UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP

Instituto de Química de São Carlos

Programa de pós-graduação em Química

DANIELE MARIA MARTINS

**DESENVOLVIMENTO DE SULFÓXIDO COMPLEXOS DE RU(II) PARA
APLICAÇÃO EM POLIMERIZAÇÃO VIA METÁTESE DE OLEFINAS CÍCLICAS
POR ABERTURA DE ANEL**

São Carlos

2018

DANIELE MARIA MARTINS

**DESENVOLVIMENTO DE SULFÓXIDO COMPLEXOS DE RU(II) PARA
APLICAÇÃO EM POLIMERIZAÇÃO VIA METÁTESE DE OLEFINAS CÍCLICAS
POR ABERTURA DE ANEL**

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

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

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

Exemplar revisado

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

São Carlos

2018

Agradecimentos

A Deus, pelo dom da vida, por cada pessoa que Ele coloca em meu caminho e por me conceder tantas alegrias.

A minha família, mãe, pai e irmã. Em especial a minha amada mãe, Maria A. C. Martins, que foi minha fortaleza e exemplo de perseverança em todos os momentos da minha vida. Agradeço por seu apoio, pois toda vez que desanimei nesse caminho pude contar com suas palavras de amor, fé e carinho. Ao meu pai, Liberalino P. Martins, que me mostrou o valor do trabalho e dedicação aos estudos.

Ao meu parceiro, pelo seu companheirismo, pelos chimarrões revigorantes, pela comemoração nos dias alegres e apoio nos dias difíceis.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Benedito S. Lima-Neto, que me recebeu de braços abertos na USP e confiou no meu trabalho; agradeço a sua dedicação, paciência, conselhos e por todo conhecimento compartilhado.

A família de coração, aqueles amigos que mesmo a longas distâncias se fazem presentes com todo o carinho e atenção. Aos colegas de laboratório, de disciplinas, de moradas, pelas discussões, risadas e convivência agradável.

Aos funcionários da USP pelo apoio técnico, em especial a Jenni pela disposição em sempre me ajudar.

Ao Instituto de Química de São Carlos – USP pelo apoio institucional e ao CNPq pelo suporte financeiro.

*“Consagre ao Senhor tudo o que você faz,
e os seus planos serão bem-sucedidos.”*

Provérbios 16:3

RESUMO

Este trabalho apresenta as sínteses do complexo *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(O-dmso)] (**1**) e de dois novos complexos, *trans,cis,cis*-[RuCl₂(S-dmso)₂(NH₂Ph)₂] (**2**) e *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(NH₂Ph)] (**3**). Estes compostos foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível, análise elementar (CHN), RMN (¹H e ¹³C{¹H}) e por difração de raios X em monocristal, confirmando a formação de complexos hexacoordenados. As atividades catalíticas destes complexos como pré-catalisadores nas reações de polimerização via metátese por abertura de anel (ROMP) de norborneno (NBE), norbornadieno (NBD), dicitlopentadieno (DCPD) e seus copolímeros foram investigadas. As polimerizações foram realizadas na presença de etil diazoacetato (EDA) em diferentes razões molares de [monômero]/[Ru], tempos e temperaturas de reação. Estudos em função da variação da razão molar [monômero]/[Ru] mostraram que, em geral, a melhor condição para reação via ROMP é a de 5000 equivalentes na presença de [EDA]/[Ru] = 28. Valores de massas moleculares com ordem de magnitude de 10⁵ g.mol⁻¹ para todos os poliNBE e poli(NBE-*co*-DCPD) foram medidos por cromatografia por permeação em gel (GPC). Os demais polímeros foram insolúveis em CHCl₃. Em polimerizações com NBE a 25 °C por 50 min, obtiveram-se rendimentos de 91, 83 e 99 % usando os complexos **1**, **2** e **3**, respectivamente. Nas polimerizações de NBD, o complexo **1** rendeu 8 % de poliNBD a 50 °C em 30 min. Nestas mesmas condições, os complexos **2** e **3** renderam 42 e 34 % de poliNBD, respectivamente. Na ROMP de DCPD a 50 °C em 30 min, os três complexos sintetizaram poliDCPD com rendimentos em torno de 16 %. A 50 °C por 30 min, poli(NBE-*co*-NBD) com maior concentração de NBD (80 NBD:20 NBE) usando os complexos **2** ou **3** foram obtidos com 35 % de rendimento, enquanto com o complexo **1** os rendimentos são de 15 %. Copolímeros do tipo poli(NBE-*co*-DCPD) foram obtidos com maiores rendimentos com o complexo **3** e com maiores valores de M_w usando o complexo **2**. A influência do tipo de complexo e dos efeitos cooperativos dos ligantes foi avaliada neste tipo de reação com implicações nas características dos polímeros.

Palavras chave: rutênio, dimetilsulfóxido, ligantes ancilares, catálise, ROMP.

ABSTRACT

This work presents the syntheses of the complex *fac*-[RuCl₂(dmsO-S)₃(dmsO-O)] (**1**) and of the two new complexes *trans,cis,cis*-[RuCl₂(dmsO-S)₂(NH₂Ph)₂] (**2**) and *fac*-[RuCl₂(dmsO-S)₃(NH₂Ph)] (**3**). These compounds were characterized by infrared absorption spectroscopy, ultraviolet-visible absorption spectroscopy, elemental analysis (CHN), NMR (¹H and ¹³C{¹H}) and by X-ray diffraction in single crystals, confirming the formation of hexacoordinate complexes. The catalytic activities of these complexes as pre-catalysts in ring-opening metathesis polymerization (ROMP) reactions of norbornene (NBE), norbornadiene (NBD), dicyclopentadiene (DCPD) and its copolymers were investigated. The polymerizations were carried out in presence of ethyl diazoacetate (EDA), in different molar ratios of [monomer]/[Ru], as a function of reaction time and temperature. Studies on the variation of the [monomer]/[Ru] molar ratio have shown that, in general, the best condition for the ROMP reaction is 5000 equivalents, in the presence of [EDA]/[Ru] = 28. Values of molecular weights with order of magnitude of 10⁵ g.mol⁻¹ for all polyNBE and poly(NBE-*co*-DCPD) were measured by gel permeation chromatography (GPC). The other polymers were insoluble in CHCl₃. In polymerizations with NBE at 25 °C for 50 min, yields of 91, 83 and 99 % were obtained using complexes **1**, **2** and **3**, respectively. In the NBD polymerizations, complex **1** yielded 8 % of polyNBD at 50 °C for 30 min. Under these same conditions, complexes **2** and **3** yielded 42 and 34 % of polyNBD, respectively. In the ROMP of DCPD at 50 °C for 30 min, the three complexes synthesized polyDCPD in yields of about 16 %. At 50 °C for 30 min, poly(NBE-*co*-NBD)s with higher concentration of NBD (80 NBD:20 NBE) using complexes **2** or **3** were obtained in 35% yield, while with complex **1** the yields were 15 %. Poly(NBE-*co*-DCPD) copolymers were obtained in higher yields with complex **3** and higher M_w values using complex **2**. The influence of the type of complex and the cooperative effects of the ligands were evaluated in this type of reaction with implications in the characteristics of the polymers.

Keywords: ruthenium, dimethylsulfoxide, ancillary ligands, catalysis, ROMP.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da reação de metátese entre duas olefinas distintas.	16
Figura 2 - Mecanismo geral para a reação de metátese de olefinas proposto por Chauvin-Hérisson.....	16
Figura 3 - Variedade de reações de metátese de olefinas.....	17
Figura 4 - Ilustração do mecanismo para ROMP.	18
Figura 5 – Ilustração do período de indução para formação da espécie metal-carbeno in situ. .	18
Figura 6 - (I) Estrutura dos catalisadores de Schrock, (II) exemplo de catalisador de Mo comercial, (III – IV) catalisadores de Grubbs comerciais.	20
Figura 7 – As três formas canônicas para sulfóxidos simples, R ₂ SO.....	21
Figura 8 – Ilustração do norborneno (NBE) sendo transformado via ROMP em polinorborneno (poliNBE) na presença de um catalisador.....	23
Figura 9 – Ilustração do norbornadieno (NBD) sendo transformado via ROMP em polinorbornadieno (poliNBD), na presença de um catalisador.....	23
Figura 10 - Ilustração do dicitopentadieno (DCPD) sendo transformado via ROMP em polidicitopentadieno (poliDCPD), na presença de um catalisador.....	24
Figura 11 – Rota de síntese e coloração dos complexos 1, 2 e 3.	28
Figura 12 - Espectros vibracionais na região do infravermelho de 1, 2 e 3, em CsI (1:100).	33
Figura 13 - Espectro de RMN de ¹ H de 1, em CDCl ₃ a 26 °C.	35
Figura 14 - Espectro de RMN de ¹ H do complexo 2, em CDCl ₃ a 26 °C.....	36
Figura 15 - Espectro de RMN de ¹ H do complexo 3, em CDCl ₃ a 26 °C.....	36
Figura 16- Estrutura molecular determinada por difração de raios X em monocristal do complexo trans,cis,cis-[RuCl ₂ (dmsO) ₂ (NH ₂ Ph) ₂] (representação ORTEP).	38
Figura 17 - Ligações de hidrogênio presentes na estrutura cristalina do composto trans,cis,cis-[RuCl ₂ (dmsO) ₂ (NH ₂ Ph) ₂].....	40
Figura 18 – Espectros de absorção na região do ultravioleta visível dos complexos 1, 2 e 3 em CHCl ₃ a 25 °C e [Ru] = 2×10 ⁻³ mol.L ⁻¹	41
Figura 19 – Ilustração do “efeito gaiola”, que resulta no confinamento das espécies pelas cadeias poliméricas.....	44
Figura 20 – Reações de transferência de cadeia acompanhadas em ROMP.	45
Figura 21 – Estruturas para cis-poliNBE e trans-poliNBE.....	47
Figura 22 – Atribuição dos sinais no espectro de RMN ¹³ C{ ¹ H} do poliNBE obtido com complexo 3 por 5 min a 50 °C.....	48

Figura 23 - Dependência do rendimento em função dos tempos e temperaturas de reação para ROMP de NBD usando os complexos 1, 2 e 3 em CHCl_3 (2 mL); $[\text{NBD}]/[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 5000/28/1$	51
Figura 24 – Ilustração da mono e dupla-coordenação do NBD ao centro metálico.	52
Figura 25 – Ilustração do mecanismo de ROMCP para formação de díade M_2M_1 ; $\text{M}_1 = \text{NBE}$ e $\text{M}_2 = \text{NBD}$	54
Figura 26 - Espectros de RMN de ^1H a 26°C para: (A) complexo 1, (B) com adição de meio molar de EDA, (C) com adição de excesso de EDA e (D) com adição de NBE.	58
Figura 27 – Proposta mecanística para a reação de ROMP de NBE iniciada com o complexo 1, onde $\text{S} = \text{S-dmsO}$ e $\text{O} = \text{O-dmsO}$	59
Figura 28 - Espectros de RMN de ^1H a 26°C para: (A) complexo 3, (B) com adição de meio molar de EDA, (C) com adição de excesso de EDA e (D) com adição de NBE.	60
Figura 29 - Proposta mecanística para a reação de ROMP de NBE iniciada com o complexo 3, onde $\text{S} = \text{S-dmsO}$ e $\text{N} = \text{anilina}$	61
Figura 30 – Espectros de RMN de ^1H a 26°C para: (A) complexo 2, (B) com adição de meio molar de EDA, (C) com adição de excesso de EDA e (D) com adição de NBE.	62
Figura 31 - Proposta mecanística para a reação de ROMP de NBE iniciada com o complexo 2, onde $\text{S} = \text{S-dmsO}$ e $\text{N} = \text{anilina}$	63
Figura 32 – Fotografias dos balões das polimerizações via ROMP com os complexos 1, 2 e 3 (da esquerda para direita), a 25°C por 30 min em CHCl_3 ; $[\text{NBE}]/[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 5000/28/1$	64
Figura 33– Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante anilina, em pastilha de CsI	74
Figura 34 - Espectro de RMN de ^1H da anilina.	75
Figura 35 - Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ da anilina.	75
Figura 36 - Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{fac-}[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_3(\text{O-dmsO})]$	76
Figura 37 - Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{trans,cis,cis-}[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{NH}_2\text{Ph})_2]$	76
Figura 38 - Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{fac-}[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_3(\text{NH}_2\text{Ph})]$	77
Figura 39 – Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e respectivas atribuições para diciclopentadieno, em CDCl_3 a 26°C	79
Figura 40 – Espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ dos poliNBEs obtidos com complexo 1 por 25 e 50°C	80
Figura 41 - Espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ dos poliNBEs obtido com complexo 2 por 25 e 50°C	80
Figura 42 - Espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ dos poliNBEs obtidos com complexo 3 por 25 e 50°C	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Tolerância a grupos funcionais de catalisadores de metais de transição para metátese de olefinas.	19
Tabela 2 – Atribuições tentativas das frequências características dos complexos 1- 3 nos espectros vibracionais na região do infravermelho.	34
Tabela 3 - Deslocamentos químicos (ppm) nos espectros de RMN de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ dos complexos 1, 2 e 3, relativos ao padrão TMS.	34
Tabela 4 - Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para a estrutura do complexo <i>trans,cis,cis</i> -[RuCl ₂ (S-dms ₂)(NH ₂ Ph) ₂].	39
Tabela 5 - Dependência dos valores de rendimento, M_w , M_n e IPD em função da razão molar [NBE]/[Ru] na ROMP de NBE usando 1, 2 ou 3 a 50 °C por 5 min em CHCl ₃ (2 mL); [EDA]/[Ru] = 28.	43
Tabela 6 - Dependência dos valores de rendimento, M_w , M_n e IPD em função dos tempos e temperaturas de reação na ROMP de NBE usando os complexos 1, 2 e 3; [NBE]/[EDA]/[Ru] = 5000/28/1 em CHCl ₃ (2 mL).	45
Tabela 7– Valores de rendimentos, M_w , M_n e IPDs obtidos para reações de ROMP de NBE com adição em batelada ou direta de monômero usando os complexos 1, 2 e 3; [NBE]/[EDA]/[Ru] = 5000/28/1 em CHCl ₃ (8 mL), a 25 °C; reações em batelada (B) e direta (D).	46
Tabela 8 – Valores de σ_c para poliNBEs sintetizados com os complexos 1, 2 ou 3 por 5 min em 2 mL de CHCl ₃ a 25 ou 50 °C.	48
Tabela 9 - Dependência dos valores de r_c, r_t para poliNBEs obtidos com os complexos 1, 2 e 3 nas razões molares [NBE]/[EDA]/[Ru] = 5000/28/1 por 5 min, variando temperatura de reação.	49
Tabela 10 - Valores de rendimento em função da razão molar [NBD]/[Ru] na ROMP de NBD usando os complexos 1, 2 ou 3 por 5 min em CHCl ₃ (2 mL) a 50°C; [EDA]/[Ru] = 28.	50
Tabela 11 - Valores de rendimento de poliDCPD em diferentes tempos de reação na ROMP de DCPD com os complexos 1, 2 e 3 em CHCl ₃ a 50°C; [DCPD]/[EDA]/[Ru] = 5000/28/1; CHCl ₃ (2 mL).	53
Tabela 12 - Valores de rendimento de poli(NBE-co-NBD) em função da porcentagem de NBD obtidos com os complexos 1, 2 e 3 a 50 °C, [monômero] _{total} /[EDA]/[Ru] = 5000/28/1, por 5 min.	55
Tabela 13 – Valores de rendimento, M_w , M_n e IPDs para poli(NBE-co-DCPD) sintetizados com diferentes porcentagens de DCPD na presença dos complexos 1, 2 e 3 a 50 °C por 30 min; [monômero] _{total} /[EDA]/[Ru] = 5000/28/1; CHCl ₃ (2 mL).	56
Tabela 14 - Rendimentos de polymerizações de NBE usando os complexos 1, 2 e 3 na presença de excesso de ligantes em CHCl ₃ (2 mL) a 50 °C por 5 minutos; [NBE]/[EDA]/[Ru] = 5000/28/1; excesso = 5x[Ru].	64
Tabela 15 - Dados cristalográficos e refinamento estrutural para <i>trans,cis,cis</i> -[RuCl ₂ (S-dms ₂)(NH ₂ Ph) ₂].	78
Tabela 16 – Ligações de hidrogênio para <i>trans,cis,cis</i> -[RuCl ₂ (S-dms ₂)(NH ₂ Ph) ₂].	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADMET: metátese de dienos acíclicos (*Acyclic Diene Metathesis*)

CM: polimerização cruzada (*Cross Metathesis*)

Complexo 1: *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(O-dmso)]

Complexo 2: *trans,cis,cis*-[RuCl₂(S-dmso)₂(NH₂Ph)₂]

Complexo 3: *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(NH₂Ph)]

DCPD: dicitlopentadieno

dmso: dimetilsulfóxido (SO(CH₃)₂)

EDA: etildiazoacetato (N=N=CHCOOC₂H₅)

EPR: ressonância paramagnética eletrônica (*electron paramagnetic resonance*)

GPC: cromatografia de permeação em gel (*Gel Permeation Chromatography*)

IPD: índice de polidispersividade (M_w/M_n)

IV: Infravermelho

MC: Transição Centrada no Metal

MLCT: Transição de Transferência de Carga Metal Ligante

M_n : massa molar numérica média

M_w : massa molar ponderal média

NBE: norborneno

NBD: norbornadieno

NH₂Ph: fenilamina (anilina)

O-dmso: dimetilsulfóxido coordenado pelo átomo de oxigênio

RCM: metátese por fechamento de anel (*Ring Closing Metathesis*)

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

ROM: metátese por abertura de anel (*Ring Opening Metathesis*)

ROMCP: copolimerização via metátese por abertura de anel (*Ring Opening Metathesis Copolymerization*)

ROMP: polimerização via metátese por abertura de anel (*Ring Opening Metathesis Polymerization*)

S-dmso: dimetilsulfóxido coordenado pelo átomo de enxofre

UV-Vis: Ultravioleta e visível

SUMÁRIO

RESUMO	5
ABSTRACT	6
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	10
1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Catálise.....	15
1.2. Reação de metátese de olefinas	15
1.3. Polimerização <i>via</i> metátese por abertura de anel (ROMP).....	17
1.4. Catalisadores	19
1.5. Complexos do tipo metal sulfóxido	21
1.6. Atividade catalítica dos complexos em ROMP	22
1.7. Justificativa e proposta de trabalho.....	24
2. OBJETIVOS.....	26
2.1. Objetivo geral	26
2.2. Objetivos específicos	26
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	27
3.1. Considerações gerais.....	27
3.2. Síntese dos complexos	27
3.2.1. Síntese do complexo precursor <i>fac</i> -[RuCl ₂ (S-dmso) ₃ (O-dmso)], complexo 1...27	
3.2.2. Síntese do <i>trans,cis,cis</i> -[RuCl ₂ (S-dmso) ₂ (NH ₂ Ph) ₂], complexo 2	27
3.2.3. Síntese do <i>fac</i> -[RuCl ₂ (S-dmso) ₃ (NH ₂ Ph)], complexo 3	28
3.3. Polimerizações	29
3.3.1. Procedimento para a ROMP de NBE, NBD e DCPD	29
3.3.2. Procedimento para polimerização com adições em batelada	29

3.3.3.	Procedimento para caracterização dos poliNBEs	29
3.3.4.	Procedimento para a copolimerização	30
3.3.5.	Polimerização acompanhada por RMN de ^1H	30
3.3.6.	Procedimento geral para ROMP de NBE na presença de excesso dos ligantes	30
3.4.	Instrumentação	30
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1.	Caracterização dos complexos 1, 2 e 3	32
4.1.1.	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho	32
4.1.2.	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	34
4.1.3.	Determinação de estrutura cristalina por difração de raios x em monocristal	38
4.1.1.	Espectroscopia Eletrônica na região do Ultravioleta-Visível	40
4.2.	Atividade catalítica dos complexos em ROMP	42
4.2.1.	Atividade catalítica na ROMP de NBE	42
4.3.	Reações com adições em batelada ou direta de NBE	46
4.3.1.	Caracterização dos poliNBEs	47
4.3.2.	Atividade catalítica na ROMP de NBD	50
4.3.3.	Atividade catalítica na ROMP de DCPD	52
4.3.4.	Atividade catalítica em copolimerizações via ROMCP	53
4.3.5.	Proposta mecanística para polimerização acompanhada por RMN de ^1H	57
4.3.1.	Polimerização com excesso de ligantes	64
5.	CONCLUSÕES	66
	PERSPECTIVAS	68
	REFERÊNCIAS	69
	APÊNDICES	74
	APÊNDICE A – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	74

APÊNDICE B – Espectros de RMN.....	75
APÊNDICE C – Dados de refinamento da estrutura de Raios X	78
APÊNDICE D – Espectro de RMN de ^{13}C do DCPD	79
APÊNDICE E – Espectros de RMN de ^{13}C dos poliNBEs	80

1. INTRODUÇÃO

1.1. Catálise

O termo "catálise" foi aplicado pela primeira vez em 1836 por Jacob Berzelius para identificar uma nova entidade eficaz em promover a ocorrência de uma reação química por "contato catalítico".¹ Tradicionalmente, os catalisadores são distinguidos em homogêneos e heterogêneos. Esta distinção está ligada ao fato do catalisador atuar, respectivamente, na mesma fase em que a reação ocorre (catalisadores homogêneos) ou em uma fase diferente (heterogêneos catalisadores).¹

Como uma imagem geral das vantagens e desvantagens, a principal diferença é o fato de que no caso de catalisadores homogêneos, cada sítio catalítico pode atuar como um único local ativo. Isso torna os catalisadores homogêneos intrinsecamente mais ativos e seletivos comparados aos catalisadores heterogêneos tradicionais, como óxidos ou partículas suportadas em metais. Entretanto, seu processo de separação do meio reacional é geralmente mais complicado e envolve procedimentos de maior custo.² Diante disso, busca-se obter e aplicar catalisadores homogêneos que sejam de fácil preparação, eficientes e robustos, a fim de evitar o custoso processo de separação.

1.2. Reação de metátese de olefinas

O advento da reação de metátese de olefinas (*"Olefin Metathesis"*) como instrumento eficaz para a criação de ligações duplas carbono-carbono, constituiu uma revolução em síntese orgânica. Em 2005, seus principais inventores Y. Chauvin, R. H. Grubbs e R. R. Schrock foram agraciados com o Prêmio Nobel de Química.³ Chauvin foi responsável pela elucidação do mecanismo⁴ e os dois últimos contribuíram no desenvolvimento de catalisadores.^{5,6}

A história da reação de metátese teve início na década de 1950 quando Anderson e Merckling (DuPont), durante seus trabalhos com polimerização Ziegler-Natta de norborneno, criaram um novo polímero com o catalisador $\text{TiCl}_4/\text{EtMgBr}$.⁷ Essa reação se refere a uma redistribuição do esqueleto carbônico, na qual ligações $\{\text{C}=\text{C}\}$ são rearranjadas na presença de um catalisador, representando o método catalítico de quebra e de formação de ligações múltiplas carbono-carbono,^{8,9} como ilustrado na Figura 1.¹⁰

Figura 1 - Representação da reação de metátese entre duas olefinas distintas.

Fonte: CHAUVIN, Y., 2006, p. 3745.⁴

Devido à grande utilidade sintética desta reação, o desenvolvimento de catalisadores mais ativos e eficientes tornou-se um tópico de pesquisa acadêmica e industrial. Aplica-se em sínteses de pesticidas, fármacos, estabilizantes, corantes, polímeros funcionalizados, copolímeros, preparação de materiais com interesse biológico com propriedades eletrônicas e mecânicas, etc.^{8,11-13}

O mecanismo da reação de metátese foi elaborado por Chauvin e Hérisson,¹⁴ os quais propuseram um metalociclobutano como espécie intermediária chave para o rearranjo reversível das olefinas (Figura 2). As quatro etapas propostas são: coordenação da olefina ao centro metálico do complexo carbênico, cicloadição [2+2] formando o intermediário metalociclobutano, cicloneversão e dissociação da olefina.⁸ Todas as reações são reversíveis e os produtos gerados, após o rompimento das ligações, são olefinas distintas das reagentes.

Figura 2 - Mecanismo geral para a reação de metátese de olefinas proposto por Chauvin-Hérisson.

Fonte: FRENZEL, U.; NUYKEN, O., 2002, p. 2897.⁷

Utilizando reações de metátese é possível promover vias de reação para moléculas insaturadas que são geralmente desafiadoras ou impossíveis de preparar por qualquer outro meio.¹⁵ Existe uma ampla variedade de aplicações, as quais incluem polimerização via metátese por abertura de anel (ROMP) ou por fechamento de anel (RCM), polimerização de dienos acíclicos (ADMET), de abertura de olefinas cíclicas (ROM) e metátese cruzada (CM), (Figura 3).

Figura 3 - Variedade de reações de metátese de olefinas.

Fonte: Adaptação de Martins (2018) a partir de TRNKA, T. M.; GRUBBS, R. H., 2001, p. 18.¹⁵

1.3. Polimerização *via* metátese por abertura de anel (ROMP)

A aplicação mais comum da metátese de olefinas tem sido a preparação de novos materiais através da ROMP.¹⁵ É uma rota conveniente para formação de polímeros, uma vez que converte olefinas cíclicas em polímeros com retenção das insaturações e permite a incorporação direta de funcionalidade a partir do monômero. Além disso, permite produzir uma variedade de polímeros com arquiteturas complexas e amplas funções, interessantes para as áreas biológicas, eletrônicas e mecânicas.¹⁶

O mecanismo simplificado para ROMP de olefinas cíclicas pode ser representado como na Figura 4.¹⁶ Na etapa de iniciação ocorre a coordenação da olefina ao catalisador metal-carbeno.³ Uma subsequente cicloadição [2+2] produz o intermediário metalociclobutano para formar uma cadeia polimérica em crescimento. Este intermediário sofre cicloneversão para formar um novo metal-carbeno. A reação continua até que todo o monômero seja consumido, uma vez que a unidade metal-carbeno continua presente em uma das extremidades do polímero (*living polymerization*).^{3,8} A ROMP pode ser finalizada por adição de um agente de terminação de cadeia, etil-vinil-éter, por exemplo, o qual reage com a espécie metal-carbeno e remove o metal da cadeia polimérica.

Figura 4 - Ilustração do mecanismo para ROMP.

Fonte: Adaptação de Martins (2018) a partir de SUTTHASUPA, S.; SHIOTSUKI, M.; SANA, F., 2010, p. 906.¹⁶

Neste tipo de polimerização, a razão de término de cadeia e de transferência de cadeia é lenta na escala de tempo da polimerização e a razão de iniciação é aproximadamente igual ou maior que a razão de propagação.¹⁷ Tais sistemas são importantes porque eles permitem um alto grau de controle dos produtos poliméricos.

Quando os pré-catalisadores não apresentam um ligante carbeno em sua estrutura, a qual é necessária para mimetizar a olefina, a espécie ativa é gerada *in situ* (Figura 5).⁸ Nestes sistemas existe um período de indução, uma etapa adicional no mecanismo de polimerização, onde uma espécie carbeno coordena-se ao centro metálico antecedente à etapa de iniciação na ROMP.

Figura 5 – Ilustração do período de indução para formação da espécie metal-carbeno *in situ*.

Fonte: Autoria própria.

1.4. Catalisadores

Uma etapa importante na metátese de olefinas é a coordenação da olefina ao metal-carbeno, formando o intermediário metalociclobutano, resultante da organização eletrônica e estérica dos ligantes na esfera de coordenação do complexo junto ao centro metálico.^{8,18} Por outro lado, a reação pode ser dificultada por reações paralelas entre o metal e grupos funcionais do substrato, ou que estejam no meio.^{8,12,19,20}

Em metátese, o desenvolvimento de catalisadores robustos, tolerantes a grupos funcionais é um importante objetivo.⁷ Isto pode ser alcançado usando iniciadores baseados em metais de transição. O advento dos catalisadores mono componentes permitiu que as relações entre estrutura e reatividade fossem mais claramente definidas. Observou-se que estes catalisadores reagiram de forma mais seletiva com olefinas e essa tendência de reatividade para diferentes centros metálicos pode ser observada na Tabela 1.¹⁵

Tabela 1- Tolerância a grupos funcionais de catalisadores de metais de transição para metátese de olefinas.

Titânio	Tungstênio	Molibdênio	Rutênio	
Ácidos	Ácidos	Ácidos	Olefinas	Aumento da reatividade
Álcoois, água	Álcoois, água	Álcoois, água	Ácidos	
Aldeídos	Aldeídos	Aldeídos	Álcoois, água	
Cetonas	Cetonas	Olefinas	Aldeídos	
Ésters, amidas	Olefinas	Cetonas	Cetonas	
Olefinas	Ésters, amidas	Ésters, amidas	Ésters, amidas	

Fonte: Adaptação de Martins (2018) a partir de TRNKA, T. M.; GRUBBS, R. H., 2001, p. 20.¹⁵

Uma ampla gama de iniciadores, desde simples sais metálicos a complexos alquilidenos altamente sofisticados, foi combinada para melhor atender a reatividade e novas transformações químicas envolvendo olefinas.^{9,13} Destaca-se os catalisadores de Schrock (Figura 6) (I e II) que embora bastante eficientes, seu uso era limitado por serem intolerantes a grupos funcionais e sensíveis ao ar.²¹

Na década de 90, Grubbs e seus colaboradores desenvolveram uma série de catalisadores de complexos do tipo Ru-alkilidenos (Figura 6), que apresentaram boa atividade em metátese de olefinas e tolerância a grupos funcionais.¹² Nesta série, os catalisadores de 2ª geração de Grubbs apresentaram maior reatividade, os quais possuem N-heterocíclicos carbenos coordenados (NHC), induzem reações também com olefinas acíclicas e são mais tolerantes a outros grupos funcionais.

Figura 6 - (I) Estrutura dos catalisadores de Schrock, (II) exemplo de catalisador de Mo comercial, (III – IV) catalisadores de Grubbs comerciais.

Fonte: Adaptação de Martins (2018) a partir de COLACINO, E.; MARTINEZ, J.; LAMATY, F., 2007, p. 6.¹⁹

Os complexos de rutênio (II) são particularmente interessantes, devido a simplicidade de síntese e por poderem ser cineticamente estáveis em diferentes estados de oxidação.²² Estes complexos possuem centro metálico com orbitais do tipo *d* com grande extensão radial, apresentam-se com distribuição eletrônica spin baixo $4(d^6\pi d^0_\sigma)$, comportando-se como moderado receptor σ e bom doador π de elétrons. Assim, esta alta densidade eletrônica propicia uma maior afinidade por substratos insaturados, tais como olefinas.^{23,24}

A atividade catalítica dos complexos é dependente da configuração eletrônica do metal e da natureza dos ligantes a ele coordenados.²³ Os ligantes ancilares, ou seja, aqueles ligantes que não são envolvidos diretamente durante a reação, possuem diferentes características estéricas e eletrônicas que refletem na formação das ligações com os substratos (olefina), bem como na dissociação dos produtos (nova olefina ou polímero). Assim, os efeitos (natureza cinética) e influência (natureza termodinâmica) dos ligantes ancilares em catálise homogênea, em geral, são de importância significativa no rendimento e seletividade da reação, produzindo polímeros com diferentes propriedades como a massa molecular, o IPD e sua microestrutura.^{8,25–28}

Tem-se trabalhado com o propósito de descobrir novos pré-catalisadores que possam ser estocados e manipulados sem grandes restrições a condições típicas tropicais como umidade, ar, luz e calor. Uma das alternativas promissoras está na química de coordenação dos compostos com sulfóxidos, originada na década de 60 com atividade potencial em catálise homogênea.²⁹

1.5. Complexos do tipo metal sulfóxido

A natureza ambidentada do ligante dmso, o qual pode se coordenar através do átomo de oxigênio (O-dmso) ou do átomo de enxofre (S-dmso) é uma característica relevante em complexos de metais de transição.^{30,31} A ligação S-O de uma molécula de sulfóxido livre é polarizada e pode ser pensada como existente em três formas canônicas (Figura 7), sendo os dois primeiros os principais componentes. Devido à natureza polarizada da ligação S-O, com uma carga positiva líquida sobre o enxofre, os sulfóxidos são capazes de interagir com os ácidos de Lewis e metais de transição.³² A coordenação dos sulfóxidos com os metais tem sido comparativamente bem estudada e muitos complexos de metal-sulfóxido são conhecidos.³³

Figura 7 – As três formas canônicas para sulfóxidos simples, R₂SO.

Fonte: SIPOS, G.; DRINKEL, E. E.; DORTA, R., 2015, p. 3835.³⁴

Uma análise de Calligaris³² para as estruturas definidas por raios x de cristal dos complexos sulfóxidos conhecidos mostram uma prevalência da espécie O-ligado. Contudo, a ligação S-dmso aparece preferencialmente para elementos do grupo 8-10, no período 2 e 3 da tabela periódica. Esta tendência tem sido interpretada pela teoria ácido-base de Pearson.²⁵ De acordo com a teoria HSAB (ácidos e bases duros e moles), em complexos com íon metálico mole os orbitais difusos do átomo receptor serão melhores sobrepostos com os orbitais doadores difusos do enxofre, favorecendo S-coordenado em relação ao O-dmso.

Entretanto, deve-se manter em mente que a “dureza” e a “moleza” do íon metálico pode ser radicalmente modificada pela natureza dos ligantes coordenados, dependendo das suas propriedades doadoras ou receptoras de elétrons. Além disso, efeitos estéreos podem forçar um isomerismo da ligação, a partir da espécie S- para O-dmso.³²

Em complexos de Ru(II) a ligação metal-S é favorecida pela retrodoação.³² A ligação Ru-S é estabilizada pela transferência de densidade eletrônica π do metal para os orbitais vazios do ligante dmso. Em complexos com dois ligantes dmso em posição *trans*, a competição pela densidade eletrônica π do metal favorece, do ponto de vista eletrônico, o Ru(II) manter o ligante O-dmso *trans* ao ligante S-dmso. Este efeito é evidente em reações

entre complexos Ru(II)-dmso e ligantes receptores π como CN ou CO provocando uma isomerização da ligação.²⁵

A primeira descoberta de destaque da série Ru-haleta-dmso foi o complexo *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(O-dmso)] obtido com alto rendimento em 1971 por James et al.³⁰ A síntese foi realizada pelo refluxo de RuCl₃.xH₂O em dmso sob atmosfera de hidrogênio e simplificada por Evans et al. em 1973.³¹ Este complexo possui os cloretos em um arranjo *cis*, três ligantes dmso S-ligado (SO(CH₃)₂) e um O-ligado (OS(CH₃)₂). O complexo com arranjo dos cloretos em *trans* pode ser obtido por fotoisomerização do *cis* em dmso a temperatura ambiente³⁵ ou pelo tratamento de RuCl₃.xH₂O em dmso/70 °C.³⁶

A potencialidade do *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(O-dmso)] é explorada desde sua descoberta. Destacando-se como bom agente anticancerígeno e ativo em catálise homogênea, além de ser material versátil como precursor em diversas sínteses inorgânicas.²⁹ Uma grande quantidade de compostos pode ser obtida partindo do *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(O-dmso)], devido a facilidade de substituição do ligante O-dmso no eixo axial e labilização de um S-dmso no plano equatorial na presença de excesso de ligantes.³⁵

1.6. Atividade catalítica dos complexos em ROMP

Nas reações de ROMP, além da coplanaridade entre os orbitais do metal-carbeno e da olefina para formação do intermediário metalociclobutano, a tensão do anel do monômero também é importante.³⁷ A energia liberada na ruptura do anel contribui para a realização da reação de polimerização.^{11,13}

O anel olefínico do monômero NBE possui uma tensão anelar de 27,2 kcal mol⁻¹,³⁸ que em reações de ROMP pode facilmente sofrer cisão por uma variedade de catalisadores. Devido a alta tensão anelar e facilidade de polimerização, o NBE é frequentemente usado em laboratórios para testar e planejar catalisadores eficientes para ROMP (Figura 8). O poliNBE, conhecido comercialmente como Norsorex®, tem aplicação como isolante acústico, material antivibrante para montagem de máquinas e absorvente de óleos derivados do petróleo.²⁰

Figura 8 – Ilustração do norborneno (NBE) sendo transformado via ROMP em polinorborneno (poliNBE) na presença de um catalisador.

Fonte: Autoria própria.

Na química de polímeros, o monômero NBD também possui grande interesse (Figura 9). A segunda insaturação no bicyclo pode dar origem a ligações cruzadas.³⁹ Nesse caso, a abertura do segundo anel (ciclopenteno) é termodinamicamente menos favorecida que a abertura do primeiro anel.⁸

Figura 9 – Ilustração do norbornadieno (NBD) sendo transformado via ROMP em polinorbornadieno (poliNBD), na presença de um catalisador.

Fonte: Autoria própria.

A reação de ROMP de DCPD pode ser descrito de forma simplificada como na Figura 10. Deve-se notar que a insaturação cíclica do segundo anel ciclopenteno muito provavelmente também faz parte da reação de ROMP.⁴⁰ Assim, o DCPD também é classificado como um monômero possuindo dois sítios de funcionalidade, cada um capaz de reagir durante a ROMP.⁴¹ As duas reações podem ocorrer simultaneamente e são altamente exotérmicas devido ao alívio da tensão anelar na molécula bicíclica de DCPD.

Figura 10 - Ilustração do dicitopentadieno (DCPD) sendo transformado via ROMP em polidicitopentadieno (poliDCPD), na presença de um catalisador.

Fonte: Autoria própria.

A fim de comparar a aplicabilidade em ROMP, identificar o alcance e limitações dos três iniciadores (complexos **1**, **2** e **3**), polimerizações com os monômeros NBE, NBD e DCPD, bem como as copolimerizações foram conduzidas em diferentes condições de reação. Os resultados serão discutidos em relação aos rendimentos e algumas propriedades dos polímeros obtidos.

1.7. Justificativa e proposta de trabalho

Dada a importância das reações de metátese catalisada e a química rica dos complexos de rutênio sulfóxido, busca-se neste trabalho mergir estes dois campos de pesquisa. O trabalho baseia-se principalmente na criação de sínteses de complexos de rutênio(II) do tipo Ru-dmso, combinados com ligantes comerciais simples e de baixo custo econômico. Assim, pretende-se obter complexos com amina e sulfóxido (dmso) atuando simultaneamente na modulação da atividade catalítica.

Busca-se obter um arranjo no centro metálico com diferentes densidades eletrônicas, bem como variação no espaço físico na esfera de coordenação. As características dos ligantes são correlacionadas aos valores de ângulo de cone (θ) e caráter doador σ (avaliado pelo valor de pK_a), os quais refletem o impedimento estérico e natureza eletrônica, respectivamente.

Em estudos no nosso grupo de pesquisa foi observado o efeito das aminas cíclicas e acíclicas como ligantes ancilares para melhorar a atividade catalítica em polimerização.⁴²⁻⁴⁵ Rendimentos quantitativos puderam ser obtidos com diferentes combinações de ângulos de cone e valores de pK_a dessas aminas. Considerando esses resultados é possível inferir que as aminas são ativas e promissoras para ROMP.

Novos precursores catalíticos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{S-DMSO})_{4-x}(\text{L})_x]$, onde L = anilina, foram desenvolvidos para atuarem em reações de ROMP. Em adição, estudos complementares foram realizados com o já conhecido complexo *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-DMSO})_3(\text{O-DMSO})]$ afim de complementar sua caracterização.^{46,47} A atividade catalítica dos complexos supracitados foi testada e comparada em diferentes condições nas polimerizações e copolimerizações de olefinas cíclicas via ROMP.

Com base nos resultados pretende-se fornecer fundamentos para compreender o desempenho de catalisadores e prever os fatores determinantes para o sucesso das polimerizações via ROMP. Predizer e planejar sistemas químicos de menor custo, que combinem atividade catalítica e síntese de polímeros com maior controle das características desejáveis.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Sintetizar complexos inéditos de Ru coordenados a dimetilsulfóxido e avaliar atividade catalítica em reação de polimerização de olefinas cíclicas.

2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar novos complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{S-DMSO})_{4-x}(\text{L})_x]$, onde L = anilina e complementar as caracterizações do complexo *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_3(\text{O-dmso})]$.
- Correlacionar a atividade catalítica com as características dos pré-catalisadores em reações de ROMP de norborneno (NBE), norbornadieno (NBD) e dicitlopentadieno (DCPD) em diferentes condições de reação.
- Avaliar a reatividade dos complexos na síntese de poli(NBE-*co*-NBD) e poli(NBE-*co*-DCPD) via ROMP com diferentes composições iniciais dos comonômeros.
- Interpretar dados experimentais para determinação do mecanismo de polimerização de NBE via ROMP com os complexos **1**, **2** e **3**.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Considerações gerais

As sínteses dos complexos e polimerizações foram realizadas em atmosfera de argônio. Os reagentes anilina (fenilamina), tricloreto de rutênio(III) hidratado, etildiazoacetato, norborneno, norbornadieno, dicitlopentadieno e CDCl_3 , de origem Aldrich, foram usados como adquiridos. Metanol, dmso, clorofórmio e acetona foram de origem Panreac de grau HPLC e usados sem purificação adicional. Anilina foi destilada por fracionamento e a pureza do dmso foi atestada por RMN de ^1H .

3.2. Síntese dos complexos

3.2.1. Síntese do complexo precursor *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_3(\text{O-dmso})]$, complexo 1

O complexo **1** foi preparado com modificações do método reportado por Evans.³¹ Em 5 mL de dmso (70 mmol), 800 mg de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (3,0 mmol) foram dissolvidos, e a solução permaneceu em refluxo por 5 minutos. O balão foi retirado do banho, resfriado, e adicionou-se acetona gelada (20 mL), formando o complexo de coloração amarelo claro. Após filtração, o composto foi recristalizado em uma solução quente de dmso/acetona (1:6),³⁵ separado por filtração, lavado com acetona e seco a vácuo.

fac- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_3(\text{O-dmso})]$: M.M. = 483,9 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Rend.: 93%. Calculado para $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{RuS}_4$: C 19,83; H 4,99 %. Experimental: C 19,91 e H 5,14 %.

3.2.2. Síntese do *trans,cis,cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{NH}_2\text{Ph})_2]$, complexo 2

Em uma mistura de metanol (10 mL) e anilina (1,1 mmol) foram dissolvidos 175 mg (0,36 mmol) do complexo **1**. A solução foi agitada e mantida em refluxo durante 3 horas na ausência de luz. Após 48 horas a frio, o complexo resultante foi isolado na forma de cristais finos de coloração marrom alaranjados, separado por filtração, lavado com metanol e seco a vácuo.

trans,cis,cis- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{NH}_2\text{Ph})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$: M.M. = 532,0 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Rend.: 63%. Calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{RuS}_2$: C 36,0; H 5,30 e N 5,26 %. Experimental: C 35,7; H 5,34 e N 5,15 %.

3.2.3. Síntese do *fac*-[RuCl₂(S-dms₂)₃(NH₂Ph)], complexo 3

Em uma mistura de metanol/clorofórmio (10:5 mL) e anilina (0,8 mmol) foram dissolvidos 200 mg (0,4 mmol) do complexo 1. A solução foi agitada por 2 horas à temperatura ambiente na ausência de luz. O precipitado amarelo claro foi filtrado, lavado com acetona e seco a vácuo.

fac-[RuCl₂(S-dms₂)₃(NH₂Ph)]: M.M. = 498,5 g.mol⁻¹. Rend.: 76%. Calculado para C₁₂H₂₅Cl₂NO₃RuS₃: C 28,86; H 5,16 e N 2,80 %. Experimental: C 28,84; H 5,05 e N 3,19 %.

A Figura 11 ilustra a rota de síntese para os três complexos e suas respectivas cores.

Figura 11 – Rota de síntese e coloração dos complexos 1, 2 e 3.

Fonte: Autoria própria.

3.3. Polimerizações

3.3.1. Procedimento para a ROMP de NBE, NBD e DCPD

A massa de monômero foi dissolvida em 2 mL de CHCl_3 em atmosfera de argônio. Adicionou-se 1 mg de complexo (**1**, **2** ou **3**) e 5 μL de EDA. Variou-se as condições de razão molar $[\text{monômero}]/[\text{complexo}]$, tempo (5 ou 30 min) e temperatura (25 ou $50 \pm 1^\circ\text{C}$) de reação. O polímero foi precipitado adicionando 5 mL de metanol, isolado e seco em estufa a vácuo antes da pesagem. Os rendimentos das reações de polimerizações foram determinados gravimetricamente quando a massa do polímero isolado ficou constante. Os experimentos foram realizados no mínimo três vezes, sendo que os valores apresentados são médias aritméticas com no máximo 10% de erro. Erros gravimétricos podem ser associados às variações nos rendimentos obtidos.

3.3.2. Procedimento para polimerização com adições em batelada

O procedimento de polimerização com adições sucessivas de monômero em intervalos de tempo pré-estabelecidos pode também ser denominado como reação em batelada. Nas reações em batelada (**B**), nos intervalos de 10 em 10 min, foram adicionadas as quantidades de monômero referente às razões molares $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 500; 500; 1000; 1000$ e 2000 em balão com 8 mL de CHCl_3 . Nas reações diretas (**D**) o procedimento é semelhante ao do item 3.3.1 sendo adicionadas quantidades referentes à razão molar $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ logo no início da polimerização. Após 50 min de reação, os polímeros foram precipitados adicionando 5 mL de CH_3OH , isolados e secos em estufa a vácuo antes da pesagem.

3.3.3. Procedimento para caracterização dos poliNBEs

Para os poliNBEs isolados, foram determinados os valores de massas moleculares e IPDs por GPC, bem como as estereosseletividades por RMN de ^{13}C . Para as análises por cromatografia (GPC), as amostras de poliNBE foram preparadas dissolvendo-se completamente 10 mg de polímero em 1 mL de CHCl_3 . As amostras foram filtradas antes de serem injetadas no cromatógrafo. Para análises de RMN de ^{13}C , 10 mg das amostras de poliNBE foram dissolvidas em 0,6 mL de CDCl_3 .

3.3.4. Procedimento para a copolimerização

Em um típico experimento de copolimerização, NBE e NBD ou DCPD foram dissolvidos em CHCl_3 (2 mL) a 50 °C para resultar em uma razão molar NBE:NBD (0,8 : 0,2; 0,6 : 0,4; 0,4 : 0,6 ou 0,2 : 0,8) com uma razão $[\text{monômero}]_{\text{total}}/[\text{Ru}]$ de 5000 para 1 μmol de Ru e o mesmo com NBE:DCPD.

3.3.5. Polimerização acompanhada por RMN de ^1H

Espectros de RMN de ^1H foram registrados nas seguintes etapas experimentais: etapa A, 20 mg do complexo (**1**, **2** ou **3**) foram dissolvidos em 0,6 mL de CDCl_3 desaerado; etapa B, foi adicionado etildiazoacetato ($1/2[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$); etapa C, excesso de EDA ($20 \times [\text{EDA}]/[\text{Ru}]$) foi adicionado; etapa D adicionou-se 20 mg de norborneno.

3.3.6. Procedimento geral para ROMP de NBE na presença de excesso dos ligantes

Reações de polimerização na presença de excesso de dmso ou anilina foram realizados adicionando 10 μmol de cada composto as soluções dos complexos (2 μmol em 2,0 mL CHCl_3). Então, procedimentos típicos de polimerização foram conduzidos por 5 min a 50 °C.

3.4. Instrumentação

Análise elementar (CHN) foi realizada em um Perkin-Elmer CHN 2400 do Instituto de Química-USP de São Paulo. Os espectros de EPR foram obtidos utilizando um Bruker ESP 300C apparatus (X-band) equipado com modulador de frequência HP 52152A e um probe de cavidade TE102 a 77 K. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho foram registrados num espectrofotômetro de Infravermelho com transformada de Fourier da marca Bomem MB 102, no intervalo de 4000 e 250 cm^{-1} com resolução de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ e 32 scans. As amostras foram preparadas em forma de pastilhas de iodeto de cério (CsI) na razão em massa 1:100 de complexo: CsI . Espectros de RMN foram registrados em espectrômetro 500 MHz da marca Agilent Technologies – modelo 500/54 Premium Shielded operando nas frequências de 499,84 MHz e 125,7 MHz para os núcleos de ^1H e ^{13}C , respectivamente. As amostras foram preparadas em atmosfera inerte a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ em CDCl_3 e transferidas via cânula para os tubos de 5 mm. Os deslocamentos químicos (δ) reportados são relativos ao tetrametilsilano (TMS).

Espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foram registrados na região de 700 a 250 nm, no espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo UV-2600, acoplado com um controlador de temperatura Shimadzu CPS-240A. As medidas foram realizadas em soluções de concentração 2×10^{-3} mol.L⁻¹ das amostras em clorofórmio (CHCl₃), em atmosfera inerte e usando cubetas de quartzo com 10 mm de caminho ótico. Cristais do complexo *trans,cis,cis*-[RuCl₂(S-dmso)₂(NH₂Ph)₂] (**2**) foram obtidos após redução do volume da mistura reacional e crescimento a frio por 72 horas. Os dados foram coletados utilizando radiação Mo-K α (λ = 71,073 pm) em um difratômetro Bruker APEX II Duo. Procedimento padrão foi aplicado para a redução de dados e correção de absorção. A estrutura foi resolvida com programa SHELXS97,⁴⁸ usando métodos diretos. Todos os átomos não hidrogênicos foram refinados com parâmetros de deslocamento anisotrópico com programa SHELXL2014. Os átomos de hidrogênio foram calculados a posições idealizadas usando a opção “*riding model*” do programa SHELXL2014.⁴⁹ As massas molares (M_w e M_n) e as distribuições de massas molares (IPD) dos polímeros foram determinados por cromatografia de permeação em gel (GPC/SEC). Utilizou-se um sistema Shimadzu 77251 equipado com duas colunas em série (PLgel 5 mm MIXED-C: 30 cm, ϕ = 7.5 mm) usando CHCl₃ de grau HPLC como eluente a 35 °C com um fluxo de 1 mL.min⁻¹. Permeação seletiva da coluna no intervalo de operação de 200 a $2,0 \times 10^6$ g.mol⁻¹ (equivalentes PS). As amostras foram preparadas dissolvendo-se 10 mg de polímero em 1 mL de CHCl₃ e filtradas em microfiltros (diâmetro 33 mm e poro 0,45 μ m) antes de serem injetadas. O sistema foi calibrado com 10 padrões de diferentes polímeros de estireno com massas moleculares na faixa de 575 a 2.851.000, de origem *Polymerlabs/Varian*.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Desde a sua descoberta, o complexo *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(O-dmso)] (**1**) tem sido cada vez mais usado como precursor catalítico em sínteses de compostos de Ru, devido a sua fácil preparação, manipulação e reatividade versátil.⁵⁰ Neste trabalho, foram preparados os novos complexos *trans,cis,cis*-[RuCl₂(S-dmso)₂(NH₂Ph)₂] (**2**) e *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(NH₂Ph)] (**3**), seguidos da investigação da atividade catalítica em ROMP e ROMCP.

4.1. Caracterização dos complexos 1, 2 e 3

Os valores obtidos nas análises elementares (CHN) são concordantes com a proposta para as espécies hexacoordenadas **2** e **3** confirmando a substituição de ligantes dmso em *fac*-[RuCl₂(O-dmso)(S-dmso)₃] por moléculas de anilina. A diferença em porcentagem de erro está dentro do limite aceitável na literatura.

No estado sólido, os complexos isolados não apresentaram sinais nos espectros de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Isto sugere que o átomo de Ru encontra-se no estado de oxidação 2+ com configuração eletrônica d⁶ de spin baixo.

4.1.1. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

Espectros vibracionais de **1-3** auxiliam na caracterização dos grupos vibracionais presentes nas moléculas⁵¹ (Figura 12). O espectro do ligante anilina livre é apresentado na Figura 33 (APÊNDICE A).

Pelas composições moleculares, sugere-se que existem dois íons Cl⁻ em cada molécula, os quais podem estar dispostos na posição *cis* ou *trans* em relação ao centro metálico. Geralmente, a posição *trans* é característica de um estiramento bem definido (ν_a), enquanto a posição *cis* por dois estiramentos (ν_a e ν_s).⁵² Nos espectros de IV de **1** e **3** são observadas duas bandas (Tabela 2), sugerindo que os íons Cl⁻ estão *cis* posicionados. Atribuições semelhantes foram feitas para o complexo *fac*-[RuCl₂(S-dmso)₃(NH₃)],⁵³ onde as frequências de $\nu(\text{Ru-Cl})$ estão em 338 e 303 cm⁻¹. A banda em 326 cm⁻¹ para **2** sugere que os íons cloretos estão em posição *trans*, semelhante ao reportado para o complexo de mesma configuração, *trans,cis,cis*-[RuCl₂(dmso)₂(NH₃)₂],⁵³ onde $\nu(\text{Ru-Cl}) = 325 \text{ cm}^{-1}$. Estas atribuições devem ser consideradas tentativas uma vez que as bandas de absorção estão próximas da extremidade inferior do equipamento usado.

Figura 12 - Espectros vibracionais na região do infravermelho de **1**, **2** e **3**, em CsI (1:100).

Fonte: Autoria própria.

Estiramentos da ligação N-H do ligante anilina são observados nos espectros de **2** e **3**, ambos deslocados em relação ao ligante anilina livre, confirmando a coordenação da amina.

Espectros de IV são geralmente usados para distinguir se o átomo ligante no dmsó é o enxofre (S-dmsó) ou o oxigênio (O-dmsó). Nos espectros de **2** e **3**, observa-se a ausência de banda com intensidade significativa na faixa de 920-930 cm^{-1} característica de $\nu(\text{S}=\text{O})$ (Figura 12). Observa-se também o desaparecimento da banda próxima a 480 cm^{-1} , característica do $\nu(\text{Ru}-\text{O})$ indicando que **2** e **3** não possuem ligantes do tipo O-dmsó.³²

O ligante O-dmsó no complexo **1** foi substituído pela anilina, um ligante doador σ , sem presença de orbitais que possam realizar ligação π . Nos complexos **2** e **3** a ligação Ru-S é fortalecida pela retrodoação $d\pi \rightarrow \pi^*$ com consequente enfraquecimento da ligação S-O.⁵⁴ A importância da contribuição da ligação π em Ru-S é refletida na variação das frequências $\nu(\text{SO})$, as quais são esperadas diminuir com o aumento da retrodoação- π .⁵³ De fato, os valores das frequências de $\nu(\text{S}=\text{O})$ variaram na ordem **1** > **3** > **2**, sugerindo que a retrodoação π é maior em **2**, e isto pode ser devido à presença de duas moléculas de anilina. A menor ocorrência está em **1**. Além das bandas supracitadas, são também os estiramentos reportados na Tabela 2 que asseguram a formação dos novos complexos.

Tabela 2 – Atribuições tentativas das frequências características dos complexos **1- 3** nos espectros vibracionais na região do infravermelho.

Atribuições tentativas	Frequências (cm ⁻¹)		
	Complexo 1	Complexo 2	Complexo 3
$\nu_a(\text{N-H})^{55}$		3268	3262
$\nu_s(\text{N-H})^{55}$		3224	3206
$\nu(\text{C-H})$ do CH_3^{51}	3009, 2917	3031, 2926	3024, 2920
$\beta(\text{NH}_2)^{55}$		1578, 1600	1573, 1598
$\nu(\text{C=C})$ anel ^{51,55}		1495-1471	1494-1469
$\delta_a(\text{CH}_3)^{51}$	1429	1409	1397
$\delta_s(\text{CH}_3)^{51}$	1311	1307	1300
$\nu(\text{S=O})$ S-ligado ^{25,56}	1121, 1095	1076, 1047	1101, 1083
$\nu(\text{S=O})$ O-ligado ^{25,31}	920		
$\rho r(\text{CH}_3)^{57}$		913	922
$\nu(\text{C-N})^{55}$		808	810
$\gamma(\text{C-N})^{55}$		768	775
$\nu_a(\text{CSC})^{25}$	713	721	706
$\nu_s(\text{CSC})^{25}$	677	682	676
$\gamma(\text{NH}_2)^{55}$		538	549
$\nu(\text{Ru-O})^{56,58}$	478		
$\nu(\text{Ru-S})^{56,58}$	426	426	424
$\nu(\text{Ru-Cl})^{53}$	349, 294	326	339, 298
$\nu(\text{Ru-N})^{59}$		405	395

ν , stretching; δ , deformation; δ_s , symmetric deformation; δ_a , asymmetric deformation; ρr , rocking.

Fonte: Autoria própria.

4.1.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Espectros de RMN de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ mostraram absorções típicas para prótons metílicos dos complexos do tipo Ru(II)-dmso e os valores de deslocamento nos espectros são listados na Tabela 3.

Tabela 3 - Deslocamentos químicos (ppm) nos espectros de RMN de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ dos complexos **1, 2** e **3**, relativos ao padrão TMS.

Complexo	^1H dmso-O	^1H dmso-S	^{13}C dmso-O	^{13}C dmso-S
1	2,74 (6H)	3,33 (6H); 3,44 (6H); 3,50 (6H)	38.8	47,7; 46,7; 44,5
2		2,98 (12H)		44.2
3		3,08 (6H); 3,27(6H); 3,46 (6H)		46,6; 46,8; 47,3

Fonte: Autoria própria.

No espectro de RMN ^1H de **1**, singletos em 3,50; 3,44 e 3,33 ppm são atribuídos aos prótons do S-dmso e a 2,74 ppm para O-dmso (Figura 13). Em solução de CDCl_3 comercial, **1** sofre parcial hidrólise, assim como ocorre em solução aquosa, liberando em minutos o ligante O-dmso. Desta forma, mesmo quando registrado imediatamente após a dissolução, no espectro de RMN de ^1H são observados três novos singletos (3,53; 3,47; 3,41 ppm) referente a espécie aqua (*cis, fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmso-S})_3(\text{H}_2\text{O})]$) junto com o sinal em 2,62 ppm do dmso livre.⁵⁸ A dimensão desta hidrólise é dependente da concentração do complexo e do teor de água no solvente usado.

Figura 13 - Espectro de RMN de ^1H de **1**, em CDCl_3 a 26 °C.

Fonte: Autoria própria.

Figura 14 - Espectro de RMN de ^1H do complexo **2**, em CDCl_3 a 26°C .

Fonte: Autoria própria.

Figura 15 - Espectro de RMN de ^1H do complexo **3**, em CDCl_3 a 26°C .

Fonte: Autoria própria.

Nos espectros de RMN de ^1H de **2** e **3** (Figura 14 e Figura 15) são ambos ligados por enxofre e corroboram com as estruturas molecular obtidas pelas técnicas supracitadas. Nestes complexos, hidrólises não são evidenciadas como ocorre com **1**. O espectro de RMN de ^1H de **2** possui um único singlete (12H), atribuído aos prótons metílicos dos dois S-dmso equivalentes e *trans* posicionados aos ligantes anilina (Tabela 3). Para o complexo **3**, três singletos (6H cada) na região do S-dmso são referentes a estes ligantes em um modo facial. Das atribuições tentativas, o sinal em 3,08 ppm é atribuído ao S-dmso *trans* posicionado a anilina no eixo axial do complexo, enquanto os sinais em 3,27 e 3,46 ppm são atribuídos aos S-dmso *trans* posicionados aos cloretos.

Nos espectros dos complexos de **2** e **3**, os sinais na região de 7,0 a 7,5 ppm são atribuídos aos prótons do anel aromático da anilina com 10 H e 5 H, respectivamente. Em ambos os casos, as ressonâncias dos prótons $-\text{NH}_2$ são desblindadas após a coordenação em relação à anilina livre, aparecendo nos espectros dos complexos **2** e **3** como singletos alargados em 5,09 ppm e 5,47 ppm, respectivamente.

Os espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **1-3** são apresentados nas Figuras 36 - 38 (APÊNDICE B), respectivamente. O espectro de RMN de ^{13}C de **1** contém sinais em 47,7 e 46,7 ppm atribuídos aos átomos de carbono *trans* posicionados aos cloretos, o sinal em 44,5 ppm é associado aos carbonos *trans* aos O-dmso e uma ressonância em 38,8 ppm para os carbonos em O-dmso (Figura 36). Os espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ confirma a coordenação do ligante dimetilsulfóxido apenas do tipo S-dmso nos complexos **2** e **3**, sem sinal para O-dmso.

O sinal único na região de S-dmso (44,22 ppm) no espectro do complexo **2** (Figura 37) evidencia a presença de metilas do dmso magneticamente equivalentes, ambos *trans* posicionados às moléculas de anilina. Sinais referentes aos carbonos da anilina coordenada são observados entre 125,7 e 141,5 ppm. A estrutura deste complexo tem sido confirmada pela análise de difração de raios X em monocristal (Seção 4.1.3).

No espectro do complexo **3** (Figura 38), três sinais (46,6; 46,8 e 47,3 ppm) com proporção relativa de 1:1:1 são indício de moléculas de dmso não equivalentes. Os sinais em 47,3 e 46,8 ppm são atribuídos aos carbonos *trans* posicionados aos ligantes Cl^- no eixo equatorial e o sinal em 46,6 ppm ao carbono *trans* ao átomo de N. Sinais referentes aos carbonos da anilina coordenada são observados na região de 122,5 a 142,5 ppm. Com base nos resultados obtidos pela interpretação dos espectros de IV, RMN (^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) sugere-se que **3** possui estrutura *cis*-Cl, *cis*-S e anilina *trans* ao S-dmso no eixo axial.

4.1.3. Determinação de estrutura cristalina por difração de raios x em monocristal

Monocristais de *trans,cis,cis*-[RuCl₂(dms_o)₂(NH₂Ph)₂] (**2**) foram obtidos em CH₃OH sob refrigeração. A estrutura resolvida (Figura 16) confirma a proposta pelas técnicas analíticas e espectroscópicas descritas neste trabalho. O átomo de Ru é coordenado por duas moléculas de S-dms_o *cis* posicionadas, duas moléculas de anilina (*cis* posicionadas) e dois átomos de Cl. Esta estrutura possui também uma molécula de metanol de cristalização.

Uma seleção de distâncias e ângulos de ligação são listados na Tabela 4. Os dados do monocristal do complexo *trans,cis,cis*-[RuCl₂(dms_o)₂(NH₂Ph)₂] e informações detalhadas sobre o refinamento estrutural são mostrados na Tabela 15 (APÊNDICE C).

Figura 16- Estrutura molecular determinada por difração de raios X em monocristal do complexo *trans,cis,cis*-[RuCl₂(dms_o)₂(NH₂Ph)₂] (representação ORTEP).

Fonte: Autoria própria.

O complexo **2** exibe uma coordenação octaédrica distorcida, decorrente das interações estéreas intramoleculares como mostrado pelo alongamento do ângulo de ligação S(1)-Ru(1)-S(2) (93,19(4)°) e consequente estreitamento do ângulo N-Ru-N (86,30(11)°). Isto também é mostrado pelas diferenças em comprimentos de ligação quimicamente equivalentes: 0,012(1) Å para Ru-Cl e 0,018(8) Å para Ru-S *trans* ao N.

Tabela 4 - Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para a estrutura do complexo *trans,cis,cis*-[RuCl₂(S-dms₂)₂(NH₂Ph)₂].

Comprimentos de ligação (Å)			
Ru(1)-N(1)	2,213(3)	S(1)-O(1)	1,481(3)
Ru(1)-N(2)	2,216(3)	S(1)-C(1)	1,784(4)
Ru(1)-S(1)	2,2326(9)	S(1)-C(2)	1,785(5)
Ru(1)-S(2)	2,2514(9)	S(2)-O(2)	1,489(3)
Ru(1)-Cl(1)	2,3876(9)	S(2)-C(4)	1,775(4)
Ru(1)-Cl(2)	2,3997(9)	S(2)-C(3)	1,785(4)
Ângulos de ligação (°)			
N(1)-Ru(1)-Cl(1)	93,21(8)	C(2)-S(1)-Ru(1)	113,74(17)
N(2)-Ru(1)-Cl(1)	88,82(8)	O(1)-S(1)-C(1)	105,2(2)
S(1)-Ru(1)-Cl(1)	91,73(4)	O(1)-S(1)-C(2)	104,5(2)
S(2)-Ru(1)-Cl(1)	89,65(3)	C(1)-S(1)-C(2)	100,1(2)
N(1)-Ru(1)-Cl(2)	84,90(8)	O(2)-S(2)-Ru(1)	113,19(11)
N(2)-Ru(1)-Cl(2)	85,47(8)	C(4)-S(2)-Ru(1)	114,95(16)
S(1)-Ru(1)-Cl(2)	94,01(4)	N(2)-Ru(1)-S(1)	178,62(8)
S(2)-Ru(1)-Cl(2)	91,44(3)	N(1)-Ru(1)-S(2)	171,30(8)
Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)	174,09(4)	N(2)-Ru(1)-S(2)	85,54(8)
S(1)-Ru(1)-S(2)	93,19(4)	N(1)-Ru(1)-N(2)	86,30(11)
N(1)-Ru(1)-S(1)	94,93(8)	O(1)-S(1)-Ru(1)	117,27(13)
C(1)-S(1)-Ru(1)	114,07(16)	O(2)-S(2)-C(3)	105,3(2)
C(3)-S(2)-Ru(1)	116,33(16)	C(4)-S(2)-C(3)	99,7(2)
O(2)-S(2)-C(4)	105,96(18)		

Fonte: Autoria própria.

O cristal do complexo **2** é estabilizado por uma rede de ligações de hidrogênio (Figura 17). Estas ligações envolvem o átomo de oxigênio (**O1**) do dimetilsulfóxido com o hidrogênio (**H1s**) de uma molécula de metanol, enquanto um cloro (**Cl2**) interage com o hidrogênio (**H1b**) do átomo de nitrogênio **N1** da anilina. Informações adicionais sobre as ligações de hidrogênio presentes na estrutura cristalina do complexo **2** podem ser obtidas na Tabela 16 (APÊNDICE C).

Figura 17 - Ligações de hidrogênio presentes na estrutura cristalina do composto *trans,cis,cis*-[RuCl₂(dmsu)₂(NH₂Ph)₂].

Fonte: Autoria própria.

A extensão da retrodoação π pode ser qualitativamente estimada a partir dos dados de comprimento de ligação M-S.²⁵ É interessante observar que a força de ligação em Ru-S transposicionada ao N (2.242 Å) é significativamente mais curta do que em *trans*-[RuCl₂(dmsu)₄] (2,352 Å)²⁷. Isto é provavelmente devido ao aumento da densidade de carga eletrônica no átomo de Ru devido a coordenação de duas moléculas de NH₂Ph. Isto permite o fortalecimento das ligações Ru-S por causa do aumento da habilidade de retrodoação π do rutênio. A contribuição da retrodoação π nas ligações Ru-S é refletida pela variação nas frequências ν (S-O), as quais são esperadas diminuir com o aumento da retrodoação π de Ru para S. De fato, no estado sólido ν (S-O) são 1076, 1047 cm⁻¹ em **2**, 1064, 1043 cm⁻¹ em *trans*-[RuCl₂(S-dmsu)₂(NH₃)₂]⁵³, e 1045 cm⁻¹ em [Ru(NNH₃)₅(dmsu)](PF₆)₂.⁵⁹

4.1.1. Espectroscopia Eletrônica na região do Ultravioleta-Visível

Verificou-se a dinâmica do complexo em solução utilizando a espectroscopia na região do UV-Vis. Os espectros eletrônicos de **1-3** em CHCl₃, a 25 °C, 2×10⁻³ mol.L⁻¹ são apresentados na Figura 18 e nestas condições não foi observada variação espectral por 1 h. Possíveis variações espectrais em função do tempo poderiam ser associadas a mudanças na esfera de coordenação, reações de substituição e/ou dissociação de ligantes no complexo.

Figura 18 – Espectros de absorção na região do ultravioleta visível dos complexos **1**, **2** e **3** em CHCl_3 a 25°C e $[\text{Ru}] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

O espectro eletrônico do complexo **1** apresenta duas bandas na região do ultravioleta com máximos em 307 ($\epsilon \sim 350 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) e em 357 nm ($\epsilon \sim 510 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Na literatura, este complexo apresenta absorções em 305 nm ($\epsilon = 337 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), 350 nm ($\epsilon = 481 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), e foram consideradas como sendo transição centrada no metal e transição do tipo MLCT, respectivamente, mas dentro de uma conotação duvidosa.⁵⁶

Nos espectros de **2** e **3**, observam-se mudanças nas bandas em relação ao complexo **1**, corroborando com a formação de novas espécies. O espectro do complexo com uma única anilina (complexo **3**) apresenta uma banda bem definida em 358 nm ($\epsilon \sim 430 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Já o complexo **2** apresenta uma banda bem definida em 446 nm ($\epsilon \sim 190 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) e um ombro em 328 nm ($\epsilon \sim 390 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) (Figura 18). Os valores de comprimento de onda dessas bandas apresentam correspondência com as absorções nos complexos *trans,cis,cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsso})_2(\text{NH}_3)_2]$ ⁵³ (em H_2O , 428 nm com $\epsilon = 91 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$; 298 nm com $\epsilon = 181 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) e *cis,fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsso})_3(\text{NH}_3)_1]$ ⁵³ (em H_2O , 351 nm com $\epsilon = 321 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).⁵³ Nestes exemplos, não foram discutidas as atribuições quanto aos tipos de transições.

Medidas espectrais das amostras em H_2O , MeOH e dmsso de **2** e **3** foram observados pequenos deslocamentos das bandas de menor energia, os quais podem ser consideradas alargadas e apresentam valores de absorvidades molares na ordem de 200 a $400 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. No presente momento, pode-se pensar que se tratam de bandas de transições de campo

ligante que estão acopladas com transições de transferência de carga; isso em parte vai ao encontro da dúvida das atribuições das bandas no complexo **1**, como discutido acima.

Uma análise mais detalhada do comportamento espectral destes complexos e confirmação da atribuição das transições eletrônicas necessita de cálculos computacionais e experimentos mais minuciosos que se pretende realizar.

Entretanto, tentativamente, algumas observações podem ser realizadas considerando as localizações dos ligantes doadores- σ (anilina), ligantes doadores- σ/π (íons Cl^-), e o átomo do ligante dmso ligado ao metal (S-dmso ou O-dmso). Observa-se que em **3** permaneceu uma banda de absorção na região de 350 nm que poderia ser atribuída como MLCT em conformidade com a atribuição a **1**, segundo a literatura, dada o sinergismo S-Ru-Cl e N-Ru-S, mas isso contraria algumas outras discussões na literatura, até mesmo considerando os baixos valores de ϵ .⁶⁰ A transição de maior energia em **1**, que é atribuída como MC, pode estar encoberta ou deslocada para região de maior energia em **3** e não é observada na faixa espectral analisada.

No caso de **2** não existe o sinergismo S-Ru-Cl, mas tem-se o sinergismo S-Ru-N. Pode-se então associar que a suposta banda de MLCT foi deslocada para menor comprimento de onda, devido ao sinergismo S-Ru-N e a banda MC foi deslocada para maior λ dado a presença dos dois cloretos *trans* posicionados. A presença de dois Cl *trans* posicionados acarreta no deslocamento espectral para menor energia como observado na isomerização fotoinduzida de **1**.³⁵

4.2. Atividade catalítica dos complexos em ROMP

4.2.1. Atividade catalítica na ROMP de NBE

Com o objetivo de determinar os melhores parâmetros para a ROMP usando **1-3** investigou-se a variação das razões molares de $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$, tempo e temperatura de reação.

Na ausência de etildiazoacetato (EDA) não foi observada polimerização a 25 °C por até 90 min de reação. Isso demonstra a necessidade da reação com um composto que seja fonte de carbeno para a formação da espécie metal-carbeno, a qual reagirá com o monômero iniciando a reação de ROMP (Figura 4). Em estudos realizados por nosso grupo de pesquisa⁴⁵⁻⁴⁷ foi demonstrado que a variação na concentração de EDA influencia diretamente na atividade catalítica dos catalisadores. Ocorre aumento nos rendimentos e nos valores de

M_w quando utilizou-se a razão molar até $[EDA]/[Ru] = 28$. Para razões $[EDA]/[Ru] > 28$ os valores de rendimento apresentaram diminuição acentuada, onde uma quantidade excessiva de EDA provavelmente compete com o monômero na coordenação com o metal. Dessa forma, adotou-se a razão molar $[EDA]/[Ru] = 28$ em todos os experimentos de ROMP no presente trabalho.

Em polimerizações em função da razão molar $[NBE]/[Ru]$ diferentes massas de NBE foram usadas e manteve-se constante a concentração de complexo. PoliNBE foi obtido em diferentes razões molares de $[NBE]/[Ru]$ usando **1**, **2** ou **3** usando $[EDA]/[Ru] = 28$ a 50 °C por 5 min de reação (Tabela 5).

Tabela 5 - Dependência dos valores de rendimento, M_w , M_n e IPD em função da razão molar $[NBE]/[Ru]$ na ROMP de NBE usando **1**, **2** ou **3** a 50 °C por 5 min em $CHCl_3$ (2 mL); $[EDA]/[Ru] = 28$.

Complexo	$[NBE]/[Ru]$	Rendimento (%)	M_w (10^5 g.mol^{-1})	M_n (10^5 g.mol^{-1})	IPD (M_w/M_n)
1	1000	60	1,4	0,7	1,9
	3000	70	1,0	0,5	2,1
	5000	63	3,1	1,3	2,3
	7000	42	2,2	0,9	2,4
	10000	27	2,5	0,9	2,7
2	1000	53	1,3	0,7	1,8
	3000	56	1,5	0,4	3,5
	5000	73	5,3	2,4	2,2
	7000	53	3,1	1,1	2,8
	10000	41	4,7	1,4	3,4
3	1000	83	1,2	0,6	2,0
	3000	74	3,1	1,2	2,5
	5000	79	7,7	2,7	2,9
	7000	65	5,7	2,4	2,4
	10000	51	5,2	2,2	2,4

Fonte: Autoria própria.

Os rendimentos dos poliNBEs para **1** e **3** mantiveram-se sem variação significativa no intervalo de razão molar $[NBE]/[Ru]$ de 1000 a 5000, enquanto com o complexo **2** aumentaram até $[NBE]/[Ru] = 5000$. Razões $[NBE]/[Ru] > 5000$ resultaram na diminuição dos rendimentos nos três casos (Tabela 5). Valores de M_w na ordem de 10^5 g. mol^{-1} foram obtidos para todos os poliNBEs variando-se a concentração de monômero e, de maneira geral, as cadeias poliméricas aumentaram na faixa de $[NBE]/[Ru]$ de 1000 até 5000. Os valores de

M_w diminuem para razão molar $[NBE]/[Ru] = 7000$. Os valores de rendimentos são sempre maiores com o complexo **3** e a espécie **1** é a que mais sofre desativação com o aumento da concentração molar do monômero.

Os menores rendimentos e valores de M_w podem ser devidos à gelificação do meio reacional e ao “efeito gaiola”, onde a espécie catalítica (metal-carbeno) é enovelada pela própria cadeia polimérica (Figura 19).⁶¹ Em ambos casos, a aproximação do monômero ao centro metálico é dificultada afetando a etapa de propagação o que retarda o crescimento do polímero.

Figura 19 – Ilustração do “efeito gaiola”, que resulta no confinamento das espécies pelas cadeias poliméricas.

Fonte: CARVALHO-JÚNIOR, V. P., 2012, dissertação, p. 56.⁶¹

Considerando que os resultados com razão molar de $[NBE]/[Ru] = 5000$ mostraram-se como boa condição para reação de ROMP, nas polymerizações seguintes usou-se essa razão para avaliar a atividade catalítica dos complexos em função do tempo e temperatura de reação. Os resultados obtidos para os experimentos com razão molar $[NBE]/[EDA]/[Ru] = 5000/28/1$, a 25 ou 50 °C, por 5 ou 30 min, estão apresentados na Tabela 6.

Quando as polymerizações são realizadas a 25 °C, usando **1**, **2** ou **3** os rendimentos para os poliNBEs são maiores com 30 min do que com 5 min de reação. Propõe-se que o aumento do tempo de reação permita o crescimento das cadeias poliméricas em temperatura branda. Enquanto nas sínteses a 50 °C, a variação no tempo de reação de 5 para 30 minutos não influencia significativamente nos valores de rendimento.

Tabela 6 - Dependência dos valores de rendimento, M_w , M_n e IPD em função dos tempos e temperaturas de reação na ROMP de NBE usando os complexos **1**, **2** e **3**; $[NBE]/[EDA]/[Ru] = 5000/28/1$ em $CHCl_3$ (2 mL).

Temperatura (± 1 °C)	Complexo	Tempo (min)	Rendimento (%)	M_w (10^5 g.mol $^{-1}$)	M_n (10^5 g.mol $^{-1}$)	f	IPD (M_w/M_n)
25	1	5	63	3,3	1,3	2,3	2,6
		30	85	7,3	3,0	1,3	2,4
	2	5	63	9,2	4,8	0,62	1,9
		30	83	6,4	2,9	1,3	2,2
	3	5	51	4,5	1,5	1,6	3,0
		30	74	5,6	2,2	1,6	2,5
50	1	5	63	3,1	1,3	2,3	2,3
		30	72	3,0	1,0	3,4	2,9
	2	5	73	5,3	2,4	1,4	2,2
		30	67	8,1	4,8	0,66	1,7
	3	5	79	8,3	2,6	1,4	3,2
		30	75	4,0	1,6	2,2	2,5

$f = \text{eficiência de iniciação} = (M_{n, \text{teor.}}/M_{n, \text{exp.}})$ com $M_{n, \text{teor.}} = ([\text{monomer}]_0/[\text{iniciador}]_0) \times M.M(\text{monômero}) \times \text{conversão}$.⁶²

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 6, apenas com exceção da condição de 25°C/30 min de reação, os complexos **2** e **3** produzem cadeias poliméricas com maior M_w em relação ao **1**. Nas polymerizações por 30 min, quando a temperatura de reação aumenta há um decaimento nos valores de rendimento e M_w . Essa queda pode estar associada a ocorrência de reações secundárias, tais como transferência de cadeia inter- e intramolecular, ilustradas na Figura 20.¹⁶ A média numérica experimental dos pesos moleculares (M_n) são próximas aos valores teóricos quando o complexo **2** é usado. Já no caso dos polímeros obtidos com **1** e **3**, os valores de f (fator de eficiência) maiores, bem como os de IPDs são os indicativos da ocorrência dessas reações secundárias.⁶²

Figura 20 – Reações de transferência de cadeia acompanhadas em ROMP.

Fonte: Adaptação de Martins (2018) a partir de Sutthasupa, S. et al., 2010, p. 906.¹⁶

Complexos do tipo amina-Ru-dmso, tais como $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_{4-x}(\text{N})_x]$ onde $x =$ imidazol, benzimidazol, piridina ou 2-metil-imidazol apresentaram rendimentos muito baixos em ROMP de NBE.⁴⁶ Estes pré-catalisadores possuem ligantes com caráter eletrônico que estabilizam os eixos N-Ru-S, bem como o Cl-Ru-S por interações *trans* cooperativas. Consequentemente, este sinergismo eletrônico estabiliza o centro metálico dificultando a dissociação de ligantes e afetando a eficiência em ROMP.

Com base nos resultados obtidos, pode-se inferir que a atividade catalítica em ROMP de NBE usando os complexos **2** e **3** é mais eficiente. Isto pode ser devido à presença de anilina com menor caráter doadora eletrônica comparada às aminas citadas acima. Nos complexos **2** e **3** a labilização de ligantes não deve ser dificultada pelo sinergismo eletrônico N-Ru-S e desta forma a reação de substituição via um mecanismo de natureza dissociativa deve ser favorecida.⁴⁶

4.3. Reações com adições em batelada ou direta de NBE

Experimentos de polimerizações de NBE foram realizados adicionando novas quantidades de monômero à solução de 500; 500; 1000; 1000 e 2000 equivalentes ($[\text{monômero}]/[\text{Ru}]$) para os complexos **1**, **2** e **3**. Este sistema foi denominado de reação em batelada (**B**). Após cada adição, considerou-se que o máximo de monômero foi consumido com 10 min de reação em cada caso, então se adicionava nova quantidade de NBE.

Os experimentos também foram conduzidos com adição direta (**D**), onde 5000 equivalentes ($[\text{monômero}]/[\text{Ru}]$) foram adicionados de uma única vez. A temperatura de reação usada foi de 25 °C devido aos melhores resultados obtidos a temperatura branda (Tabela 7).

Tabela 7– Valores de rendimentos, M_w , M_n e IPDs obtidos para reações de ROMP de NBE com adição em batelada ou direta de monômero usando os complexos **1**, **2** e **3**; $[\text{NBE}]/[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 5000/28/1$ em CHCl_3 (8 mL), a 25 °C; reações em batelada (**B**) e direta (**D**).

Complexo	Adição	Tempo (min)	Rendimento (%)	$M_w (\times 10^5)$ (g.mol^{-1})	$M_n (\times 10^5)$ (g.mol^{-1})	IPD (M_w/M_n)
1	B	10 em 10	10,9	1,3	0,6	2,3
2			40,6	4,0	2,3	1,8
3			45,2	2,4	1,3	1,9
1	D	50	90,6	1,6	0,7	2,2
2			83,1	4,5	2,7	1,7
3			99,2	5,4	2,9	1,9

Fonte: Autoria própria.

Para os experimentos com adições em batelada esperava-se obter cadeias mais longas, com baixa polidispersividade quando comparadas com o método de adição direta de NBE. Embora os valores de massa molecular entre **(B)** e **(D)** sejam próximos, pôde-se observar que adições diretas **(D)** favoreceram a formação quantitativa de poliNBEs. Uma explicação para este caso pode estar relacionada a uma vantagem termodinâmica em que a concentração grande de monômeros favorece a reação ROMP.^{3,8,9} Portanto, pode-se dizer que a reatividade dos complexos é menor quando a reação é iniciada com pequenas quantidades de monômero.

4.3.1. Caracterização dos poliNBEs

Na ROMP de NBE, o anel ciclopentadieno e uma ligação dupla são preservados. A estrutura *cis/trans* na ligação dupla depende do catalisador utilizado.⁶³ Considerando a orientação das unidades ciclopentano ao redor da dupla ligação C=C do polímero (Figura 21).

Figura 21 – Estruturas para *cis*-poliNBE e *trans*-poliNBE.

Fonte: Adaptação de Martins (2018) a partir de FONSECA, L. R., 2016, p. 72.⁶⁴

A espectroscopia por RMN de ^{13}C pode fornecer uma grande quantidade de informações sobre o isomerismo na microestrutura de polímeros.⁸ Nos espectros de poliNBE, todos os carbonos são sensíveis a configuração dos dois mais próximos das duplas ligações, enquanto os carbonos olefínicos são sensíveis às três ligações duplas mais próximas, mesmo que a terceira esteja cinco ligações distante. Assim, poderão ser determinadas pelos espectros de ^{13}C a geometria nas duplas ligações quanto à isomeria *cis* ou *trans* e a ocorrência de distribuição em bloco *cis/trans*.

Os poliNBEs obtidos usando os complexos **1**, **2** e **3** nas razões molares $[\text{NBE}]/[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 5000/28/1$, por 5 min a 25 e 50 °C em CHCl_3 foram caracterizados por RMN ^{13}C para determinar o conteúdo *cis* (σ_c) de cada polímero (Figura 21). Os valores de σ_c foram calculados pela equação $\sigma_c = (cc+ct)/(cc+ct+tc+tt)$ e representam a porcentagem *cis*-

poliNBE quantitativamente, considerando a rotação das unidades ciclopentano ao redor da dupla ligação C=C do polímero.⁸ Os espectros de RMN ^{13}C dos poliNBEs sintetizados com **1**, **2** e **3**, representados nas Figuras 40 - 42 (APÊNDICE E) são similares e a atribuição de cada sinal foi realizada conforme mostrado na Figura 22.

Figura 22 – Atribuição dos sinais no espectro de RMN ^{13}C do poliNBE obtido com complexo **3** por 5 min a 50 °C.

Fonte: Autoria própria.

As proporções relativas das sequências de pares da ligação C=C, denominadas unidades *trans-cis* (*tc*), *trans-trans* (*tt*), *cis-cis* (*cc*) e *cis-trans* (*ct*) foram determinadas a partir dos sinais dos carbonos $\text{C}^{1,4}$, $\text{C}^{5,6}$, C^7 e $\text{C}^{2,3}$ nos espectros de RMN ^{13}C dos poliNBEs (Tabela 8).

Tabela 8 – Valores de σ_c para poliNBEs sintetizados com os complexos **1**, **2** ou **3** por 5 min em 2 mL de CHCl_3 a 25 ou 50 °C.

Atribuições	δ (ppm)	σ_c					
		Complexo 1		Complexo 2		Complexo 3	
		25 °C	50°C	25 °C	50°C	25 °C	50°C
$\text{C}^{1,4} - ct$	38,41						
$\text{C}^{1,4} - cc$	38,65						
$\text{C}^{1,4} - tt$	43,14	0,44	0,49	0,48	0,49	0,49	0,54
$\text{C}^{1,4} - tc$	43,40						
$\text{C}^{5,6} - tt$	32,20						
$\text{C}^{5,6} - tc$	32,35						
$\text{C}^{5,6} - ct$	32,97	0,43	0,46	0,47	0,50	0,51	0,52
$\text{C}^{5,6} - cc$	33,10						
$\text{C}^7 - tt$	41,37						
$\text{C}^7 - ct; tc$	42,08	0,46	0,48	0,47	0,50	0,49	0,51
$\text{C}^7 - cc$	42,76						
$\text{C}^{2,3} - t$	133,01						
$\text{C}^{2,3} - c$	133,88	0,44	0,48	0,50	0,49	0,48	0,52

Fonte: Autoria própria.

Catalisadores que possuem ligantes com menor ângulo de cone podem permitir a torção do monômero com maior eficiência.⁸ Isto favorece a formação da conformação *trans* dos grupos ao redor da dupla ligação C=C do polímero. Por exemplo, o RuCl₃ produziu 100% de poliNBE *trans* em ROMP, devido a ausência de impedimento estereo.⁶⁵ Os valores de σ_c não possuem diferença significativa quando compara-se os resultados para os poliNBEs obtidos com **1**, **2** ou **3** a 25 ou 50 °C (Tabela 8). A média desses valores é de $\sigma_c \approx 0,5$, e pode-se inferir que os valores de ângulo de cone dos ligantes ancilares, nestes casos, não determinam a estereoquímica dos poliNBEs.

Tem sido previamente proposto que poliNBE é formado com alta concentração de unidades *cis* quando a espécie propagante é muito reativa.^{66,67} Possivelmente as frações equivalentes de *cis* e *trans* são indicativos de uma espécie propagante com reatividade mais controlada, nestes casos.

A distribuição das duplas ligações *cis* e *trans* em uma dada cadeia polimérica pode ser expressa por dois parâmetros: $r_c = (cc)/(ct)$, indicando formação *cis* após *cis* versus a formação *trans* após *cis*, e $r_t = (tt)/(tc)$, indicando formação *trans* após *trans* versus formação *cis* após *trans*.⁶⁵ O valor do produto, $r_c.r_t$, é uma medida da formação de blocos de ligações *cis* e *trans* (Tabela 9).

Tabela 9 - Dependência dos valores de $r_c.r_t$ para poliNBEs obtidos com os complexos **1**, **2** e **3** nas razões molares [NBE]/[EDA]/[Ru] = 5000/28/1 por 5 min, variando temperatura de reação.

Complexo	$r_c.r_t$	
	25 °C	50°C
1	1,1	1,5
2	1,1	1,2
3	1,2	1,4

Fonte: Autoria própria.

Para poliNBEs com maiores conteúdos *cis*, a distribuição é geralmente do tipo em bloco de ligações *trans* e *cis* com $r_c.r_t$ alcançando valores de 8 ou mais. Os valores de $r_c.r_t$ obtidos estão próximos de 1 e caracterizam uma distribuição do tipo random, onde a probabilidade de formação de ligação dupla *cis* é independente da configuração da ligação dupla anterior.⁸

4.3.2. Atividade catalítica na ROMP de NBD

A implicação da variação da razão molar $[NBD]/[Ru]$ nos valores de rendimento dos poliNBDs obtidos em reações com os complexos **1**, **2** e **3**, razão molar $[EDA]/[Ru] = 28$ por 5 min a 50 °C é apresentada na Tabela 10. Os valores de rendimento aumentam quando a razão molar $[NBD]/[Ru]$ aumenta de 1000 até 5000 com os complexos **2** e **3** alcançando 34 e 26% de rendimento, respectivamente. As reações com concentrações de monômero $[NBD]/[Ru] > 5000$ resultaram em rendimentos mais baixos com estes dois complexos.

Tabela 10 - Valores de rendimento em função da razão molar $[NBD]/[Ru]$ na ROMP de NBD usando os complexos **1**, **2** ou **3** por 5 min em $CHCl_3$ (2 mL) a 50°C; $[EDA]/[Ru] = 28$.

$[NBD]/[Ru]$	Rendimento (%)		
	1	2	3
1000	5,4	17	7,8
3000	6,3	36	15
5000	6,0	34	26
7000	4,5	6,7	9,9
10000	6,6	8,6	6,9

Fonte: Autoria própria.

O NBD possui duas insaturações no biciclo e a segunda insaturação também é um sítio ligante, onde pode ocorrer ROMP. Assim, cadeias poliméricas com entrecruzamento de ligações podem ser formadas causando a insolubilidade desses poliNBD em $CHCl_3$. Se a cadeia fosse linear, a exemplo do poliNBE, possivelmente os polímeros seriam solúveis.

Considerando que a implicação da razão molar de $[NBD]/[Ru] = 5000$ mostrou-se como boa condição para reação de ROMP de NBD, as polymerizações prosseguiram para investigar a dependência dos rendimentos nas sínteses de poliNBDs em função do tempo, por 5 ou 30 min, e temperatura de reação (Figura 23).

Figura 23 - Dependência do rendimento em função dos tempos e temperaturas de reação para ROMP de NBD usando os complexos **1**, **2** e **3** em CHCl_3 (2 mL); $[\text{NBD}]/[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 5000/28/1$.

Fonte: Autoria própria.

A 25 °C, os rendimentos de poliNBDs usando o complexo **2** não variam com o aumento do tempo de reação. Nesta mesma temperatura para os complexos **1** e **3** ocorre um aumento nos rendimentos, sendo os valores muito mais significativos no caso com **3**. Um aumento expressivo nos rendimentos também ocorreu com a elevação da temperatura para 50 °C com os complexos **2** e com uma melhora usando **3**. O complexo **1** não sofre influência relevante do tempo e temperatura de reação.

Os baixos rendimentos obtidos para ROMP de NBD em relação ao NBE podem ser explicados considerando a menor tensão anelar do NBD e também a possibilidade de quelação deste monômero ao centro metálico.⁸

Reações de ROMP com monômeros com anéis de 3, 4 e 8 membros são favorecidos termodinamicamente.⁸ No entanto, monômeros com mais de uma dupla ligação são termodinamicamente menos favoráveis devido a diminuição da tensão anelar. Desta forma, NBD será mais dificilmente polimerizado, dando origem a menores rendimentos de poliNBD em relação ao NBE, por exemplo.

Como já discutido na literatura,⁶⁸⁻⁷⁰ NBD pode ser ligado por uma das duplas ligações (mono-coordenado) ou pelas duas duplas ligações (duplo-coordenado) num modo quelante, como ilustrado na Figura 24. Em sistemas onde o catalisador é gerado *in situ*, a quelação compete na reação do metal com a espécie carbeno e interfere na formação da espécie metal-

carbeno.⁶⁵ Quando a espécie duplo-coordenada (quelada) é formada o complexo torna-se estável levando à desativação do catalisador.

Figura 24 – Ilustração da mono e dupla-coordenação do NBD ao centro metálico.

Fonte: Adaptação de Martins (2018) a partir de FONSECA, L. R., 2016, p. 82.⁶⁴

Possivelmente, o aumento do tempo de reação fornece o período adicional necessário para que o monômero difunda até o catalisador na cadeia propagante com ligações cruzadas. Em adição, altas temperaturas podem desfavorecer a dupla coordenação e, conseqüentemente, maiores rendimentos podem ser obtidos a 50 °C.

O complexo **1** apresenta um perfil de saturação nos valores de rendimentos de poliNBDs (Tabela 10 e Figura 23). Diante dos rendimentos baixos e constantes, sugere-se que nas polimerizações com o complexo **1** possa estar ocorrendo a desativação do catalisador, causado pela quelação do monômero ao centro metálico. Nas polimerizações com os complexos **2** e **3** a formação da espécie metal-carbeno também pode ser dificultada e, conseqüentemente, o período de indução será mais longo. Mesmo assim, observa-se que a atividade catalítica dos complexos com anilina em reações de ROMP de NBD é mais eficiente em relação ao complexo **1**.

Pode-se observar que a modulação da natureza eletrônica e impedimento estérico dos ligantes ancilares na espécie catalítica podem dar origem a maiores rendimentos nas polimerizações. A maior atividade catalítica dos complexos **2** e **3** pode estar associada principalmente a presença de amina na espécie ativa, capaz de ajustar a esfera de coordenação do catalisador para as etapas da ROMP.

4.3.3. Atividade catalítica na ROMP de DCPD

As amostras de DCPD são do isômero *endo*-DCPD, visto que os sinais no espectro de RMN de ^{13}C (Figura 39; APÊNDICE D) são concordantes com a literatura.⁴⁰ Polimerizações de DCPD via ROMP foram realizadas nas razões molares $[DCPD]/[EDA]/[Ru] = 5000/28/1$, em 2 mL de $CHCl_3$, a 50 °C variando-se os tempos de reação. (Tabela 11).

Tabela 11 - Valores de rendimento de poliDCPD em diferentes tempos de reação na ROMP de DCPD com os complexos **1**, **2** e **3** em CHCl_3 a 50°C ; $[\text{DCPD}]/[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 5000/28/1$; CHCl_3 (2 mL).

Complexo	Tempo (min)	Rendimento (%)
1	5	21
	30	17
2	5	13
	30	15
3	5	6,4
	30	16

Fonte: Autoria própria.

Com 30 minutos de reação o rendimento aumenta significativamente usando o complexo **3**, já com os complexos **1** e **2** os rendimentos não variam expressivamente com aumento do tempo de reação. Os baixos rendimentos para poliDCPDs, comparados aos obtidos para poliNBEs, podem ser devidos a menor tensão anelar do DCPD⁸ e também a capacidade do *endo*-DCPD de atuar como ligante bidentado.⁶⁵

Os poliDCPDs obtidos com os complexos **1**, **2** e **3** foram insolúveis em CHCl_3 , portanto, não foi possível obter valores de massas moleculares e IPDs dos polímeros. Quase certamente devido à sua estrutura altamente cíclica, poliDCPDs apresentam uma extraordinária dureza e insolubilidade em CHCl_3 . Se a cadeia fosse linear, a exemplo do poliNBE, esperava-se que os polímeros seriam solúveis.

4.3.4. Atividade catalítica em copolimerizações via ROMCP

A síntese de copolímeros via metátese de olefinas é dependente da reatividade do catalisador para formar as díades no crescimento da cadeia polimérica.⁶⁹ A Figura 25 ilustra o mecanismo de ROMCP para formação de díades M2M1 a partir dos monômeros M1 = NBE e M2 = NBD. A formação do intermediário metalociclobutano depende da coordenação e ativação dos diferentes comonômeros.

Figura 25 – Ilustração do mecanismo de ROMCP para formação de díade M2M1; M1 = NBE e M2 = NBD.

Fonte: SILVA SÁ, J. L. et al., 2013, p. 3579.⁶⁹

A diferença entre o monômero NBE e as diolefinas NBD e DCPD pode resultar em uma reatividade diferente se o catalisador apresentar ligantes ancilares com propriedades eletrônicas e estéricas selecionadas.⁶⁹ Assim, a atividade catalítica divergente a partir das respectivas homopolimerizações pode ocorrer quando eles são misturados para gerar copolímeros, devido à diferença na reatividade dos catalisadores para cada comonômero.

Neste trabalho, verificou-se a reatividade dos complexos **1**, **2** e **3** na síntese de materiais copoliméricos dos tipos poli(NBE-*co*-NBD) e poli(NBE-*co*-DCPD) via ROMCP. A dependência dos rendimentos de reação e ocorrência de ligações cruzadas nos materiais isolados nas frações NBE:NBD e NBE:DCPD foram analisadas em função das reatividades dos complexos.

4.3.4.1. Copolimerização de NBE e NBD

Copolímeros de NBE com NBD foram sintetizados via ROMCP variando as frações molares dos comonômeros (20, 40, 60, 80% de NBD) para uma razão molar $[\text{monômero}]_{\text{total}}/[\text{Ru}] = 5000$. As reações foram realizadas em CHCl_3 (2 mL) a 50 °C por 5 min e 30 min, na presença de etildiazoacetato ($[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 28$) e utilizando os complexos **1**, **2** e **3** como pré-catalisadores (Tabela 12).

Tabela 12 - Valores de rendimento de poli(NBE-co-NBD) em função da porcentagem de NBD obtidos com os complexos **1**, **2** e **3** a 50 °C, $[\text{monômero}]_{\text{total}}/[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 5000/28/1$, por 5 min.

Complexo	[NBD]/[NBE]	Rendimento (%)	
		5 min	30 min
1	20	17	25
	40	10	16
	60	10	17
	80	6,2	11
2	20	27	36
	40	23	42
	60	25	32
	80	17	32
3	20	25	29
	40	24	34
	60	20	35
	80	17	29

Fonte: Autoria própria.

Observa-se que nos três casos os maiores rendimentos são obtidos para 30 min de reação. Dentre os complexos utilizados, o **1** mostra-se menos reativo em relação as polimerizações com **2** e **3**. De maneira geral, observam-se reduções dos rendimentos quando a quantidade de NBD aumenta. Isso corrobora com os estudos para homopolimerizações, nas quais os complexos mostraram-se menos reativos na ROMP de NBD em relação ao NBE.

PoliNBE e poliNBD apresentaram os melhores rendimentos quando o complexo **2** foi utilizado em condições similares. Homopolimerizações de NBD com **1** a 50 °C resultaram em 7,6 % de rendimento por 30 min, enquanto foi obtido 72 % de poliNBE. Para os complexos **2** e **3** foram obtidos os melhores rendimentos para poliNBD em relação ao complexo **1**.

Além da contribuição do caráter eletrônico e tamanho dos ligantes nas etapas de iniciação e propagação, nestes casos, sugere-se que o monômero seja o fator dominante na direção das reações. O NBD é menos favorecido para ROMP devido a menor tensão anelar. E também pode quelar ao centro metálico (Figura 24)⁶⁸⁻⁷⁰ desativando o catalisador e afetando o progresso da reação, como já discutido na *Seção 4.3.2*.

Nas reações de copolimerização, NBD pode atuar como um agente de ligação cruzada, resultando em copolímeros com entrecruzamento. Muito provavelmente são estas ligações que conferem aos poli(NBE-co-NBD)s a insolubilidade em CHCl_3 , impossibilitando a realização das análises por cromatografia e RMN de ^{13}C para complementar as discussões.

4.3.4.2. Copolimerização de NBE e endo-DCPD

O mecanismo para formação de poli(NBE-co-DCPD) é esperado ocorrer com etapas semelhantes ao ilustrado na Figura 25, onde a espécie M1 = NBE e M2 = DCPD.

Copolímeros de NBE com DCPD foram sintetizados via ROMCP variando as frações molares dos comonômeros (20, 40, 60, 80 % de *endo*-DCPD) para uma razão molar $[\text{monômero}]_{\text{total}}/[\text{Ru}] = 5000$. As reações foram realizadas em CHCl_3 (2 mL) a 50 °C por 30 min, na presença de etildiazoacetato ($[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 28$) e utilizando os complexos **1**, **2** e **3** como pré-catalisadores. A Tabela 13 mostra os resultados dos rendimentos para os poli(NBE-co-DCPD)s obtidos nestes condições.

Tabela 13 – Valores de rendimento, M_w , M_n e IPDs para poli(NBE-co-DCPD) sintetizados com diferentes porcentagens de DCPD na presença dos complexos **1**, **2** e **3** a 50 °C por 30 min; $[\text{monômero}]_{\text{total}}/[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 5000/28/1$; CHCl_3 (2 mL).

Complexo	DCPD (%)	Rendimento (%)	M_w (10^5 g.mol^{-1})	M_n (10^5 g.mol^{-1})	IPD (M_w/M_n)
1	20	24	0,9	0,2	4,0
	40	18	0,9	0,4	2,4
	60	11	1,5	0,4	3,8
	80	7,3	2,2	0,6	3,7
2	20	28	2,0	0,8	2,5
	40	20	2,6	1,1	2,4
	60	12	1,9	0,8	2,4
	80	3,9	7,6	2,7	2,8
3	20	44	2,3	0,9	2,6
	40	38	3,5	1,2	2,9
	60	14	3,5	1,3	2,7
	80	8,8	1,4	0,4	3,4

Fonte: Autoria própria.

O complexo **3**, mostrou-se mais reativo que **1** e **2**, tendo maior habilidade para copolimerizar o ciclopenteno com NBE. De maneira geral, observam-se reduções dos rendimentos quando a quantidade de DCPD aumenta (Tabela 13).

Os rendimentos de poli(NBE-co-DCPD)s são baixos em relação as homopolimerizações com NBE. De modo que as ligações duplas da cadeia principal tenham poucas chances de competir contra a ligação dupla altamente tensa e reativa do monômero NBE.⁶⁵ Isso corrobora com os estudos para homopolimerizações, nas quais os complexos mostraram-se menos reativos na ROMP de DCPD em relação ao NBE. Esses resultados

sugerem reações prioritárias com NBE, enquanto a reação competitiva parece ocorrer quando DCPD está em maior composição.

Os copolímeros obtidos com **1** e **3** foram menos solúveis em CHCl_3 do que aqueles sintetizados com **2**. Pode-se sugerir que ligações cruzadas são formadas em copolímeros com maiores porcentagens de DCPD, causando reticulação e formação de estrutura de rede tridimensional. Desta forma, os poli(NBE-co-DCPD)s menos solúveis são os obtidos com menores frações de NBE. Os valores de massas moleculares médias (M_n e M_w) e IPDs das amostras de copolímeros solubilizadas em CHCl_3 , são reportados na Tabela 13.

Em todos os casos os valores de M_w e M_n são da ordem de magnitude de 10^5 g. mol^{-1} . Maiores valores de IPDs são observados nos copolímeros obtidos com o complexo **1** do que com **2** e **3**. Isso pode estar associado à maior reatividade de DCPD com os complexos com amina. As menores massas moleculares são obtidas com o complexo **1**, as quais estão de acordo com os estudos para homopolimerizações com DCPD por 30 min de reação.

4.3.5. Proposta mecanística para polimerização acompanhada por RMN de ^1H

A reatividade de uma série de catalisadores de rutênio para metátese tem sido estudada em detalhes.⁷¹ Apesar dos recentes avanços na área de catalisadores de complexos de rutênio para reações de metátese, vários aspectos relacionados à iniciação do catalisador permanecem sem solução.⁴⁵ A determinação de mecanismos de catálise homogênea é complexa, devido à dificuldade de controle e determinação da espécie intermediária.

Nos sistemas investigados neste trabalho, os complexos são hexacoordenados e a troca de ligantes adjacentes a partir da esfera de coordenação do complexo é esperada acontecer. Desta forma, as reações de substituição com EDA e NBE devem ocorrer para suceder a reação de polimerização.

O mecanismo de polimerização para o complexo **1**, precursor dos novos complexos deste trabalho já foi investigado pelo nosso grupo.⁴⁶ Neste estudo foi proposto que os íons Cl^- não são descoordenados ao longo do processo de reação. A presença destes ligantes é importante para a reação de ROMP considerando que a polimerização falha quando os cloretos são substituídos pelo íon triflato. Assim, pode ser esperado que os ligantes Cl^- (doadores σ e π) também desempenhem o papel de ligante ancilar, conforme já conhecido na literatura.⁷¹

Para o desenvolvimento da discussão mecanística das polymerizações via ROMP usando os complexos do tipo Ru-sulfóxido, buscou-se evidências da formação das espécies ativa. Foram realizados experimentos com as soluções dos complexos **1**, **2** e **3** nas condições de catálise *in loco*, ou seja, com a solução do complexo em CDCl_3 , na presença de EDA e após adição de NBE a 26 °C, como descrito na Seção experimental 3.3.5.

Os espectros de RMN de ^1H obtidos nos experimentos para investigação do mecanismo de ROMP com o complexo **1** são mostrados na Figura 26. Após o complexo reagir com EDA, os espectros mostraram um aumento na integral do pico em 2,62 ppm, atribuído aos hidrogênios das metilas do dmso livre,⁵⁸ gradativamente ao longo das etapas no experimento. A integral do pico característico de O-dmso (2,74 ppm) não sofre alteração.

Figura 26 - Espectros de RMN de ^1H a 26 °C para: (A) complexo **1**, (B) com adição de meio molar de EDA, (C) com adição de excesso de EDA e (D) com adição de NBE.

Fonte: Autoria própria.

Sugere-se que o mecanismo da reação possa estar sendo iniciado via dissociação do ligante O-dmso no complexo **1** (espectros B e C), devido a sua menor afinidade pelo centro metálico, ou seja, pelo seu caráter químico duro em relação ao Ru(II) de caráter mole.³² Isto pode provocar a formação do complexo carbeno nesta posição de coordenação, justificando o aumento de dmso livre na solução (Figura 27).

Em adição, pode ocorrer a isomerização do S-dmso *trans* posicionado para O-dmso quando reage com EDA,⁷² assim como ocorre na síntese de muitos complexos do tipo dmso- Ru^{II} -[receptor π].⁷³ Isto pode justificar a permanência da intensidade do sinal no espectro em 2,74 ppm. Finalmente, quando NBE é adicionado (espectro D) um ligante S-dmso equatorial deve ser substituído pela olefina, a qual deverá coordenar-se na posição *cis* em relação ao carbeno para formar o metalociclobutano, dando continuidade a reação.

Com base nestes resultados, a proposta mecanística para a polimerização de NBE via ROMP utilizando o complexo **1** pode ser representada na Figura 27.

Figura 27 – Proposta mecanística para a reação de ROMP de NBE iniciada com o complexo **1**, onde S= S-dmso e O= O-dmso.

Fonte: Autoria própria.

A isomerização é induzida pela grande competição pela retrodoação eletrônica- π entre S-dmso e o ligante carbeno receptor π *trans* posicionado.⁴⁶ Desta forma, o ligante carbeno mostra um maior efeito-*trans* do que o S-dmso, explicando a isomerização do S-dmso para O-dmso no complexo. Assim, ambas moléculas O- e S-dmso estão presentes no catalisador gerado *in situ* na reação de ROMP de NBE, atuando como ligantes ancilares. A velocidade mais lenta pode ser atribuída ao segundo passo considerando o efeito sinérgico $\text{Cl} \rightarrow \text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{S}$, uma vez que o íon Cl^- é um doador σ/π e o átomo de enxofre em S-dmso é um moderado receptor π de elétrons, o que leva ao fortalecimento da ligação devido a retrodoação.⁷⁴

Os complexos **2** e **3** são hexacoordenados e também é esperado dissociação de dmso e/ou ligantes amina. A Figura 28 mostra os espectros de RMN de ^1H obtidos nos experimentos para investigação do mecanismo de ROMP com o complexo **3**. Após reagir com EDA (etapa B e C) ocorre inicialmente o aparecimento do sinal em 2,62 ppm, atribuído aos átomos de hidrogênio dos grupos metil no dmso livre.⁵⁸ Sugere-se que o mecanismo da reação possa estar iniciando via dissociação do ligante S-dmso *trans* posicionado a molécula de anilina no complexo **3**. Isto pode provocar a formação do complexo carbeno e justificar o aumento da integral do pico de dmso livre na solução (Figura 28; espectros B e C).

Quando NBE é adicionado (espectro D), um ligante S-dmso equatorial pode ser substituído pela olefina, a qual poderá coordenar-se na posição *cis* em relação ao carbeno para formar o metalociclobutano. Isto justifica a diminuição das integrais dos sinais na região do S-dmso coordenado.

Figura 28 - Espectros de RMN de ^1H a 26 °C para: (A) complexo **3**, (B) com adição de meio molar de EDA, (C) com adição de excesso de EDA e (D) com adição de NBE.

Fonte: Autoria própria.

Na faixa espectral analisada não houve o aparecimento de amina livre no espectro de RMN de ^1H , suportando a permanência da amina na esfera de coordenação. Finalmente, sugere-se que anilina e S-dmso estão presentes no catalisador, gerado *in situ*, na reação de ROMP de NBE atuando como ligantes ancilares. Com base nestes resultados, a proposta mecanística para a polimerização de NBE com o complexo **3** pode ser representada na Figura 29.

Figura 29 - Proposta mecanística para a reação de ROMP de NBE iniciada com o complexo **3**, onde S= S-dmso e N= anilina.

Fonte: Autoria própria.

Sugere-se que a etapa determinante da reatividade dos complexos **1** e **3** possa ser a mesma, considerando a substituição de um ligante equatorial S-dmso pela olefina. Assim, a velocidade mais lenta do segundo passo pode ser entendida considerando o efeito sinérgico $\text{Cl} \rightarrow \text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{S}$.⁷⁴

Diferentemente da polimerização com **1**, no caso com **3** a molécula de carbeno estará *trans* posicionada a uma amina não receptora π de elétrons. Uma vez que a anilina não retira densidade eletrônica do centro metálico, o efeito sinérgico e, conseqüentemente, o crescimento da cadeia pode ser favorecido. Isto pode justificar os melhores resultados obtidos para formação de poliNBEs com o complexo **3**.

Na Figura 30 são mostrados os espectros de RMN de ^1H obtidos nos experimentos para investigação do mecanismo de ROMP com o complexo **2**. O espectro de RMN de ^1H deste complexo após reagir com EDA mostra inicialmente o aparecimento de sinal em 2,62

ppm, atribuído aos átomos de hidrogênio dos grupos metilas no dmsu livre.⁵⁸ De modo simultâneo observa-se a diminuição gradativa da integral dos picos referentes aos prótons metílicos dos ligantes S-dmsu em 3,05 ppm (espectros B e C). A região características dos prótons aromáticos da anilina também varia, podendo ser observado o aparecimento de ligante livre, em aproximadamente 6,7 ppm (Figura 30).

Figura 30 – Espectros de RMN de ^1H a 26 °C para: (A) complexo **2**, (B) com adição de meio molar de EDA, (C) com adição de excesso de EDA e (D) com adição de NBE.

Fonte: Autoria própria.

Sugere-se que o mecanismo da reação possa estar iniciando via dissociação de um ligante S-dmsu *trans* posicionado a molécula de anilina. Isto pode provocar a formação do complexo carbeno e justificar o aumento da integral do pico de dmsu livre na solução (Figura 30). Na próxima etapa, a olefina substitui um ligante anilina do eixo equatorial podendo coordenar-se na posição *cis* em relação ao carbeno para formar o metalociclobutano. Isto justifica o aparecimento dos sinais na região da amina livre no espectro de RMN de ^1H .

Deste conjunto de informações pode-se propor o mecanismo de reação de ROMP de NBE iniciada com o complexo **2**, como ilustrados na Figura 31. Desta forma, as moléculas

anilina e S-dmso atuam como ligantes ancilares no catalisador gerado *in situ* na reação de ROMP de NBE.

Figura 31 - Proposta mecanística para a reação de ROMP de NBE iniciada com o complexo **2**, onde S= S-dmso e N= anilina.

Fonte: Autoria própria.

É importante ressaltar que as diferenças observadas durante os experimentos corroboram com as conclusões de que existem diferentes velocidades e mecanismos de reação para cada complexo (**1**, **2** ou **3**) usado nas polymerizações via ROMP de NBE.

Enquanto com os complexos **1** e **3** os poliNBEs são de coloração marrom claro, com o complexo **2** o poliNBE obtido possui cor roxa. Os sistemas reacionais contendo esses poliNBEs são mostrados na Figura 32. Com os complexos **1** e **2**, nas polymerizações de NBE conduzidas a 25 °C, é possível verificar que os balões de reação esquentam. Outra observação relevante é sobre o tempo de gelificação das soluções durante as polymerizações. Nos casos com os complexos **1** e **2** a gelificação ocorre mais rapidamente em relação a reação com o complexo **3**.

Figura 32 – Fotografias dos balões das polimerizações via ROMP com os complexos **1**, **2** e **3** (da esquerda para direita), a 25 °C por 30 min em CHCl_3 ; $[\text{NBE}]/[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 5000/28/1$.

Fonte: Autoria própria.

4.3.1. Polimerização com excesso de ligantes

O excesso de ligante no meio reacional pode ser um indicio de que os ligantes comuns são descoordenados para que a polimerização aconteça. Para verificar a influência de excesso de ligantes nas atividades catalíticas dos complexos, polimerizações foram realizadas em CHCl_3 (2 mL) a 50 °C por 5 minutos nas razões molares $[\text{NBE}]/[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 5000/28/1$. Os resultados obtidos para estas reações na presença de excesso de ligantes dmsou ou anilina são reportados na Tabela 14.

Tabela 14 - Rendimentos de polimerizações de NBE usando os complexos **1**, **2** e **3** na presença de excesso de ligantes em CHCl_3 (2 mL) a 50 °C por 5 minutos; $[\text{NBE}]/[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 5000/28/1$; excesso = $5x[\text{Ru}]$.

Complexos	Rendimentos (%)	
	dmsou	Anilina
1	NP	-
2	NP	<2
3	NP	<10

Fonte: Autoria própria.

A julgar pelo comportamento dos sistemas frente ao uso de excesso de ligantes as propostas mecanísticas estariam corretas. A presença de dmsou desativou os três catalisadores indicando que moléculas deste ligante devem ser descoordenadas.

Sugere-se que, no meio com excesso de anilina a amina tende a competir com a olefina pelo sítio de coordenação do metal. Consequentemente, a quantidade de ciclos

catalíticos completados pela espécie ativa, antes da amina se coordenar, é significativamente baixo. Observa-se também que a reatividade do complexo **2** foi mais reprimida que **3** na presença de anilina em excesso (Tabela 14). Isto corrobora com a discussão anterior, a qual considera também a dissociação de ligante anilina no decorrer da reação com o complexo **2**.

5. CONCLUSÕES

Os novos complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_{4-x}(\text{L})_x]$, onde L = anilina, foram obtidos pelas sínteses do complexo *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_3(\text{O-dmso})]$ com anilina. Foram caracterizados por análise elementar de CHN, EPR, IV, UV-Vis, RMN de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e medidas de difração de raios X em monocristal, confirmando a formação de complexos hexacoordenados.

Mediante investigação da variação das razões molares de monômero estabeleceu-se a razão $[\text{monômero}]/[\text{Ru}] = 5000$ como boa condição para reações de ROMP para avaliar a atividade catalítica dos complexos em função do tempo e temperatura de reação.

Para síntese de poliNBEs os resultados mostraram que o aumento do tempo de reação favorece o crescimento das cadeias poliméricas em temperatura branda (25 °C). Enquanto nas polimerizações a 50 °C a variação no tempo de reação de 5 para 30 minutos não influencia significativamente nos rendimentos. As caracterizações dos poliNBEs por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ mostraram que porções *cis* e *trans* se mantêm com a variação da temperatura de reação. Para os poliNBEs analisados, obteve-se uma distribuição randômica, onde a probabilidade de formação de ligações duplas *cis*-posicionadas é independente da configuração da ligação dupla anterior.

Para as polimerizações de NBD e DCPD obteve-se baixos rendimentos comparados aos poliNBEs. Estes resultados podem ser correlacionados com a menor tensão anelar dos monômeros com mais de uma dupla ligação e a possibilidade de quelação ao centro metálico. Nas reações de ROMP de NBD, os novos complexos com amina (**2** e **3**) mostraram-se mais reativos que o complexo precursor (**1**). Nas reações de ROMP de DCPD, os três complexos estudados mostraram-se semelhantes em reatividade. PoliNBDs e poliDCPDs apresentam rigidez aparente e insolubilidade em CHCl_3 , possivelmente devido às suas estruturas altamente cíclicas.

Além das homopolimerizações, as reatividades dos catalisadores foram avaliadas nas sínteses de copolímeros via ROMCP. A reatividade divergente a partir das respectivas homopolimerizações ocorreu quando os monômeros NBE e as diolefinas NBD ou DCPD foram misturados, devido à diferença na reatividade dos catalisadores para cada comonômero. Dentre os complexos utilizados, **1** mostrou-se menos reativo que **2** e **3** na formação de poli(NBE-co-NBD)s. Nas copolimerizações de NBE com DCPD, o complexo **3** mostrou-se mais reativo que **1** e **2**, tendo maior habilidade para copolimerizar o ciclopenteno com NBE. De maneira geral, observam-se reduções dos rendimentos quando as porcentagens de NBD ou DCPD aumentam.

Todos os poli(NBE-*co*-NBD)s obtidos foram insolúveis em CHCl₃. Neste mesmo solvente, as amostras dos poli(NBE-*co*-DCPD)s foram parcialmente solúveis. De maneira geral, copolímeros obtidos com **1** e **3** foram menos solúveis em CHCl₃ do que aqueles sintetizados com **2**; os poli(NBE-*co*-DCPD)s menos solúveis são os obtidos com menores frações de NBE. As porções insolúveis podem ser associadas às ligações cruzadas formadas em copolímeros com maiores porcentagens de DCPD, causando reticulação que resulta em uma estrutura de rede tridimensional.

Nos sistemas investigados neste trabalho, os complexos são hexacoordenados e a substituição de ligantes por espécie carbeno e monômero devem ocorrer para suceder a reação de polimerização. Com o acúmulo dos dados obtidos nas polimerizações, das evidências experimentais ao longo das reações e dos experimentos de polimerização de NBE acompanhados por RMN de ¹H, propuseram-se os mecanismos de polimerização para cada complexo estudado.

Sugere-se que o mecanismo de reação de ROMP se dá pela dissociação inicial do O-dmso para o complexo **1** e pela dissociação de S-dmso nos casos com **2** e **3**. No complexo **2** a segunda etapa do mecanismo pode ser a substituição de um ligante anilina pela olefina. A etapa determinante da reatividade dos complexos **1** e **3** pode ser a substituição de um ligante equatorial S-dmso pela olefina. A diferença na reatividade destes dois complexos está na modulação da esfera de coordenação. Diferentemente de **1**, no caso com **3** possivelmente o carbeno estará *trans*-posicionado a uma amina não retiradora de densidade eletrônica do centro metálico, que é necessário para ativação da olefina e crescimento da cadeia polimérica.

Finalmente, observa-se que a modulação da natureza eletrônica e impedimento estéreo dos ligantes ancilares na espécie catalítica podem dar origem às características desejáveis para os polímeros. As maiores atividades catalíticas dos complexos **2** e **3** podem estar associadas principalmente à presença de amina na espécie ativa, capaz de ajustar a esfera de coordenação do Ru para as etapas da polimerização. A partir dos resultados obtidos, conclui-se que os estudos com estes novos complexos são promissores como pré-catalisadores alternativos para ROMP de olefinas cíclicas, mesmo em condições brandas.

PERSPECTIVAS

O mecanismo de reação para ROMP usando estes complexos é assunto para mais pesquisas no Grupo. Necessita-se investigar de maneira mais ampla as etapas de iniciação e propagação com NBE e com outros monômeros. Monitorando experimentos por UV-Vis e RMN espera-se determinar constantes cinéticas da reação, tais como constante de velocidade de cada etapa no mecanismo *via* ROMP.

Os complexos **1**, **2** e **3** poderão ser investigados pela técnica de voltametria cíclica a fim de caracterizar suas propriedades eletroquímicas e juntamente com a espectroscopia no UV-Vis observar o comportamento destes em solução, tanto na presença quanto na ausência de O₂. As reações de ROMP também poderão ser realizadas expostas ao ar (sem degasear a solução), a fim de comparar as atividades catalíticas destes complexos em atmosfera não inerte.

Análises térmicas e mecânicas dos polímeros gerados com os complexos do tipo Ru-dmso fornecerão informações para compreender melhor a atuação destes compostos como pré-catalisadores na reação de metátese. Além disso, a determinação da microestrutura dos polímeros direcionará o estudo para uma futura aplicação específica.

REFERÊNCIAS

1. IUPAC. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. Blackwell Scientific Publications, Oxford - IUPAC (2009).
2. Gabriele Centi, S. P. Catalysis and sustainable (green) chemistry. *Catal. Today* **77**, 287–297 (2003).
3. Grubbs, R. H. Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials (Nobel Lecture 2005). *Adv. Synth. Catal.* **349**, 34–40 (2007).
4. Chauvin, Y. Olefin Metathesis: The Early Days (Nobel Lecture). *Angew. Chemie Int. Ed.* **45**, 3740–3747 (2006).
5. Grubbs, R. H. Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials (Nobel Lecture). *Angew. Chemie Int. Ed.* **45**, 3760–3765 (2006).
6. Schrock, R. R. Multiple Metal–Carbon Bonds for Catalytic Metathesis Reactions (Nobel Lecture). *Angew. Chemie Int. Ed.* **45**, 3748–3759 (2006).
7. Frenzel, U. & Nuyken, O. Ruthenium-based metathesis initiators: Development and use in ring-opening metathesis polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **40**, 2895–2916 (2002).
8. Ivin, K. J. & Mol, J. C. *Olefin metathesis and metathesis polymerization*. Academic Press (1997).
9. Grubbs, R. H. Olefin metathesis. *Tetrahedron* **60**, 7117–7140 (2004).
10. Ferreira, V. F. & Silva, F. de C. da. Metátese em síntese orgânica e o Prêmio Nobel de Química de 2005: do plástico à indústria farmacêutica. *Química Nov. na Esc.* **22**, 3–9 (2005).
11. Slugovc, C. The ring opening metathesis polymerization toolbox. *Macromol. Rapid Commun.* **25**, 1283–1297 (2004).
12. Bielawski, C. W. & Grubbs, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **32**, 1–29 (2007).
13. Mol, J. Industrial applications of olefin metathesis. *J. Mol. Catal. A Chem.* **213**, 39–45 (2004).
14. Herisson, J.-L. & Chauvin, Y. Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. *Makromol. Chem.* **141**, 161–176 (1971).
15. Trnka, T. M. & Grubbs, R. H. The development of L₂X₂RU=CHR olefin metathesis catalysts: An organometallic success story. *Acc. Chem. Res.* **34**, 18–29 (2001).
16. Sutthasupa, S., Shiotsuki, M. & Sanda, F. Recent advances in ring-opening metathesis polymerization, and application to synthesis of functional materials. *Polym. J.* **42**, 905–

- 915 (2010).
17. Quirk, R. P. & Lee, B. Experimental Criteria for Living Polymerizations. *Polym. Int.* **27**, 359–367 (1992).
 18. France, M. B. & Uffelman, E. S. Ring-Opening Metattheiss with a Well-Defined Ruthenium Carbene Complex An Experiment for the Undergraduate Inorganic or Polymer Laboratory. *J. Chem. Educ.* **76**, 661–665 (1999).
 19. Colacino, E., Martinez, J. & Lamaty, F. Preparation of NHC-ruthenium complexes and their catalytic activity in metathesis reaction. *Coord. Chem. Rev.* **251**, 726–764 (2007).
 20. Astruc, D. The metathesis reactions: from a historical perspective to recent developments. *New J. Chem.* **29**, 42–56 (2005).
 21. 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. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 100–110 (1996).
 22. Masters, C. *Homogeneous Transition-metal Catalysis*. (1980).
 23. Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. a. & Bochmann, M. Advanced Inorganic Chemistry, 6th Edition. *Wiley-Interscience: New York* 1–1376 (1999).
 24. Pignolet, L. H. *Homogeneous catalysis with metal phosphine complexes*. Plenum Press, (1983).
 25. Davies, J. A. *The coordination chemistry of sulfoxides with transition metals. Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* **24**, (1981).
 26. Matyjaszewski, K. Macromolecular engineering: From rational design through precise macromolecular synthesis and processing to targeted macroscopic material properties. *Prog. Polym. Sci.* **30**, 858–875 (2005).
 27. Alessio, E. *et al.* Synthesis and characterization of new halogen-tetramethylene sulfoxide-ruthenium(II) and ruthenium(III) complexes; crystal structure of cis-dichlorotetrakis(tetramethylene sulfoxide)ruthenium(II) and hydrogen trans-bis(tetramethylene sulfoxide)tetrachloro. *Inorganica Chim. Acta* **177**, 255–265 (1990).
 28. Rahman, M., Liu, H.-Y., Prock, A. & Giering, W. P. Separation of phosphorus(III) ligands into pure σ -donors and σ -donor π -acceptors Comparison of basicity and σ -donicity. *Organometallics* **8**, 1–7 (1989).
 29. Silva, D. de O. & Toma, H. E. Propriedades e importância dos sulfóxidos de rutênio. *Quim. Nova* **16**, 40–48 (1993).
 30. James, B. R., Ochiai, E. & Rampel, G. L. Ruthenium (II) halide dimethylsulphoxide complexes from hydrogenation reactions. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **7**, 781–784 (1971).
 31. Evans, I. P., Spencer, A. & Wilkinson, G. Dichlorotetrakis(dimethyl sulphoxide)ruthenium(II) and its use as a source material for some new ruthenium(II) complexes. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 204 (1973).

32. Calligaris, M. Structure and bonding in metal sulfoxide complexes. *Coord. Chem. Rev.* **153**, 84–254 (1996).
33. Calligaris, M. Stereochemical aspects of sulfoxides and metal sulfoxide complexes. *Croat. Chem. acta* **72**, 147–169 (1999).
34. Sipos, G., Drinkel, E. E. & Dorta, R. The emergence of sulfoxides as efficient ligands in transition metal catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 3834–3860 (2015).
35. Alessio, E. *et al.* Cis- and trans-dihalotetrakis(dimethyl sulfoxide)ruthenium(II) complexes ($\text{RuX}_2(\text{DMSO})_4$; X = Cl, Br): synthesis, structure, and antitumor activity. *Inorg. Chem.* **27**, 4099–4106 (1988).
36. Jaswal, J. S., Rettig, S. J. & James, B. R. Ruthenium(III) complexes containing dimethylsulfoxide or dimethylsulfide ligands, and a new route to trans-dichlorotetrakis(dimethylsulfoxide)ruthenium(II). *Can. J. Chem.* **68**, 1808–1817 (1990).
37. Suresh, C. H. & Koga, N. Orbital interactions in the ruthenium olefin metathesis catalysts. *Organometallics* **23**, 76–80 (2004).
38. Benson, S. W. *et al.* Additivity rules for the estimation of thermochemical properties. *Chem. Rev.* **69**, 279–324 (1969).
39. Sheng, X., Lee, J. K. & Kessler, M. R. Influence of cross-link density on the properties of ROMP thermosets. *Polymer (Guildf)*. **50**, 1264–1269 (2009).
40. Yang, Y., Lafontaine, E. & Mortaigne, B. NMR characterisation of dicyclopentadiene resins and polydicyclopentadienes. *J. Appl. Polym. Sci.* **60**, 2419–2435 (1996).
41. Davidson, T. A. & Wagener, K. B. The polymerization of dicyclopentadiene: An investigation of mechanism. *J. Mol. Catal. A Chem.* **133**, 67–74 (1998).
42. Sá, J. L. S., Vieira, L. H., Nascimento, E. S. P. & Lima-Neto, B. S. The influence of perhydroazepine and piperidine as further ancillary ligands on Ru-PPh₃-based catalysts for ROMP of norbornene and norbornadiene. *Appl. Catal. A Gen.* **374**, 194–200 (2010).
43. 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. *J. Mol. Catal. A Chem.* **222**, 81–85 (2004).
44. 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. *J. Mol. Catal. A Chem.* **259**, 286–291 (2006).
45. Carvalho Jr., V. P., Ferraz, C. P. & Lima-Neto, B. S. Electronic synergism in $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amine})]$ complexes differing the reactivity for ROMP of norbornene and norbornadiene. *J. Mol. Catal. A Chem.* **333**, 46–53 (2010).
46. Santana, S. A. A., Carvalho, V. P. & Lima-Neto, B. S. DMSO molecule as ancillary ligand in Ru-based catalysts for ring opening metathesis polymerization. *J. Braz.*

- Chem. Soc.* **21**, 279–287 (2010).
47. Borim, P., Lima-Neto, B. S., Goi, B. E. & Carvalho, V. P. Ru-dimethyl sulfoxide complexes as catalysts precursors for ROMP of norbornene and ATRP of methyl methacrylate. *Inorganica Chim. Acta* **456**, 171–178 (2016).
 48. Sheldrick, G. M. SHELXS97, Program for the solution of crystal structures. (1997).
 49. Sheldrick, G. M. SHELXL2014, Program for the refinement of crystal structures. (2014).
 50. Alessio, E. Synthesis and reactivity of Ru-, Os-, Rh-, Ir-halide-sulfoxide complexes. *Chem. Rev.* **104**, 4203–4242 (2004).
 51. Silverstein, R. & Webster, F. *Spectrometric identification of organic compounds*. (1998).
 52. Socrates, G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies*. (2004).
 53. Henn, M., Alessio, E., Mestroni, G. & Calligaris, M. Ruthenium(II)-dimethyl sulfoxide complexes with nitrogen ligands: synthesis, characterization and solution chemistry. The crystal structures of *cis,trans*-RuCl₂(DMSO)₃(NH₃) and *trans,cis,cis*-RuCl₂(DMSO)₂(NH₃)₂·H₂O. *Inorganica Chim. Acta* **187**, 39–50 (1991).
 54. Calligaris, M. Structure and bonding in metal sulfoxide complexes: an update. *Coord. Chem. Rev.* **248**, 351–375 (2004).
 55. Nguyen, M. T. in *The Chemistry of Anilines*. 75–165 (2003).
 56. Bora, T. & Singh, M. M. Sulphoxide complexes of ruthenium. *Transit. Met. Chem.* **3**, 27–31 (1978).
 57. Berney, C. V. & Weber, J. H. Complexes of sulfoxides. II. Metal-oxygen stretching vibrations in complexes of dimethyl sulfoxide and dimethyl sulfoxide-d₆ and the point group of the cation. *Inorg. Chem.* **7**, 283–287 (1968).
 58. Bratsos, I., Alessio, E., Ringenberg, M. E. & Rauchfuss, T. B. in *Inorganic Syntheses* **35**, 148–152 (2010).
 59. C. V. Senoff, E. Maslowsky, Jr., R. G. G. Dimethylsulfoxidepentaamineruthenium(II) Hexafluorophosphate. A Spectroscopic Study. *Can. J. Chem.* **49**, 3585 (1971).
 60. Rack, J. J. & Gray, H. B. Spectroscopy and Electrochemistry of *mer*-[RuCl₃(dmsO)(tmen)]. Dimethylsulfoxide is Sulfur-Bonded to Ru(II), Ru(III), and Ru(IV). *Inorg. Chem.* **38**, 2–3 (1999).
 61. Carvalho Junior, V. P. Efeito do sinergismo eletrônico na atividade catalítica de norborneno e norbornadieno. Tese de Doutorado - USP (2012).
 62. De Clercq, B. & Verpoort, F. Activity of a new class of ruthenium based ring-closing metathesis and ring-opening metathesis polymerization catalysts coordinated with a 1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene and a Schiff base ligand. *Tetrahedron*

- Lett.* **43**, 9101–9104 (2002).
63. Leimgruber, S. & Trimmel, G. Olefin metathesis meets rubber chemistry and technology. *Monatshefte für Chemie* **146**, 1081–1097 (2015).
 64. Fonseca, L. R. Síntese de amino-complexos de rutênio e suas aplicações como catalisadores em reações de metátese: polimerização via metátese por abertura de anel, metátese cruzada e autometátese. Tese de doutorado - USP (2016).
 65. Gillan, E. M. D., Hamilton, J. G., Mackey, O. N. D. & Rooney, J. J. The mechanism of stereoselective ring-opening metathesis polymerization of norbornene and several derivatives. *J. Mol. Catal.* **46**, 359–371 (1988).
 66. Gallagher, M. M., Rooney, A. D. & Rooney, J. J. Metathesis co-polymerization as a means of comparing the reactivity of ruthenium initiators in conventional solvents and ionic liquids. *J. Mol. Catal. A Chem.* **303**, 78–83 (2009).
 67. Amir-Ebrahimi, V. & Rooney, J. J. Remarkable alternating effect in metathesis copolymerization of norbornene and cyclopentene using modified Grubbs ruthenium initiators. *J. Mol. Catal. A Chem.* **208**, 115–121 (2004).
 68. Guerrero, J. *et al.* The new Ru(NBD)Cl₂(substituted-2,2'-biquinoline) complexes. Synthesis and characterization. *Polyhedron* **25**, 9–16 (2006).
 69. Silva Sá, J. L., Nascimento, E. S. P., Fonseca, L. R. & Lima-Neto, B. S. Ring opening metathesis copolymerization of norbornene with norbornadiene from solutions with different mole fractions of the comonomers catalyzed by Ru-amine complexes. *J. Appl. Polym. Sci.* **127**, 3578–3585 (2013).
 70. Chaves, H. K., Ferraz, C. P., Carvalho, V. P. & Lima-Neto, B. S. Tuning the activity of alternative Ru-based initiators for ring-opening metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene by the substituent in 4-CH₂R-piperidine. *J. Mol. Catal. A Chem.* **385**, 46–53 (2014).
 71. Dias, E. L., Nguyen, S. T. & Grubbs, R. H. Well-defined ruthenium olefin metathesis catalysts: Mechanism and activity. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 3887–3897 (1997).
 72. Yeh, A., Scott, N. & Taube, H. S to O and O to S Linkage Isomerization in Sulfoxide Complexes of Pentaammineruthenium. *Inorg. Chem.* **21**, 2542–2545 (1982).
 73. Alessio, E. *et al.* Carbonyl Derivatives of Chloride-Dimethyl Sulfoxide-Ruthenium(II) Complexes: Synthesis, Structural Characterization, and Reactivity of Ru(CO)_x(DMSO)_{4-x}Cl₂ Complexes (x = 1–3). *Inorg. Chem.* **34**, 4722–4734 (1995).
 74. Ciofini, I., Daul, C. A. & Adamo, C. Phototriggered linkage isomerization in ruthenium-dimethylsulfoxide complexes: insights from theory. *J. Phys. Chem. A* **107**, 11182–11190 (2003).

APÊNDICES

APÊNDICE A – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Figura 33– Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante anilina, em pastilha de CsI.

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE B – Espectros de RMN

Figura 34 - Espectro de RMN de ^1H da anilina.

Fonte: Autoria própria.

Figura 35 - Espectro de RMN de ^{13}C da anilina.

Fonte: Autoria própria.

Figura 36 - Espectro de RMN de ^{13}C do complexo *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_3(\text{O-dmsO})]$.

Fonte: Autoria própria.

Figura 37 - Espectro de RMN de ^{13}C do complexo *trans,cis,cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{NH}_2\text{Ph})_2]$.

Fonte: Autoria própria.

Figura 38 - Espectro de RMN de ^{13}C do complexo *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dms})_3(\text{NH}_2\text{Ph})]$.

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE C – Dados de refinamento da estrutura de Raios X

Tabela 15 - Dados cristalográficos e refinamento estrutural para *trans,cis,cis*-[RuCl₂(S-dmso)₂(NH₂Ph)₂].

Identification code	shelx
Empirical formula	C ₁₇ H ₃₀ Cl ₂ N ₂ O ₃ Ru S ₂
Formula weight	546.52
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/n
Unit cell dimensions	a = 14.5212(10) Å α = 90° b = 9.2437(6) Å β = 103.028(2)° c = 17.8238(13) Å γ = 90°
Volume	2330.9(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.557 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.100 mm ⁻¹
F(000)	1120
Crystal size	0.60 x 0.18 x 0.07 mm ³
Theta range for data collection	1.639 to 26.584°.
Index ranges	-18<=h<=18, -11<=k<=11, -22<=l<=22
Reflections collected	28752
Independent reflections	4852 [R(int) = 0.0245]
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7454 and 0.5486
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4852 / 109 / 244
Goodness-of-fit on F ²	1.122
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0377, wR2 = 0.0962
R indices (all data)	R1 = 0.0410, wR2 = 0.0984
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.372 and -0.652 e.Å ⁻³

Fonte: Autoria própria.

Tabela 16 – Ligações de hidrogênio para *trans,cis,cis*-[RuCl₂(S-dmso)₂(NH₂Ph)₂].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1B)...Cl(2)#1	0,89	2,59	3.395(3)	150.0
N(2)-H(2D)...O(2)	0,89	2,24	2.795(4)	120.0
N(2)-H(2E)...O(2)#2	0,89	2,38	3.216(4)	156.3
O(1S)-H(1S)...O(1)	0,82	2,15	2.896(10)	152.3

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1,-y+2,-z #2 -x+1,-y+1,-z

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE D – Espectro de RMN de ^{13}C do DCPD

Figura 39 – Espectro de RMN ^{13}C e respectivas atribuições para dicitopentadieno, em CDCl_3 a 26 °C.

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE E – Espectros de RMN de ^{13}C dos poliNBes

Figura 40 – Espectros de RMN ^{13}C dos poliNBes obtidos com complexo **1** por 25 e 50 °C.

Fonte: Autoria própria.

Figura 41 - Espectros de RMN ^{13}C dos poliNBes obtido com complexo **2** por 25 e 50 °C.

Fonte: Autoria própria.

Figura 42 - Espectros de RMN ^{13}C dos poliNBEs obtidos com complexo **3** por 25 e 50 °C.

Fonte: Autoria própria.