Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos

**Efeito do sinergismo eletrônico na atividade catalítica de
complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$ em ROMP e ROMCP de
norborneno e norbornadieno**

Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior

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

Orientador: Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto

São Carlos

2012

Dedico este trabalho,

Aos meus Pais,

Eu os agradeço infinitamente pelo amor e pelo suporte familiar que tornou essa jornada possível. Suas orações e palavras de encorajamento me ajudaram durante esses 4 anos de doutorado. Pai, obrigado por me apoiar e ser meu exemplo maior de como encarar desafios e vencer dificuldades, sua história de vida é e, sempre será um exemplo para mim, na qual me orgulharei de um dia contar para meus futuros filhos. O senhor me ensinou com suas atitudes e maneira de viver, que não podemos nos esquecer de nossas origens, porque elas fazem parte de nossa história. Queria dizer que me orgulho de ser seu filho. Te amo!!! e você dona Elza, obrigado por sempre me aconselhar, com conselhos embasados nos ensinamentos de Deus, me orientando, me confortando e ao mesmo tempo, intercedendo por mim. Nossas conversas, que apesar da distância, na maioria das vezes me fazia sentir como se tivesse em casa ao seu lado. Te amo muito!!!

À minha Esposa

É impossível expressar meu agradecimento a você por todo o amor e suporte que você tem me dado. Obrigado por tudo ao longo da caminhada, nossas caminhadas no parque do povo, por me acalmar quando as coisas no laboratório não davam certas, por se preocupar comigo quando eu estou na estrada indo encontrar você, por tentar me deixar melhor quando estou chateado, por ler este trabalho e nunca perguntar quando iria acabar, em fim, pelo seu amor. Você é um presente de Deus e sem você nenhum sonho seria possível ou valeria a pena. Te amo bem muito e agora juntos vamos começar o próximo capítulo.

Agradecimentos

- ❖ Primeiramente, a Deus, sentido de tudo, pela oportunidade da vida e por permitir que eu chegasse até aqui;
- ❖ Aos meus irmãos Erisson e Daniele pelo amor e preocupação que sempre tiveram por mim, amo vocês;
- ❖ Ao professor Benedito dos Santos Lima Neto, pela orientação e a criação de um espaço de trabalho que sempre cultiva a criatividade e independência, não importava o quão louco ou mirabolantes fossem minhas idéias, o professor Bendito sempre me apoiou e me deu conselhos científicos de como transformar uma idéia medíocre em algo grande. Isso realmente me ensinou a dar um passo atrás e ver idéias interessantes a partir de coisas simples, e, sem dúvida pela amizade ao longo dos meus estudos em São Carlos, serei sempre grato pelo seu tratamento no dia em que cheguei a São Carlos “*pode vir que o feijão eu garanto*”...valeu Dito!!!
- ❖ A minha família em Teresina que sempre torceu, acreditou e orou por mim;
- ❖ Um agradecimento em especial à minha segunda família, meus irmão Zé Luiz (Zé), Flávio (Baxim), Pedro Ivo (Baiano) e Jairo (Tipão) que juntos comigo fundaram e integraram a “*República Vandolândia*”. Valeu meus irmãos pelos tempos inesquecíveis e não tenho dúvida que nossa amizade será para sempre...
- ❖ A professora Rose (UFSCar) por sempre me receber bem em seu laboratório e pelo suporte nos estudos de fotoquímica nos sistemas rutênio-dmso;
- ❖ Aos professores Douglas e Ubirajara pelos conselhos científicos;
- ❖ A Débora Terezia Balogh (IFSC) por ter me acolhido em seu laboratório e permitir que eu realizasse as medidas de DMTA, sem nem mesmo me conhecer;

- ❖ Aos grandes amigos que conheci aqui em São Carlos, Baianinho, Carcaça, Romel e Gê, Carol, Fob's, Alexandre, Jorge Delezuk, Isac, Ulisses, etc;
- ❖ Aos amigos do laboratório de Inorgânica (Evânia, Dani Bolina, Tiaguim, Larissa, Gui, Marcela, Gustavo, Natália, Tiago, Aline, Maykon, Naná, Papa, Silvia, Olga, Gabi, Dani, etc) e da cachaça pela amizade;
- ❖ A minha grande amiga Camila, companheira de pesquisa e nos desafios de sempre almejar algo melhor, aprendi muito com você e, *“in this moment, I really, really, really would like to thank you for your friendship, you have been great”*;
- ❖ Ao meu amigo Henrique, exemplo de simplicidade, companheirismo, lealdade e ALEGRIA;
- ❖ A Veroneide, Gislei, Cláudia e Eliane pela amizade e a eficiência no serviço burocrático;
- ❖ Ao Edinelson pelo suporte técnico e pela amizade;
- ❖ Ao Instituto de Química de São Carlos/USP pelo apoio institucional;
- ❖ A Capes, pela concessão da bolsa.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de Esquemas

Lista de Símbolos e Abreviaturas

Resumo

Abstract

1.0. Introdução.....	22
1.1. Aspectos gerais sobre a metátese de olefinas.....	22
1.2. A importância dos catalisadores.....	27
1.3. Alguns aspectos dos ligantes ancilares.....	30
1.4. Pesquisa no Grupo de Química Inorgânica e Analítica do IQSC.....	32
1.5. Justificativa e Proposta de trabalho.....	33
2.0. Objetivo.....	35
3.0. Parte Experimental.....	36
3.1. Procedimentos gerais.....	36
3.2. Instrumentação.....	36
3.2.1. Análise elementar.....	36
3.2.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	37
3.2.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).....	37
3.2.4. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).....	37
3.2.5. Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	38
3.2.6. Análise Termogravimétrica (TGA).....	38
3.2.7. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	38

3.2.8. <i>Análise Termo-Dinâmico Mecânica (DMTA)</i>	39
3.2.9. <i>Miscroscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	39
3.3. Síntese dos complexos.....	39
3.3.1. <i>Síntese do complexo [RuCl₂(PPh₃)₃]</i>	39
3.3.2. <i>Síntese do novo complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(3,5-Me₂pip)] (1)</i>	40
3.3.3. <i>Síntese do complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(pip)] (2)</i>	40
3.4. Procedimento para a ROMP de norborneno ou norbornadieno.....	41
3.5. Procedimento para a polimerização do poli[NBE]-co-[NBD].....	42
4.0. Resultados e discussão.....	43
4.1. Caracterização do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (3,5-Me ₂ pip)] (1).....	43
4.2. Mecanismo para a formação do metal carbeno <i>in situ</i>	47
4.3. ROMP de norborneno com o complexo 1.....	52
4.3.1. <i>Variação da razão molar [EDA]/[Ru]</i>	52
4.3.2. <i>Variação da razão molar [NBE]/[Ru]</i>	54
4.3.3. <i>Variação da temperatura</i>	57
4.3.4. <i>Variação do tempo de polimerização</i>	59
4.3.5. <i>Caracterização do poliNBE obtido com o complexo 1</i>	60
4.3.6. <i>Análises térmicas dos poliNBEs obtidos com os complexos 1 e 2</i>	63
4.3.7. <i>Comparação da atividade catalítica</i>	67
4.4. ROMP de norbornadieno com os complexos 1 e 2.....	69
4.4.1. <i>Variação da razão molar [NBD]/[Ru]</i>	69
4.4.2. <i>Variação do tempo de polimerização</i>	70
4.4.3. <i>Comparação da atividade catalítica</i>	71
4.5. Síntese de poli[NBE]-co-[NBD] com os complexos 1 e 2.....	77
4.5.1. <i>Análise de RMN dos copolímeros</i>	78

4.5.2. <i>Análise de GPC dos copolímeros</i>	84
4.5.3. <i>Análise de DMTA dos copolímeros</i>	88
4.5.4. <i>Análise de DSC dos copolímeros</i>	94
4.5.5. <i>Análise termogravimétrica dos copolímeros</i>	95
4.5.6. <i>Análise de microscopia eletrônica de varredura dos copolímeros</i>	96
5.0. Conclusão	99
6.0. Perspectivas e Desafios	101
7.0. Referências bibliográficas	103
Anexos	113

Lista de Figuras

Figura 1. Exemplos representativos de olefinas cíclicas usadas em ROMP.....	24
Figura 2. Exemplos representativos de polímeros obtidos via ROMP: (a) poliDCPD, o qual possui alta estabilidade mecânica devido sua estrutura reticulada; (b) poliacetileno e polifenileno, o qual são polímeros condutores; (c) polinorborneno funcionalizado com grupo pendente peptídico bioativo.....	26
Figura 3. Exemplos representativos de complexos de metais de transição usados como catalisadores para metátese de olefinas.....	29
Figura 4. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Me}_2\text{pip})]$ e do ligante 3,5-Me ₂ pip livre.....	44
Figura 5. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo 1 em CDCl_3 em função do tempo.....	45
Figura 6. Espectro de RMN de ^1H do complexo 1 em presença de EDA em CDCl_3 a $-45\text{ }^\circ\text{C}$	48
Figura 7. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo 1 em presença de EDA em CDCl_3 à temperatura ambiente.....	49
Figura 8. Dependência dos valores de rendimento, de M_n e de IPD em função da razão molar $[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$ na ROMP de NBE usando o complexo 1 por 5 min a $25\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$	53
Figura 9. Dependência dos valores de rendimento e de IPD em função da razão molar $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ na ROMP de NBE usando o complexo 1 por 5 min a $25\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 48$ ..	55
Figura 10. Dependência dos valores de rendimento e de IPD em função da temperatura na ROMP de NBE usando o complexo 1 por 5 min; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$; $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 48$	57

Figura 11. Dependência dos valores de rendimento e de M_n em função do tempo na ROMP de NBE usando o complexo 1 a 25 °C; [NBE]/[Ru] = 5000; [EDA]/[Ru] = 48.....	59
Figura 12. Curvas de distribuição de massa molecular de alíquotas da ROMP de NBE <i>in situ</i> usando o complexo 1 em função do tempo.....	60
Figura 13. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de poliNBE em CDCl_3 obtido com o complexo 1 por 5 min a 25 °C; [NBE]/[Ru] = 5000; [EDA]/[Ru] = 48.....	61
Figura 14. Espectro de RMN de ^1H de poliNBE em CDCl_3 obtido com o complexo 1 por 5 min a 25 °C; [NBE]/[Ru] = 5000; [EDA]/[Ru] = 48.....	62
Figura 15. Curvas de TGA dos poliNBEs obtidos com os complexos 1 e 2 por 5 min a 25 °C; [NBE]/[Ru] = 5000; [EDA]/[Ru] = 48.....	64
Figura 16. Curvas de DSC dos poliNBEs obtidos com os complexos 1 e 2 por 5 min a 25 °C; [NBE]/[Ru] = 5000; [EDA]/[Ru] = 48.....	65
Figura 17. Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura dos poliNBEs obtidos com os complexos 1 e 2 por 5 min a 25 °C; [NBE]/[Ru] = 5000; [EDA]/[Ru] = 48.....	66
Figura 18. Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura dos poliNBEs obtidos com os complexos 1 e 2 por 5 min a 25 °C; [NBE]/[Ru] = 5000; [EDA]/[Ru] = 48.....	67
Figura 19. Dependência dos valores de rendimento e de IPD em função da razão molar [NBD]/[Ru] na ROMP de NBD usando os complexos 1 e 2 por 5 min a 25 °C; [EDA]/[Ru] = 48.....	69
Figura 20. Curvas de distribuição de massa molecular da ROMP de NBD em função da razão molar [NBD]/[Ru] usando os complexos 1 e 2 por 5 min a 25 °C; [EDA]/[Ru] = 48.....	70
Figura 21. Dependência dos valores de rendimento e de M_n em função do tempo na ROMP de NBD usando os complexos 1 e 2 a 25 °C; [NBD]/[Ru] = 5000; [EDA]/[Ru] = 48.....	71
Figura 22. Comparação dos valores de rendimento em função do tempo na ROMP de NBD e NBE usando o complexo 1 a 25 °C; [Monômero]/[Ru] = 5000; [EDA]/[Ru] = 48.....	73

Figura 23. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo 1 em presença de NBD em CDCl_3 à temperatura ambiente.....	74
Figura 24. Espectro de RMN COSY do complexo 1 em presença de NBD em CDCl_3 à temperatura ambiente.....	76
Figura 25. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de poli[NBE]- <i>co</i> -[NBD] com composição [NBE] ₅₀₀₀ [NBD] ₂₀₀₀ (em cima) e em [NBE] ₅₀₀₀ [NBD] ₅₀₀ (em baixo) em CDCl_3 obtido com o complexo 1 por 60 min a 25 °C.....	78
Figura 26. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de poli[NBE]- <i>co</i> -[NBD] com composição [NBE] ₅₀₀₀ [NBD] ₂₀₀₀ (em cima) e em [NBE] ₅₀₀₀ [NBD] ₅₀₀ (em baixo) em CDCl_3 obtido com o complexo 2 por 60 min a 25 °C.....	79
Figura 27. Espectro de RMN de ^1H de poli[NBE]- <i>co</i> -[NBD] com composição [NBE] ₅₀₀₀ [NBD] ₂₀₀₀ (em cima) e em [NBE] ₅₀₀₀ [NBD] ₅₀₀ (em baixo) em CDCl_3 obtido com o complexo 1 por 60 min a 25 °C.....	81
Figura 28. Espectro de RMN de ^1H de poli[NBE]- <i>co</i> -[NBD] com composição [NBE] ₅₀₀₀ [NBD] ₂₀₀₀ (em cima) e em [NBE] ₅₀₀₀ [NBD] ₅₀₀ (em baixo) em CDCl_3 obtido com o complexo 2 por 60 min a 25 °C.....	81
Figura 29. Dependência da razão M_2/M_1 em função do valor de n dos poli[NBE]- <i>co</i> -[NBD] com composição [NBE] ₅₀₀₀ [NBD] _n obtidos com os complexos 1 e 2 por 60 min a 25 °C.....	83
Figura 30. Curvas de distribuição de massa molar em função do valor de n dos poli[NBE]- <i>co</i> -[NBD] com composição [NBE] ₅₀₀₀ [NBD] _n obtidos com os complexos 1 e 2 por 60 min a 25 °C.....	84
Figura 31. Dependência dos valores de M_n em função do valor de n dos poli[NBE]- <i>co</i> -[NBD] com composição [NBE] ₅₀₀₀ [NBD] _n obtidos com os complexos 1 e 2 por 60 min a 25 °C.....	85

Figura 32. Dependência dos valores de IPD em função do valor de n dos poli[NBE]- <i>co</i> -[NBD] com composição [NBE] ₅₀₀₀ [NBD] _{n} obtidos com os complexos 1 e 2 por 60 min a 25 °C.....	87
Figura 33. Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura dos poli[NBE]- <i>co</i> -[NBD] com composição [NBE] ₅₀₀₀ [NBD] _{n} obtidos com os complexos 1 (esquerda) e 2 (direita) por 60 min a 25 °C.....	90
Figura 34. Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura dos poli[NBE]- <i>co</i> -[NBD] com composição [NBE] ₅₀₀₀ [NBD] _{n} obtidos com os complexos 1 (esquerda) e 2 (direita) por 60 min a 25 °C.....	91
Figura 35. Dependência de M_c em função do valor de n dos poli[NBE]- <i>co</i> -[NBD] com composição [NBE] ₅₀₀₀ [NBD] _{n} obtidos com os complexos 1 e 2 por 60 min a 25 °C.....	93
Figura 36. Curvas de DSC em função da temperatura dos poli[NBE]- <i>co</i> -[NBD] com composição [NBE] ₅₀₀₀ [NBD] _{n} obtidos com os complexos 1 (esquerda) e 2 (direita) por 60 min a 25 °C.....	94
Figura 37. Curvas de TG em função da temperatura dos poli[NBE]- <i>co</i> -[NBD] com composição [NBE] ₅₀₀₀ [NBD] _{n} obtidos com os complexos 1 (esquerda) e 2 (direita) por 60 min a 25 °C.....	96
Figura 38. Micrografias (2000x) para os poli[NBE]- <i>co</i> -[NBD] com composição [NBE] ₅₀₀₀ [NBD] _{n} obtidos com os complexos 1 (esquerda) e 2 (direita) por 60 min a 25 °C...	97

Lista de Tabelas

Tabela 1. Atribuições e deslocamentos químicos do espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do poliNBE obtido com o complexo 1	63
Tabela 2. Resultados para poliNBEs obtidos com os complexos 1 e 2 por 5 min a 25 °C; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$; $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 48$	68
Tabela 3. Fração das ligações duplas <i>cis</i> e as razões M_2/M_1 a partir dos espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e de ^1H dos poli[NBE]- <i>co</i> -[NBD] obtidos a partir de diferentes composições de partida ($[\text{NBE}]_{5000}[\text{NBD}]_n$) com os complexos 1 e 2	82

Lista de Esquemas

Esquema 1. Ilustração da reação de metátese cruzada entre duas olefinas genéricas.....	22
Esquema 2. Ilustração do mecanismo para uma reação de metátese de olefinas.....	23
Esquema 3. Ilustração do mecanismo para a reação de ROMP.....	23
Esquema 4. Exemplos de reações secundárias em reações de ROMP.....	24
Esquema 5. Estratégias para a síntese de polímeros telequélcos via ROMP.....	27
Esquema 6. Ilustração das prováveis estruturas do complexo 1 em solução.....	45
Esquema 7. Ilustração da formação do dímero a partir do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ em solução.....	46
Esquema 8. Ilustração do procedimento experimental realizado com o complexo 1 para elucidação da espécie ativa na ROMP de NBE.....	50
Esquema 9. Possível mecanismo de reação para a ROMP de NBE usando o complexo 1	51
Esquema 10. Ilustração da competição por sítios de coordenação no centro metálico pelo NBE e EDA.....	54
Esquema 11. Ilustração do efeito gaiola, que resulta do confinamento das espécies propagantes pelas cadeias do polímero.....	56
Esquema 12. Ilustração do período de indução para o complexo 1	58
Esquema 13. Ilustração da ativação do monômero através do sinergismo eletrônico amina $\rightarrow$ Ru $\rightarrow$ olefina.....	72
Esquema 14. Ilustração das prováveis estruturas do complexo 1 na presença de NBD.....	77
Esquema 15. Ilustração das estruturas de poli[NBE]- <i>co</i> -[NBD] distribuídas em bloco.....	80
Esquema 16. Ilustração de poli[NBE]- <i>co</i> -[NBD] obtido via ROMP.....	89
Esquema 17. Ilustração da massa molar (M_c) entre os pontos de entrecruzamento de um polímero reticulado.....	92

Esquema 18. Ilustração da interação- π entre as olefinas presentes nas unidades NBD de um poliNBD.....	98

Lista de Símbolos e Abreviaturas

ADMET: metátese de dienos acíclicos

CM: metátese cruzada

CTA: agente de transferência de cadeia

DMTA: análise termo-dinâmico-mecânica

DSC: calorimetria exploratória diferencial

EDA: etildiazoacetato

E' : módulo de armazenamento

GPC: cromatografia de permeação em gel

IPD: índice de polidispersidade

k_i : constante cinética de iniciação

k_p : constante cinética de propagação

M_1 : mero de norborneno

M_2 : mero de norbornadieno

M_c : massa molar entre pontos de entrecruzamento

3,5- Me_2 pip: 3,5-dimetilpiperidina

MEV: microscopia eletrônica de varredura

M_n : massa molar numérica média

M_w : massa molar ponderal média

NBD: norbornadieno

NBE: norborneno

NHC: carbeno N-heterocíclico

OPPh₃: trifenilfosfina oxidada

PPh₃: trifenilfosfina

pip: piperidina

PoliDCPD: polidiciclopentadieno

poli[NBE]-*co*-[NBD]: copolímero aleatório de NBE e NBD

RCM: metátese por fechamento de anel

ROM: metátese por abertura de anel

ROMCP: copolimerização via metátese por abertura de anel

ROMP: polimerização via metátese por abertura de anel

RPE: ressonância paramagnética eletrônica

TGA: análise termogravimétrica

T_g : temperatura de transição vítrea

T_g^C : temperatura crítica de transição vítrea

θ : ângulo de cone

σ_c : fração de ligações duplas *cis*

δ : deslocamento químico

α : relaxação primária ou T_g

$\tan \delta$: fator de perda

Resumo

A reatividade dos complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$, onde a amina = 3,5-dimetilpiperidina (complexo **1**) ou piperidina (complexo **2**), foi investigada na polimerização via metátese por abertura de anel (ROMP) de norborneno (NBE) e norbornadieno (NBD), na presença de etildiazoacetato (EDA), como fonte de carbeno, em CHCl_3 . O objetivo foi observar a combinação dos efeitos eletrônicos e estéricos da PPh_3 com uma amina como ligantes ancilares na reatividade em ROMP. Os resultados com o complexo **1** foram comparados aos resultados obtidos com o complexo **2**. Na ROMP de NBE, o complexo **1** proporcionou um rendimento de 70% de poliNBE ($M_n = 8,3 \times 10^4$ g/mol; IPD = 2,03), enquanto o complexo **2** promoveu reação quantitativa ($M_n = 1,2 \times 10^5$ g/mol; IPD = 1,90) com razões molares $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ e $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 48$ e 1,1 μmol de Ru por 5 min a 25 °C. Os poliNBEs apresentaram um $\sigma_c = 0,38$, determinado por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e uma $T_g = 37$ °C, determinada através das análises de DSC e DMTA. Na ROMP de NBD com o complexo **1** obteve-se rendimento quantitativo, com IPD = 2,62 com razão molar $[\text{NBD}]/[\text{Ru}] = 5000$ por 20 min a 25 °C, enquanto que a reação com o complexo **2** resultou em um rendimento de 55%, com IPD = 2,16 nas mesmas condições. Concluiu-se que a presença dos dois grupos metila no anel piperidina no complexo **1** proporcionou um aumento no período de indução para produzir a espécie metal carbeno, o que justifica os menores rendimentos na ROMP de NBE quando comparado com o complexo **2**. No entanto, o maior sinergismo eletrônico amina→Ru→monômero contribuiu para uma melhor ativação de olefinas mais difíceis de serem polimerizadas como o NBD, como ocorre no caso com o complexo **1**.

Poli[NBE]-*co*-[NBD] foram obtidos via ROMP com os complexos **1** e **2** como iniciadores. As reações de copolimerização foram realizadas utilizando uma quantidade fixa de NBE ($[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$) com diferentes concentrações de NBD ($[\text{NBD}]/[\text{Ru}] = 500$,

1000, 1500 e 2000) em CHCl_3 , iniciadas com EDA à temperatura ambiente. A presença de NBD nas cadeias de poliNBE foi caracterizada por RMN de ^1H e de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para todos os casos onde a quantidade de NBD foi variada, suportando a formação de poli[NBD]-*co*-[NBD]. Considerando que a microestrutura do poli[NBD]-*co*-[NBD] não foi influenciada pela quantidade de NBD nem pelo tipo de iniciador, os valores de M_n e de IPD foram otimizados quando se aumentou a concentração de NBD no meio reacional. O aumento da quantidade de NBD propiciou um aumento na densidade de entrecruzamento resultando em um aumento na T_g e no módulo de armazenamento (E'). A análise morfológica da superfície dos polímeros por MEV mostrou uma estrutura altamente porosa para os poliNBEs sintetizados e indicou uma diminuição no tamanho desses poros para os poli[NBD]-*co*-[NBD] isolados, alcançando uma superfície totalmente lisa com a composição $[\text{NBE}]_{5000}[\text{NBD}]_{2000}$, para ambos os catalisadores.

Abstract

The reactivity of the new complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Me}_2\text{piperidine})]$, complex **1**, was investigated for ring opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene (NBE) and norbornadiene (NBD) in the presence of ethyl diazoacetate (EDA) in CHCl_3 . The aim is to observe the combination of PPh_3 and an amine as ancillary ligands in the reactivity for ROMP. Thus, the results with the complex **1** were compared to the results obtained when the amine is piperidine (complex **2**). Reaction with the complex **1** provides 70% yield of isolated polyNBE ($M_n = 8.3 \times 10^4$ g/mol; PDI = 2.03), whereas the complex **2** provides quantitative reaction ($M_n = 1.2 \times 10^5$ g/mol; PDI = 1.90) with $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$, $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 48$ and $1.1 \mu\text{mol}$ of Ru for 5 min at 25°C . The resulting polymers showed a $\sigma_c = 0,38$, determined by $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR, and $T_g = 37^\circ\text{C}$, determined by DSC and DMTA. For ROMP of NBD, the complex **1** showed quantitative yield with PDI = 2.62 when $[\text{NBD}]/[\text{Ru}] = 5000$ for 20 min at 25°C , whereas the reaction with the complex **2** reached 55% with PDI = 2.16 in the same conditions. It is concluded that the presence of the two methyl groups in the piperidine ring provides an increase in the induction period to produce the Ru-carbene species justifying better polyNBE results with the complex **2**, and a greater amine $\rightarrow$ Ru $\rightarrow$ monomer synergism which contributed to the best activation of olefin with greater difficulty of being polymerized as NBD, as in the case with the complex **1**.

Copolymers of NBE with NBD were obtained via ROMP with the complexes **1** and **2** as initiators. The copolymerizations reactions were performed using a fixed quantity of NBE ($[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$) with different concentrations of NBD ($[\text{NBD}]/[\text{Ru}] = 500, 1000, 1500$ and 2000) in CHCl_3 , initiated with EDA at room temperature. The presence of NBD in the polyNBE chains was characterized by ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR. Whereas the copolymer microstructure was influenced neither by the NBD quantity nor by the initiator type, the M_n

and PDI values were improved when increasing the NBD quantity in the medium. When raising the NBD amount, DMA results indicated increased cross-linking with increasing T_g and E' storage modulus, as well as the fact that SEM micrographs indicated decreased pore sizes in the porous isolated copolymers.

1.0. Introdução

1.1. Aspectos gerais sobre a metátese de olefinas

A palavra metátese é uma combinação das palavras gregas *meta* (troca) e *tithemi* (lugar). A reação de metátese entre olefinas refere-se à troca dos átomos de carbono olefínico para produzir duas novas olefinas como ilustrado no Esquema 1.

Esquema 1. Ilustração da reação de metátese cruzada entre duas olefinas genéricas.

Trata-se de uma reação catalisada por complexos de metais de transição conhecida desde de 1960 [1-9]. O mecanismo de reação foi esclarecido por Chauvin em 1971 e ficou conhecido como mecanismo carbeno/metalociclobutano (Esquema 2) [10,11]. A unidade metal carbeno mimetiza uma olefina, havendo a troca dos carbonos insaturados. Dessa forma, ocorre a formação de um novo metal carbeno pronto para reagir com uma nova olefina [11].

São conhecidos cinco tipos principais de reações de metátese: RCM (*Ring Closing Metathesis*), ADMET (*Acyclic Diene Metathesis*), ROM (*Ring Opening Metathesis*), CM (*Cross-Metathesis*) e ROMP (*Ring Opening Metathesis Polymerization*) [1].

Esquema 2. Ilustração do mecanismo geral de reação de metátese de olefinas.

Em particular, a ROMP tem recebido muita atenção desde a década de 1990 por propiciar a obtenção de macromoléculas funcionalizadas com retenção da insaturação, permitindo a aplicação nas áreas biológica, eletrônica e mecânica [12].

A etapa de iniciação da reação de ROMP é caracterizada pela coordenação da olefina ao complexo metal carbeno para ocorrer a formação do intermediário metalociclobutano, seguido da formação da primeira unidade polimérica (Esquema 3) [1-6]. Na etapa de propagação, a nova espécie metal carbeno reage com mais monômeros propagando a cadeia através da mesma sequência de reações de forma similar à etapa de iniciação. Este processo ocorre até que todo o monômero seja consumido, uma vez que a unidade metal carbeno continua presente em uma das extremidades do polímero (polimerização viva). A reação pode ser finalizada pela adição de um agente de terminação de cadeia (CTA).

Esquema 3. Ilustração do mecanismo para a reação de ROMP.

A reação de ROMP está atualmente reconhecida e é muito empregada em química de polímeros. Sua diversidade de aplicações e vantagens frente às clássicas polimerizações vinílicas fez com que muitos pesquisadores começassem a utilizar essa metodologia para a obtenção de novos materiais poliméricos [13]. A reação é favorecida entalpicamente pela abertura do anel tensionado associado ao monômero. Assim, cicloalcenos tensionados, tais como norbornenos, [14] ciclobutenos [15] e barrelenos [16] têm sido polimerizados com sucesso usando uma variedade de complexos alquilidenos (Figura 1). Por outro lado, monômeros que possuem uma baixa energia de tensão do anel, tais como ciclopentenos, são mais difíceis para polimerizar e poucos catalisadores são capazes de polimerizar tais monômeros [17].

Figura 1. Exemplos representativos de olefinas cíclicas usadas em ROMP.

Como a ROMP também está sob controle termodinâmico e, portanto, é um processo de equilíbrio, a despolimerização pode ocorrer através de reações secundárias, tais como, transferência de cadeia intramolecular “*backbiting*” ou intermolecular que formam olefinas cíclicas e cadeias poliméricas menores (Esquema 4) [3].

Esquema 4. Exemplos de reações secundárias em reações de ROMP.

Uma grande vantagem da ROMP é que suas características podem ser ajustadas, permitindo um maior controle sobre a massa molar, a forma e a funcionalidade do polímero. Através da seleção do catalisador, a ROMP pode ser usada como uma polimerização viva sem a presença de reações secundárias e, consequentemente, polímeros com massas molares pré-determinadas e com baixa polidispersidade podem ser sintetizados [3,18-20]. Copolímeros em bloco também podem ser obtidos via ROMP através da adição sequencial de diferentes monômeros. A automontagem de copolímeros em bloco propicia a formação de materiais nanoestruturados para aplicações em eletrônica, optoeletrônica, biotecnologia, [21-23] tintas, [24] cosméticos, [25] materiais elétricos e eletro-ópticos, [26] biossensores, [27] etc. Os fatores que regem as transformações morfológicas de copolímeros em blocos incluem a polaridade, a fração de volume e o tamanho relativo de cada bloco, a flexibilidade da cadeia, a temperatura do meio, a concentração inicial de polímero, a composição de mistura de solventes e aditivos, etc. [23] Por meio da funcionalização, a ROMP também tem sido utilizada para sintetizar polímeros altamente reticulados [28], condutores [29], líquido-cristalinos [30], solúveis em água [31] e biologicamente ativos [32] (Figura 2).

Figura 2. Exemplos representativos de polímeros obtidos via ROMP: (a) poliDCPD, o qual possui alta estabilidade mecânica devido sua estrutura reticulada; (b) polietileno e polifenileno, o qual são polímeros condutores; (c) polinorborneno funcionalizado com grupo peptídico bioativo pendente.

A ROMP também pode ser utilizada para preparar polímeros telequélícos através da funcionalização com grupos terminais, os quais têm sido tradicionalmente difíceis de preparar utilizando outro método de polimerização [33]. Uma abordagem versátil envolve a ROMP de um monômero de olefina cíclica, na presença de um alceno acíclico funcionalizado que se comporta como um agente de transferência de cadeia (CTA). Com esses grupos, os polímeros obtidos via ROMP podem ser facilmente ligados a outros, expandindo-os para estruturas mais complexas, tais como copolímeros estrela, enxertados e multiblocos. O mecanismo geral para este processo é descrito no Esquema 5.

Esquema 5. Estratégias para a síntese de polímeros telequélcos via ROMP.

1.2. A importância dos catalisadores

O real avanço das reações de metátese iniciou-se com o estudo e desenvolvimento de catalisadores que proporcionam melhores rendimentos e seletividade [1,10].

Uma etapa importante no mecanismo de reação em metátese de olefinas é a coordenação da olefina ao metal carbeno para a formação do intermediário, metalociclobutano [1-3]. Isso ocorre quando os ligantes na esfera de coordenação do complexo propiciam uma organização eletrônica e estérica junto ao centro metálico. Por outro lado, a reação não pode ser dificultada por reações paralelas entre o metal e grupos funcionais do substrato, ou que estejam no meio [1-6,34-36]. 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.

Assim, as atividades catalíticas são dependentes principalmente das características dos centros metálicos, dos tipos de carbenos e dos ligantes coordenados ao metal [1]. Inicialmente, os catalisadores necessitavam de um cocatalisador para iniciarem a reação, conhecidos como catalisadores de “1ª Geração”, nos quais os metais carbenos eram gerados *in*

situ; por exemplo, os sistemas $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{RuCl}_3/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ [1,10], ainda empregados na indústria.

Na década de 1980, começaram a surgir compostos de metais de transição do tipo $\text{M}=\text{CHR}$ formados *ex situ*, denominados de 2ª Geração. Compostos de Ti, Ta, Re, Mo, W e Ru foram descobertos e atuaram como iniciadores em reações de metátese sem necessidade de alguma ativação por calor, luz ou cocatalisador [1,3,10]. Um catalisador de Ti foi o primeiro exemplo de sistema bem definido isolado [37]. Embora fosse capaz de polimerizar norborneno de forma viva, o catalisador não era muito resistente a grupos funcionais. Ésteres, cetonas, aldeídos reagiram com o complexo de maneira preferencial quando comparados com olefinas. Os catalisadores de Ta e de Re foram desenvolvidos pouco depois e apresentaram atividades catalíticas semelhantes aos catalisadores de Ti.

Na década de 1990, os catalisadores de Schrock a base de Mo apresentaram-se como iniciadores bastante eficientes, estes eram altamente ativos na polimerização de uma vasta gama de olefinas cíclicas. No entanto, a viabilidade desses catalisadores era limitada pela baixa estabilidade térmica e elevada sensibilidade ao oxigênio, a água, e a grupos funcionais, tais como álcoois e aldeídos. Além disso, os reagentes de partida e os solventes deviam ser rigorosamente purificados para evitar a decomposição prematura do catalisador [38].

Nessa mesma década, Grubbs e colaboradores desenvolveram uma série de complexos de Ru-alquilidenos para atuarem como catalisadores em ROMP. Estes compostos apresentaram boa atividade e resistência a grupos funcionais incluindo álcoois, aldeídos, ácidos e solventes próticos, sendo conhecidos como catalisadores de “1ª Geração de Grubbs” (**1-G**) [3]. Em seguida surgiram os “catalisadores de 2ª e de 3ª Geração de Grubbs” (**2-G** e **3-G**); complexos que possuem carbenos N-heterocíclicos (NHC) [3]. Estes catalisadores não só exibiram atividades semelhantes aos sistemas baseados em Mo, mas superaram o nível de resistência a grupos funcionais dos catalisadores **1-G**. Além disso, os catalisadores **2-G** e **3-G**

também demonstraram uma melhor estabilidade térmica, uma maior resistência em relação ao oxigênio, e podiam ser utilizados em quantidades extremamente baixas. A Figura 3 mostra alguns desses catalisadores.

Figura 3. Exemplos representativos de complexos de metais de transição usados como catalisadores em metátese de olefinas.

Os catalisadores de Ru são mais resistentes a interferentes orgânicos que os catalisadores derivados de Ti, W e Mo [1,10,39-41]. São ativos em solventes polares ou próticos, tais como álcoois, água, fenóis e em ácidos fortes, como por exemplo, ácido tricloroacético [6,34-36]. Tais catalisadores são tolerantes a muitos grupos funcionais orgânicos, ampliando o número de substratos que podem ser usados. Tais características são

devido a esses complexos de rutênio apresentam normalmente estado de oxidação +2, que corresponde a uma configuração eletrônica $4d^6$ de spin baixo. Logo, esta alta densidade eletrônica propicia uma maior afinidade por compostos insaturados, tais como olefinas. Além das reações serem conduzidas em vários solventes, muitos compostos de rutênio podem ser estocados por várias semanas em atmosfera ambiente sem substancial decomposição. Outro aspecto importante é que os catalisadores de Ru continuam ativos ao final da reação e, em muitos, casos são utilizados em um novo ciclo de reação.

1.3. Alguns aspectos dos ligantes ancilares

A reação de polimerização via metátese e, conseqüentemente, as propriedades dos polímeros sintetizados dependem do tipo de metal utilizado como catalisador. Como se trata de um complexo, a atividade catalítica dos metais vai depender da sua configuração eletrônica e da natureza dos ligantes coordenados ao centro metálico que não estão envolvidos diretamente na reação, os denominados ligantes ancilares [42,43]. 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 através das características eletrônicas ao regular a doação σ e a retrodoação π de elétrons variando-se os substituintes R. Ainda, os grupos R podem ser volumosos, propiciando um controle estérico na esfera de coordenação do centro metálico para a ativação dos substratos [42,43].

Essas características refletem na formação das ligações e na ativação dos substratos (olefina), bem como na descoordenação dos produtos (nova olefina ou polímero)¹. Assim, os

efeitos cinéticos e termodinâmicos que os ligantes ancilares podem provocar em catálise homogênea, em geral, são de importância significativa no rendimento e na seletividade de reação [42,43]. Por exemplo, os estudos sobre a reatividade dos catalisadores de Grubbs de 1ª Geração, $[\text{RuX}_2\text{P}_2(=\text{CHR})]$, quando variou-se a fosfina (P) e o haleto (X), mostraram que a atividade catalítica era maior quanto maior o ângulo de cone e maior o caráter doador σ da fosfina, e quanto menor e menos elétron doador fosse o haleto [44]. Em outros estudos, foram substituídos uma ou duas fosfinas por carbenos N-heterocíclicos no catalisador de Grubbs de 1ª Geração para formar os catalisadores de 2ª e 3ª Geração de Grubbs [34,35,45]. Foi observado que os carbenos N-heterocíclicos melhoraram o desempenho dos catalisadores e também as características dos polímeros sintetizados [3].

Complexos metálicos com ligantes com características doadoras tais como aminas, também despertam interesse por causa da sua habilidade em labilizar ligantes *cis ou trans* posicionados [44].

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

O íon Ru^{+2} apresenta configuração eletrônica $4d^6 5s^0$. Como seus orbitais d têm grande extensão radial, apresenta-se com spin baixo $4(d^6_{\pi} d^0_{\sigma})$, 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 [42-45].

1.4. Pesquisa no Grupo de Química Inorgânica e Analítica do IQSC

A pesquisa tem se voltado para a síntese e aplicação de catalisadores em metátese do tipo ROMP e ROMCP (*Ring Opening Metathesis Copolymerization*), em meio aquoso ou orgânico. Há um grande interesse no desenvolvimento de complexos de Ru^{II} e de Ru^{III} com diversos ligantes ancilares contendo átomos de enxofre(II), fósforo(III) ou nitrogênio(III) como elementos de coordenação [46-52]. Há também a preocupação no desenvolvimento de sistemas que propiciem a reatividade química mediante condições tropicais do Brasil (luz, calor e umidade; e até mesmo na presença de O₂). O balanço eletrônico, aliado ao efeito estérico junto ao centro metálico são explorados como ferramenta fundamental, buscando para tanto o uso de ligantes relativamente simples de serem adquiridos.

Estudos recentes promoveram o desenvolvimento de complexos contendo simultaneamente ligantes de P e N trivalentes do tipo [RuCl₂(P^{III})_x(N^{III})_y] [46-52]. Foi observado o efeito das aminas cíclicas e acíclicas como ligantes ancilares na atividade catalítica. Algumas aminas que já foram utilizadas são: piperidina, peridroazepina, piridina, 4-picolina, 4-aminopiridina, isonicotinamida, N-(2-hidroxietil)-isonicotinamida, imidazol, 2-metilimidazol, pirazina, difenilamina, dietanolamina, trietanolamina, anilina ou trietilamina. Os rendimentos variaram de 30 a 100% à temperatura ambiente ou a 50 °C, com 1 a 5 minutos de reação, em CHCl₃, variando o tipo de ligante nitrogenado. Pode-se citar como exemplo, o complexo pentacoordenado [RuCl₂(PPh₃)₂(piperidina)] [46,50]. 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] [46]. Isso ocorre usando a razão molar [NBE]/[Ru] de até 5000, resultando em um polímero monodisperso (IPD = 1,05) e com cadeias longas (M_w ~ 10⁶ g/mol). O centro metálico nesse polímero mostra-se ativo na presença de mais monômeros, caracterizando o processo de

polimerização viva. Outro exemplo interessante é com o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{peridroazepina})]$ [50]. Nesse caso, as reações são também quantitativas com esses dois monômeros (NBE e NBD), mas observou-se que podem ter diferentes velocidades de propagação e iniciação. Com desempenhos diferentes, tem-se obtido sucesso na copolimerização resultando em materiais com diferentes graus de entrecruzamento.

Considerando-se os resultados apresentados, conclui-se que as aminas são benéficas e promissoras para as reações de ROMP de NBE 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 e que também sejam de fácil manuseio e baixo custo.

1.5. Justificativa e proposta de trabalho

Um ponto interessante a ser ressaltado em relação a reação de ROMP é que os catalisadores utilizados são capazes de resistir e não afetar diversos grupos funcionais, além de suportar condições reacionais adversas [1-3], tornando possível o desenvolvimento de materiais poliméricos altamente funcionalizados para diversas aplicações.

No entanto, os catalisadores ativos disponíveis no mercado possuem um alto custo e são restritos ao uso acadêmico, inviabilizando o uso dessa reação como ferramenta na obtenção de novos materiais com potencial de aplicação. Como exemplo, pode-se citar o catalisador mais utilizado em reações de metátese, o catalisador de Hoveyda-Grubbs de 2ª Geração, custa R\$ 1.040.502,51 por mol (cotado em 22/02/2012 na Sigma-Aldrich).

Baseado no discorrido acima, a investigação de sistemas catalíticos alternativos tem sido incipiente, onde a grande maioria dos pesquisadores tem se concentrado em realizar

apenas derivatizações nos catalisadores do tipo Grubbs. No mundo, poucos pesquisadores estão concentrados no desenvolvimento de catalisadores alternativos para reações de ROMP. Delaude, Demonceau e Dixneuf desenvolvem catalisadores baseados em complexos bimetálicos coordenados a ligantes arenos com alenilidenos, vinilidenos e indenilideno como metais carbenos gerados *in situ* [53,54]. Buchmeiser e Nomura desenvolvem sistemas catalíticos utilizando Ti^{4+} coordenado a ligantes tipo amina-borano e V^{5+} coordenados a arilimidas, respectivamente [55,56]. Lehtonen e colaboradores avaliam a reatividade de complexos de tungstênio e molibdênio coordenados a aminofenóis [57].

Neste presente estudo, busca-se o desenvolvimento de um novo catalisador de rutênio ativo e seletivo gerado *in situ* envolvendo o uso de ligantes comerciais simples e de baixo custo, que se mostrem robustos frente à oxidação e à umidade. Neste caso em particular, procura-se sintonizar as propriedades eletrônicas e estéricas no centro de Ru^{II} utilizando a combinação da amina (3,5-Me₂pip) com a trifenilfosfina (PPh₃), de modo a alcançar um ajuste ideal que proporcione ao complexo uma boa reatividade, característica indispensável para que esse complexo apresente uma boa atividade catalítica em reações de ROMP. Em adição a este novo complexo e sua caracterização realizou-se estudos similares com a amina piperidina, com a finalidade de comparar os dois complexos.

2.0. Objetivos

- ❖ Sintetizar e caracterizar o novo complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Me}_2\text{pip})]$;
- ❖ Avaliar a atividade catalítica do novo complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Me}_2\text{pip})]$ em ROMP de norborneno e norbornadieno;
- ❖ Avaliar a atividade catalítica do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ em ROMP de norbornadieno;
- ❖ Comparar e relacionar a reatividade do novo complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Me}_2\text{pip})]$ com o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ com base na atividade catalítica;
- ❖ Estabelecer uma correlação entre as características dos polímeros isolados com as características dos complexos;
- ❖ Sintetizar poli[NBE]-*co*-[NBD] variando a quantidade de NBD com os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Me}_2\text{pip})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$;
- ❖ Avaliar as microestruturas, as distribuições de massa molar, as propriedades térmicas e termo-dinâmico-mecânicas e as micrografias dos polímeros e copolímeros obtidos com os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Me}_2\text{pip})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$.

3.0. Parte Experimental

3.1. Procedimentos gerais

Todas as sínteses e polimerizações foram realizadas em atmosfera de argônio. Possíveis traços de oxigênio do argônio foram eliminados conduzindo-o através de frascos lavadores contendo íons Cr^{2+} , resultado da redução de Cr^{3+} em solução ácida com amálgama de zinco. Para realização das sínteses e manipulações foram utilizados solventes de grau HPLC de procedência TEDIA. O éter etílico foi destilado ao abrigo da luz, secado com sódio metálico, filtrado, deixado em contato com sulfato de ferro amoniacal por 16 horas e redistilado novamente ao abrigo da luz. $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, norborneno, norbornadieno, etildiazoacetato (EDA), 3,5-dimetilpiperidina, piperidina e trifenilfosfina foram obtidos da Aldrich e utilizados como recebidos. Para análises de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ foi usado clorofórmio deuterado de procedência TEDIA ou Aldrich. Para análise de cromatografia por permeação em gel foi utilizado CHCl_3 de grau HPLC de procedência TEDIA.

3.2. Instrumentação

3.2.1. Análise elementar

As análises elementares foram realizadas no Centro de Análises Químicas e Instrumentais (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos, utilizando um analisador elementar da Ceinstruments, modelo EA1110 CHNS-O Carlo Erba.

3.2.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Bomem FTIR MB 102 na região de 4000-250 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . Para análises, as amostras foram preparadas sob forma de pastilha de iodeto de cério (CsI) na razão 1:100 de complexo/CsI.

3.2.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e ^1H foram obtidos usando um Bruker DRX-400, Bruker DRX-500 ou um Bruker AC-200. Para análises, as amostras foram preparadas sob atmosfera inerte usando CDCl_3 como solvente e transferidas via cânula para tubos de RMN com roscas de teflon para garantir a atmosfera.

3.2.4. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

As medidas de RPE foram realizadas em um espectrômetro Bruker ESR 300E, fonte de microondas de banda-X ER 041 XK, controlador de temperatura B-VT 200 acoplado a uma cavidade padrão de ressonância. Para análises, as amostras sólidas foram registradas a temperatura do nitrogênio líquido. Os espectros de RPE adquiridos no espectrômetro foram convertidos para o programa *WinEPR*.

3.2.5. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

As análises de cromatografia de permeação em gel foram realizadas em um cromatógrafo LC Shimadzu Prominence contendo uma bomba LC-20AD, um degaseador DGU- 20A5, um módulo de comunicação CBM-20A e um detector RID-10A conectado a duas colunas PL gel (5 mm MIXED-C: 30 cm, $\varnothing = 7,5$ mm). O tempo de retenção foi calculado com padrões monodispersos de poliestireno usando CHCl_3 de grau HPLC como eluente. IPD é M_w/M_n . Para análises, as amostras dos polímeros foram solubilizadas em CHCl_3 ou retiradas diretamente da reação e pré-filtradas em filtros descartáveis de teflon (0,45 μm) antes de serem injetadas para a análise.

3.2.6. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um instrumento Shimadzu TA-50 (DEMA-UFSCar). Para as análises, foram utilizadas amostras com massa de 5 mg e as varreduras foram realizadas no intervalo de 25 – 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de N_2 , com fluxo de 20 cm^3/min .

3.2.7. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises calorimétricas foram realizadas em um instrumento DSC-Q 100 da TA Instruments (DEMA-UFSCar). Para as análises, foram utilizadas amostras com massa de 8 mg e as varreduras foram realizadas no intervalo de 0 – 150 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de N_2 , com fluxo de 20 cm^3/min .

3.2.8. Análise Termo-Dinâmico Mecânica (DMTA)

As análises termo-dinâmico-mecânica (DMTA) foram realizadas em um DMA 242 C da Netzsch (IFSC-USP) nas seguintes condições: Modo: tensão, frequência: 1 Hz, faixa de temperatura: -50 a 150 °C, taxa de aquecimento: 3 °C/min e amplitude: 10 microns. Para análises, os filmes dos polímeros foram preparados em um molde de teflon (disco de 65 mm) pela técnica “*casting*” usando clorofórmio como solvente. A concentração da solução foi de 50 g/L. Para as análises utilizou-se um filme com as seguintes dimensões: largura de 5,0 mm, espessura de 0,2 mm e comprimento de 5,1 mm.

3.2.9. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura da marca ZEISS-LEICA modelo 440, com voltagem de aceleração de 20 KeV. Para análises, as amostras foram coladas em porta-amostra de alumínio, aderidas eletricamente à superfície do porta-amostra com tinta de prata e submetidas ao banho de ouro pelo sistema denominado “*Spitter Coat*”. Os polímeros foram analisados por MEV para avaliar as morfologias das superfícies dos diferentes copolímeros sintetizados.

3.3. Síntese dos complexos

3.3.1. Síntese do complexo $[RuCl_2(PPh_3)_3]$

O complexo foi preparado seguindo o método descrito na literatura [58-60] e sua pureza foi verificada por análise elementar, espectroscopia de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ e na região do infravermelho. Um excesso de trifenilfosfina (11,6 mmol) foi dissolvido em metanol a quente.

Em seguida adicionou-se $\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ (1,93 mmol). A mistura permaneceu em agitação mediante refluxo durante 4 h. No decorrer da reação, notou-se a formação de um precipitado marrom. Após o tempo determinado, o composto foi filtrado, lavado 3 vezes com metanol quente (~ 50 mL) para a retirada de PPh_3 residual e secado a vácuo.

3.3.2. Síntese do novo complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Me}_2\text{pip})]$ (1)

A uma solução de 3,5- Me_2 piperidina (0,81 mmol) em acetona (25 mL) foi adicionado o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (0,31 mmol). A mistura resultante foi agitada à temperatura ambiente durante 2 h. No decorrer da reação, notou-se a formação de um precipitado verde. O precipitado foi filtrado e lavado com éter etílico gelado para retirada de PPh_3 e de 3,5- Me_2 piperidina residual e secado a vácuo. O rendimento da reação foi de 72%. Análise elementar: teórico: C, 63,78; H, 5,60; N, 1,73; experimental: C, 63,91; H, 5,75; N, 1,82.

3.3.3. Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ (2)

O complexo foi preparado seguindo o método descrito na literatura [46] e sua pureza foi verificada por análise elementar, espectroscopia de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e na região do

infravermelho. A uma solução de piperidina (0,81 mmol) em acetona (25 mL) foi adicionado o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (0,31 mmol). A mistura resultante foi agitada à temperatura ambiente durante 2 h. No decorrer da reação, notou-se a formação de um precipitado verde. O precipitado foi filtrado e lavado com éter etílico gelado para retirada de PPh_3 e de piperidina residual e secado a vácuo. O rendimento da reação foi de 80%.

3.4. Procedimento para a ROMP de norborneno ou norbornadieno

Para as reações de polimerização, uma massa do monômero (NBE ou NBD) foi dissolvida em 2 mL de clorofórmio, em seguida foi adicionado 1 mg do complexo ($\sim 1,1 \mu\text{mol}$), sendo então adicionado o EDA (fonte de carbeno). Variou-se as razões molares $[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$ e $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$, tempo de reação e temperatura. Após o período de tempo de reação desejado, adicionou-se 5 mL de metanol à solução para a precipitação do polímero. O polímero formado foi isolado e secado a 27°C sob vácuo. Os experimentos foram realizados em triplicata, sendo que os valores apresentados são médias aritméticas com erro máximo de 10%.

3.5. Procedimento para a ROMCP do poli[NBE]-*co*-[NBD]

Para as reações de polimerização dos copolímeros $[\text{NBE}]_{5000}[\text{NBD}]_n$, uma massa de NBE correspondente a 6,2 mmol, no caso de **1** e 6,4 mmol, no caso de **2** foi dissolvida em 2 mL de CHCl_3 à temperatura ambiente, resultando em uma razão $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ ($[\text{NBE}]_{5000}$). Em seguida, uma massa de NBD para uma razão molar $[\text{NBD}]/[\text{Ru}] = n$ foi adicionado: 0,62 mmol (**1**) e 0,64 mmol (**2**) para $n = 500$; 1,23 mmol (**1**) e 1,28 mmol (**2**) para $n = 1000$; 1,85 mmol (**1**) e 1,92 mmol (**2**) para $n = 1500$; 2,47 mmol (**1**) e 2,56 mmol (**2**) para $n = 2000$. A polimerização foi iniciada pela adição de 1 mg de catalisador (1,23 μmol para **1** e 1,28 μmol para **2**), seguido pela adição de 5 μL de EDA (fonte de carbeno) ($[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 48$). Após 60 minutos, adicionou-se 5 mL de metanol à solução para a precipitação do copolímero. O copolímero formado foi isolado e secado a 27 °C sob vácuo.

4.0. Resultados e discussão

4.1. Caracterização do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Me}_2\text{pip})]$ (**1**)

O complexo isolado não mostrou sinal no espectro de RPE, sugerindo que o centro de rutênio apresenta uma configuração d^6 de spin baixo no estado de oxidação 2+. Os valores da análise elementar da amostra são concordantes para uma espécie pentacoordenada, confirmando a substituição de uma trifenilfosfina por uma molécula de 3,5-dimetilpiperidina no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

O espectro na região do infravermelho para o complexo **1** é mostrado na Figura 4, juntamente com os espectros do complexo precursor e do ligante 3,5-Me₂pip livre. As bandas situadas em 3255 cm^{-1} e na região entre $2951\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao estiramento $\nu(\text{N-H})$ e $\nu(\text{C-H})$, respectivamente. A presença dessas bandas são coerentes com a coordenação da molécula 3,5-Me₂pip ao centro de Ru^{II} através do átomo de nitrogênio, as quais após a coordenação essas frequências foram deslocadas com relação ao ligante livre. Além da confirmação da coordenação da amina, a frequência vibracional para o estiramento $\nu(\text{Ru-Cl})$ é observada em 320 cm^{-1} , sugerindo que os dois ligantes cloretos estão *trans*-posicionados um em relação ao outro na esfera de coordenação [61].

Figura 4. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (preto), $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Me}_2\text{pip})]$ (vermelho) e do ligante 3,5-Me₂pip livre (azul).

O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo **1** em CDCl_3 a 25 °C mostra um singlete em 62,7 ppm sugerindo que os dois ligantes PPh_3 coordenados ao centro metálico estão localizados em posições equivalentes na esfera de coordenação (Figura 5). Correlacionando esse resultado com a análise do espectro na região do infravermelho, a qual sugeriu que os dois ligantes cloretos estão *trans*-posicionados, uma configuração geométrica do tipo pirâmide de base quadrada é atribuída para o complexo **1**, com o ligante 3,5-Me₂pip na posição axial (Esquema 6-estrutura A). Além disso, o espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ em função do tempo mostra o aparecimento de um singlete em 45 ppm (Figura 5), sugerindo a presença de um isômero geométrico em solução com os ligantes PPh_3 também em posições equivalentes no centro de Ru^{II} . Para essa espécie é atribuída uma estrutura bipirâmide trigonal (Esquema 6-estrutura B) [59].

Figura 5. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo **1** em CDCl_3 em função do tempo.

Esquema 6. Ilustração das prováveis estruturas do complexo **1** em solução.

É importante observar a ausência de sinais associados à formação de espécies binucleares em solução como ocorre com o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, que ao ser dissolvido em CHCl_3 ocorre a descoordenação de uma molécula de PPh_3 (Esquema 7) [49,50,58-60]. Neste caso, ocorreria o aparecimento de um duplo-dublete entre 45 e 50 ppm, além do sinal referente à PPh_3 livre resultante da sua descoordenação, o qual aparece em -4,9 ppm. No

entanto, mesmo após 8,5 h de envelhecimento da solução do complexo **1** não foram observados nenhum dos sinais citados. Tal fato comprova que não ocorre a formação de espécies diméricas em solução.

Esquema 7. Ilustração da formação do dímero a partir do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ em CHCl_3 .

Assim, a presença da amina 3,5-Me₂pip no complexo evitou o processo de dimerização semelhante ao que tem sido observado com outros complexos de rutênio coordenados simultaneamente a fosfinas e aminas [46,49,50].

A ausência do dímero em solução é benéfica para o uso desse complexo como precursor catalítico, pois esse dímero é uma espécie muito estável quando formada em solução. Para a formação desse dímero, é necessário o consumo da espécie inicial, que consequentemente, interfere de maneira direta na eficiência da catálise desses precursores catalíticos.

Para a formação de um dímero similar ao ilustrado no Esquema 7 a partir do complexo **1**, deveria ocorrer a descoordenação do ligante 3,5-Me₂pip. No entanto, a combinação da amina, um bom doador σ ($\text{pK}_a \sim 11$) com ângulo de cone médio ($\theta \sim 121^\circ$), com ligantes trifenílfosfina, um ligante bastante volumoso ($\theta \sim 145^\circ$) e receptor π ($\text{pK}_a \sim 2,7$), propiciou a formação de um complexo pentacoordenado com boa acomodação dos ligantes. Ainda, pode-

se afirmar que esses ligantes propiciaram um bom ajuste eletrônico no centro metálico evitando sua decomposição em solução.

O complexo **2** apresentou um comportamento semelhante ao complexo **1**, onde foi observado o aparecimento de um segundo singlete em 45 ppm, sem presença de espécies diméricas no espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ em função do tempo [46]. No entanto, para esse complexo, o sinal centrado em 62,7 ppm praticamente desaparece após 5,5 h. No caso com o complexo **1**, esse processo é bem mais lento, pois somente após 8,5 h de envelhecimento da solução uma pequena parte da espécie **A** foi convertida para a espécie **B** (Esquema 6). Esta diferença pode ser atribuída à presença dos dois grupos metila no ligante 3,5-Me₂pip que dificulta a torção geométrica devido a uma restrição espacial.

4.2. Mecanismo para a formação do metal carbeno *in situ*

Após várias tentativas não foi possível isolar um complexo carbênico de rutênio, mesmo a baixas temperaturas. No entanto, observa-se uma mudança de cor da solução, de verde para marrom-amarelada após a adição de EDA, sendo uma indicação de que ocorre uma reação com EDA. Por outro lado, a evidência da formação da espécie metal-carbeno foi observada por análises de RMN de ^1H a -45 °C ao se realizar uma reação do complexo **1** com 5 equivalentes de EDA em CD₂Cl₂ a -41 °C (Figura 6).

A partir do espectro de RMN de ^1H foi observado um tripleto em 17,4 ppm ($^3J_{\text{HP}} = 11,5$ Hz), que pode ser atribuído ao hidrogênio do metal carbeno (Ru=CHR), neste caso acoplando com dois átomos de fósforo da PPh₃ [38]. Tem-se assim a formação de uma espécie hexacoordenada [RuCl₂(PPh₃)₂(3,5-Me₂pip)(CHCO₂Et)]. Isto está de acordo com o fato de que o complexo **1** é uma espécie insaturada de 16 elétrons, capaz de reagir rapidamente com EDA para resultar em um complexo de 18 elétrons sem a descoordenação

de um ligante PPh_3 . Resultados semelhantes foram observados com o complexo **2** (δ_{H} 17,5 ppm; $^3J_{\text{HP}} = 10,0$ Hz).

Figura 6. Espectro de RMN de ^1H do complexo **1** em presença de EDA em CDCl_3 a -45°C .

O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo **1** obtido a partir do experimento a -41°C mostrou o desaparecimento do sinal em 62,7 ppm enquanto novos sinais surgiram sem o aparecimento do sinal em 45 ppm: um sinal em 32,4 ppm atribuído ao complexo carbênico $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Me}_2\text{pip})(\text{CHCO}_2\text{Et})]$, um sinal em 22,6 ppm atribuído a fosfazina $(\text{EtCO}_2\text{CHN}_2=\text{PPh}_3)$, um sinal em 21,7 ppm associado a um complexo de rutênio não caracterizado e um sinal em 18,1 ppm que corresponde a ilida de fósforo $(\text{EtCO}_2\text{CH}=\text{PPh}_3)$ [62,63]. O sinal da fosfazina foi confirmado misturando PPh_3 com EDA (5 equivalentes) na ausência do complexo **1**.

Observou-se também o espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo **1** na presença de EDA à temperatura ambiente (Figura 7). Neste caso, o sinal em 62,7 ppm desapareceu como

observado a baixa temperatura, mas o sinal em 45 ppm associado ao isômero **B** permaneceu, mostrando que a espécie **B** não reage com EDA devido sua estrutura geométrica com duas moléculas de PPh_3 no eixo z, impedindo a aproximação do EDA para a formação da ligação metal-carbeno. Um sinal adicional em 29,8 ppm foi também observado e é atribuído a PPh_3 livre oxidada (OPPh_3) liberada em solução. Isso ocorre devido a descoordenação da PPh_3 da espécie hexacoordenada $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Me}_2\text{pip})(\text{CHCO}_2\text{Et})]$ que, em seguida, reage com O_2 residual proveniente da adição de EDA a solução. Essa é uma clara indicação de que um ligante PPh_3 sai da esfera de coordenação para resultar em uma espécie pentacoordenada $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(3,5\text{-Me}_2\text{pip})(\text{CHCO}_2\text{Et})]$, através de um mecanismo do tipo associativo. A presença de um complexo carbênico hexacoordenado à temperatura ambiente é descartada devido a presença de PPh_3 livre (ou OPPh_3). Logo, essa espécie é estável somente a baixa temperatura.

Figura 7. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo **1** em presença de EDA em CDCl_3 à temperatura ambiente.

A partir dos experimentos a baixa temperatura e experimentos à temperatura ambiente, foi possível propor que a espécie hexacoordenada observada a $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ é um intermediário para gerar a espécie catalítica pentacoordenada.

Para confirmar essa proposta, dois frascos com soluções de NBE em CH_2Cl_2 foram resfriados até $-41\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o complexo **1** foi adicionado, seguido pela adição de $5\text{ }\mu\text{L}$ de EDA em cada balão com razões molares $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ e $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 48$. As misturas foram agitadas por 5 minutos, onde não se observou a formação de gel como ocorreu à temperatura ambiente. Em um dos frascos foi adicionado metanol e não houve a precipitação do polímero. O segundo frasco foi aquecido até temperatura ambiente por 5 min em um banho de água. No meio tempo, a solução ficou totalmente viscosa e o poliNBE foi precipitado pela adição de metanol (Esquema 8).

Esquema 8. Ilustração do procedimento experimental realizado com o complexo **1** para elucidação da espécie ativa na ROMP de NBE.

Esses procedimentos confirmaram que a reação de ROMP não ocorre a $-41\text{ }^{\circ}\text{C}$, embora tenha ocorrido a formação do complexo metal carbeno. A ROMP ocorrerá apenas quando a molécula de PPh_3 sair da esfera de coordenação do complexo hexacoordenado

$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Me}_2\text{pip})(\text{CHCO}_2\text{Et})]$ (Esquema 9). Isto é suportado pelo experimento de polimerização realizado à temperatura ambiente na presença de excesso de PPh_3 , onde não houve a formação de poliNBE durante os 5 min de reação.

Esquema 9. Possível mecanismo de reação para a ROMP de NBE com o complexo **1**.

A partir de um experimento de polimerização *in situ* monitorado por RMN de ^1H ($[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 500$, $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 48$), a presença dos sinais referentes à molécula 3,5- Me_2pip coordenada foram observados no espectro [3,21-2,75 ppm (*orto*); 2,62 ppm (N-H); 2,54-2,49 ppm (*meta*); 1,80-1,69 ppm (*para*); 0,84 ppm (CH_3)]. Nenhum sinal de amina livre foi observado em solução. Os sinais atribuídos a OPPh_3 livre [7,93-7,89 (*meta*); 7,79-7,75 (*orto* e *para*)] e PPh_3 coordenada [7,7-7,65 (*meta*); 7,57-7,44 (*orto* e *para*)] no espectro estão de acordo com as análises do espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Assim, uma amina e uma fosfina estão presentes na esfera de coordenação no curso da reação de ROMP, funcionando como ligantes ancilares através de uma combinação das características eletrônicas e estéricas, bem

como os íons Cl^- . A presença dos sinais da 3,5- Me_2pip e da PPh_3 nos espectros de RMN indica um mecanismo de reação via coordenação de uma olefina na posição livre da espécie pentacoordenada $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(3,5\text{-Me}_2\text{pip})(\text{CHCO}_2\text{Et})]$.

4.3. ROMP de norborneno com o complexo 1

Com a finalidade de se obter os melhores parâmetros de reação na reação de ROMP usando o complexo **1** como precursor catalítico, investigou-se as razões molares de $[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$ e $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$, bem como, a variação de tempo e temperatura. Esse estudo visa encontrar a condição ideal de polimerização, onde o catalisador apresente uma atividade catalítica máxima, aliado a obtenção de polímeros com baixa polidispersidade e com alta massa molecular.

Os valores de rendimento, massas moleculares e caracterizações térmicas dos polímeros obtidos utilizando diferentes condições reacionais para a ROMP de NBE estão discutidos a seguir. Para cada parâmetro avaliado, selecionou-se a melhor condição para os estudos seguintes.

4.3.1. Variação da razão molar $[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$

A atividade catalítica do complexo **1** mostrou-se dependente da razão molar $[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$ (Figura 8). Observou-se um aumento significativo no rendimento de poliNBE até uma razão molar $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 48$. Em seguida ocorreu uma diminuição do rendimento para razões molares $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] > 48$; quando se utilizou a razão molar $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ durante 5 min de reação a 25 °C. Nenhuma reação foi observada na ausência de EDA,

comprovando a necessidade de uma fonte de carbeno para a formação da espécie metal carbeno.

Os valores de M_n seguem o mesmo perfil da curva como observado para os resultados de rendimento, enquanto os valores de IPD mostram um resultado oposto. Esse comportamento pode ser atribuído a um complexo metálico que reage com EDA através de um mecanismo do tipo associativo, o qual suporta que a reação de ROMP ocorra de acordo com Esquema 9. Conseqüentemente, com o aumento da quantidade de EDA, há um aumento nos valores de M_n e uma diminuição dos valores de IPD.

Figura 8. Dependência dos valores de rendimento, de M_n e de IPD em função da razão molar [EDA]/[Ru] na ROMP de NBE usando o complexo **1** por 5 min a 25 °C; [NBE]/[Ru] = 5000.

Com uma quantidade muito excessiva de EDA ($[EDA]/[Ru] > 48$), tanto os valores de rendimento, como os de massa molar são divergentes e esses efeitos podem estar associados a uma competição entre o NBE e o EDA ao centro metálico (Esquema 10) [46]. Portanto, uma

alta concentração de EDA na solução interfere na dinâmica da reação de ROMP (iniciação e propagação) e, como resultado, rendimentos baixos e valores altos de IPD são obtidos.

Esquema 10. Ilustração da competição por sítios de coordenação no centro metálico pelo NBE e EDA.

4.3.2. Variação da razão molar $[NBE]/[Ru]$

O efeito da razão molar $[NBE]/[Ru]$ sobre o rendimento dos polímeros isolados segue um perfil de saturação da curva, quando se utilizou uma razão molar $[EDA]/[Ru] = 48$ durante 5 min a 25 °C (Figura 9). Esse resultado está associado à formação de gel no início da reação, como já observado na literatura [64,65]. O rendimento de polimerização subiu para 60-70% quando a razão molar $[NBE]/[Ru]$ aumentou de 1000 até 4000-5000.

Os valores de IPD são aproximadamente constantes ao longo da faixa estudada, enquanto que os valores de M_n aumentaram de $2,0 \times 10^4$ até $8,0 \times 10^4$ g/mol, quando a razão molar $[NBE]/[Ru]$ aumentou de 2000 até 10,000. Com a razão molar $[NBE]/[Ru] = 1000$, o poliNBE isolado mostrou uma distribuição de massa molar bimodal ($3,3 \times 10^4$ e $0,2 \times 10^4$ g/mol). Isso provavelmente é devido ao fato da baixa razão molar $[NBE]/[Ru]$, o

que torna a concentração de monômero relativamente baixa na solução, produzindo cadeias pequenas com tamanhos diferentes [1]. Por outro lado, quando a quantidade de NBE é aumentada na reação no intervalo de razão molar $[NBE]/[Ru]$ de 2000 a 10.000, os valores de IPD praticamente não se alteram, com distribuição de massa molecular monomodal. Isso sugere que a relação entre as etapas de iniciação e de propagação é mantida durante toda a faixa de razão molar $[NBE]/[Ru]$ investigada.

Figura 9. Dependência dos valores de rendimento e de IPD em função da razão molar $[NBE]/[Ru]$ na ROMP de NBE usando o complexo **1** por 5 min a 25 °C; $[EDA]/[Ru] = 48$.

A obtenção de poliNBEs mais uniformes (distribuição de massa molar monomodal) para as razões molares $[NBE]/[Ru] > 2000$ pode ser explicada pelo fato de que as condições mais favoráveis para uma reação de ROMP bem-sucedida é o uso de uma alta concentração de monômero a uma temperatura mais baixa possível [1,3]. Um aumento na concentração de monômero contribui entropicamente para a reação, diminuindo o termo entrópico ($-T\Delta S$) na

equação da energia livre de Gibbs, que é sempre positivo ($S_f < S_i$). Essa consequência entrópica é compensada pela contribuição entálpica (ΔH) que está associada à tensão do anel, favorecendo o $\Delta G_{polimerização}$ [1,3]. Assim, esse fato é observado no presente estudo, com um aumento da cadeia polimérica quando a razão molar $[NBE]/[Ru]$ aumenta.

Quando se avalia a massa molar de poliNBE com o aumento da razão molar $[NBE]/[Ru]$ é possível observar que os valores de M_n aumentam até uma razão molar $[NBE]/[Ru] = 5000$. Para razões molares $[NBE]/[Ru] > 5000$, observa-se que os valores de M_n são constantes. Tal comportamento pode estar associado com o enovelamento das espécies catalíticas (metal carbeno) pela própria cadeia polimérica, denominado de efeito gaiola, que dificulta a aproximação do monômero ao centro metálico e, conseqüentemente, retarda a propagação (Esquema 11).

Esquema 11. Ilustração do “efeito gaiola”, que resulta no confinamento das espécies propagantes pelas cadeias poliméricas.

4.3.3. Variação da temperatura

Rendimentos quantitativos de poliNBE foram alcançados quando a temperatura foi aumentada de -5 até 50 °C, utilizando uma razão molar $[NBE]/[Ru] = 5000$ e $[EDA]/[Ru] = 48$ em 5 min de reação (Figura 10).

Figura 10. Dependência dos valores de rendimento e de IPD em função da temperatura na ROMP de NBE usando o complexo **1** por 5 min; $[NBE]/[Ru] = 5000$; $[EDA]/[Ru] = 48$.

Esse comportamento pode estar associado a uma maior eficiência no período de indução, onde uma maior temperatura favorece a descoordenação do ligante PPh_3 do centro metálico, etapa essencial para produzir o catalisador *in situ* (Esquema 12).

Esquema 12. Ilustração do período de indução para o complexo **1**, que resulta no tempo necessário que o pré-catalisador leva para a formação da espécie ativa.

Em temperaturas elevadas, a solução é menos viscosa propiciando um melhor desenvolvimento da reação de ROMP com rendimento quantitativo. Em baixas temperaturas (-5 e 10 °C), são observadas distribuições de massa molar bimodal (Figura 10). Esse resultado bimodal está associado a uma velocidade mais lenta para a descoordenação da PPh₃, impedindo a coordenação do monômero, o que resulta em uma etapa de iniciação irregular. Com isso as cadeias se iniciam de maneira desordenada, produzindo polímeros com distribuições de massas molares bimodais. A Figura 10 também mostra que um pequeno aumento nos valores de IPD ocorre com o aumento da temperatura, o qual está associado a um crescimento desordenado das cadeias poliméricas.

A temperatura de polimerização é uma condição importante que deve ser analisada, pois esta interfere em dois parâmetros independentes, a cinética e a termodinâmica do processo. Uma temperatura baixa favorece a termodinâmica da polimerização, porém desfavorece a cinética do período de indução. Nesse contexto, faz-se necessário a busca de uma determinada temperatura que seja capaz de sintonizar esses dois parâmetros, de modo a se obter um período de indução e uma propagação, ambas mais eficientes.

4.3.4. Variação do tempo de polimerização

Os polímeros foram isolados em diferentes intervalos de tempo (3-60 min) com a adição de metanol, com razões molares $[NBE]/[Ru] = 5000$ e $[EDA]/[Ru] = 48$ a 25 °C. A Figura 11 mostra a variação nos valores de rendimento dos polímeros isolados em função do tempo. Inicialmente, é observado um aumento nos valores de rendimento no intervalo de tempo de 3 a 10 min, e então, valores constantes (80-83% de rendimento) para 10 a 50 min.

Os valores de M_n em função do tempo sugerem um ligeiro aumento nos tamanhos das cadeias poliméricas até 10 min de reação ($8,5 \times 10^4$ para $9,0 \times 10^4$ g/mol), e em seguida, há uma diminuição para 4×10^4 g/mol com 50-60 min de reação. Os resultados de IPD dos polímeros variaram de 2 a 4. Pode-se dizer que há uma reação contínua até 60 min, com o aumento do rendimento de poliNBE, porém com altos valores de IPD.

Figura 11. Dependência dos valores de rendimento e de M_n em função do tempo na ROMP de NBE usando o complexo **1** a 25 °C; $[NBE]/[Ru] = 5000$; $[EDA]/[Ru] = 48$.

As curvas de distribuição de massa molar de alíquotas removidas em diferentes tempos de uma polimerização mostram um aumento na massa molar do poliNBE de 5 a 15 min de reação (Figura 12). De 15 a 60 min, uma redução na massa molar de poliNBE pode ser observado. A diminuição dos valores de M_n com o aumento do tempo de polimerização é um forte indício da presença de reações secundárias, como transferência de cadeia intermolecular ou intramolecular “backbiting” [1-3].

Figura 12. Curvas de distribuição de massa molar de alíquotas removidas da ROMP de NBE *in situ* usando o complexo **1** em função do tempo.

4.3.5. Caracterização do poliNBE obtido com o complexo **1**

O poliNBE obtido com o complexo **1** nas razões molares $[NBE]/[Ru] = 5000$ e $[EDA]/[Ru] = 48$ e 1,1 mol de Ru por 5 min a 25 °C em $CHCl_3$ foi caracterizado por RMN de $^{13}C\{^1H\}$ e ^1H (Figura 13 e 14). Os deslocamentos químicos e as atribuições estão listados na Tabela 1.

Os dados de RMN suportam claramente que houve a abertura do anel norborneno para a formação de poliNBE. Esse espectro pode também indicar que a configuração ao redor da

ligação dupla é uma mistura de meros ordenados em configurações *cis* e *trans* [1,66]. As proporções relativas das sequências de pares da ligação dupla, representadas como unidades *trans-cis* (*tc*), *trans-trans* (*tt*), *cis-cis* (*cc*) e *cis-trans* (*ct*) foram determinadas a partir de quatro sinais do carbono ($C^{1,4}$) do espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ do poliNBE a 38,64 ppm (*ct*), 38,89 ppm (*cc*), 43,34 ppm (*tt*) e 43,63 ppm (*tc*).

Figura 13. Espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ de poliNBE em $CDCl_3$ obtido com o complexo **1** por 5 min a 25 °C; $[NBE]/[Ru] = 5000$; $[EDA]/[Ru] = 48$.

Figura 14. Espectro de RMN de ^1H de poliNBE em CDCl_3 obtido com o complexo **1** por 5 min a 25 °C; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$; $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 48$.

A fração de ligações duplas *cis* (σ_c , onde $\sigma_c = (cc + ct)/(cc + ct + tc + tt)$) no poliNBE foi estimada a partir do sinal do $\text{C}^{1,4}$, o qual foi observado que o *cis*-poliNBE não é a conformação predominante no polímero. A fração de ligações duplas *cis* ($\sigma_c = 0,38$) estimada a partir do espectro de RMN de ^{13}C está em boa concordância com a fração obtida a partir do espectro de RMN de ^1H ($\sigma_c = 0,38$) obtido a partir das integrais dos sinais atribuídos aos hidrogênios do carbono $\text{C}^{1,4}$ em 2,78 ppm ($\text{H}^{1,4}$ – *cis*-poliNBE) e em 2,42 ppm ($\text{H}^{1,4}$ – *trans*-poliNBE). Os valores de $r_c.r_t$ (onde $r_c = cc/ct$ e $r_t = tt/tc$) são superiores a 1 ($r_c.r_t = 1,93$) para os sinais do $\text{C}^{1,4}$, sugerindo que o poliNBE apresenta uma distribuição em bloco de ligações duplas *cis* e *trans* [1,66].

Tabela 1. Atribuições e deslocamentos químicos do espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do poliNBE obtido com o complexo **1**.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$		RMN de ^1H	
Atribuição	δ (ppm)	Atribuição	δ (ppm)
$\text{C}^{5,6} - tt$	32,45	H^7	1,03
$\text{C}^{5,6} - tc$	32,61	$\text{H}^{5,6}$	1,35
$\text{C}^{5,6} - ct$	33,16	$\text{H}^{5,6}$	1,76
$\text{C}^{5,6} - cc$	33,35	H^7	1,85
$\text{C}^{1,4} - ct$	38,64	$\text{H}^{1,4} - t$	2,42
$\text{C}^{1,4} - cc$	38,89	$\text{H}^{1,4} - c$	2,78
$\text{C}^7 - tt$	41,59	$\text{H}^{2,3} - c$	5,21
$\text{C}^7 - ct;tc$	42,32	$\text{H}^{2,3} - t$	5,34
$\text{C}^7 - cc$	42,97	-	-
$\text{C}^{1,4} - tt$	43,34	-	-
$\text{C}^{1,4} - tc$	43,63	-	-
$\text{C}^{2,3} - t$	133,20	-	-
$\text{C}^{2,3} - c$	134,11	-	-

4.3.6. Análises térmicas dos poliNBEs obtidos com os complexos 1 e 2

A Figura 15 mostra os resultados obtidos por termogravimetria para os poliNBEs obtidos com os complexos **1** e **2**. Nota-se que a perda de massa ocorre de uma forma praticamente contínua iniciando por volta de 50 °C, e apresentando maior intensidade em 100 °C. Nesses polímeros são observados praticamente três estágios de perda de massa em ambos os casos. Inicialmente, a curva revela uma leve perda de massa (cerca de 1,5%) na faixa de temperatura entre 45 e 70 °C atribuído à perda de CHCl_3 absorvido no polímero. O polímero começa a se decompor após atingir 90 °C. A perda de massa (cerca de 20%) entre 100 e 360 °C pode ser atribuída à degradação de cadeias pequenas do polímero. A 400 °C, a curva

mostra uma queda acentuada na perda de massa, indicando a degradação da cadeia principal do poliNBE, o que é consistente com a literatura [67,68].

Figura 15. Curvas TGA dos poliNBEs obtidos com os complexos **1** e **2** por 5 min a 25 °C; [NBE]/[Ru] = 5000; [EDA]/[Ru] = 48.

Na primeira corrida, a curva DSC para o poliNBE obtido com o complexo **1** mostra uma mudança na linha de base entre 20 e 40 °C (Figura 16), que pode ser associada com a faixa de temperatura da transição vítrea (T_g) de acordo com a literatura [67,68]. Além disso, na curva de DSC, um pico exotérmico a 92 °C é observado provavelmente devido à sorção de N_2 nos interstícios do polímero, após a perda de solvente. Durante a segunda corrida, uma mudança na linha de base na mesma faixa de temperatura é novamente observada, confirmando que este evento está relacionado à T_g , no entanto, não foi observado o pico exotérmico, reforçando a idéia de sorção de N_2 no polímero. Um comportamento semelhante

foi relatado na literatura [67,68]. A curva de DSC para o poliNBE obtido com o complexo **2** também mostrou um comportamento similar, com um pico exotérmico a 85 °C.

Figura 16. Curvas DSC dos poliNBEs obtidos com os complexos **1** e **2** por 5 min a 25 °C; [NBE]/[Ru] = 5000; [EDA]/[Ru] = 48.

A Figura 17 mostra as curvas do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para o poliNBE obtido com o complexo **1** e **2**. Os valores de E' diminuem levemente quando a temperatura sobe para aproximadamente 0 °C, e então uma queda abrupta é observada na faixa de temperatura de 0 a 50-60 °C nos dois casos. Esse último processo está relacionado à relaxação primária (α) dos vários segmentos de cadeia do polímero. Os polímeros alcançam o platô borrachoso acima de 60 °C.

Figura 17. Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura dos poliNBEs obtidos com os complexos **1** e **2** por 5 min a 25 °C; [NBE]/[Ru] = 5000; [EDA]/[Ru] = 48.

Os valores de T_g para os poliNBEs obtidos com os complexos **1** e **2** são 37,0 e 40,7 °C, respectivamente, conforme determinado a partir dos valores máximos das curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura (Figura 18), tais valores estão de acordo com a literatura [67,68]. É observado que o poliNBE obtido com o complexo **2** apresenta um valor de T_g levemente maior do que o poliNBE obtido com o complexo **1**, essa diferença é suportada pelo maior valor de massa molar (M_n) do poliNBE obtido com o complexo **2**. Esses dados de T_g confirmam as observações realizadas nas curvas de DSC.

A curva de $\tan \delta$ para cada caso, também mostra a presença de outro pico abaixo de 25 °C, atribuído ao movimento de cadeias pequenas. Esse evento é menos pronunciado para o poliNBE obtido com o complexo **2**. Este resultado está de acordo com valores de

polidispersidade dos polímeros, onde o complexo **2** produz um poliNBE com valor de IPD menor (IPD = 1,90) do que o poliNBE obtido com o complexo **1** (IPD = 2,03).

Figura 18. Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura dos poliNBEs obtidos com os complexos **1** e **2** por 5 min a 25 °C; [NBE]/[Ru] = 5000; [EDA]/[Ru] = 48.

4.3.7. Comparação da atividade catalítica

A Tabela 2 resume os dados para os poliNBEs obtidos com os complexos **1** e **2** para uma condição de reação selecionada. Observa-se que os resultados de rendimentos são diferentes. Como já discutido, existe uma diferença no período de indução entre os dois complexos, como pôde ser deduzido quando se comparou os espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [46]. Em ambos os casos, foi mostrada a presença de duas espécies em solução em função do tempo (isômero **A** $\rightarrow$ **B**). No caso do complexo **2**, a velocidade de isomerização é

mais rápida, onde o isômero **A** é convertido completamente no isômero **B** após 5 h, enquanto com o complexo **1** a isomerização permanece quase invariável por mais de 8 h. Isso sugere que o complexo **2** é mais dinâmico em solução do que o complexo **1**, já que o processo de isomerização ocorreu mais rapidamente. Assim, é possível afirmar que o período de indução para a formação da espécie ativa com o complexo **1** é maior do que no caso do complexo **2**. Consequentemente, a reação de ROMP de NBE é mais favorável com o complexo **2**, considerando que o monômero NBE é altamente tensionado e pode ser facilmente polimerizado tanto com o complexo **1** quanto com o **2**. Isso pode ser também evidenciado comparando os valores de M_n , que são diferentes em uma ordem de grandeza em favor do complexo **1**. Interessante observar que os valores de IPD são similares nos dois casos.

Tabela 2. Resultados para poliNBEs obtidos com os complexos **1** e **2** por 5 min a 25 °C; [NBE]/[Ru] = 5000; [EDA]/[Ru] = 48.

Complexo	Rendimento (%)	M_n (g/mol)	IPD	% <i>trans</i>
1	70	$8,3 \times 10^4$	2,03	62
2*	99	$1,2 \times 10^5$	1,90	59

*ref [46]

Ainda, na ROMP de NBE com os complexos **1** e **2**, as soluções tornaram-se muito viscosas em 1-2 min. Isso indica que a etapa de propagação é rápida em ambos os casos [69], diferenciando-se, apenas, nas etapas de iniciação. É bem conhecido que quanto mais completa for a etapa de iniciação, menores valores de IPD são obtidos [1,3]. Portanto, devido ao tempo necessário para formação da espécie ativa no período de indução para o complexo **1** ser maior do que o complexo **2**, pode-se justificar o menor rendimento deste.

4.4. ROMP de norbornadieno com os complexos 1 e 2

4.4.1. Variação da razão molar $[NBD]/[Ru]$

Os efeitos da razão molar $[NBD]/[Ru]$ na faixa de 5000 até 25000 nos valores de rendimento e nos valores de IPD dos poliNBDs obtidos na presença de 5 μ L de EDA em 5 min a 25 °C são mostrados na Figura 19. Os valores de rendimento aumentam tanto com o complexo **1**, como com o complexo **2**, alcançando rendimentos semi-quantitativos no caso de **1** e aproximadamente 80% com **2**. Esse aumento nos valores de rendimento é seguido por uma diminuição nos valores de IPD, para ambos os complexos, com poliNBDs mais polidispersos quando utilizando o complexo **1**.

Figura 19. Dependência dos valores de rendimento e de IPD em função da razão molar $[NBD]/[Ru]$ na ROMP de NBD usando os complexos **1** e **2** por 5 min a 25 °C; $[EDA]/[Ru] = 48$.

As curvas de distribuição de massa molar dos poliNBDs indicam claramente que as massas molares aumentam com o aumento da razão molar [NBD]/[Ru], como mostrado na Figura 20. Os valores de M_n aumentaram de $1,1 \times 10^4$ para $3,9 \times 10^4$ g/mol usando o complexo **1** e de $1,9 \times 10^4$ para $4,9 \times 10^4$ g/mol usando o complexo **2**.

Figura 20. Curvas de distribuição de massa molecular da ROMP de NBD em função da razão molar [NBD]/[Ru] usando os complexos **1** (A) e **2** (B) por 5 min a 25 °C; [EDA]/[Ru] = 48.

4.4.2. Variação do tempo de polimerização

Investigando os valores de rendimento de polimerização em função do tempo até 60 min (Figura 21), com a razão molar [NBD]/[Ru] = 5000, a conversão de monômero com o complexo **1** foi semi-quantitativa em 20 min com valores de IPD de aproximadamente 2,6. No caso do complexo **2**, uma relação linear entre os valores de rendimento e o tempo é observada, alcançando 80% em 50 min (IPD = 2,36). Além disso, o comportamento desses compostos também difere considerando os resultados de M_n e de IPD. No caso do complexo **1**, os valores de M_n foram praticamente constantes ($1,0 \times 10^4$ – $1,4 \times 10^4$ g/mol), com valores

de IPD decrescentes (2,9 para 2,1) para o intervalo de reação até 60 min. No caso do complexo **2**, os valores de M_n aumentaram de $0,5 \times 10^4$ para $1,2 \times 10^5$ g/mol até 30 min com os valores de IPD diminuindo (2,5 até 2,0). Após 60 min de reação ocorreu uma diminuição nos valores de M_n para $1,4 \times 10^4$ g/mol com IPD = 2,67. Esses comportamentos diferentes nos resultados podem estar associados com a reatividade dos complexos em solução. O complexo **1** apresenta rendimentos quantitativos rapidamente, enquanto que o complexo **2** promove um aumento linear do rendimento de maneira lenta com o tempo.

Figura 21. Dependência dos valores de rendimento e de M_n em função do tempo na ROMP de NBD usando os complexos **1** e **2** a 25 °C; [NBD]/[Ru] = 5000; [EDA]/[Ru] = 48.

4.4.3. Comparação da atividade catalítica

Quando se comparou a atividade catalítica dos complexos **1** e **2** com base nos resultados da ROMP de NBD, verificou-se que o complexo **1** possui uma atividade catalítica

superior ao complexo **2** em todas as condições examinadas [46]. Isso pode estar associado com as características eletrônicas do ligante 3,5-Me₂pip. Para a ROMP de NBE, não é necessária uma alta eficiência catalítica considerando que a abertura do anel é facilitada pela alta tensão do anel. Por outro lado, a ROMP de NBD, o qual se trata de um monômero mais difícil de ser polimerizado do que o NBE, é fortemente favorecida pela maior contribuição doadora- σ da amina 3,5-Me₂pip em comparação com a pip. Assim, quanto mais intenso e eficiente for o sinergismo eletrônico amina $\rightarrow$ Ru $\rightarrow$ monômero, maior será a ativação da olefina, destacando a importância da amina como ligante ancilar (Esquema 13).

Esquema 13. Ilustração da ativação do monômero através do sinergismo eletrônico amina $\rightarrow$ Ru $\rightarrow$ olefina.

Quando se compara a atividade catalítica do complexo **1** na ROMP de NBD e NBE após 5 min de reação é observado uma menor reatividade para a ROMP de NBD (Figura 22). Um fator importante a ser considerado neste caso, é a possibilidade do monômero NBD estar agindo como um agente quelante junto ao centro metálico. Tal fato provocaria um período de indução mais longo, uma vez que seria necessário a descoordenação de uma das ligações olefínicas para que a reação com o EDA ocorresse.

Figura 22. Comparação dos valores de rendimento em função do tempo na ROMP de NBD e NBE usando o complexo **1** a 25 °C; [Monômero]/[Ru] = 5000; [EDA]/[Ru] = 48.

O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo **1** obtido na presença de NBD mostrou o desaparecimento do sinal em 62,7 ppm e o surgimento de novos sinais (Figura 23). O consumo da espécie inicial levou a formação de três singletos em 22,4, 23,2 e 32,9 ppm.

Figura 23. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo **1** na presença de NBD em CDCl_3 à temperatura ambiente, após 10 min.

Os sinais novos parecem demonstrar uma sequência de reações em etapas que o complexo **1** sofre na presença de NBD. A primeira reação é a coordenação do NBD ao complexo **1** levando a formação de uma espécie hexacoordenada atribuída ao sinal em 22,4 ppm. Em seguida, ocorre a descoordenação de uma PPh_3 (−4,86 ppm) com a formação de um complexo pentacoordenado atribuído ao sinal em 32,9 ppm. Essa espécie permanece em equilíbrio com um isômero hexacoordenado formado pela quelação do complexo pelo o NBD atribuído ao sinal em 23,2 ppm. Neste caso, a presença do NBD funcionando como um agente quelante explica a menor reatividade na ROMP de NBD por 5 min usando o complexo **1**. Porém, quando o tempo de reação é suficiente para que todas as espécies sejam iniciadas (> 10 min) os valores de rendimento são superiores a ROMP de NBE (Figura 22). O Esquema 14 ilustra a sequência de reações.

O espectro de RMN COSY do complexo **1** (Figura 24) obtido na presença de NBD mostra quatro grupos de sinais, que não são observados no espectro do complexo **1** e nem no espectro do NBD quando estes foram avaliados separadamente, os quais suportam a idéia da coordenação do NBD ao centro metálico. Os sinais em 5,1 e 4,73 ppm, esperado ser um duplo dubleto, são atribuídos aos hidrogênios olefínicos $H^{2,3}$ e $H^{5,6}$, respectivamente, após a coordenação do NBD ao centro metálico de forma quelada (espécie **1**) [70,71]. Neste caso, os hidrogênios olefínicos não são magneticamente equivalentes devido as duas duplas ligadas ao metal estarem em ambientes químicos diferentes e, como resultado, os sinais aparecem em deslocamentos químicos distintos. Os sinais em 4,48 e 4,10 ppm são atribuídos aos hidrogênios olefínicos ($H^{2,3}$) correspondentes as duas espécies **2** e **3**, respectivamente, onde o NBD está monocoordenado. Ainda, neste espectro é possível observar também os acoplamentos entre os hidrogênios olefínicos $H^{2,3}$ e $H^{5,6}$ com os hidrogênios $H^{1,4}$, confirmando que esses sinais são de fato referentes ao NBD. Essas observações corroboram com a análise de RMN de ^{31}P e, conseqüentemente, suportam o mecanismo proposto no Esquema 14.

Figura 24. Espectro de RMN COSY do complexo **1** em presença de NBD em CDCl_3 à temperatura ambiente.

Esquema 14. Ilustração das prováveis estruturas do complexo **1** na presença de NBD.

4.5. Síntese de poli[NBE]-*co*-[NBD] com os complexos **1** e **2**

Neste estudo foi investigada a síntese de poli[NBE-*co*-NBD] a partir de uma quantidade fixa de NBE ($[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$) e diferentes concentrações de NBD ($[\text{NBD}]/[\text{Ru}]$; $n = 500, 1000, 1500$ e 2000) para resultar em uma composição $[\text{NBE}]_{5000}[\text{NBD}]_n$.

O foco foi observar como as microestruturas, as distribuições de massa molar, as propriedades térmicas e termo-dinâmico-mecânicas e as micrografias dos copolímeros são dependentes da mistura e da quantidade dos monômeros, bem como do tipo de iniciador, levando em consideração a reatividade dos complexos **1** e **2** e o fato de que o NBE forma cadeias lineares e o NBD pode agir como um agente de reticulação.

As condições de reação para a síntese de poli[NBE]-*co*-[NBD] foram baseadas nas atividades catalíticas dos complexos **1** e **2** na ROMP de NBE e NBD. Selecionou-se uma

condição de reação única onde os complexos **1** e **2** apresentaram atividade catalítica máxima, polymerizando NBE e NBD de forma quantitativa.

4.5.1. Análise de RMN dos copolímeros

As Figuras 25 e 26 ilustram os espectros de RMN de ^{13}C das soluções após as reações de polymerização com $n = 500$ e 2000 , catalisada com os complexos **1** e **2**, respectivamente. Os diferentes sinais dos carbonos olefínicos foram atribuídos as unidades dos meros de NBE e NBD, os quais foram denominados de M_1 e M_2 , respectivamente, associados com as unidades homodiádes (M_1M_1 e M_2M_2) e heterodiádes (M_1M_2 e M_2M_1), de acordo com as atribuições descritas na literatura [66,72].

Figura 25. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de poli[NBE]-co-[NBD] com composição $[\text{NBE}]_{5000}[\text{NBD}]_{2000}$ (acima) e em $[\text{NBE}]_{5000}[\text{NBD}]_{500}$ (abaixo) em CDCl_3 obtido com o complexo **1** por 60 min a 25°C .

conformações *cis/trans*. Os valores de $r_c.r_t$ são maiores do que 1 ($r_c.r_t > 1$) para os sinais do $C^{1,4}$, sugerindo que as unidades de NBE apresentam uma distribuição em blocos de ligações duplas em *cis* e *trans* (Esquema 15) [1,73].

Infelizmente, os valores de $r_c.r_t$ para as unidades de NBD não foram calculados devido ao fato dos sinais das homodíades M_2M_2 não estarem bem definidos, provavelmente é resultado da quantidade de unidades de NBD presentes na cadeia principal do poli[NBE-*co*-NBD].

Esquema 15. Ilustração das estruturas de poli[NBE]-*co*-[NBD] distribuídas em bloco.

As Figuras 27 e 28 mostram os espectros de RMN de ^1H dos poli[NBE]-*co*-[NBD] obtidos com **1** e **2**, respectivamente. Os valores de σ_c determinados a partir dos deslocamentos químicos (δ_H) nos espectros de RMN de ^1H dos poli[NBE]-*co*-[NBD] em 2,41 e 2,77 ppm, atribuídos às unidades *trans* e *cis*-NBE do $HC^{1,4}$, respectivamente; e em 3,18 e 3,54 ppm, atribuídos às unidades *trans* e *cis*-NBD do $HC^{1',4'}$, respectivamente; são compatíveis com aqueles obtidos a partir dos espectros de RMN de ^{13}C (Tabela 3).

Figura 27. Espectro de RMN de ^1H de poli[NBE]-*co*-[NBD] com composição [NBE]₅₀₀₀[NBD]₂₀₀₀ (acima) e em [NBE]₅₀₀₀[NBD]₅₀₀ (abaixo) em CDCl_3 obtido com o complexo **1** por 60 min a 25 °C.

Figura 28. Espectro de RMN de ^1H de poli[NBE]-*co*-[NBD] com composição [NBE]₅₀₀₀[NBD]₂₀₀₀ (acima) e em [NBE]₅₀₀₀[NBD]₅₀₀ (abaixo) em CDCl_3 obtido com o complexo **2** por 60 min a 25 °C.

As frações *cis/trans* das unidades de NBE e NBD nos poli[NBE]-*co*-[NBD] obtidos com ambos os iniciadores são bastante semelhantes. Não se observou nenhuma influência significativa da quantidade de NBD, nem do tipo pré-catalisador de partida (**1** ou **2**) nas microestruturas dos copolímeros sintetizados (Tabela 3). Mesmo sabendo que o aumento no impedimento estérico propiciado pelo ligante Me₂pip no complexo **1** não é significativo, esperava-se que alguma mudança, ainda que pequena, fosse observada na microestrutura dos polímeros. No entanto, os valores de σ_c para os poli[NBE]-*co*-[NBD] obtidos com os complexos **1** e **2** foram praticamente iguais quando se compara os copolímeros com a mesma composição.

Tabela 3. Fração das ligações duplas *cis* e as razões M_2/M_1 a partir dos espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e de ^1H dos poli[NBE]-*co*-[NBD] obtidos a partir de diferentes composições de partida ($[\text{NBE}]_{5000}[\text{NBD}]_n$) com os complexos **1** e **2**.

Complexo	Valor de n	$\sigma_c^{1,4}$		$\sigma_c^{1',4'}$		$r_c r_t$ C ^{1,4}	Razão M_2/M_1	
		^{13}C	^1H	^{13}C	^1H		Exp.	Calc.
1	500	0,43	0,45	0,51	0,52	1,19	0,04	0,10
	1000	0,42	0,44	0,52	0,53	1,10	0,11	0,20
	1500	0,43	0,45	0,51	0,53	1,13	0,13	0,30
	2000	0,45	0,46	0,56	0,56	1,25	0,18	0,40
2	500	0,44	0,46	0,53	0,54	1,25	0,09	0,10
	1000	0,44	0,46	0,51	0,52	1,16	0,14	0,20
	1500	0,42	0,44	0,50	0,53	1,10	0,17	0,30
	2000	0,45	0,47	0,51	0,50	1,39	0,34	0,40

$M_1 = \text{NBE}$; $M_2 = \text{NBD}$.

A Figura 29 mostra as razões M_2/M_1 em função da quantidade de NBD nos copolímeros sintetizados. Os valores correspondem às quantidades relativas de NBD inserido em uma cadeia de poliNBE nos copolímeros isolados, e esses valores foram determinados a partir dos sinais de RMN dos C^{14} e $C^{1,4}$. Observa-se que a razão M_2/M_1 aumenta linearmente com o aumento do valor de n, tanto com o complexo **1**, quanto com o complexo **2**. Este comportamento indica que a inserção de NBD nos poli[NBE]-*co*-[NBD] aumenta com o aumento da concentração de NBD no meio reacional. Com o complexo **1**, os valores da razão M_2/M_1 calculados correspondem a 60-90% dos valores estimados. Com o complexo **2**, os valores da razão M_2/M_1 calculados representam 40-55% dos valores estimados. Com base nestes resultados, é possível afirmar que o complexo **1** proporciona uma maior incorporação de NBD na cadeia do copolímero do que o complexo **2**. Isto está associado ao fato de que o complexo **1** apresenta uma maior atividade catalítica para NBD do que o complexo **2**.

Figura 29. Dependência da razão M_2/M_1 em função do valor de n dos poli[NBE]-*co*-[NBD] com composição $[NBE]_{5000}[NBD]_n$ obtidos com os complexos **1** e **2** por 60 min a 25 °C.

4.5.2. Análise de GPC dos copolímeros

A Figura 30 mostra as curvas de distribuição de massa molar dos poli[NBE]-*co*-[NBD] em função da quantidade de NBD, utilizando os complexos **1** e **2**. As análises de GPC indicaram um aumento contínuo da massa molar dos poli[NBE]-*co*-[NBD] quando se aumentou a concentração de NBD no meio reacional, tanto com o complexo **1** quanto para o complexo **2**. Embora os valores de M_n tenham aumentado para ambos os iniciadores (**1** e **2**), a reação de polimerização usando o complexo **1** provoca alterações mais significativas nos valores de M_n quando NBD está presente.

Figura 30. Curvas de distribuição de massa molar em função do valor de n dos poli[NBE]-*co*-[NBD] com composição $[\text{NBE}]_{5000}[\text{NBD}]_n$ obtidos com os complexos **1** (A) e **2** (B) por 60 min a 25 °C.

O fato da reação de polimerização ser mais sensível com o complexo **1** na presença de NBD do que com o complexo **2** é atribuído a um maior sinergismo eletrônico amina→Ru→olefina quando se trabalha com o complexo **1**, como discutido anteriormente.

Desta maneira, o complexo **1** proporciona uma ativação mais eficiente do que o complexo **2** quando se polimeriza NBD, o que resulta em uma maior incorporação deste monômero na cadeia principal, como observado pela relação M_2/M_1 .

A Figura 31 representa uma relação direta entre os valores de M_n dos poli[NBE]-*co*-[NBD] com os valores de n , para ambos os complexos. Com o complexo **1**, é observado um perfil não-linear. Já com o complexo **2**, os valores de M_n revelam uma relação linear quando se aumenta os valores de n . Esta linearidade nos valores de M_n associado com valores de IPD menores que 1,5, dando indícios que uma polimerização viva controlada ocorreu, quando se utiliza o complexo **2** [69,74,75].

Figura 31. Dependência dos valores de M_n em função do valor de n dos poli[NBE]-*co*-[NBD] com composição $[NBE]_{5000}[NBD]_n$ obtidos com os complexos **1** e **2** por 60 min a 25 °C.

O perfil de saturação para os valores de M_n quando se utilizou o complexo **1** é compatível com a maior incorporação de NBD nas cadeias quando comparado ao complexo **2**.

O complexo **1** proporciona um crescimento acelerado das cadeias ocasionando um impedimento estérico em torno da espécie ativa. Além disso, tal comportamento é agravado com a ocorrência de entrecruzamento entre as cadeias dos polímeros, que, neste caso, é propiciado pela abertura da segunda olefina presente no NBD. Diante disso, o consumo de monômero exige um tempo adicional, no qual a etapa de propagação depende exclusivamente da difusão do monômero para se aproximar do catalisador [69,74]. Isso significa uma redução na mobilidade das espécies no meio reacional, prejudicando a etapa de propagação e, consequentemente, retardando o crescimento da cadeia polimérica.

Na ausência de NBD, poliNBEs com valores moderados de IPD foram obtidos (1,52 com **1** e 1,43 com **2**). Na ROMP de NBE tanto com o complexo **1** ou com o complexo **2**, as soluções tornam-se muito viscosas dentro de 1-2 minutos, indicando uma etapa de propagação rápida. No entanto, os polímeros sintetizados com o complexo **2** apresentaram menores valores de IPD do que os polímeros sintetizados com o complexo **1**. Essa melhor eficiência na polimerização atribuída ao complexo **2** está associada com um menor período de indução, como já discutido. Isso é considerado como um fator determinante para se obter uma melhor eficiência na etapa de formação das espécies carbênicas iniciantes, com os complexos **1** e **2**. Quanto mais sincronizada for a formação das espécies Ru-carbeno, mais eficiente será a etapa de iniciação e, consequentemente, menores valores de IPD serão obtidos.

Na presença de NBD, a ROMP ocorreu de maneira mais controlada com ambos os iniciadores, produzindo copolímeros com menores valores de IPD com o aumento dos valores de n . Os valores de IPD diminuíram de 1,52 ($n = 0$) para 1,31 ($n = 2000$) usando o complexo **1** e de 1,43 ($n = 0$) a 1,26 ($n = 2000$) usando o complexo **2** (Figura 32), que representam 10-15% de melhora nas distribuições de massa molar. Assim, a presença de NBD provocou uma diminuição dos valores de IPD, indicando que o uso de NBD retardou a etapa de propagação promovendo uma diminuição da razão k_p/k_i [69,76]. A presença de NBD controlou o

crescimento e o tamanho da cadeia propagante, e, portanto, propiciou uma reação de ROMP mais controlada [1,69,74]. É importante observar que os valores de IPD diminuíram com o aumento das cadeias dos polímeros.

Figura 32. Dependência dos valores de IPD em função do valor de n dos poli[NBE]-*co*-[NBD] com composição [NBE]₅₀₀₀[NBD]_n obtidos com os complexos **1** e **2** por 60 min a 25 °C.

Quando se compara os valores de IPD para ambos os catalisadores, uma diminuição contínua dos valores é observada em ambos os casos. Com o complexo **2**, os valores de IPD seguem uma linearidade. Já com o complexo **1**, os valores de IPD não se ajustam a um comportamento perfeitamente linear e, neste caso, uma tendência contínua pode ser descrita por duas linhas, com diferentes inclinações. Em um primeiro momento, os valores de IPD no intervalo de $n = 0-1000$ se ajustaram em uma linha reta com uma inclinação mais acentuada

quando comparado com o caso do complexo **2**, seguido por outra linha reta interrompida com inclinação menos acentuada para valores de n mais elevados ($n = 1500$ e 2000).

Essa inclinação mais acentuada observada para o complexo **1** (0-1000) pode ser atribuída ao maior consumo de NBD com o complexo **1** em relação ao complexo **2**, suportado pelos os dados de RMN (razão M_2/M_1 na Figura 29). Essa maior incorporação de NBD na cadeia principal dos poli[NBE]-*co*-[NBD] resultou numa melhor correção das cadeias propagantes até $n = 1000$, considerando que o NBD trata-se de um monômero menos reativo do que NBE. No entanto, para valores de $n > 1000$, a velocidade de propagação diminui tal ponto que impede o crescimento da cadeia polimérica. Isto corrobora com o perfil de saturação dos valores de M_n observados no caso do complexo **1** na Figura 31, com uma leve diminuição dos valores de IPD dos poli[NBE]-*co*-[NBD] sintetizados.

4.5.3. Análise de DMTA dos copolímeros

A técnica de DMTA é amplamente utilizada para a caracterização de materiais poliméricos. Esta técnica foi utilizada neste estudo com a finalidade de avaliar as propriedades dos poli[NBE]-*co*-[NBD] quando sujeitos a solicitação dinâmica em função da temperatura. Alguns parâmetros podem ser avaliados a partir dos resultados obtidos pela análise, tais como, rigidez, grau de entrecruzamento e temperatura de transição vítrea.

Os poli[NBE]-*co*-[NBD] foram sintetizados mantendo a quantidade de NBE constante e variando-se a quantidade de NBD, pois este último pode atuar como agente reticulador (Esquema 16). O comportamento termo-dinâmico-mecânico dos poli[NBE]-*co*-[NBD] foi avaliado por DMTA e os resultados serão apresentados e discutidos a seguir.

Esquema 16. Ilustração de $\text{poli}[\text{NBE}]_{\text{-co-}}[\text{NBD}]$ obtido via ROMP.

A Figura 33 mostra as curvas de módulo de armazenamento, E' , como uma função da temperatura para o poliNBE isolado e os $\text{poli}[\text{NBE}]_{\text{-co-}}[\text{NBD}]$. As medidas indicam que todos os polímeros estão no estado vítreo a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nesta região, as cadeias moleculares estão estáticas, restritas a movimentações moleculares, onde a energia térmica fornecida não é suficiente para proporcionar os movimentos das cadeias moleculares.

Com o aumento da temperatura, os poliNBEs obtidos com os complexos **1** e **2** tendem a uma maior sensibilidade à componente viscosa, entrando na região de transição vítrea em temperaturas menores quando comparado aos $\text{poli}[\text{NBE}]_{\text{-co-}}[\text{NBD}]$, devido à formação de uma estrutura mais flexível. No intervalo de temperatura de 0 a $50\text{-}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ em todos os casos, o módulo de armazenamento mostra uma queda de aproximadamente uma ordem de grandeza. Nesta região, a energia térmica que está sendo fornecida possibilita a mobilidade das cadeias moleculares, também podendo ser considerado que a região da transição vítrea pode ser o início da movimentação molecular.

Isto significa que o poliNBE necessitou de uma menor energia térmica para dar início à mobilidade das cadeias. Ainda nesta mesma região de transição vítrea, o copolímero

[NBE]₅₀₀₀[NBD]₂₀₀₀ demonstrou maior resistência à mobilidade das cadeias, demonstrando que esta composição apresenta a maior densidade de entrecruzamento entre as cadeias poliméricas dentre as avaliadas. Os polímeros alcançaram o platô borrachoso acima de 60 °C.

Figura 33. Módulo de armazenamento, E' , em função da temperatura dos poli[NBE]-*co*-[NBD] com composição [NBE]₅₀₀₀[NBD]_n obtidos com os complexos **1** (esquerda) e **2** (direita) por 60 min a 25 °C.

A Figura 34 mostra as curvas de $\tan \delta$ como uma função da temperatura para o poliNBE isolado e os poli[NBE]-*co*-[NBD]. A T_g dos poli[NBE]-*co*-[NBD] foi determinada a partir dos máximos de $\tan \delta$. Os valores de T_g dos poli[NBE]-*co*-[NBD] aumentaram com o aumento do valor de n . Para $n = 500, 1000, 1500$ e 2000 , os valores de T_g são 50,4, 60,9, 61,2 e 62,4 °C com o complexo **1**, e 49,0, 54,9, 56,0 e 58,1 °C com o complexo **2**.

Figura 34. Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura dos poli[NBE]-*co*-[NBD] com composição $[\text{NBE}]_{5000}[\text{NBD}]_n$ obtidos com os complexos **1** (A) e **2** (B) por 60 min a 25 °C.

O aumento da T_g pode ser explicado pela presença das unidades de NBD na cadeia principal do polímero, as quais podem propiciar a formação de entrecruzamento entre as cadeias com a abertura da segunda dupla do anel do NBD via ROMP (Esquema 16). Consequentemente, há uma diminuição do volume livre do polímero, resultando em uma perda do grau de liberdade na dinâmica de relaxação [77], quando a quantidade de NBD aumenta.

As curvas de $\tan \delta$ revelam também a presença de outros picos abaixo de 25 °C atribuídos ao movimento de cadeias pequenas. Estes eventos diminuem à medida que os valores de n aumentam, devido a uma diminuição da polidispersidade, corroborando com os valores de IPD que diminuem quando se aumenta a quantidade de NBD.

O aumento relativo dos valores de E' no platô borrachoso quando se aumenta a quantidade de NBD sugere um aumento na rigidez dos materiais (Figura 33) [78,79]. Isto pode ser explicado por uma avaliação na densidade de entrecruzamento que aumenta à medida que NBD é incorporado na cadeia. O módulo de armazenamento na região do platô

borrachoso é utilizado para estimar a densidade de reticulação a partir da teoria da elasticidade devido o valor de E' nesta região ser inversamente proporcional à massa molar experimental entre os pontos de entrecruzamento (M_c) (Esquema 17) [80,81], de acordo com a equação:

$$M_c = \frac{3qdRT}{E'_{T_g + 50\text{ K}}}$$

onde: q é o fator de frente, geralmente igual a 1; d , a densidade do material ($1,09\text{ g/cm}^3$ para poliNBE) [80]; R , a constante dos gases; T é $T_g + 50\text{ K}$ e E' é o valor do módulo de armazenamento na temperatura igual a $T_g + 50\text{ K}$ no platô borrachoso para garantir que cada material esteja nesta região.

Esquema 17. Ilustração da massa molar (M_c) entre os pontos de entrecruzamento de um polímero reticulado.

A Figura 35 mostra os valores de M_c calculados como uma função dos valores de n , onde os deslocamentos da T_g para temperaturas mais altas são seguidas por uma diminuição nos valores de M_c . Este fato indica que a massa molar entre as cadeias entrecruzadas diminui,

ou seja, os pontos de entrecruzamento estão mais próximos, promovendo um aumento na T_g quando NBE é copolimerizado com NBD. Neste caso, pode-se afirmar, baseado nos resultados obtidos neste estudo, que as propriedades termo-dinâmico-mecânicas estão relacionadas com o grau de reticulação dos poli[NBE]-*co*-[NBD] estudados.

Figura 35. Dependência de M_c em função do valor de n dos poli[NBE]-*co*-[NBD] com composição $[NBE]_{5000}[NBD]_n$ obtidos com os complexos **1** e **2** por 60 min a 25 °C.

A dependência da T_g como uma função dos valores de n seguem um perfil de saturação com um aumento de aproximadamente 2 °C para $n > 1000$. O ponto de saturação refere-se à temperatura crítica de transição vítrea (T_g^C), onde os valores de T_g param de aumentar e o material alcança uma resistência mecânica completa [75]. No caso de **1**, a T_g^C é de 61,0 e para **2**, de 55,5 °C.

Vários fatores podem influenciar os valores de T_g dos polímeros reticulados, tais como a rigidez da cadeia principal, a densidade de entrecruzamento e a estrutura química do agente de reticulação utilizado [83]. No presente caso, a boa correlação entre a T_g e M_c demonstra que a densidade de entrecruzamento pode ser a principal influência.

4.5.4. Análise de DSC dos copolímeros

As curvas de DSC (Figura 36) do poliNBE e dos poli[NBE]-*co*-[NBD] mostram uma mudança na linha de base entre 30 e 60 °C, a qual pode estar associada ao intervalo de T_g como observado a partir das curvas de $\tan \delta$. Como esperado, quando se aumentou os valores de n ocorreu um deslocamento da T_g para maiores valores, o qual foi provocado por um aumento gradual da densidade de entrecruzamento, como já discutido.

Figura 36. Curvas de DSC em função da temperatura dos poli[NBE]-*co*-[NBD] com composição $[\text{NBE}]_{5000}[\text{NBD}]_n$ obtidos com os complexos **1** (A) e **2** (B) por 60 min a 25 °C.

No intervalo de 60 a 100 °C, picos exotérmicos podem ser observados, os quais são associados com a sorção de N_2 nas cavidades dos copolímeros, como anteriormente observado

[67]. Além disso, quando o valor de n é aumentado, estes eventos são deslocados para temperaturas mais elevadas, tal fato pode ser explicado pela resistência criada pelo um polímero reticulado, tornando difícil a difusão do gás nos interstícios da cadeia polimérica.

4.5.5. Análise termogravimétrica dos copolímeros

Todos os polímeros foram analisados por TG com a finalidade de avaliar a estabilidade térmica, observando os estágios de perda de massa e eventos de decomposição dos componentes.

As curvas TG mostram uma perda de massa contínua até aproximadamente 500 °C, dividido em três estágios em cada caso (Figura 37). O primeiro estágio de 100 a 250 °C corresponde a evaporação e decomposição de monômeros que não reagiram presentes nos polímeros. Uma perda de massa no segundo estágio entre 250 e 360 °C pode ser atribuída à degradação de cadeias poliméricas pequenas e neste estágio tende a desaparecer à medida que o valor de n aumenta, de acordo com uma diminuição nos valores de IPD. No estágio final, a partir de aproximadamente 400 °C, todas as curvas mostram quedas acentuadas na perda de massa, indicando uma degradação rápida dos segmentos de cadeia dos polímeros. Pode ser observado que quando a quantidade de NBD é aumentada, a estabilidade térmica dos materiais praticamente não se altera. Isto concorda com o fato de que as unidades de NBE e NBD possuem estruturas semelhantes e, conseqüentemente, a degradação dos segmentos de cadeia dos copolímeros envolve a clivagem de ligações semelhantes.

Figura 37. Curvas de TG em função da temperatura dos poli[NBE]-*co*-[NBD] com composição $[\text{NBE}]_{5000}[\text{NBD}]_n$ obtidos com os complexos **1** (A) e **2** (B) por 60 min a 25 °C.

4.5.6. Análise de microscopia eletrônica de varredura dos copolímeros

A análise das micrografias das superfícies dos filmes de poliNBE ($n = 0$) mostram estruturas porosas com poros maiores quando comparadas aos filmes dos poli[NBE]-*co*-[NBD] com composição $[\text{NBE}]_{5000}[\text{NBD}]_{1000}$ e $[\text{NBE}]_{5000}[\text{NBD}]_{2000}$ (Figura 38). Os tamanhos dos poros diminuem quando se aumenta o valor de n alcançando uma superfície compacta para os poli[NBE]-*co*-[NBD] obtidos a partir da composição $[\text{NBE}]_{5000}[\text{NBD}]_{2000}$ com ambos os complexos **1** e **2**, onde existem poros completamente fechados neste intervalo de escala.

Considerando-se que todos os filmes poliméricos foram preparados via “*casting*”, seguindo sempre o mesmo procedimento, pode-se inferir que a estrutura porosa observada não é resultado da preparação dos filmes.

Figura 38. Micrografias (2000x) para os poli[NBE]-*co*-[NBD] com composição [NBE]₅₀₀₀[NBD]_n obtidos com os complexos **1** (esquerda) e **2** (direita) por 60 min a 25 °C.

A diminuição nos poros está associada com a inserção de NBD no poli[NBE]-*co*-[NBD] proporcionando a formação de entrecruzamento, o que resulta em uma conformação

que permite uma maior proximidade das cadeias. Esta característica está de acordo com as razões M_2/M_1 obtidas a partir das análises de RMN e com os valores de M_c obtidos a partir das análises de DMA. Além disso, um aumento na quantidade de ligações duplas provocada pela inserção de NBD nas cadeias pode favorecer uma interação- π entre as mesmas e, conseqüentemente, um melhor empacotamento do polímero (Esquema 19).

Esquema 18. Ilustração da interação- π entre as olefinas presentes nas unidades NBD de um poliNBD.

Além do fato de que os poli[NBE]-*co*-[NBD] compactados foram obtidos utilizando a composição [NBE]₅₀₀₀[NBD]₂₀₀₀, tanto com o complexo **1** ou **2**, alguma diferença pode ser observada nas micrografias dos poli[NBE]-*co*-[NBD] com composição [NBE]₅₀₀₀[NBD]₁₀₀₀. Quando se utiliza o complexo **1**, a micrografia mostra muitos poros pequenos em comparação com a micrografia do poli[NBE]-*co*-[NBD] obtido com complexo **2**. Isso é consequência de uma maior inserção de NBD, no caso com o complexo **1** do que no caso com o complexo **2**, e está de acordo com o fato de que o complexo **1** é mais ativo para ROMP de NBD do que o complexo **2**.

5.0. Conclusão

Nesse estudo, obteve-se sucesso na síntese de um novo complexo do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$ onde a amina foi a 3,5-Me₂pip (complexo **1**), e sua reatividade foi comparada com um complexo similar, o Ru-pip (complexo **2**).

Dessa forma, poliNBEs e poliNBDs foram obtidos com os complexos **1** e **2** utilizando as aminas 3,5-Me₂piperidina e piperidina como ligantes ancilares, respectivamente. Concluiu-se que ambos os complexos apresentam o mesmo mecanismo catalítico quando em solução, porém com diferentes tempos de consumo de monômero. Essa diferença foi atribuída a um período de indução mais longo para o complexo **1** em relação ao complexo **2** na formação do Ru-carbeno devido a um maior impedimento estérico, considerando um mecanismo do tipo associativo. Isto pode ser considerado como um fator determinante para obter um melhor rendimento com o complexo **2** para poliNBE, considerando que NBE é um monômero suscetível a sofrer ROMP facilmente [1]. Além disso, uma maior eficiência na obtenção da espécie Ru-carbeno proporciona uma melhor etapa de iniciação [1], observando-se uma tendência de melhores valores de IPD em polímeros obtidos com o complexo **2**.

Por outro lado, para ROMP de NBD, o complexo **1** promoveu melhores rendimentos do que o complexo **2**. Isso foi atribuído a um maior sinergismo eletrônico amina→Ru→monômero quando utilizando o complexo **1**, próprio para um monômero o qual se exige uma maior eficiência de um catalisador para ROMP. Assim, a etapa de propagação, neste caso, é melhorada pela maior população eletrônica no centro metálico, proporcionando a ativação de uma olefina cíclica menos reativa de forma mais eficiente. Os resultados nessas circunstâncias sugerem uma sintonia fina na escolha do catalisador para a reação de ROMP usando compostos acessíveis ao se combinar ligantes ancilares simples e baratos.

Os poli[NBE]-*co*-[NBD] foram sintetizados via ROMP quando NBE e NBD reagiram simultaneamente, utilizando os complexos **1** e **2**. Uma maior quantidade de NBD foi incorporada na cadeia principal de poliNBE, aproximadamente 90%, quando se usou o complexo **1**. Os valores de IPD e de M_n foram melhorados quando se aumentou a quantidade de NBD no meio reacional em todos os casos, e esta característica é provavelmente a causa principal para a redução do tamanho dos poros na morfologia dos poli[NBE]-*co*-[NBD] sintetizados. Para os poli[NBE]-*co*-[NBD] sintetizados com o complexo **2** foram obtidos menores valores de IPD em relação ao complexo **1**.

A avaliação das propriedades termo-dinâmico-mecânicas dos poli[NBE]-*co*-[NBD] indicou um aumento da T_g e do módulo de armazenamento (E') quando se aumentou a quantidade de NBD, com os poli[NBE]-*co*-[NBD] obtidos com o complexo **1** apresentando um maior grau de entrecruzamento.

As diferenças observadas podem ser atribuídas à presença de NBD no meio reacional, a qual provocou uma diminuição da velocidade de propagação, associada com a reatividade dos monômeros aos diferentes complexos. Assim, poli[NBE]-*co*-[NBD] com diferentes propriedades podem ser preparados para uma aplicação específica quando se usa o NBD como um agente regulador da relação k_p/k_i e também como um agente de entrecruzamento.

Os dados permitem inferir que as características dos polímeros podem ser sintonizadas pelas características dos iniciadores, bem como pelas condições reacionais. A utilização de ligantes baratos e acessíveis propiciou a síntese de iniciadores eficientes para a ROMP e ROMCP de NBE e NBD.

6.0. Perspectivas e Desafios

Embora muito progresso tenha sido feito na compreensão dos aspectos que conduzem a reação de ROMP, ainda existem muitos problemas a serem solucionados, no que se refere ao desenvolvimento de catalisadores. Uma exploração mais elaborada dos intermediários de reação, bem como do mecanismo deve ser realizada, a fim de se otimizar uma reação tão complexa como a metátese de olefinas. Questões como o que influencia realmente a microestrutura dos polímeros devem ser abordadas para se desenvolver catalisadores, que além de reativos, sejam estereoseletivos. Uma melhor compreensão do período de indução do iniciador, bem como das espécies propagantes, pode permitir a elucidação de como se obter polímeros com características específicas. Finalmente, e talvez o mais importante nesse contexto, é o desafio de encontrar metodologias as quais sejam possíveis recuperar o catalisador de maneira eficiente do meio reacional para reutilizá-lo. Tal proeza tornaria a metátese de olefina uma química mais acessível e viável, de maneira a expandir suas aplicações, principalmente no campo do desenvolvimento de novos materiais obtidos via ROMP.

Neste estudo em particular, procuramos de acordo com a conveniência, investigar e entender as reações envolvidas no período de indução dos iniciadores **1** e **2**. Nesse contexto, novos estudos têm sido direcionados com base em descobertas do mecanismo do período de indução, os quais proporcionarão um entendimento contextual dos pré-catalisadores com o intuito de gerar novos níveis de eficiência.

Nós acreditamos que esta etapa, período de indução, deva ser o passo principal no sentido para aperfeiçoar os catalisadores já desenvolvidos no Laboratório de Química Inorgânica do IQSC ou até mesmo, a chave para desenvolvermos novos catalisadores altamente estereoseletivos.

Conscientes de que dados cinéticos engrandeceriam e muito tal discussão tentou-se por inúmeros caminhos (UV-vis, RMN de alta resolução “200 MHz”, RMN de baixo campo) acompanhar a cinética do período de indução e as etapas de iniciação e propagação do complexo **1**. No entanto, tais experimentos não foram ainda possíveis de serem alcançados até o momento.

7.0. Referências bibliográficas

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. 661-665, 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 ciclização 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. CHAUVIN, Y. Olefin metathesis: the early days (Nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 3740-3747, 2006.
8. SCHROCK, R. R. Multiple metal-carbon bonds for catalytic metathesis reactions (Nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 3748-3759, 2006.
9. 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.
10. GRUBBS, R. H. Olefin metathesis. **Tetrahedron**, v. 60, p. 7117-7140, 2004.

11. HÉRISSON, J. L.; CHAUVIN, Y. Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfinas acycliques. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 141, p. 161-176, 1971.
12. 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. 1565-1604, 2000.
- [13] CARVALHO JR, V. P.; FERRAZ, C. P.; SÁ, J. L. S.; LIMA NETO, B. S. ROMP como um método versátil para a obtenção de materiais poliméricos diferenciados. **Química Nova**, v. 2, *in press*, 2012.
- [14] SINNER, F.; BUCHMEISER, M. R.; TESSADRI, R.; MUPA, M.; WURST, K.; BONN, G. K. DipyrídyI amide-functionalized polymers prepared by ring-opening-metathesis polymerization (romp) for the selective extraction of mercury and palladium. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, p. 2790-2797, 1998.
- [15] PERROTT, M. G.; NOVAK, B. M. Living ring-opening metathesis polymerizations of 3,4-disubstituted cyclobutenes and synthesis of polybutadienes with protic functionalities. **Macromolecules**, v. 29, p. 1817-1823, 1996.
- [16] CONTICELLO, V. P.; GIN, D. J.; GRUBBS, R. H. Ring-opening metathesis polymerization of substituted bicyclo[2.2.2]octadienes: a new precursor route to poly(1,4-phenylenevinylene). **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p. 9708-9710, 1992.
- [17] PATTON, P. A.; LILLYA, C. P.; MCCARTHY, T. J. Olefin metathesis of cyclohexene. **Macromolecules**, v. 19, p. 1266-1268, 1986.
- [18] SAMOJŁOWICZ, C.; BIENIEK, M.; GRELA, K. Ruthenium-based olefin metathesis catalysts bearing n-heterocyclic carbene ligands. **Chemical Review**, v. 109, p. 3708-3742, 2009.

- [19] VOUGIOUKALAKIS, J.; GRUBBS, R. H. Ruthenium-based heterocyclic carbene-coordinated olefin metathesis catalysts. **Chemical Review**, v. 110, p. 1746-1787, 2010.
- [20] SCHROCK, R. R. Synthesis of stereoregular ROMP polymers using molybdenum and tungsten imido alkylidene initiators. **Dalton Transactions**, v. 40, p. 7484-7495, 2011.
- [21] OLSEN, B. D.; SEGALMAN, R. A. Self-assembly of rod-coil block copolymers. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 62, p. 37-66, 2008.
- [22] HAMLEY, I. **Block copolymers in solution: fundamentals and applications**, England: John Wiley & Sons Ltd., 2005.
- [23] LIU, C. L.; LIN, C. H.; KUO, C. C.; LIN, S. T.; CHEN, W. C. Conjugated rod-coil block copolymers: Synthesis, morphology, photophysical properties, and stimuli-responsive applications. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 603-637, 2011.
- [24] BARADIE, B.; SHOICHET, M. S. Synthesis of fluorocarbon-vinyl acetate copolymers in supercritical carbon dioxide: insight into bulk properties. **Macromolecules**, v. 35, p. 3569-3575, 2002.
- [25] LELE, B. S.; LEROUX, J. C. Synthesis and micellar characterization of novel amphiphilic A-B-A triblock copolymers of n-(2-hydroxypropyl)methacrylamide or n-vinyl-2-pyrrolidone with poly(ϵ -caprolactone). **Macromolecules**, v. 35, p. 6714-6723, 2002.
- [26] LIAW, D. J.; HUANG, C. C.; WU, P. L. Synthesis and characterization of novel diblock copolymers of 5-(N-carbazoyl methyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-ene and 5-(phthalimide methyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-ene via living ring-opening metathesis polymerization. **Polymer**, v. 42, p. 9371-9377, 2001.
- [27] LIM, Y. B.; MOON, K. S.; LEE, M. Rod-coil block molecules: their aqueous self-assembly and biomaterials applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p. 2909-2918, 2008.

- [28] POLLINO, J. M.; NAIR, K. P.; STUBBS, L. P.; ADAMS, J.; WECK, M. Cross-linked and functionalized 'universal polymer backbones' via simple, rapid, and orthogonal multi-site self-assembly. **Tetrahedron**, v. 60, p. 7205-7215, 2004.
- [29] KANG, H. A.; BRONSTEIN, H. E.; SWAGER, T. N. Conductive block copolymers integrated into polynorbornene-derived scaffolds. **Macromolecules**, v. 41, p. 5540-5547, 2008.
- [30] XIA, Y.; VERDUZCO, R.; GRUBBS, R. H.; KORNFIELD, J. A. Well-defined liquid crystal gels from telechelic polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p. 1735-1740, 2008.
- [31] LIENKAMP, K.; KINS, C. F.; ALFRED, S. F.; MADKOUR, A. E.; TEW, G. N. Water-soluble polymers from acid-functionalized norbornenes. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 47, p. 1266-1273, 2009.
- [32] MAYNARD, H. D.; OKADA, S. Y.; GRUBBS, R. H. Synthesis of norbornenyl polymers with bioactive oligopeptides by ring-opening metathesis polymerization. **Macromolecules**, v. 33, p. 6239-6248, 2000.
- [33] HILF, S.; KILBINGER, A. F. M. Functional end groups for polymers prepared using ring-opening metathesis polymerization. **Nature Chemistry**, v. 1, p. 537-546, 2009.
- [34] PARIYA, C.; JAYAPRAKASH, K. N.; SARKAR, A. Alkene metathesis: new developments incatalyst design and application. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 168, p. 1-48, 1998.
- [35] TRNKA, T. M.; GRUBBS, R. H. The development of $L_2X_2Ru=CHR$ olefin metathesis catalysts: an organometallic success story. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, p. 18-29, 2001.

- [36] DRAGUTAN, V.; DRAGUTAN, I.; VERPOORT, F. Ruthenium indenylidene complexes. **Platinum Metals Review**, v. 49, p. 33-40, 2005.
- [37] GILLIOM, L. R.; GRUBBS, R. H. Titanacyclobutanes derived from strained, cyclic olefins: the living polymerization of norbornene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, p. 733-742, 1986.
- [38] SCHWAB, P.; GRUBBS, R. H.; ZILLER, J. W. Synthesis and applications of $\text{RuCl}_2(\text{CHR})(\text{PR}_3)_2$: The influence of the alkylidene moiety on metathesis activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, p. 100-110, 1996.
- [39] FRENZEL, U.; NUYKEN, O. J. Ruthenium-based metathesis initiators: Development and use in ring-opening metathesis polymerization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 60, p. 2895-2916, 2002.
- [40] ASTRUC, D. The metathesis reactions: from a historical perspective to recent developments. **New Journal of Chemistry**, v. 29, p. 42-56, 2005.
- [41] DRAGUTAN, V.; DRAGUTAN, I.; BALABAN, A. T. Metathesis catalyzed by the platinum group metals. **Platinum Metals Review**, v. 44, p. 58-66, 2000.
- [42] COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; MURILLO, C. A.; BOCHMANN, M. **Advanced inorganic chemistry**. New York: Wiley, 1999.
- [43] PIGNOLET, L. H. **Homogeneous catalysis with metal phosphine complexes**. New York: Plenum, 1993.
- [44] DIAS, E. L.; NGUYEN, T.; GRUBBS, R. H. Well-defined ruthenium olefin metathesis catalysts: mechanism and activity. **Journal of American Chemical Society**, v. 119, p. 3887-3897, 1997.

- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] 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.
- [49] SÁ, J. L. S.; LIMA NETO, B. S. Ability of Ru complexes for ROMP tuned through a combination of phosphines and amines. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 304, p. 187-190, 2009.
- [50] 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- PPh_3 -based catalysts for ROMP of norbornene and norbornadiene. **Applied Catalysis A: General**, v. 374, p. 194-200, 2010.
- [51] SANTANA, S. A. A.; CARVALHO JR, V. P.; LIMA NETO, B. S. DMSO molecule as ancillary ligand in Ru-based catalysts for ring opening metathesis polymerization. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 279-287, 2010.
- [52] 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.

- [53] WILLEM, Q.; NICKS, F.; SAUVAGE, X.; DELAUDE, L.; DEMONCEAU, A. Ruthenium–arene complexes bearing imidazol(in)ium-2-dithiocarboxylate ligands: Evaluation of their catalytic activity in the synthesis of enol esters. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 694, p. 4049–4055, 2009.
- [54] PAIH, J. L.; BRAY, C. V.; DÉRIEN, S.; DIXNEUF, P. H. Ruthenium-catalyzed synthesis of functional conjugated dienes via addition of two carbene units to alkynes. **Journal of American Chemical Society**, v. 132, p. 7391–739, 2010.
- [55] CAMADANLI, S.; DECKER, U.; KÜHNEL, C.; REINHARDT, I.; BUCHMEISER, M. R. Homopolymerization of ethylene, 1-hexene, styrene and copolymerization of styrene with 1,3-cyclohexadiene using $(\eta^5\text{-tetramethylcyclopentadienyl})\text{dimethylsilyl}(\text{N-Ar'})\text{amido-TiCl}_2/\text{MAO}$ ($\text{Ar}'=6\text{-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl}$, biphen-3-yl). **Molecules**, v. 16, p. 567-582, 2011.
- [56] ZHANG, S.; NOMURA, K. (Imido)vanadium complexes as efficient catalyst precursors for olefin polymerization/oligomerization. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 15, p. 127–133, 2011.
- [57] HAKALA, J.; HÄNNINEN, M. M.; LEHTONE, A. Imidotungsten(VI) complexes with chelating phenols as ROMP catalysts. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 14, p. 1362–1364, 2011.
- [58] 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 Chemical Society, Dalton Transactions**, p. 1663-1672, 1975.
- [59] HOFFMAN, P. R.; CAULTON, K. G. Solution structure and dynamics of five-coordinate d^6 complexes. **Journal of American Chemical Society**, v. 97, p. 4221-4228, 1975.

[60] VRIENDS, R. C. J.; KOTEN, G. V.; VRIEZE, K. Characterization of soluble $[\text{RuCl}_2\text{P}_2]_2$ ($\text{P} = \text{PPh}_3$), a species which has been postulated to be present in solutions of RuCl_2P_3 ; Its synthesis from various Ru compounds via a novel catalytic process involving pyridylketones. **Inorganic Chimica Acta**, v. 26, p. 29-31, 1978.

[61] NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry**. Canada: John Wiley & Sons, 1997.

[62] BARATTA, W.; DEL ZOTTO, A.; RIGO, P. Half-sandwich ruthenium(ii) complexes as catalysts for stereoselective carbene–carbene coupling reactions. **Organometallics**, v. 18, p. 5091-5096, 1999.

[63] PEDRO, F. M.; SANTOS, A. M.; BARATTA, W.; KÜHN, F. E. Organometallic ruthenium complexes: application in the olefination of carbonyl compounds. **Organometallics**, v. 26, p. 302-309, 2007.

[64] DEMONCEAU, A.; STUMPF, A. W.; SAIVE, E.; NOELS, A. F. Novel ruthenium-based catalyst systems for the ring-opening metathesis polymerization of low-strain cyclic olefins. **Macromolecules**, v. 30, p. 3127-3136, 1997.

[65] HANSEN, S. M.; ROMINGER, F.; METZ, M.; HOFMANN, P. The first grubbs-type metathesis catalyst with *cis* stereochemistry: synthesis of $[(\eta^2\text{-dtbpm})\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHCHCMe}_2]$ from a novel, coordinatively unsaturated dinuclear ruthenium dihydride. **Chemistry-A European Journal**, v. 5, p. 557-566, 1999.

[66] CZELUŚNIAK, I.; SZYMAŃSKA-BUZAR, T. Ring-opening metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene by tungsten(II) and molybdenum(II) complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 190, p. 131–143, 2002.

[67] COBO, N.; ESTERUELAS, M. A.; GONZÁLEZ, F.; HERRERO, J.; LÓPEZ, A. M.; LUCIO, P.; OLIVÁN, M. $\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2$ as catalyst for ring-opening metathesis

polymerization (ROMP) and tandem ROMP–hydrogenation of norbornene and 2,5-norbornadiene. **Journal of Catalysis**, v. 223, p. 319-327, 2004.

[68] ESTERUELAS, M. A.; GONZÁLEZ, F.; HERRERO, J.; LUCIO, P.; OLIVÁN, M.; RUIZ-LABRADOR, B. Thermal properties of polynorbornene (cis- and trans-) and hydrogenated polynorbornene. **Polymer Bulletin**, v. 58, p. 923-931, 2007.

[69] AHMED, S. R.; BULLOCK, S. E.; CRESCCE, A. V.; KOFINAS, P. Polydispersity control in ring opening metathesis polymerization of amphiphilic norbornene diblock copolymers. **Polymer**, v. 44, p. 4943-4948, 2003.

[70] SZYMANSKA-BUZAR, T.; GLOWIAK, T.; CZELUSNIAK, I. Reactivity of $[\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$ towards norbornadiene. X-ray crystal structure of $[\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{CO})_2(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)(\text{NCMe})]$. **Polyhedron**, v. 21, p. 2505-2513, 2002.

[71] SZYMANSKA-BUZAR, T.; GLOWIAK, T.; CZELUSNIAK, I. The initiation of ring-opening metathesis polymerisation of norbornadiene by seven-coordinate molybdenum(II) compounds. X-ray crystal structure of $[\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{CO})_3(\eta^4\text{-NBD})]$. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 640, p. 72–78, (2001).

[72] BELL, B.; HAMILTON, J. G.; MACKEY, O. N. D.; ROONEY, J. J. Microstructure of ring-opened polymers and copolymers of norbornadiene. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 77, p. 61-73, 1992.

[73] BISHOP, J. P.; REGISTER, R. A. Cis/trans gradients in living ring-opening metathesis polymerization. **Polymer**, v. 51, p. 4121-4126, 2010.

[74] LYNN, D. M.; KANAOKA, S.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization in aqueous media catalyzed by well-defined ruthenium carbene complexes. **Journal of American Chemical Society**, v. 118, p. 784–790, 1996.

[75] BURTSCHER, D.; LEXER, C.; MEREITER, K.; WINDE, R.; KARCH, R.; SLUGOVIC, C. Controlled living ring-opening metathesis polymerization with a ruthenium indenylidene

initiator. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 46, p. 4630–4635, 2008.

[76] YANG, D.; HUANG, W.; YU, J.; JIANG, J.; ZHANG, L.; XIE, M. A novel shape memory polynorbornene functionalized with poly(ϵ -caprolactone) side chain and cyano group through ring-opening metathesis polymerization. **Polymer**, v. 51, p. 5100–5106, 2010.

[77] MENARD, K. P. **Dynamic mechanical analysis: a practical introduction**. Boca Raton: CRC Press, 1999.

[78] XIA, Y.; LAROCK, R. C. Castor oil-based thermosets with varied crosslink densities prepared by ring-opening metathesis polymerization (ROMP). **Polymer**, v. 51, p. 2508–2514, 2010.

[79] 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.

[80] FLORY, P. J. **Principles of polymer chemistry**. Ithaca: Cornell University Press, 1953.

[81] LEVITA, G.; DEPETRIS, S.; MARCHETTI, A.; LAZZERI, A. Crosslink density and fracture toughness of epoxy resins. **Journal of Materials Science**, v. 26, p. 2348–2352, 1991.

[82] HEITZ, W.; KRÜGEL, S. A.; MADAN, R.; WENDORFF, J. H. Poly(norbornene imide)s: synthesis and simulations. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 200, p. 338–347, 1999.

[83] LIU, G.; LIU, Z.; ZOU, W.; LI, Z.; PENG, J.; CHENG, W.; XU, S. Morphology and thermal behaviour of poly(methylmethacrylate-*co*-N-vinyl-2-pyrrolidone)/poly(ethyleneglycol) semi-interpenetrating polymer networks based on hydrogen bonding interaction. **Acta Chimica Slovenica**, v. 56, p. 946–952, 2009.

Anexos

Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Nome Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior

Nome em citações bibliográficas Carvalho Jr., V. P.

Sexo Masculino

Filiação Valdemiro Pereira de Carvalho e Maria Elza da Silva Carvalho

Nascimento 19/10/1982 - Teresina/PI - Brasil

Carteira de Identidade 1977946 SSP-PI - PI - 21/08/2001

CPF 00116730366

Endereço residencial Miguel João, 173

Jardim Bandeirante - Sao Carlos

13562-180, SP - Brasil

Telefone: 16 33739957

Endereço profissional Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos

Avenida trabalhador São Carlense, Nº 400, laboratório de inorgânica e analítica, sala 02

Centro - Sao Carlos

13560-970, SP - Brasil

Telefone: 16 33739957

Endereço eletrônico e-mail para contato : junior@iqsc.usp.br

e-mail alternativo : valdemiropcj@gmail.com

Formação Acadêmica/Titulação

2008

Doutorado em Doutorado em Ciências.

Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil

Título: Efeito do sinergismo eletrônico na reatividade catalítica de complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$ em ROMP e ROMCP de norborneno e norbornadieno.

Orientador: Benedito dos Santos Lima Neto

Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

2006 - 2008

Mestrado em Química.

Universidade de São Paulo, USP, Sao Paulo, Brasil

Título: Reatividade de complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$ para ROMP de norborneno, Ano de obtenção: 2008

Orientador: Benedito dos Santos Lima Neto

Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível

Superior

Palavras-chave: metátese, catalisador, ROMP, rutênio

Áreas do conhecimento : Química, Química Inorgânica

2002 - 2005   Graduação em LICENCIATURA PLENA EM QUÍMICA.
Universidade Estadual do Piauí, UESPI, Teresina, Brasil

Formação complementar

2008 - 2008   Curso de curta duração em Operação e manutenção básica do sistema HPLC.
Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil.

2005 - 2005   Curso de curta duração em Relações humanas aplicada à prática pedagógica.
Consultoria & Treinamento Empresarial, DETEC, Brasil, Ano de obtenção: 2005.

2004 - 2004   Curso de curta duração em Mini-curso de fabricação de cervejas.
Universidade Federal do Piauí, UFPI, Teresina, Brasil, Ano de obtenção: 2004.

2004 - 2004   Curso de curta duração em Mini-curso gestão de qualidade nas indústrias.
Universidade Federal do Piauí, UFPI, Teresina, Brasil, Ano de obtenção: 2004.

2003 - 2003   Curso de curta duração em Curso de Análise de Combustíveis.
Universidade Federal do Piauí, UFPI, Teresina, Brasil, Ano de obtenção: 2003.

Atuação profissional

1. Universidade de São Paulo - USP

Vínculo institucional

2011 – 2011   Vínculo: Estágio a Docência, Enquadramento funcional: Estagiário, Carga horária: 5, Regime: Parcial
Outras informações: Estagiário Supervisionado em Docência do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino junto à Disciplina SQM419 - Laboratório de Química Inorgânica, ministrada aos alunos de graduação do curso de Bacharelado em Química do

Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

2009 - 2009 Vínculo: Estágio a Docência, Enquadramento funcional: Estagiário , Carga horária: 4, Regime: Parcial
Outras informações: Estagiário Supervisionado em Docência do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino junto à Disciplina SQM419 - Laboratório de Química Inorgânica, ministrada aos alunos de graduação do curso de Bacharelado em Química do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

2008 - 2008 Vínculo: Estágio a Docência, Enquadramento funcional: Estagiário , Carga horária: 4, Regime: Parcial
Outras informações: Estagiário Supervisionado em Docência do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino junto à Disciplina SQM419 - Laboratório de Química Inorgânica, ministrada aos alunos de graduação do curso de Bacharelado em Química do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

2. Secretaria da Educação do Estado do Piauí - SEDUPI

Vínculo institucional

2005 - 2005 Vínculo: Substituto, Enquadramento funcional: Professor , Carga horária: 40, Regime: Integral
Outras informações: Cargo obtido através de processo seletivo Simplificado para a formação de cadastro de reserva, por ordem de classificação, aos cargos de professores substitutos.

2004 - 2004 Vínculo: Substituto, Enquadramento funcional: Professor , Carga horária: 40, Regime: Integral
Outras informações: Cargo obtido através de processo seletivo para a formação de cadastro de reserva, por ordem de classificação, aos cargos de professores substitutos.

Áreas de atuação

1. Compostos Organo-Metálicos
2. Campos de Coordenação

Idiomas

Inglês	Compreende Bem, Fala Bem, Escreve Bem, Lê Bem
Espanhol	Compreende Razoavelmente, Fala Pouco, Escreve Pouco, Lê Razoavelmente
Português	Compreende Bem, Fala Bem, Escreve Bem, Lê Bem

Produção em C, T& A

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. Carvalho Jr., V. P., Ferraz, C. P., SA, J. L. S., Lima-Neto, B. S.
ROMP COMO UM MÉTODO VERSÁTIL PARA A OBTENÇÃO DE MATERIAIS
POLIMÉRICOS DIFERENCIADOS. Química Nova (Online). *in press*, 2012.

Palavras-chave: ROMP, olefin metathesis, polymer

Referências adicionais : Português.

REF.: 498/11

2. Carvalho Jr., 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.

Palavras-chave: norbornene, norbornadiene, copolymer, polydispersity control, cross-linking density, ROMP

Referências adicionais : Inglês.

doi:10.1016/j.eurpolymj.2011.11.011

3. Santana, Sirlane A. A., Carvalho Jr., V. P., Lima-Neto, B. S.

DMSO molecule as ancillary ligand in Ru-based catalysts for ring opening metathesis polymerization. Journal of the Brazilian Chemical Society. v. 21, p. 279 - 287, 2010.

Palavras-chave: olefin metathesis, ROMP, ancillary ligand, ruthenium, DMSO

Referências adicionais : Inglês. Meio de divulgação: Meio digital

doi.org/10.1590/S0103-50532010000200013

4. Carvalho Jr., V. P., Ferraz, C. P., Lima-Neto, B. S.

Electronic synergism in [RuCl₂(PPh₃)₂(amine)] complexes differing the reactivity for ROMP of norbornene and norbornadiene. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. v. 333, p. 46 - 53, 2010.

Palavras-chave: ROMP, polynorbornene, polynorbornadiene, ancillary ligand, ruthenium

Referências adicionais : Inglês. Meio de divulgação: Meio digital
Home page: [doi:10.1016/j.molcata.2010.09.015]

Artigos aceitos para publicação

1. Carvalho Jr., V. P., Ferraz, C. P., Lima-Neto B. S.

[RuCl₂(S-dmso)₂(X-pyridine)₂] complexes as latent precatalysts for thermal, photochemical and salt-induced activation for ROMP of norbornene. Polyhedron, 2012.

Palavras-chave: Latent precatalysts, ROMP, Dimethylsulfoxide, norbornene, ruthenium

Referências adicionais : Inglês.

Submetido

Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)

1. Carvalho Jr., V. P., Menezes, A. J, Lima-Neto, B.S.

Caracterização e estudos de avaliação de diferentes modos de preparação de polinorborneno sintetizado via RING-OPENING METATHESIS POLYMERIZATION In: 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2009, Foz do Iguaçu-PR.

Livro de Resumos. , 2009.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Vários

2. Carvalho Jr., V. P., Lima-Neto B.S.

Atividade catalítica de complexos do tipo [RuCl₂(DMSO)₂(NIII)₂] nas reações de ROMP de norborneno na presença de luz In: VIII ERCat 2008, 2008, Campinas -SP.

Catálise no dia-a-dia. , 2008.

Palavras-chave: catalisador, DMSO, metátese, norborneno, ROMP, rutênio

Áreas do conhecimento : Química

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

3. Carvalho Jr., V. P., Santana, S. A. A., Lima-Neto, B. S.

Catalytic activity of [(DMSO)₂H][RuCl₄(DMSO)₂] and [RuCl₃(Ph₂SO)₃] complexes for ROMP of norbornene In: XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2008, Foz do Iguaçu - PR.

XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry. , 2008.

Palavras-chave: catalisador, DMSO, metátese, norborneno, ROMP, rutênio

Áreas do conhecimento : Química

Referências adicionais : Brasil/Inglês. Meio de divulgação: Impresso

4. Carvalho Jr., V. P., Lima-Neto, B. S.

Ph₂SO como ligante ancilar em complexos de Ru(II) nas reações de ROMP: Dinâmica do efeito ambidentado In: VII ERCat 2008, 2008, Campinas - SP.

Catálise no dia-a-dia. , 2008.

Palavras-chave: catalisador, metátese, norborneno, ROMP, rutênio

Áreas do conhecimento : Química

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

5. Carvalho Jr., V. P., Santana, Sirlane A. A., Lima-neto B.S.

Investigação da influência dos efeitos eletrônicos e estéricos de complexos do tipo [RuCl₂(DMSO)₂(N^{III})₂] como precursores catalíticos em reações de ROMP de norborneno In: 14º Congresso Brasileiro de Catálise, 2007, Porto de Galinhas - PE.

Catálise: Energia e Desenvolvimento Sustentável. , 2007.

Palavras-chave: rutênio, ROMP, metátese, norborneno, DMSO

Áreas do conhecimento : Química

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. Carvalho Jr., V. P., Ferraz, C. P., Lima-Neto B.S.

A novel Ru(III) complex as initiator for syntheses of polynorbornene, polynorbornadiene and poly(NBE-co-NBD) via ROMP in air atmosphere In: XIX - International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry, 2011, Rennes-França.

Livro de Resumo/CD. , 2011.

Referências adicionais : França/Inglês. Meio de divulgação: Impresso

2. Ferraz, C. P., Carvalho Jr., V. P., Souza Jr., O. F., Lima-Neto, B. S.

Aplicação do novo pré-catalisador $[RuCl_3(PCy_3)_2]$ na síntese de copolímeros norborneno-norbornadieno In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Santa Catarina.

Livro de Resumo/CD. , 2011.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

3. Ferraz, C. P., Carvalho Jr., V. P., Lima-Neto, B. S.

Ru-amines complexes in syntheses of norbornene-norbornadiene copolymers via ROMP with remarkable effect of the cross linking agent in thermal properties In: XIX - International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry, 2011, Rennes-França.

Livro de Resumo/CD. , 2011.

Referências adicionais : França/Inglês. Meio de divulgação: Impresso

4. Ferraz, C. P., Carvalho Jr., V. P., Lima-Neto, B. S.

Effect of the cross linking agent in thermal properties of norbornene norbornadiene termosets catalyzed by Ru-amines complexes In: VII International Symposium on Natural Polymers and Composites, 2010, Gramado-RS.

Livro de Resumo/CD. , 2010.

Referências adicionais : Brasil/Inglês. Meio de divulgação: Impresso

5. Ferraz, C. P., Carvalho Jr., V. P., Lima-Neto, B.S.

$[RuCl_3(PCy_3)_2]$: Um pré-catalisador versátil para síntese de polinorborneno polinorbornadieno e respectivos copolímeros via ROMP In: X Workshop da Pós-Graduação: A Nova Pós-Graduação do IQSC, 2010, São Carlos.

Livro de Resumo/CD. , 2010.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

6. Carvalho Jr., V. P., Ferraz, C. P., Lima-Neto, B.S.

Síntese, caracterização e propriedades térmicas de copolímeros NBE/NBD via ring-opening metathesis polymerization (ROMP) In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (RASBQ), 2010, Águas de Lindóia-SP.

Livro de Resumo. , 2010.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Vários

7. Carvalho Jr., V. P., Ferraz, C. P., Lima-Neto, B.S.

Síntese, caracterização e propriedades térmicas de copolímeros NBE/NBD via Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) In: X Workshop da Pós-Graduação: A Nova Pós-Graduação do IQSC, 2010, São Carlos.

Livro de Resumo/CD. , 2010.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

8. Carvalho Jr., V. P., Ferraz, C. P., Souza Jr., O. F., Lima-Neto, B.S.

The influence cross-linking densities in norbornene-norbornadiene based thermosets synthesized by a new Ru initiator via ROMP In: VII International Symposium on Natural Polymers and Composites, 2010, Gramado-RS.

Livro de Resumo/CD. , 2010.

Referências adicionais : Brasil/Inglês. Meio de divulgação: Impresso

9. Carvalho Jr., V. P., Camargo, R. S., Lima-Neto, B. S.

Aplicação de complexos do tipo $[RuCl_2(PPh_3)_2(X-imidazol)_x]$ em reações de polimerização de olefinas cíclicas via metátese In: 17º Simpósio Internacional de Iniciação Científica - SIICUSP, 2009, São Carlos-SP.

Livro de Resumo. , 2009.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Vários

10. Camargo, R. S., Carvalho Jr., V. P., Lima-Neto, B. S.

Investigação do complexo $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ como pré-catalisador para polimerização de norborneno via metátese (ROMP) In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (RASBQ), 2009, Fortaleza-CE.

Livro de Resumos. , 2009.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Vários

11. Chaves, H. K., Carvalho Jr., V. P., Lima-Neto, B. S.

Síntese, caracterização e aplicação em ROMP do COMPLEXO $[RuCl_2(PPh_3)_2(4-MeOH\ pip)]$ In: 17º Encontro da SBQ-Regional Interior Paulista Waldemar Saffiot, 2009, Araraquara-SP.

Livro de Resumos. , 2009.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Vários

12. Carvalho Jr., V. P., Santana, Sirlane A. A., Lima-Neto, B. S.

Atividade catalítica dos complexos $[(dmsO)_2H][RuCl_4(dmsO)_2]$ e $[(dpso)_2H][RuCl_4(dpso)_2]$ para a ROMP de norborneno In: 16º Encontro da SBQ - Regional, 2007, Franca - SP.

Livro de Resumo. , 2007.

Palavras-chave: catalisador, metátese, norborneno, ROMP, rutênio

Áreas do conhecimento : Química

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

13. Carvalho Jr., V. P., Santana, Sirlane A. A., Lima-Neto, B. S.

Comportamento dos catalisadores do tipo $[RuCl_2(DMSO)_2(N^{III})_2]$ em ROMP de norborneno na presença salina In: 16º encontro da SBQ - Regional, 2007, Franca - SP.

Livro de Resumo. , 2007.

Palavras-chave: catalisador, DMSO, metátese, norborneno, ROMP, rutênio

Áreas do conhecimento : Química

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

1. Carvalho Jr., V. P., Camargo, R. S., Lima-neto B.S.

Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) de norborneno usando $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Me}_2\text{Pip})]$ como pré-catalisador: investigação da condição ideal de polimerização In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (RASBQ-2009), 2009, Fortaleza-CE.

Livro de Resumos., 2009.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

2. Carvalho Jr., V. P., SA, J. L. S., Lima-neto B.S.

Influência de ligantes piridínicos em complexo de Ru(II) com PPh_2Bz e DMSO: aplicação em ROMP de norborneno In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (RASBQ), 2008, Aguas de Lindóia - SP.

Livro de resumos., 2008.

Palavras-chave: catalisador, metátese, norborneno, ROMP, rutênio

Áreas do conhecimento : Química

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

Apresentação de Trabalho

1. Carvalho Jr., V. P.

Atividade catalítica dos complexos $[(\text{dmsO})_2\text{H}][\text{RuCl}_4(\text{dmsO})_2]$ e $[(\text{PhSO})_2\text{H}][\text{RuCl}_4(\text{PhSO})_2]$ para ROMP de norborneno, 2007. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso; Local: Unifran; Cidade: Franca; Evento: 16º encontro da SBQ - Regional; Inst.promotora/financiadora: SBQ

Eventos

Participação em eventos

1. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **XIX - International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry**, 2011. (Congresso)

A novel Ru(III) complex as initiator for syntheses of polynorbornene, polynorbornadiene and poly(NBE-co-NBD) via ROMP in air atmosphere.

2. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **X Workshop da Pós-Graduação: A Nova Pós-Graduação do IQSC**, 2010. (Simpósio)

Síntese, caracterização e propriedades térmicas de copolímeros NBE/NBD via ring-opening metathesis polymerization (ROMP).

3. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **VII International Symposium on Natural Polymers and Composites**, 2010. (Congresso)

The influence cross-linking densities in norbornene - norbornadiene based thermosets synthesized by a new Ru initiator via ROMP.

4. Apresentação de Poster / Painel no(a) **10º Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2009. (Congresso)
Caracterização e estudos de avaliação de diferentes modos de preparação de polinorborneno sintetizado via RING-OPENING METATHESIS POLYMERIZATION.

5. Apresentação Oral no(a) **32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2009. (Congresso)
Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) de norborneno usando $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Me}_2\text{Pip})]$ como pré-catalisador: investigação da condição ideal de polimerização.

6. Apresentação de Poster / Painel no(a) **VIII Encontro Regional de Catálise**, 2008. (Congresso)
Atividade catalítica de complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$ nas reações de ROMP de norborneno na presença de luz.

7. Apresentação Oral no(a) **XIV Brazilian Meeting in Inorganic Chemistry**, 2008. (Congresso)
Catalytic Activity of $[(\text{DMSO})_2\text{H}][\text{RuCl}_4(\text{DMSO})_2]$ And $[\text{RuCl}_3(\text{Ph}_2\text{SO})_3]$ Complexes for POMP of Norbonene.

8. Apresentação de Poster / Painel no(a) **16º Encontro da SBQ - Regional Interior Paulista**, 2007. (Congresso)
Comportamento dos catalisadores do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$ em ROMP de norborneno na presença salina.

9. **XX Simpósio Ibero-americano de Catálise**, 2006. (Congresso)

10. Apresentação (Outras Formas) no(a) **I Simpósio de Química: A estrutura química**, 2002. (Simpósio)
I Simpósio de Química: A estrutura química.
Áreas do conhecimento : Química

Totais de produção

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódico.....	4
Artigos aceitos para publicação.....	1
Trabalhos publicados em anais de eventos.....	20
Apresentações de Trabalhos (Congresso).....	1

Eventos

Participações em eventos (congresso).....	8
Participações em eventos (simpósio).....	2