm). Como eluente foi utilizado CHCl_3 grau HPLC mediante vazão de $0,8 \text{ mL}/\text{min}^{-1}$. As massas molares e índices de polidispersividade (IPD) foram determinados utilizando padrões de poliestireno monodispersos de origem Polymer Laboratories, com massas molares na faixa de 570 a 1.036.000. Para as análises, as amostras foram solubilizadas em CHCl_3 ou retiradas diretamente da reação e pré-filtradas em MF-millipore MCF membrana 0,45 μm , antes de serem injetadas.

V – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Caracterização dos complexos

5.1.1 – Análise elementar

Os resultados de análise elementar estão de acordo com a composição esperada para um complexo pentacoordenado, com a substituição da molécula de trifenilfosfina (PPh_3) por uma molécula do ligante 3-metilpiperidina no complexo precursor ($[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$). Os resultados estão de acordo com um erro menor que 5%. A Tabela 2 apresenta os resultados de análise elementar CHN.

Tabela 2 – Análise elementar (CNH) do complexo.

Complexos	% C	%N	%H
	Experimental (Teórico)	Experimental (Teórico)	Experimental (Teórico)
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{3-Mepip}]$	63,39 (63,40)	1,77 (1,76)	5,24 (5,45)

Fonte: Autoria própria.

5.1.2 - Espectroscopia paramagnética eletrônica (EPR)

O complexo sintetizado não apresentou sinal no espectro de EPR, com isso pode-se inferir que o centro de rutênio apresenta estado de oxidação 2+, com configuração eletrônica de valência $4d^6$ de baixo spin.

5.1.3 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

A Figura 12 apresenta o espectro vibracional na região do infravermelho, com transformada de Fourier, em pastilhas de CsI para o complexo sintetizado, além do espectro do composto precursor de síntese e do ligante amina. A Tabela 3 apresenta tipos de vibrações associadas a algumas bandas.

Figura 12 – Espectros vibracionais na região do infravermelho em pastilha de CsI do complexo precursor (preto), complexo novo (vermelho) e do ligante 3-metilpiperidina (azul).

Fonte: Autoria própria.

Tabela 3 – Atribuições das bandas do espectro vibracional para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$.

Complexo		Literatura
Banda	Número de onda (cm^{-1})	Número de onda (cm^{-1})
$\nu(\text{N-H})$	3235	3200
$\nu(\text{C-H})$ sp^2 PPh_3	3056	3080 - 3010
$\nu(\text{C-H})$ sp^3 do – CH ₃ ligado a pip	2995; 2966	3000-2996
$\nu(\text{C=C})$ do anel da PPh_3	1474; 1425	1635-1420
$\nu(\text{P-C})$ da PPh_3	1088	1130
$\delta(\text{C-H})$ da PPh_3	737; 690	750-680
$\nu(\text{P-Ph})$ da PPh_3	545; 504	650-500
$\nu(\text{Ru-Cl})$	317	315

Fonte: Autoria própria.

É possível observar bandas de baixa intensidade na região de 3235 cm^{-1} , características do estiramento da ligação N-H. Quando o ligante apresenta-se livre, essa banda normalmente aparece entre 3200 cm^{-1} .

Observam-se bandas características de compostos aromáticos na região entre 3080-3010 cm^{-1} , que correspondem ao modo vibracional de estiramento axial $\nu(\text{C-H})$. Vibrações de estiramento $\text{C}=\text{C}$ aparecem na região 1625-1430 cm^{-1} . E são atribuídas aos anéis aromáticos do ligante trifenilfosfina (PPh_3) presente na esfera de coordenação.

O modo vibracional de estiramento $\nu(\text{P-C})$ aparece normalmente na região de 1130-1090 cm^{-1} , sendo que em complexos essa banda aparece normalmente em 1088 cm^{-1} . Em fosfinas contendo a ligação P-Ph , ocorrem vibrações de deformação angular fora do plano $\delta(\text{C-H})$ na região de 750-680 cm^{-1} .

No novo complexo as bandas características para certos modos de vibrações, tais como estiramento simétrico e antissimétrico para o grupo $-\text{CH}_3$ apareceram em 2995 e 2966 respectivamente. Normalmente essas vibrações aparecem na região entre 2975-2950 e 2870-2840 cm^{-1} , de acordo com a literatura ^{32,33}.

Em complexos contendo a ligação Ru-Cl são observadas bandas na região de 300-350 cm^{-1} que variam dependendo da disposição dos cloretos na esfera de coordenação. No complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, uma banda em 320 cm^{-1} é observada, enquanto no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$ essa mesma banda aparece em 317 cm^{-1} , podendo propor-se dessa forma, que os íons cloretos estão *trans-posicionados* na esfera de coordenação do complexo ³⁴.

5.1.4 – Ressonância magnética nuclear de fósforo ^{31}P {1H}

A Figura 13 apresenta o espectro de RMN ^{31}P para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$ em CDCl_3 , observar-se a presença de um singlete em 62,6 ppm, sugerindo que as fosfinas (PPh_3) são magneticamente equivalentes na esfera de coordenação do metal. Somando essas informações aquelas adquiridas a partir do espectro de infravermelho, de que os ligantes cloretos estão também *trans-posicionados* no plano equatorial, pode-se propor uma geometria do tipo PBQ para o composto no estado sólido.

Figura 13 - Espectro de RMN ^{31}P para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$.

Fonte: Autoria própria

Outro singlete é observado em 44,3 ppm que pode ser atribuído a uma espécie isomérica em solução como mostrada na Figura 14. Esse fenômeno já foi observado em complexos similares do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$ sintetizados pelo Grupo³⁵⁻³⁷.

Figura 14 – Formação dos isômeros em solução para os complexo.

Fonte: Autoria própria.

O singlete observado em 62,60 ppm é referente a uma espécie pirâmide de base quadrada (PBQ) com as duas fosfinas (PPh_3) *trans-posicionadas* no eixo equatorial (Figura 14 estrutura I). A espécie em 44,91 ppm refere-se a uma espécie com geometria bipirâmide (BpT) com as duas fosfinas *trans-posicionadas* no eixo axial (Figura 14. estrutura II).

Cálculos computacionais realizados para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ (estrutura similar ao complexo sintetizado nesse trabalho) demonstram que a energia necessária para a conversão da espécie PBQ em BpT possui uma barreira energia relativamente pequena, em

torno de + 2,0 kcal/mol, caracterizando assim o processo como difusional. A geometria PBQ é levemente favorecida graças a efeitos eletrônicos³⁸.

A explicação para esse fenômeno está relacionada ao forte caráter doador σ da piperidina ($pK_a \sim 11,2$). Quando um forte doador sigma encontra-se no eixo equatorial da estrutura BpT, tende a ocorrer uma distorção na geometria, influenciando assim nos ângulos de ligação Cl-Ru-Cl nesse mesmo eixo, quebrando a degenerescência dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} , favorecendo a geometria PBQ. Devido a esse efeito, ligantes fortes doadores sigma tendem a ocupar a posição apical da estrutura PBQ^{39,40}.

Também é possível observar a presença de dois dubletos no espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (Figura 13); um em 49,5 e o outro em 44,8 ppm. Esses sinais são atribuídos a uma espécie que surge a partir da descoordenação da amina na esfera de coordenação (Figura 15: estrutura II). A presença de um singlete em torno de 48,7 ppm sugere a existência de outra espécie dimérica em solução (Figura 15: estrutura III). Os sinais em -4,53 e 29,7 são referentes às fosfinas livre e oxidada, respectivamente, devido à descoordenação da molécula de fosfina da esfera de coordenação do complexo. Esse comportamento é similar a outros compostos sintetizados pelo grupo^{35,41}.

Figura 15 – Proposta para o Comportamento do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$ em solução.

Fonte: Adaptação de Pereira 2017 a partir de SÁ et al³⁴., 2010, p.199.

A labilização é um fenômeno encontrado em complexos devido à existência de fatores estéricos ou eletrônicos. Ligantes com um ângulo de cone (fator estéreo) significativo tendem

a ser labilizados da esfera de coordenação do metal com maior facilidade, como é o caso da molécula de trifenilfosfina (ângulo de cone igual a 145°). Isso em muitos casos leva a formação de dímeros^{35,36,42}. Outro fator importante é o aspecto eletrônico, no qual ligantes fortes doadores σ tendem a labilizar ligantes que se encontram *trans*-posicionados devido à saturação dos orbitais⁴³. A dimerização é um fenômeno que pode ocorrer em complexos pentacoordenados após a descoordenação de um ligante. Com isso, o centro metálico torna-se deficiente eletronicamente (espécie de 14 elétrons). Para suprir essa deficiência, a espécie combina-se com uma outra idêntica, formando um binuclear. O próprio complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ em solução está sujeito a perder uma fosfina (ângulo de cone de 145°), formando um dímero (Figura 16)³⁵.

Figura 16- Ilustração da formação do dímero para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ em solução.

Fonte: Autoria Própria

5.1.5 – Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-VIS)

O espectro eletrônico para o comportamento cinético para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{3Mepip}]$ em solução é apresentado na Figura 17. É possível observar a formação de uma banda em 380 nm e o desaparecimento da banda na região de 660 nm. Essas bandas podem estar correlacionadas a uma reorganização da esfera de coordenação do complexo em solução (isomerização), como também ocorrência da labilização de fosfinas da esfera de coordenação do metal. Como resultado, tem-se a formação de dímeros, e nesse caso, a perda de um ligante deixa o metal deficiente eletronicamente que pode dimerizar, o que corrobora com os dados de RMN $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$.

Figura 17 – Espectro do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Metpip})]$ em CHCl_3 na região do ultravioleta e visível, durante 3,5 h; $[\text{Ru}] = 1,28 \times 10^{-3}$, (60 s entre os scans).

Fonte: Autoria própria

Na Figura 18 observa-se que a absorbância decrescendo exponencialmente com o tempo nesse comprimento de onda. A partir disso foi aplicado o *fitting* exponencial com auxílio do programa origin, e calculou-se $A_\infty = 0,0457$.

Figura 18- Gráfico da variação da absorbância em função do tempo no comprimento de onda 660 nm para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$.

Fonte: Autoria própria

Graficando uma curva de $\ln(A_t - A_\infty)$ em função do tempo para uma cinética de primeira ordem (Figura 19), calculou-se o valor do tempo de meia vida para a reação ($t_{1/2}$)

cujo valor foi igual a $2,7 \times 10^3$ s (45 min), e constante de velocidade igual a $2,56 \times 10^{-4}$, no comprimento de onda de 660.

Figura 19 - Gráfico da variação de $\ln(A_t - A_\infty)$ em função do tempo no comprimento de onda 660 nm para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$

Fonte: Autoria própria.

5.2 - Resultados das polymerizações de norborneno (NBE) e norbornadieno (NBD)

5.2.1 – Polymerizações em função da razão $[\text{monômero}]/[\text{Ru}]$

Foram realizados experimentos em diferentes razões molares (1000, 3000, 5000, 7000 e 10000 mol/mol) de monômeros utilizando o complexo sintetizado nesse trabalho, afim de encontrar a melhor a razão $[\text{monômero}]/[\text{Ru}]$ para prosseguir os estudos (Tabela 4).

Com o aumento das razões molares de 1000 a 5000 (mol/mol) com NBE é possível observar um aumento nos rendimentos. Quando as polymerizações foram realizadas em razões superiores a 5000 (mol/mol), nota-se uma saturação dos valores de rendimento (Figura 20). É relatado na literatura que baixas concentrações de monômero desfavorecem a ROMP por motivos entrópicos, uma vez que o termo “ $-T\Delta S$ ” torna-se maior. Contudo, baixas razões de monômero favorecem a dinâmica do complexo em solução, permitindo uma melhor interação entre o complexo e o monômero, o que facilita a reação. Com razões molares elevadas, o

meio torna-se muito viscoso dificultando a propagação, dado a dificuldade do monômero em alcançar o centro metálico ^{1,2}.

Tabela 4 – Dependência do rendimento de reação, massas molares (M_w ; M_n) e IPD em relação à razão $[NBE]/[Ru]$ na ROMP de NBE com o complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2(3-Mepip)]$; 1,25 μ mol; volume de EDA = 5 μ L; volume de $CHCl_3$ = 2 mL, 25 °C por 30 min.

Monômero	Razão $[NBE]/[Ru]$	Rendimento %	M_w (10^5 g/mol)	M_n (10^5 g/mol)	IPD
NBE	1000	15	2,5	1,1	2,3
NBE	3000	48	4,2	1,5	2,8
NBE	5000	87	4,8	2,4	2,0
NBE	7000	78	8,8	4,2	2,1
NBE	10000	83	14	8,6	1,6

Fonte: Autoria própria

Figura 20 – Dependência do rendimento em relação a razão $[monômero]/[Ru]$ para ROMP de NBE com o complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2(3-Mepip)]$, 5 μ L de EDA; $[Ru]$ = 1,25 μ mol em 2 mL de $CHCl_3$ a 25 °C por 30 min. Resultados de experimentos em duplicatas.

Fonte: Autoria própria.

Com o aumento da razão molar de NBE, observa-se que ocorre um aumento da massa molar média do polímero produzido (Figura 21), com uma tendência da diminuição dos valores de IPD. Quando utilizou-se razões molares $[monômero]/[Ru] < 5000$ (mol/mol), os valores de IPD apresentaram-se relativamente maiores (2,2 e 2,8), uma vez que a baixas concentrações cadeias pequenas e de tamanhos menos uniformes foram produzidas durante a

reação. Com razões molares $[\text{monômero}]/[\text{Ru}] > 3000 \text{ (mol/mol)}$, foi possível observar uma diminuição dos valores de IPD com um aumento nos valores de M_n , o que pode estar associado ao crescimento das cadeias menores. Para essas mesmas condições, os rendimentos dos polímeros obtidos apresentaram-se praticamente constantes (seguindo um perfil de saturação), bem como os valores de IPD; uma exceção é observada para a razão molar $[\text{monômero}]/[\text{Ru}] = 10000 \text{ (mol/mol)}$, no qual obteve-se o menor valor de IPD. Nessas condições os polímeros formados usando o complexo sintetizado nesse trabalho como catalisador, apresentaram valores de M_w e polidispersão, quando comparado com outros sistemas catalíticos do Grupo ^{41,44,45}. Com outros sistemas, mesmo em condições semelhantes em que ocorreram as polimerizações, os valores de IPD foram relativamente mais elevados, como no caso com complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{OH-pip})]$ que apresentou IPD em torno de 2,8. Outro fator importante a se considerar é o tamanho ponderal das cadeias poliméricas (M_w). Enquanto com o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$ o valor de M_w é na ordem de 10^6 , os outros catalisadores produziram poliNBE com M_w na ordem de 10^5 ^{29,35}. Pode-se inferir que o complexo sintetizado nesse trabalho propiciou um período de propagação mais eficiente, e dessa forma as cadeias poliméricas puderam crescer de forma mais efetiva, quando comparada à reação catalisada com o outro complexo.

Figura 21 – Dependência de M_w , M_n e IPD em função do razão molar $[\text{monômero}]/[\text{Ru}]$.

Fonte: Autoria própria

Os experimentos realizados utilizando o norbornadieno (NBD) mostraram um perfil similar aos resultados obtidos para o NBE quando a razão dos monômeros varia de 1000 à 5000 (mol/mol) , e de 5000 a 10000 (mol/mol) (Tabela 4) e (Figura 15).

No entanto, analisando o perfil do gráfico (Figura 22) é possível observar, de forma geral, menores rendimentos de poliNBD ao se comparar com os rendimentos de poli(NBE). Um dos fatores prováveis para esta diminuição é a existência da dupla coordenação do NBD no centro metálico, ocorrendo então uma competição com o EDA, visto que o sítio vacante na esfera de coordenação do metal agora está ocupado com a segunda coordenação do NBD, interferindo diretamente na formação da espécie metal-carbeno. Este fato tem sido observado em outros trabalhos do Grupo nos quais complexos similares ao aqui apresentado são os catalisadores, esta observação acontece a partir de estudos de RMN de ^{13}C 2D³⁵.

Tabela 5 – Dependência do rendimento em relação a razão [monômero]/[Ru] para ROMP de NBD com o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$, 5 μL de EDA; $[\text{Ru}] = 1,25 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 à 25 °C por 30 min.

Monômero	[M]/[Ru]	Rend. (%)
NBD	1000	2
NBD	3000	15
NBD	5000	45
NBD	7000	40
NBD	10000	42

Fonte: Autoria própria.

Figura 22 – Dependência do rendimento em relação a razão [monômero]/[Ru] para ROMP de NBD com o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$, 5 μL de EDA; $[\text{Ru}] = 1,25 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 à 25 °C por 30 min. Resultados de experimentos em duplicatas

Fonte: Autoria própria.

A polimerização do NBE tem como força motriz a alta tensão anelar, à qual a olefina cíclica está sujeita (processo exotérmico; $\Delta H = -62,2$ kJ/mol) somada à influência da retrodoação, uma vez que essa retrodoação ocorre por meio de sinergismo eletrônico, no qual os elétrons presentes nos orbitais d_{π} do metal ocupam os orbitais π^* da olefina, enfraquecendo a ligação C = C que é ativada e facilita a ruptura da dupla ligação^{1,46}. Outro bastante importante a se mencionar é a possibilidade da dupla coordenação da olefina (NBD) ao metal, devido à presença da outra ligação dupla que forma um quelante. Isso já foi relatado em outros sistemas contendo molibdênio e também o rutênio como metal (Figura 23)⁴⁷⁻⁴⁹.

Figura 23 – Esquema da dupla coordenação do NBD ao centro metálico.

Fonte: Autoria própria

5.2.2 – Polimerizações em função do tempo e da temperatura

Os experimentos de ROMP de NBE com o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$ foram realizados em diferentes tempos (5, 30 e 60 min) com a razão [monômero]/[Ru] igual a 5000 e com 5 μL de EDA, a 25 °C (Tabela 6). Foi possível observar um aumento no rendimento quando o tempo aumenta de 5 para 30 min. Por 60 min de reação não foi possível notar uma melhora significativa nos rendimentos. Aumentando-se o tempo de reação houve um aumento nos valores de M_n ($0,8 \times 10^5$ por 5 min; $2,6 \times 10^5$ por 60 min), enquanto que o IPD permaneceu em torno de 1,9.

Tabela 6 – Dependência do rendimento, M_w , M_n e IPD em relação ao tempo e temperatura de polimerização para ROMP de NBE utilizando o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000 \text{ (mol/mol)}$; $1,25 \text{ } \mu\text{mol}$; volume de EDA = $5 \text{ } \mu\text{L}$; volume de $\text{CHCl}_3 = 2 \text{ mL}$.

Polimerizações (atmosfera de argônio)						
Monômero	Temp (°C)	Tempo (min)	% Rend.	M_w (10^5 g.mol^{-1})	M_n (10^5 g.mol^{-1})	IPD
NBE	25	5	65	1,5	0,8	1,9
NBE	25	30	87	4,8	2,4	2,0
NBE	25	60	100	4,8	2,6	1,8
NBE	50	5	82	4,5	1,7	2,6
NBE	50	30	95	6,1	3,1	2,0
NBE	50	60	100	7,8	4,3	1,8

Fonte: Autoria própria.

Com o aumento da temperatura ocorre uma melhora nos rendimentos das polimerizações em torno de 21% por 5 min, porém houve um aumento nos valores de IPD. Em relação a esse aumento no valor de IPD pode-se deduzir uma etapa de propagação menos controlada e mais rápida, devido à formação da espécie ativa ser facilitada com o aumento da temperatura. Com os outros tempos também foi possível observar um aumento de rendimento, no entanto, os valores de IPD permaneceram praticamente constantes.

Aumentando-se o tempo de reação a $50 \text{ } ^\circ\text{C}$ ocorre um acréscimo dos valores de M_n em todos os tempos ($1,7 \times 10^5$ por 5 min; $4,3 \times 10^5$ por 60 min). Em relação aos tempos de polimerização, é possível observar que a 60 min em ambas as temperaturas o rendimento foi de 100% (Figura 24). Conclui-se que em tempos relativamente elevados não precisa é necessário usar de temperatura para se obter 100% de rendimento com o monômero norborneno (NBE).

Com isso, pode-se inferir que o aumento do tempo, e principalmente da temperatura de polimerização, favorecem a formação da espécie ativa (Figura 25), influenciando nos períodos de indução, iniciação e propagação, garantindo uma polimerização com valores elevados de rendimento. O aumento da temperatura pode favorecer a labilização da fosfina da esfera de coordenação do metal, e com isso o olefina pode coordena-se ao metal cis-posicionada ao carbeno, facilitando a ROMP. Esse comportamento também foi observado em outros sistemas catalíticos já investigados pelo Grupo^{13,35,42}.

Figura 24 – Dependência do rendimento da reação em função do tempo para ROMP de NBE com o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-mepip})]$, $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ (mol/mol); 5 μL de EDA; $[\text{Ru}] = 1,25$ μmol em 2 mL de CHCl_3 à 25 °C. Resultados das duplicatas.

Fonte: Autoria própria

Figura 25 – Formação da espécie ativa para a ROMP

Fonte – Autoria Própria

Os resultados obtidos utilizando o monômero NBD mostraram um menor valor nos rendimentos dos polímeros obtidos (Tabela 7) em relação aos rendimentos dos poliNBE.

Para as polymerizações utilizando o NBD pode-se perceber que com o aumento da temperatura o rendimento mais que dobrou, atingindo cerca de 47% em apenas 5 minutos de reação; cerca de 45% de rendimento foram obtidos quando o tempo foi aumentado de 5 para 30 min a 25 °C (Figura 26). Tentou-se solubilizar as amostras de poliNDB obtidos em CHCl_3 , porém não se obteve êxito. O NBD pode formar polímeros com ligações inter cruzadas

devido à existência de um sítio de ligação cruzada, dificultando sua solubilidade em um dado solvente⁵⁰.

Tabela 7 – Dependência do M_n e IPD em relação ao tempo e temperatura de polimerização para ROMP de NBD utilizando o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-mepip})]$; $[\text{NBD}]/[\text{Ru}] = 5000$ (mol/mol); 1,25 μmol ; volume de EDA = 5 μL ; volume de $\text{CHCl}_3 = 2$ mL.

Monômero	Tempo (min)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Rend. (%)
NBD	5	25	20
NBD	30	25	45
NBD	60	25	75
NBD	5	50	47
NBD	30	50	60
NBD	60	50	85

Fonte: autoria própria.

Figura 26 – Dependência do rendimento em relação ao tempo e temperatura para ROMP de NBD com o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-mepip})]$; $[\text{NBD}] = 5000$ (mol/mol); 5 μL de EDA; $[\text{Ru}] = 1,25$ μmol em 2 mL de CHCl_3 à 25 $^{\circ}\text{C}$ e 50 $^{\circ}\text{C}$. Resultados das duplicatas.

Fonte: Autoria própria.

5.2.3 – Polimerização em atmosfera de ar

Nas polimerizações realizadas em atmosfera de ar não ocorreu diminuição significativa nos valores de rendimentos, os quais se mantiveram próximos daqueles observados para

polímeros obtidos em atmosfera de argônio, para ambas as temperaturas, como apresentado na Tabela 8.

Os valores de IPD, permaneceram praticamente constantes, ou com uma variação muito pequena (2 a 2,4), em qualquer temperatura.

Tabela 8- Dependência do rendimento, M_w e IPD na polimerização de NBE em atmosfera de ar utilizando o complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2(3-Mepip)]$, $[NBE]/[Ru] = 5000$ (mol/mol); 1,25 μ mol ; volume de EDA = 5 μ L; volume de $CHCl_3$ = 2 mL por 30 min.

Atmosfera de argônio			
T (°C)	Rend. (%)	M_w (10^5 g.mol ⁻¹)	IPD
25	82	4,8	2,0
50	95	6,1	2,0
Atmosfera de ar			
T (°C)	Rend. (%)	M_w (10^5 g/mol)	IPD
25	73	3,0	2,4
50	90	2,3	2,2

Fonte: Autoria própria

Os valores de M_w foram aqueles que sofreram maior variação nas reações de polimerização. Em atmosfera de argônio o tamanho ponderal médio das cadeias poliméricas atingiu maiores valores em ambas as temperaturas quando comparadas as reações de polimerização realizadas em atmosfera aberta. Em atmosfera aberta ocorre a solubilização de oxigênio, que leva a uma oxidação do centro de rutênio ($Ru^{II} \rightarrow Ru^{III}$). Com isso, a intensidade da retrodoação dos orbitais d_π para os orbitais π^* pode ser enfraquecida, influenciando na abertura do anel da olefina, e nos passos subsequentes da ROMP (iniciação e propagação), refletindo no tamanho das cadeias poliméricas. Esse fenômeno também explica de certa forma, uma leve diminuição nos valores de rendimentos dos poliNBE obtidos em atmosfera aberta.^{42,46}

O desenvolvimento de catalisadores resistentes à umidade e oxidação pelo ar, condições frequentemente encontradas no Brasil, representa uma das principais vantagens dos pré-catalisadores desenvolvidos pelo Grupo de Química Inorgânica e Analítica do IQSC-USP. Aplicações desses complexos em atividades acadêmicas e de pesquisa tornam-se de suma importância, uma vez que a metátese se configura como uma importante ferramenta para na síntese de novos compostos orgânicos com potencial aplicação industrial.

5.2.4 - Atividade catalítica do complexo na presença de excesso de ligantes

Foram realizadas polimerizações na presença de excesso de ligantes da ordem de 20 vezes (fosfinas e amina) a fim de estudar a influenciada da saída de um dado ligante para o mecanismo a ROMP (Tabela 9). Com o excesso de PPh_3 observou-se uma diminuição nos rendimentos dos poliNBE obtidos, com uma queda em torno de 94% a 25 °C e 83 % a 50 °C. A explicação para esse fato reside na importância da saída da fosfina para a reação de metátese. Trabalhos anteriores relatados na literatura já demonstravam a necessidade da labilização da fosfina para o prosseguimento da ROMP²⁴. Com o excesso de fosfina no meio a labilização da molécula de PPh_3 coordenada ao metal é prejudicada, dificultando a formação da espécie ativa *in situ*. Em adição a própria competição dos ligantes adicionados pelo centro metálico, em ROMP com catalisadores ex-situ, necessitam-se de pelo menos duas vacâncias; uma para a coordenação do EDA e formação da espécie ativa e outra para a coordenação e ativação do monômero. Com excesso de ligantes, existe a influência na labilização dos mesmos por um efeito de deslocamento de equilíbrio e ainda a ocupação dessas vacâncias. Isto, consequentemente, diminui o rendimento de polimerização.

Tabela 9 – Dependência no rendimento na presença de um excesso de 20 vezes o ligante (amina ou fosfina) na ROMP de NBE, $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000 \text{ (mol/mol)}$; 1,25 μmol ; volume de EDA = 5 μL ; volume de CHCl_3 = 2 mL por 30 min.

Ligante	Temperatura (°C)	Rend. % (excesso)	Rend. % (sem excesso)
Fosfina (PPh_3)	25	5	87
	50	15	95
Amina (3-Mepip)	25	2	87
	50	3,5	95

Fonte: Autoria própria.

Analisando as polimerizações com um excesso de amina foi possível observar uma maior influência nos valores de rendimentos dos poliNBE obtidos, seja a 25°C ou a 50°C). Esse fato pode estar relacionado com o forte caráter doador sigma da amina, no qual devido ao excesso desse ligante ocorre a formação de novas espécies em solução, espécies essas, que não sendo ativas para a reação de metátese, interferem na coordenação da olefina, dificultando a reação de ROMP.

5.2.5 – Estudo da atividade do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$ frente a adição consecutiva de monômero na ROMP de NBE.

A atividade do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$, frente à quantidade de monômero foi investigada com a adição sucessiva de monômero à mistura reacional. Os experimentos foram realizados utilizando 1,25 μmol de complexo, 2 mL de CHCl_3 por 60 min. As adições de NBE foram realizadas a cada 12 min, até perfazer uma razão molar $[\text{monômero}]/[\text{Ru}] = 5000$ (*mol/mol*). Em paralelo, também foram realizados experimentos sem adições consecutivas de NBE (reação direta), afim de comparar os valores de rendimentos, polidispersividade e M_w .

Comparando-se inicialmente a batelada utilizando 8 mL de solvente (CHCl_3) com a reação direta (sem adição sucessivas de monômero) é possível observar um aumento dos valores de IPD (1,8 para 2,5), bem como uma queda nos valores de rendimento que cai de 100% para 90%. Quando utilizou-se 14 mL de solvente foi possível notar que os valores de polidispersividade, rendimento e M_w ficaram praticamente constantes nas condições estudadas.

Tabela 10 – Rendimento, IPD, M_w e M_n de poliNBE sintetizado com o novo complexo em função de diferentes volumes de solventes para a reação direta e por batelada (adição de 5 vezes), $[\text{Ru}] = 1,25 \mu\text{mol}$, $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ (*mol/mol*), 5 μL de EDA à 25 °C por 60 min.

Volume	Rend (%)	IPD	$M_w (10^5 \text{ g/mol})$	$M_n (10^5 \text{ g/mol})$
8 mL	100	1,8	2,5	1,4
8 mL (Batelada)	65 90*	2,5	4,4	1,8
14 mL	90	1,8	2,8	1,5
14 mL (Batelada)	55 94*	1,9	2,1	1,1
20 mL	42	2,3	3,1	1,3
20 mL (Batelada)	30	2,6	4,7	1,7

Fonte: Autoria própria

*Considerando que a última batelada não influenciou no rendimento.

Os resultados com maiores discrepâncias em relação aos parâmetros analisados foram obtidos quando foram utilizados 20 mL de solvente. Nessas condições os valores de IPD

quando adiciona-se o monômero foram os maiores observados, bem como o menor valor de rendimento.

Uma comparação pode ser realizada entre as reações diretas (sem adição de rações monoméricas de NBE), com variação de volume de 2 a 20 mL de solvente (Tabela 11 e Figura 27). Apesar de ocorrer uma diminuição nos valores de rendimentos, os outros parâmetros analisados (IPD e M_w) não variaram de forma significativa.

Tabela 11- Rendimento, IPD, M_w e M_n de poliNBE sintetizado com o novo complexo em função de diferentes volumes de solventes, $[Ru] - 1,25 \mu\text{mol}$, $[NBE]/[Ru] - 5000 \text{ (mol/mol)}$, 5 μL de EDA à 25 °C por 60 min.

Volume (mL)	Rend. (%)	IPD	$M_w (10^5 \text{ g/mol})$	$M_n (10^5 \text{ g/mol})$
2	100	1,8	4,8	2,6
8	100	1,8	2,5	1,4
14	90	1,8	2,8	1,5
20	42	2,3	3,1	1,3

Fonte: Autoria própria.

Figura 27 - Gráfico da variação do rendimento em função de diferentes volumes de solvente para o poliNBE sintetizado com o novo complexo, $[Ru] - 1,25 \mu\text{mol}$, $[NBE]/[Ru] - 5000 \text{ (mol/mol)}$, 5 μL de EDA à 25 °C por 60 min.

Fonte: Autoria própria.

O efeito do volume do solvente sobre o rendimento na ROMP parece ser mais significativo à medida que o volume aumenta, fato esse observado quando o volume aumenta de 2 mL para 20 mL (10 vezes). Trabalhos publicados na literatura dão forte evidência da importância da concentração do monômero e Ru sobre os valores de rendimento^{42,46}. Quando aumenta-se o volume do solvente ocorre diminuição das concentrações de monômero e de complexo no meio reacional. Por tempos menores (5 e 30 min) esse efeito é ainda mais significativo, e isto pode ser explicado com base na termodinâmica da reação, visto que a ROMP é favorecida em concentrações altas de monômeros^{1,42,46}.

5.2.6 – Polimerização em diferentes tempos recolhendo alíquotas.

As alíquotas de poliNBE foram retiradas em intervalos de 5 min durante 25 minutos com auxílio de pipeta, em reações nas condições com [NBE] = 5000, [EDA]/[Ru]= 48 (*mol/mol*) a 25 °C. A Tabela 12 demonstram a variação do IPD e M_n em função do tempo. Inicialmente foi observado um aumento nos valores de M_w (de $2,1 \cdot 10^5$ para $2,7 \times 10^5$ g.mol⁻¹) durante os primeiros 15 minutos de polimerização, juntamente com uma leve diminuição nos valores de IPD (de 1,4 para 1,2). Com isso, pode-se supor um aumento no tamanho das cadeias poliméricas com uma diminuição nos valores de polidispersão.

Analizando o intervalo de tempo entre 15 min a 25 min é possível observar uma leve diminuição nos valores de M_w ($2,7 \times 10^5$ para $2,4 \cdot 10^5$ g.mol⁻¹). Esse fato pode estar relacionado com a ocorrência de reações secundárias, o que levaria o sistema a um aumento nos valores de IPD (1,2 para 1,4), como observando nos dados do experimento em questão. Tabela 12 – Variação dos valores de IPD, M_n e M_w em função do tempo de polimerização.

Tempo	IPD	$M_n (10^5 \text{ g.mol}^{-1})$	$M_w (10^5 \text{ g.mol}^{-1})$
5 min	1,4	1,5	2,08
10 min	1,5	1,7	2,5
15 min	1,2	2,2	2,7
20 min	1,4	1,6	2,2
25 min	1,5	1,6	2,3

Fonte: Autoria própria

5.2.7 – Estudo da atividade catalítica do complexo na ROMP de NBE utilizando os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$ partindo dos diazocomposto *terc*-butildiazoacetato (TBDA) e benzildiazoacetato (BDA).

Estudos foram realizados na presença de dois novos carbenos *terc*-butildiazoacetato (TBDA) e benzildiazoacetato (BDA) em comparação com o já utilizado Etildiazoacetato (EDA), a fim de serem avaliados parâmetros eletrônicos e estéricos, e uma possível influência no mecanismo da ROMP, bem como, na atividade catalítica do novo complexo e do complexo precursor com os esses diazocomposto.

Comparando os valores de rendimento é possível observar que, quando utilizou-se o etildiazoacetato (EDA) como fonte de carbeno obteve-se melhores rendimentos dos poliNBE em ambas as temperaturas tanto com, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (complexo 1) como com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$ (complexo 2), conforme mostram os resultados da Tabela 13. Os valores de M_w apresentaram-se na mesma ordem de grandeza de 10^5 g.mol^{-1} , exceto quando utilizou-se o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, no qual obteve-se um valor de M_w na ordem de 10^6 . Os valores de IPD permaneceram em uma faixa de 1,4 a 2,7.

Tabela 13 – Dependência nos valores de rendimento, IPD e M_w (10^5 g.mol^{-1}) para a ROMP de NBE utilizando diferentes carbenos com os complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$, $[\text{Ru}] - 1,25 \text{ } \mu\text{mol}$, $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] - 5000 \text{ (mol/mol)}$ e por 5 min em 2 mL de CHCl_3 .

Diazo	Complexos								
	$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (1)						$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$ (2)		
	25 °C			50 °C			25 °C		
	%	M_w (10^5 g.mol^{-1})	IPD	%	M_w (10^5 g.mol^{-1})	IPD	%	M_w	IPD
BDA	28	3,0	2,3	34	6,5	2,5	43	5,0	2,7
TBDA	35	4,0	2,5	40	8,0	2,0	47	8,2	2,4
EDA	40	1,1	2,7	70	12,6	1,4	65	1,5	1,9
							82	4,5	2,6

Fonte: Autoria própria.

Uma breve comparação catalítica pode ser realizada entre os dois complexos, em relação às diferenças nos valores de rendimentos observados. Como pode ser observado na Tabela 13, o complexo 2 exibiu um melhor desempenho catalítico quando comparado ao complexo 1 em termos de rendimentos dos poliNBE. A amina presente na esfera de coordenação do metal (3-Mepip) desempenha uma importante função sobre as etapas da ROMP, devido ao seu forte caráter doador σ ($pK_a \sim 11,2$); ocorre um aumento na densidade eletrônica sob o centro de rutênio que por sua vez facilita a abertura do anel da olefina, graças a uma significativa influência-*trans*. O ligante trisfenilfosfina (PPh_3) retira densidade eletrônica do centro metálico, dificultando a quebra da ligação dupla da olefina, devido a existência de orbitais de simetria e energia (retrodoação), refletindo nas etapas da reação de polimerização. A Figura 28 ilustra esse efeito.

Figura 28 – Influência dos ligantes *trans* na abertura do anel do olefina

Fonte: Autoria própria.

Na comparação entre os diferentes diazocomposto EDA, BDA e TBDA (Figura 29) ilustra a estrutura dos compostos), pode-se observar que os melhores rendimentos foram encontrados quando utilizou-se o EDA como fonte de carbeno. Esse fato está relacionado com os diferentes grupos R presentes nos diferentes carbenos, nos quais os balanços estéricos e eletrônicos influenciam a reatividade frente as reações de polimerização. Os diazocarbenos BDA e TBDA apresentam grupos R volumosos que podem influenciar na coordenação ao centro metálico, bem como na dinâmica do complexo no meio, refletindo assim nos

rendimentos dos polímeros sintetizados⁵¹. Além disso, o aspecto eletrônico também pode influenciar de forma significativa nas reações de polimerização. Pode-se observar que o diazocarbeno BDA apresenta um grupo R com acentuado efeito retirador de elétrons, dificultando a disponibilidade da doação do par eletrônico ao centro metálico, que por sua vez, influencia nas etapas iniciais do processo de polimerização. Dentre os carbenos estudados, o EDA apresenta ambos os efeitos (eletrônico e estérico) de forma balanceada, garantindo assim uma boa acomodação do carbênio na esfera de coordenação do metal, e um bom desempenho nas reações de polimerização.

Figura 29 – Diazocompostos e suas características

Fonte: Adaptação de Pereira 2017 a partir de FERNANDES, R⁵⁴., 2016, p.112.

Um fator interessante a mencionar, é a influência do centro metálico sobre a estabilidade do composto formado após a coordenação do carbênio. Quando a ligação é formada com um átomo de rutênio de configuração d^6 , esse composto adquire configuração semelhante aos complexos de Fisher, nos quais o carbênio atua como doador σ e o metal, por sua vez, devido a existência de orbitais de simetria $d\pi$ retrodoa densidade eletrônica para os orbitais vazios do carbenos. Estando o rutênio em um estado de oxidação baixo, e com uma boa população eletrônica nos orbitais $d\pi$ (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}), ocorre um aumento da estabilidade do complexo devido a existência desse sinergismo, justificando assim, os carbenos-complexos como bons catalisadores para metátese de olefinas⁵²⁻⁵⁴.

5.2.8 – Atividade do complexo em ROMCP de NBE com NBD (poliNBE-co-NBD)

As copolimerizações foram feitas utilizando os dois monômeros NBE e NBD em diferentes razões molares no meio reacional por um tempo 30 min a 50 °C. Os resultados estão na Tabela 14.

Tabela 14 - Rendimento das copolimerizações na ROMPC de NBE e NBD com o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-mepip})]$. $[\text{Ru}] = 1,25 \mu\text{mol}$; 5 μL de EDA, 2 mL de CHCl_3 á 50 °C por 30 min.

Razão	Rend (%)	$M_w (10^5 \text{ g/mol})$	IPD
4000 NBE – 1000 NBD	62	2,0	2,2
3000 NBE – 2000 NBD	40	0,6	2,2
2000 NBE – 3000 NBD	29	0,3	2,3
1000 NBE – 4000 NBD	23	0,7	2,5

Fonte: autoria própria.

Com o aumento da razão molar de NBD houve um decréscimo nos rendimentos dos polímeros obtidos (Figura 30). Com isso pode-se inferir que o complexo em questão possui uma maior afinidade pelo monômero NBE em ambas as temperaturas. No entanto, os rendimentos dos copolímeros foram inferiores aos rendimentos dos poliNBD. O aumento da temperatura não propiciou de forma eficiente um aumento nos valores de rendimento. Com 4:1 (*mol/mol*) de NBE, o valor de M_w é da mesma grandeza ordem do poliNBE sintetizado nas mesmas condições. Com o aumento de NBD, M_w diminui uma ordem de grandeza e fica aproximadamente constante. Não é significativa a mudança com NBD. Esse fato pode estar relacionado com a formação de ligações cruzadas no meio, o que torna mais difícil a dinâmica do catalisador no meio refletindo nos crescimento das cadeias polimérica^{1,3}. Os valores de IPD permaneceram praticamente constantes.

Figura 30 – Variação da razão via molar na copolimerização ROMCP de NBE e NBD; 5 μL de EDA; $[\text{Ru}] = 1,25 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 à 25 e 50 $^\circ\text{C}$ por 30 min.

Fonte: autoria própria.

Comparando esses resultados com de outro complexo na (Figura 31), é possível observar que a variação da razão molar de NBD, não influenciou nos valores de rendimento dos polímeros obtidos quando utilizou o complexo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-Mepip})$.

Figura 31 – Comparação em termos de rendimento para a copolimerização de NBE-*co*-NBD utilizando os complexos sintetizados pelo Grupo.

Fonte: Autoria própria

O rendimento é praticamente constante quando utiliza-se o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2 4\text{-Mepip}]$, podendo inferir dessa maneira que o catalisador tem a mesma afinidade para ambos os monômeros. Diferente do observando para o novo complexo sintetizado nesse trabalho, no qual a afinidade por NBE é mais acentuada. Esse fator ainda está sendo estudando de maneira

a compreender esse fenômeno, uma vez que a diminuição acentuada dos valores de rendimento para os copolímeros não era esperada.

5.3 – Caracterização dos poliNBE obtido.

PoliNBE foi sintetizado através do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$ nas razões $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000 \text{ (mol/mol)}$, 5 μL de EDA, 1,25 μmol de complexo a 25 °C por 60 min em 2 mL de solvente (CHCl_3) foi caracterizado por RMN de ^1H e $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ (Figura 33 e 34). Os deslocamentos químicos e as atribuições estão listados na Tabela 15.

O valor de σ_c na Equação 1 fornece a porção *cis*-poliNBE obtido ¹. As porções relativas das sequências de pares das ligações duplas, representadas como unidades *cis-cis* (cc), *cis-trans* (ct), *trans-cis* (tc) e *trans-trans* (tt) foram determinadas a partir dos quatros sinais do carbono ($\text{C}^{1,4}$) no espectro de $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ do poliNBE em 38,64 ppm (ct), 38,89 ppm (cc), 43,36 ppm (tt) e 43,36 ppm (tc), onde o valor de σ_c foi igual a 47% *cis* . A Figura 32 demonstra as estrutura *cis* e *trans* para o poliNBE obtido.

Equação 1 :

$$\sigma_c = \frac{cc + ct}{cc + ct + tc + tt}$$

Figura 32 – estrutura dos *cis* e *trans* poliNBE.

Fonte: Autoria própria

A fração *cis* do poliNBE obtido partindo do espectro RMN de ^{13}C ($\sigma_c = 0,47$) está em concordância com a porção obtida com base no espectro de RMN de ^1H ($\sigma_c = 0,46$) obtido a partir das integrais dos sinais atribuídos aos hidrogênio em 5,36 ppm e 5,22 ppm (indicados com uma círculo vermelho na Figura 33).

Figura 33 – Espectro de RMN de ^1H para o poliNBE obtido em CDCl_3

Fonte: Autoria própria.

Figura 34 – Espectro de RMN de ^{13}C para o poliNBE obtido em CDCl_3 .

Fonte: Autoria própria

Tabela 15 – Atribuições e deslocamentos químicos dos espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e ^1H para o poliNBE obtido.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$		RMN de ^1H	
Atribuição	δ (ppm)	Atribuição	δ (ppm)
$\text{C}^{5,6}$ - (tt)	32,44	H^7	1,05
$\text{C}^{5,6}$ - (tc)	32,60	$\text{H}^{5,6}$	1,36
$\text{C}^{5,6}$ - (ct)	33,16	$\text{H}^{5,6}$	1,79
$\text{C}^{5,6}$ - (cc)	33,34	H^7	1,87
$\text{C}^{1,4}$ - (ct)	38,64	$\text{H}^{1,4}$	2,45
$\text{C}^{1,4}$ - (cc)	38,89	$\text{H}^{1,4}$	2,80
C^7 - (tt)	41,60	$\text{H}^{2,3}$	5,22
C^7 - (ct;tc)	42,33	$\text{H}^{2,3}$	5,36
C^7 - (cc)	42,99	-	-
$\text{C}^{1,4}$ - (tt)	45,36	-	-
$\text{C}^{1,4}$ - (tc)	43,65	-	-
$\text{C}^{2,3}$ - (t)	133,25	-	-
$\text{C}^{2,3}$ - (c)	134,15	-	-

Fonte: Autoria própria.

De acordo com a literatura, poliNBE obtidos com complexos de Ru com uma alto teor de ligações *cis* entre a unidades monoméricas é um indicativo de uma etapa de propagação

muito rápida ⁴⁰. Outro fator que influencia a porção *cis-trans* de polímero obtido é o impedimento estérico, no qual ligantes relativamente volumosos presentes na esfera de coordenação do metal tendem a favorecer a isomeria *cis*. Na ausência de efeito espacial obteve-se 100% de poliNBE em metátese (ROMP) com o complexo RuCl_3 ^{42,55}.

5.4 – Comparação entre a atividade catalítica do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$ e outros complexos sintetizados pelo grupo.

A Figura 35 resume a atividade catalítica dos complexos cuja estrutura é similar ao complexo sintetizado nesse trabalho. Para a ROMP de norborneno o complexo 1 apresentou uma boa atividade, com um rendimento em torno de 65% em 5 min à 25°C, rendimento esse similar aos outros catalisadores. Com um tempo de 60 min cerca de 100% de rendimento foi obtido com os complexos 1 e 3. Isso demonstra que o grupo metila na posição 3 apresenta uma implicação na reatividade. Esse fato pode estar relacionado a um melhor período de indução, no qual existe uma maior facilidade da formação do carbeno-complexo, e consequentemente para os passos subsequentes da ROMP ¹³.

Figura 35 – Comparação da atividade catalítica dos complexos em ROMP de NBE a 25 °C em diferentes tempos.

Fonte: autoria própria

Quando a temperatura foi elevada para 50 °C a atividade catalítica de todos os pré-catalisadores aumentou, entre os quais o pré-catalisador 3 mostrou os melhores rendimentos (Figura 36). É sabido que o aumento de temperatura favorece a labilização da fosfina da esfera de coordenação do metal. No entanto, a presença de um segundo grupo metila na piperidina coordenada ao rutênio pode ser a responsável pela melhor performance do complexo 3 em ambas as temperaturas. O ligante 3,5-dimetilpiperidina é mais volumoso que os outros dois ligantes (3-metilpiperidina e 4-metilpiperidina), então a estrutura do complexo 3 facilita a saída das moléculas e fosfina, e a coordenação do EDA (período de indução) e posterior coordenação da olefina (iniciação).

Figura 36 – Comparação da atividade catalítica dos complexos em ROMP de NBE a 50 °C em diferentes tempos.

Fonte: Autoria própria.

VI- CONCLUSÃO

Um novo complexo do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{L})_x]$, sendo $\text{L} = 3\text{-Mepip}$ foi sintetizado com sucesso a partir da reação da amina 3-metilpiperidina com o complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. Com base nos resultados de caracterização foi possível propor um complexo pentacoordenado com geometria pirâmide de base quadrada (PBQ); com os íons cloreto transposicionadas no eixo equatorial da esfera de coordenação do metal, e a amina ocupando a posição apical da pirâmide.

O complexo foi ativo na polimerização dos monômeros norborneno (NBE) e norbornadieno (NBD), bem como na copolimerização desses monômeros variando a razão molar dos comonômeros. Os resultados das polimerizações foram sensíveis ao tempo, temperatura e a razão molar $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$. Pode-se observar que aumentando o tempo de reação, e principalmente a temperatura, obteve-se polímeros com 100% de rendimento e com valores de IPD relativamente baixos. O complexo também foi ativo em atmosfera de ar (quando as soluções não foram desaeradas), com rendimentos próximos ao dos polímeros obtidos em atmosfera de argônio, sugerindo que o novo complexo apresenta uma certa resistência à oxidação provocada pelo oxigênio do ar.

Quando comparou-se a influência dos diferentes diazocompostos nas reações de polimerização, pode-se observar que os parâmetros eletrônicos e estéricos existentes nos compostos, devido a diferença nos grupos R são responsáveis pelas diferenças observadas nos valores de rendimentos. Os melhores rendimentos foram observados utilizando o etildiazoacetato (EDA), provavelmente devido às suas características, provocando uma boa acomodação na esfera de coordenação. Sem efeitos retiradores do grupo R, os catalisadores gerados *in situ* agem de forma eficiente, e ativa nos processos de ROMP.

Os espectros de RMN de ^{13}C e ^1H forneceram a relação *cis-trans* de poliNBE, e com isso foi possível inferir sobre a influência espacial que os ligantes do centro metálico exercem sob isomeria *cis-trans*, e também na etapa de propagação, uma vez que, ligantes volumosas presente no complexo favorecem um menor porção trans na cadeia polimérica.

VII– SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Os estudos realizados envolvendo os processos de polimerização via ROMP abriram muitas portas para o desenvolvimento de matérias nos mais variados ramos da ciência. No entanto, estudos mais profundos envolvendo as principais etapas ainda são necessários, a fim de quantificar de forma mais eficiente as constantes de propagação e iniciação (k_p e k_i , respectivamente). Nesse sentido, os cálculos computacionais envolvendo estados de transição, bem como as principais etapas da reação, se configuram como uma das principais ferramentas para elucidação de mecanismo, e assim podem ser combinados com resultados experimentais, para proporem qual a força motriz que desencadeiam as reações, fazendo o elo teoria-experimental.

Com relação ao complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-Mepip})]$ apesar de ser ativo em reações de copolimerização de NBE e NBD, carece de mais estudos catalíticos, variando o volume do solvente, temperatura e outros fatores, a fim de encontrar melhores condições, e assim poder extrair ao máximo as vantagens desse composto nessas reações.

Uma caracterização mais profunda dos polímeros obtidos seria um rumo interessante a se tomar em pesquisas futuras, bem como uma correlação direta das características morfológicas dos polímeros com o catalisador utilizado.

Outro estudo interessante seria avaliar o poder catalítico do complexo frente a outros tipos de polimerizações como a ATRP, utilizando o monômero metacrilato de metila (MMA).

REFERÊNCIAS

1. IVIN, K. J.; MOL, J. C. **Olefin metathesis and metathesis polymerization**. New York: Academic Press, 1997.
2. 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.
3. BIELAWSKI, C. W.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 1-29, 2007.
4. 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.
5. 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.
6. MOL, J. C. Industrial applications of olefin metathesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 213, p. 39-45, 2004.
7. BUFFON, R. Catálise por compostos de coordenação. **Chemkeys**, v.1, p. 1-42, 2002.
8. 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.
9. TOMAZEK, J.; SCHATZ, J. Olefin metathesis in aqueous media. **Green Chemistry**, v.15, p.2317, 2013.
10. HERISSON, J.L.; CHAUVIN, Y. Catalyse de transformation des olefines par les complexes du tungstene. **Makromol. Chemistry**, v. 141, p. 161-176, 1971.
11. 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.
12. 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.

13. MATOS, J. M. E.; LIMA-NETO, B. S. Piperidine as ancillary ligand in the novel $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidine})]$ complex for metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 222, p. 81–85, 2004.
14. GRUBBS, R. H. Olefin metathesis. **Tetrahedron**, v. 60, p. 7117-7140, 2004.
15. 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.
16. CARVELHO JR, V, P. “**Reatividade de complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{N}^{\text{III}})_2$ para Romp de norborneno**”, Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2008.
17. COLACINO, E.; MARTINEZ, J.; LAMATY, F. Preparation of NHC-ruthenium complexes and their catalytic in metatheses reaction. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, p. 726-764, 2007.
18. TRNKA, T. M.; GRUBBS, R. H. The Development of $\text{L}_2 \text{X}_2 \text{Ru}=\text{CHR}$ Olefin Metathesis Catalysts. **Accounts of chemical research**, v. 34, p.18–29, 2001.
19. MASTERS, C. **Homogeneous transition-metal catalysis**. London: Champman and Hall, 1981.
20. RIEHL, J. F.; JEAN, Y.; EISENSTEIN, O.; PELISSIER, M. Theoretical study of the structures of electron-deficient d6 ML5 complexes. Importance of a .pi.-donating ligand. **Organometallics**, v. 11, p. 729–737, 1992.
21. LIMA-NETO, B, S. “**Efeito e influência trans de ligantes apresentando P(III), As(III) e Sb(III) como átomos doadores, em tetraaminas de Ru(II)**”, Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, **1987**.
22. NASCIMENTO FILHO, J. C.; REZENDE, J. M.; LIMA NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Ruthenium (II) tetraammines, a useful model to compare trans-effect and trans-influence of phosphanes. **Inorganic Chimica Acta**, v. 145, p. 111-115, 1988.
23. COTTON, F.A.; WILKINSON, G.; MURILLO, C. A.; BOCHMANN, M. **Advanced inorganic chemistry**. 6ª ed. New York: Wiley, 1999.
24. SANFORD, M. S.; LOVE, J. A.; GRUBBS, R. H. Mechanism and Activity of Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts. **Journal of American Chemical Society**, v. 123, p. 6543-6554, 2001.
25. SCHOLL, M.; DINGS, S.; LEE, C.W.; GRUBBS, R. H. Synthesis and activity of a new complexes of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with 1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene ligands. **Organic Letters**, v.1, p. 953-956, 1999.

26. BUCHMEISER, M. R. Homogenous metathesis polymerization by well-defined group VI and group VIII transitionmetal alkylidenes: fundamentals and applications in the preparation of advanced materials. **Chemical Reviews**, v. 100, p. 1565–604, 2000.

27. MATOS, J. M. E.; LIMA NETO, B. S. Development of easily accessible ruthenium-based catalysts for metathesis polymerization using 4-X-pyridines as ancillary ligands. **Catalysis Today**, v.107, p. 282-288, 2005.

28. NASCIMENTO FILHO, J. C.; LIMA NETO, B. S.; LIMA, J. B.; FRANCO, D. W. *Trans*-effect and *trans*-influence series for phosphanes in octahedral environment: A guide for design of new catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, v. 90, p. 257-266, 1994.

29. 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.

30. MATOS, J. M. E.; LIMA NETO, B. S. Acyclic amines as ancillary ligands in Ru-based catalysts for ring-opening metathesis polymerization probing the electronic and steric aspects of cyclic and acyclic amines. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 259, p. 286-291, 2006.

31. STEPHENSON, T. A.; WILKINSON, G. New complexes of ruthenium (II) and (III) with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands. **Journal Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 28, p. 945–956, 1966.

32. SOCRATES, G. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Contents**. New York: John willey, 2001. p. 201.

33. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação de compostos orgânicos**. 7. Ed. São Paulo: editor LTC, 2006. P. 101.

34. ARMIT, P. W.; BOYD, A. S. F.; STEPHENSON, T. A. synthesis and rearrangement reactions of dihalogenotris and dihalogenotetrakis (tertiary phosphine)ruthenium(II) compounds. **Journal of the American chemical society**, p. 1663- 1672, 1975.

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 Catalalys. A General**, v. 374, p. 194–200, 2010.

36. VRIENDS, R. C. J.; VAN KOTEN, G.; VRIEZE, K. Characterization of soluble bis[dichlorobis(triphenylphosphine)ruthenium], a species which has been postulated to be present in solutions of dichlorotris(triphenylphosphine) ruthenium; its synthesis from various ruthenium compounds via a novel catalytic pr. **Inorganic Chimica Acta**, v. 26, p.29–31, 1978.

37. HOFFMAN, P. R.; CAULTON, K. G. Solution structure and dynamics of five-coordinate d6 complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 97, p.4221–4228, 1975.
38. FERNANDES, R. J.; SILVA, T. B.; LIMA-NETO, B. S.; HAIDUKE, R. L. A. Structural and kinetic insights into the mechanism for ring opening metathesis polymerization of norbornene with [RuCl₂(PPh₃)₂(piperidine)] as initiator complex. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 410, p. 58–65, 2015.
39. EISENSTEIN, O.; HOFFMANN, R. TRANSITION-METAL COMPLEXED OLEFINS: How Their Reactivity toward a Nucleophile Relates to Their Electronic Structure. **Journal of the American Chemical Society**, v. 103, p. 4308–4320, 1981.
40. ROSSI, A. R.; HOFFMAN, R. Transition Metal Pentacoordination. **Inorganic chemistry**, v. 151, p. 365–374, 1975.
41. CHAVES, H. K.; FERRAZ, C. P.; CARVALHO, V. P.; LIMA-NETO, B. S. Tuning the activity of alternative Ru-based initiators for ring-opening metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene by the substituent in 4-CH₂R-piperidine. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 385, p. 46–53, 2014.
42. FONSECA, L. R.; NASCIMENTO, E. S. P.; SILVA, J. L. S.; LIMA-NETO, B. S. The ring size of cyclic amines as a relevant feature in the activity of Ru-based complexes for ROMP. **New Journal Chemistry**, v. 39, p. 4063–4069, 2015.
43. TOLEDO, J. C.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Mutual effects in the chemical properties of the ruthenium metal center and ancillary ligands up coordination. **Coordination chemistry reviews**, v. 249, p. 419–4431, 2005.
44. CARVALHO, V. P.; FERRAZ, C. P.; LIMA-NETO, B. S. Tailored norbornene-based copolymer with systematic variation of norbornadiene as a crosslinker obtained via ROMP with alternative amine Ru catalysts. **European Polymer Journal**, v. 48, p.341–349, 2012.
45. SILVA, T. B.; CAMARGO, R. S.; LIMA-NETO, B. S. Electronic vs steric hindrance effects in amine ligands to Ru-Based initiators for ROMP. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 2425–2432, 2014.
46. SÁ, J. L. S.; NASCIMENTO, E. S. P.; FONSECA, L. R.; LIMA-NETO, B. S. Ring opening metathesis copolymerization of norbornene with norbornadiene from solutions with different mole fractions of the comonomers catalyzed by Ru-amine complexes. **Journal Applied Polymer Science**, v. 127, p. 3578–3585, 2013.
47. USÓN, R. ; ORO, L. A.; CIRIANO, M. A.; NAVAL, M. M. Cyclopentadienylruthenium complex with chelating diamines and diolefins, Crystal structure of [Ru(NBD)(PPh₃)(η-C₅H₅)]ClO₄ and [Ru{(η⁶-C₆H₆)Ph₂PO}(η-C₅H₅)]ClO₄. A new mode of coordination of triphenylphosphine. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 21, p. 312–347, 1983.

48. GUERRERO, J.; FARÍAS, L.; LEMUS, L.; QUINTANILLA, A.; MENA, A.; CORTEZ, L.; BAGGIO, R.F.; GARLAND, M. T. The new Ru(NBD)Cl₂(substituted-2,2-biquinoline) complexes. Synthesis and characterization. **Polyhedron**, v.25, p. 9–16, 2006.
49. SZYMAN, T.; GL, T.; CZELUS, I. Reactivity of [Mo(m-Cl)(SnCl₃)(CO)₃(NCMe)₂] towards norbornadiene. X-ray crystal structure of [Mo(m-Cl)(SnCl₃)(CO)₂(h⁴-C₇H₈)(NCMe)]. **Polyhedron**, v. 21, p. 2505–2513, 2002.
50. SHENG, X., LEE, J. K. & KESSLER, M. R. Influence of cross-link density on the properties of ROMP thermosets. **Polymer**, v. 50, p.1264–1269, 2009.
51. BREVE, T, S. “**Ligantes ancilares definindo a estrutura e reatividade de complexos de rutênio em ROMP: estudos teóricos e experimentais**”, Tese de doutorado, Insituto de Química de São Carlos-USP, 2016.
52. FISCHER, C.; SMITH, S, W.; POWELL, D. A.; FU, G. C. Umpolung of Michael acceptors catalyzed by N-heterocyclic carbenes. **Journal of the american chemical society**, v. 128, p. 1472-1473, 2006.
53. FISCHER, E. O.; MAASBOEL, A. Tungsten carbonyl-carbene complex. **Organometallic and organometalloidal compounds**, v.76, p. 645, 1964.
54. FERNANDES, R, J. “**Elucidação de mecanismos de reações de polimerização por metátese de norborneno via catalisadores de rutênio utilizando metodos da mecânica quântica**”, Tese de doutorado, instituto de Química de São Carlos-USP, 2016.
55. AMIR-EBRAHIMI, V.; CORRY, D. A. K.; HAMILTON, J. G.; ROONEY, J. J. Determination of the tacticities of ring-opened metathesis polymers of symmetrical 5,6-disubstituted derivatives of norbornene and norbornadiene from the ¹³C NMR spectra of their hydrogenated derivatives. **Journal of Moecular. Catalysis A: Chemical**, v. 133, p. 115–122, 1998.