Camila Palombo Ferraz

Influência dos Ligantes Ancilares na Reatividade de Complexos de Rutênio como Iniciadores para ROMP

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em química.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto

Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser

Exemplar revisado

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

São Carlos

2014

Dedicatória

*Desejo primeiro que você ame,
E que amando, também seja amado.
E que se não for, seja breve em esquecer.
E que esquecendo, não guarde mágoa.
Desejo, pois, que não seja assim,
Mas se for, saiba ser sem desesperar.
Desejo também que tenha amigos,
Que mesmo maus e inconstantes,
Sejam corajosos e fiéis,
E que pelo menos num deles
Você possa confiar sem duvidar.
E porque a vida é assim,
Desejo ainda que você tenha inimigos.
Nem muitos, nem poucos,
Mas na medida exata para que, algumas vezes,
Você se interpele a respeito
De suas próprias certezas.
E que entre eles, haja pelo menos um que seja justo,
Para que você não se sinta demasiado seguro.
Desejo depois que você seja útil,
Mas não insubstituível.
E que nos maus momentos,
Quando não restar mais nada,
Essa utilidade seja suficiente para manter você de pé.
Desejo que você, sendo jovem,
Não amadureça depressa demais,
E que sendo maduro, não insista em rejuvenescer
E que sendo velho, não se dedique ao desespero.
Porque cada idade tem o seu prazer e a sua dor
É preciso deixar que eles escurram por entre nós.
Desejo por sinal que você seja triste,
Não o ano todo, mas apenas um dia.
Mas que nesse dia descubra
Que o riso diário é bom,
O riso habitual é insosso e o riso constante é insano.
Desejo que você descubra,
Com o máximo de urgência,
Acima e a respeito de tudo, que existem oprimidos,
Injustiçados e infelizes, e que estão à sua volta.
Desejo, outrossim, que você tenha dinheiro,
Porque é preciso ser prático.
E que pelo menos uma vez por ano
Coloque um pouco dele
Na sua frente e diga “Isso é meu”,
Só para que fique bem claro quem é o dono de quem.
Desejo também que nenhum de seus afetos morra,
Por ele e por você,
Mas que se morrer, você possa chorar
Sem se lamentar e sofrer sem se culpar.
Desejo por fim que você sendo homem,
Tenha uma boa mulher,
E que sendo mulher,
Tenha um bom homem
E que se amem hoje, amanhã e nos dias seguintes,
E quando estiverem exaustos e sorridentes,
Ainda haja amor para recomeçar.
E se tudo isso acontecer,
Não tenho mais nada a te desejar.*

(Victor Hugo – França – 1802-1885)

*Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade de desenvolver este trabalho
Pois nos bons momentos e nas adversidades sempre estive olhando por mim
Espero ser merecedora dessa bênção.*

*Dedico esta dissertação à minha mãe Eliana e ao meu irmão Bruno
Vocês são o meu porto seguro e meu guia
Amo muito vocês, obrigada pelo apoio e pela dedicação incessante*

Agradecimentos

Foi uma satisfação enorme para mim trabalhar no IQSC no doutorado, pois conheci pessoas muito especiais, que me engrandeceram tanto profissionalmente como pessoalmente.

Primeiramente, gostaria de agradecer ao Prof. Benedito pela oportunidade e pela confiança no meu sucesso em desenvolver este trabalho. Agradeço a todo apoio que me deu desde o início, e continua me dando tanto no âmbito profissional quanto pessoal. Agradeço a confiança que depositou em mim quando fui para a Alemanha durante o doutorado sanduíche.

Gostaria de agradecer aos meus amigos de São Carlos, novos e antigos pelos momentos de diversão, de apoio e companheirismo, Meire, Dani, Manu, Luiz, Daiane, Marco, Leilane. O pessoal do Laboratório de Inorgânica e Analítica atualmente: Tiaguinho, Vinicius, Marcela, Mayara, Marcella, Larissa, Nalbert, Maykon, Dani, Inara, Augusto, Silvia, Andressa, Natalia, Boi, Willy, Thiago e ao pessoal do Laboratório de Inorgânica e Analítica do passado, que tiveram uma contribuição grande na minha formação, Magão, Zé, Papa, Gustavo. Ao pessoal de outros laboratórios e setores, Baiano, Baxinho, Henrique, Carol.

Gostaria de agradecer aos outros professores do grupo, Prof. Douglas W. Franco e Prof. Daniel R. Cardoso, e a todos os outros conhecidos de São Carlos.

Sou muito grata ao Prof Michael R. Buchmeiser pela oportunidade em seu laboratório no Institut für Polymerchemie, Universität Stuttgart. Agradeço toda a sua assistência e atenção, bem como ao aluno de doutorado dele Benjamin Autenrieth por toda a ajuda e apoio nas discussões. Agradeço aos amigos Antje, Tea, Vijay, Jörg, Filipe, Liliana e aos colegas de laboratório Suman, Bernhard, Stefan, Hagen, Xu, Iris, Roman.

Gostaria também de agradecer à CNPq pela bolsa de doutorado concedida e à CAPES pela bolsa de doutorado sanduíche (Processo nº 8924-12-0).

Apresentação

Essa tese está dividida em três partes.

A parte I apresenta o trabalho executado na *University of Stuttgart*, junto ao Grupo do Professor Michael R. Buchmeiser, dentro do programa doutorado-sanduíche com bolsa CAPES, modalidade PDSE. O estágio foi de 12 meses (03/09/2012 a 02/09/2013).

A parte II trata-se de pesquisas realizadas extraordinariamente em colaboração com Dr Valdemiro Pereira de Carvalho Junior, aluno egresso de nosso Grupo. Nesse trabalho, são apresentados estudos adicionais àqueles realizados na dissertação de mestrado do MSc. Henrique Koch Chaves, onde foram realizadas as reações de copolimerização e caracterização dos copolímeros. Esse artigo foi publicado na *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry*.

Na parte III, é apresentado um novo catalisador de Ru^{III} e suas aplicações em Ring Opening Metathesis Polymerization. O trabalho já está submetido na revista *European Polymer Journal*.

Resumo

Um novo iniciador para metátese do tipo GH nitro-substituído $[\text{Ru}(\text{1-CH}_3\text{-4-CO}_2\text{-Py}^+)_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH-2-(2-PrO)-5-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3)][\text{OTf}]_2$ (**3b**) foi preparado. Os comprimentos de ligação e deslocamentos químicos foram comparáveis aos do iniciador **3a** $[\text{Ru}(\text{1-CH}_3\text{-4-CO}_2\text{-Py}^+)_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH-2-(2-PrO)-C}_6\text{H}_4)][\text{OTf}]_2$, embora o substituinte NO_2 na porção benzilideno resulte numa ligação Ru–O mais curta. A comparação entre os iniciadores do tipo GH e 5- NO_2 -GH indica que a substituição dos cloretos por pseudo-haletos resulta em maior polarização da ligação Ru=C e uma ligação Ru–O mais forte. O iniciador **3b** e os iniciadores análogos do tipo GH **3a** $[\text{Ru}(\text{1-CH}_3\text{-4-CO}_2\text{-Py}^+)_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH-2-(2-PrO)-C}_6\text{H}_4)][\text{OTf}]_2$ e **5a** $[\text{RuCl}(\text{1-CH}_3\text{-4-CO}_2\text{-Py}^+)(\text{IMesH}_2)(=\text{CH-2-(2-PrO)-C}_6\text{H}_4)][\text{OTf}]$ foram usados para reações de ROMP em meio homogêneo e em meio bifásico líquido/líquido usando o líquido iônico $[\text{BDMIM}^+][\text{BF}_4^-]$ e tolueno. Os catalisadores foram ativos para a ROMP de monômeros a base de norborneno (NBE), *cis*-cicloocteno (COE) e dicitopentadieno (DCPD) em meio homogêneo com bons rendimentos. O catalisador mono-iônico **5a** foi mais ativo que os catalisadores **3a** e **3b**. As reações de ROMP em meio bifásico permitiram a síntese de polímeros com baixos valores de IPD (1,2-2,4) e altos rendimentos. O uso de um agente de transferência de cadeia (ATC) gerou polímeros com baixo teor de metal (entre 10 e 80 ppm), o que corresponde a uma remoção de 98-99,4% do Ru inicial. Em adição, o uso do ATC permitiu a realização de experimentos de reciclagem em meio bifásico para a ROMP de NBE, onde **3a** e **5a** foram ativos por vários ciclos. Apesar de menos ativo, **3a** foi mais estável, por manter a atividade por maior número de ciclos. Foi observada baixa contaminação de Ru nos polímeros após cada ciclo (8-75 ppm), o que representa uma remoção de 98-99,9%.

Como uma segunda parte do trabalho, os novos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{R-pip})]$, com R = H (**1**), Ph (**2**) e OH (**3**), foram sintetizados e aplicados como iniciadores para a ROMP de norborneno (NBE) e norbornadieno (NBD) sob diferentes tempos de reação, temperaturas e concentrações de monômero. Houve uma clara diferença nos rendimentos de homopolímero na ordem **1** > **2** > **3** na razão molar $[\text{monômero}]/[\text{Ru}] = 5000$ a 25 °C de 5-60 min. A diferença nos rendimentos tende a desaparecer a 50 °C, com rendimentos quantitativos para 15-30 min usando qualquer iniciador. Os resultados dos copolímeros obtidos a TA por 60 min a partir de soluções contendo quantidades fixas de NBE e quatro quantidades diferentes de NBD sugerem que o tipo de iniciador também afeta as reações, com maior inserção de NBD com **1**. A ocorrência de ligações cruzadas aumentou com o aumento da carga de NBD, evidenciado pelo decréscimo nos valores de M_c e aumento valores de T_g .

Em outra parte do doutorado, o novo complexo de Ru^{III} [RuCl₃(PCy₃)₂] foi sintetizado e caracterizado, se mostrando estável ao ar. O complexo foi aplicado como iniciador para ROMP em ar e apresentou significativa diferença na reatividade para norborneno (NBE) e norbornadieno (NBD). Rendimentos quantitativos de poliNBD foram obtidos instantaneamente a 25 °C, enquanto 40 % de poliNBE foi produzido em 5 min a 25 °C e 95% em 60 min a 50 °C. A copolimerização de NBE e NBD com diferentes razões molares iniciais [NBD]/[Ru] a 25 °C resultaram em materiais com uma grande quantidade de NBD. Os valores de T_g mudaram de 37 (poliNBE) para 90 °C (poli[NBE-*co*-NBD]) com o aumento da carga de NBD. A caracterização morfológica mostrou que os copolímeros apresentam uma tendência a serem mais organizados com a diminuição da carga de NBD, com um padrão bem definido do tipo favo de mel para a amostra contendo a menor quantidade de NBD.

Abstract

A novel Grubbs-Hoveyda (GH) nitro-substituted ionic metathesis initiator $[\text{Ru}(\text{1-CH}_3\text{-4-CO}_2\text{-Py}^+)_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH-2-(2-PrO)-5-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3)][\text{OTf}]_2$ (**3b**) has been prepared. Bond lengths and chemical shifts were comparable to **3a** $[\text{Ru}(\text{1-CH}_3\text{-4-CO}_2\text{-Py}^+)_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH-2-(2-PrO)-C}_6\text{H}_3)][\text{OTf}]_2$, although the NO_2 substituent in the benzilidene moiety affords shorter Ru–O bond. Comparison between GH and 5- NO_2 -GH initiators indicates that the replacement of chlorides by pseudo-halides result in higher polarization of Ru=C bond and stronger Ru–O bond. **3b** and the parent GH initiators $[\text{Ru}(\text{1-CH}_3\text{-4-CO}_2\text{-Py}^+)_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH-2-(2-PrO)-C}_6\text{H}_4)][\text{OTf}]_2$ (**3a**) and $[\text{RuCl}(\text{1-CH}_3\text{-4-CO}_2\text{-Py}^+)(\text{IMesH}_2)(=\text{CH-2-(2-PrO)-C}_6\text{H}_4)][\text{OTf}]$ (**5a**) were used for ROMP reactions under homogeneous and biphasic liquid/liquid conditions using the ionic liquid $[\text{BDMIM}^+][\text{BF}_4^-]$ and toluene. The catalysts were active for ROMP of norbornene(NBE)-based monomers, *cis*-cicloocteno (COE) and dicyclopentadiene (DCPD) under homogeneous conditions providing good yields. The mono-ionic catalyst **5a** was more active than the dicationic **3a** and **3b**. ROMP under biphasic conditions allowed for preparing polymers with lower PDIs (1.2-2.4) and higher yields. The use of a chain transfer agent (CTA) allowed for polymers with low metal content (range between 10 and 80 ppm), which corresponds to a Ru-removal of 98-99.4%. In addition, the use of a CTA allowed for recycling experiments under biphasic conditions for ROMP of NBE, where **3a** and **5a** were active for several cycles. Besides less active, **3a** was more stable, once it was active for more cycles. Low Ru contamination was observed for the polymers after each cycle (8-75 ppm), a Ru-removal of 98-99.8%.

As a second part of the work, the novel $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{R-pip})]$ complexes, with $\text{R} = \text{H}$ (**1**), Ph (**2**) or OH (**3**), were synthesized and applied as initiators for ROMP of norbornene (NBE) and norbornadiene (NBD) under different reaction times, temperatures and monomer concentrations. There was clear difference in the homopolymer yields in the order **1** > **2** > **3** at $[\text{monomer}]/[\text{Ru}]$ molar ratio of 5000, at 25 °C for 5-60 min. Difference in the yields tend to disappear at 50 °C, with quantitative yields for 15-30 min with any type of initiator. Results from copolymers obtained at RT for 60 min from fixed amounts of NBE with four different amounts of NBD suggest that the type of initiator also affects the reactions, with more insertion of NBD with **1**. The occurrence of cross-linking enhanced as the NBD loading increased, evidenced by decrease in the M_c and increase in the T_g values.

In other part of PhD, the novel Ru^{III} complex $[\text{RuCl}_3(\text{PCy}_3)_2]$ was synthesized and characterized, being stable in air. The complex was applied as initiator for ROMP in air and

presented significant difference in reactivity for ROMP of norbornene (NBE) and norbornadiene (NBD). Quantitative yields of polyNBD were obtained instantaneously at 25 °C, whereas 40 % of polyNBE resulted for 5 min at 25 °C or 95% for 60 min at 50 °C. Copolymerization of NBE and NBD with different starting [NBD]/[Ru] molar ratios at 25 °C resulted in materials with large amount of NBD. T_g values changed from 37 (polyNBE) to 90 °C (poly[NBE-*co*-NBD]) as the NBD loading increased. Morphological characterization showed that the copolymers present a tendency to be more organized as the NBD loading decreases, with a well-defined honeycomb-like pattern for the copolymer isolated from the run with the lowest NBD load.

Lista de figuras

Figura 1.1 - Espectros na região do infravermelho dos complexos 2b e 4b	54
Figura 1.2 - Espectro de RMN de ^1H do complexo 2b em CD_2Cl_2	55
Figura 1.3 - Espectro de RMN de ^{13}C do complexo 2b em CD_2Cl_2	56
Figura 1.4 - Espectro de RMN de ^1H do complexo 4b em CDCl_3	56
Figura 1.5 - Espectro de RMN de ^{13}C do complexo 4b em CD_2Cl_2	57
Figura 1.6 – Estrutura de raios-X do complexo 2b	60
Figura 1.7 - Estrutura de raios-X do complexo 4b	61
Figura 1.8 - Espectros de RMN de ^1H NMR obtidos durante a síntese de 5b	62
Figura 1.9 - Espectros na região do infravermelho dos complexos 3b , 2b e 4b	64
Figura 1.10 - Espectro de RMN de ^1H NMR de 3b em CD_2Cl_2	66
Figura 1.11 – Orbitais moleculares para a ligação $\text{Ru}=\text{CR}_2$ em carbenos tipo Schrock. Erro! Indicador não definido.	
Figura 1.12 - ROMP de NBE em meio bifásico usando o iniciador 3b : I) começo da reação com a fase líquido iônico abaixo e a fase tolueno acima; II) após 1 h de reação com a formação de apenas uma fase; III) após reação com ATC, com a formação de duas fase novamente.....	70
Figura 1.13 – a) Espectro de RMN de ^1H do complexo 3a antes da reação em CD_2Cl_2 (13a, acima); espectro de RMN de ^1H do complexo 3a regenerado após um ciclo de reação, onde após a ROMP de NBE o estireno reage por 1 h e regenera o complexo (13a, abaixo). b) RMN	

de ^1H da reação durante a polimerização. Condições: 2 mg de **3a** em 100 mg de $[\text{BDMIM}^+][\text{BF}_4^-]$, ciclo: 200 equivalentes de NBE em 2 mL de tolueno, 2 h, 45 °C, então 100 equivalentes de 2-isopropoxi-estireno em 2 mL de tolueno por 1 h, 45°C. 73

Figura 2.1 – Possíveis estruturas dos complexos **1** (R = H), **2** (R = Ph), e **3** (R = OH).
..... 109

Figura 2.2 – Dependência do rendimento sobre a razão molar $[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$ na ROMP de NBE com **1** (●), **2** (●), e **3** (●); $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ com 1,0 mg de iniciador (1,1 μmol) em CHCl_3 a 25 °C por 5 min. Os números representam os valores de IPD para cada reação. 111

Figura 2.3 - Dependência do rendimento sobre o tempo de reação na ROMP de NBE com **1** (●), **2** (●) e **3** (●); $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ com 1,0 mg de iniciador (1,1 μmol) em CHCl_3 a 25 °C (linha pontilhada) e 50 °C (linha sólida); 2 μL de EDA. 112

Figura 2.4 - Dependência do rendimento sobre a razão molar $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ na ROMP de NBE com **1** (●), **2** (●) e **3** (●); 1,0 mg de iniciador (1,1 μmol) em CHCl_3 a 25 °C (linha pontilhada) por 5 min e 50 °C (linha sólida) por 30 min; 2 μL de EDA. 113

Figura 2.5 – Correlação entre os valores de IPD para diferentes tempos de reação na ROMP de NBE com **1** (●), **2** (●) e **3** (●); $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ com 1,0 mg (1,1 μmol) de iniciador em CHCl_3 a 25 °C (linha pontilhada) e 50 °C (linha sólida); 2 μL de EDA. 114

Figura 2.6 - Dependência do rendimento sobre o tempo de reação na ROMP de NBD com **1** (●), **2** (●), e **3** (●); $[\text{NBD}]/[\text{Ru}] = 5000$ com 1,0 mg de iniciador (1,1 μmol) em CHCl_3 a 25 °C (linha pontilhada) e 50 °C (linha sólida); 2 μL de EDA. 116

Figura 2.7 - Dependência do rendimento sobre a razão $[\text{NBD}]/[\text{Ru}]$ na ROMP de NBD com **1** (●), **2** (●), e **3** (●); 1,0 mg de iniciador (1,1 μmol) em CHCl_3 a 25 °C por 60 min; 2 μL de EDA. 117

Figura 2.8 - Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo **1** na presença de NBD em CDCl_3 a 25 °C. 120

Figura 2.9 - Espectro de RMN de COSY ^1H - ^1H do complexo 1 na presença de NBD em CDCl_3 a 25 °C.....	121
Figura 2.10 – Espectros de RMN de ^{13}C dos copolímeros obtidos com o iniciador 1 (em preto), 2 (em vermelho) e 3 (em azul) a partir da composição $[\text{NBE}]_{5000}[\text{NBD}]_{2000}$ a 25 °C; X = NBE.....	123
Figura 2.11 – Curvas de módulo de armazenamento para os copolímeros obtidos com 1 , 2 e 3 nas diferentes composições iniciais $[\text{NBE}]_{5000}[\text{NBD}]_n$	126
Figura 2.12 – Dependência dos valores de M_c (linhas pontilhadas) e T_g (linhas sólidas) sobre os valores de n para os copolímeros obtidos com 1 (●), 2 (●), e 3 (●) nas diferentes composições iniciais $[\text{NBE}]_{5000}[\text{NBD}]_n$	127
Figura 3.1 – Espectro de EPR do complexo 1 a 77 K.....	140
Figura 3.2 – Espectro na região do infravermelho do complexo 1	140
Figura 3.3 – Espectro na região do infravermelho do complexo 1	142
Figura 3.4 – Espectros de RMN de ^{31}P do complexo 1 medidos em função do tempo a 25 °C.	143
Figura 3.5 – Espectro eletrônico do complexo 1 em CDCl_3 medido em função do tempo a 25 °C. Inserido: gráfico de $\ln[A_{\text{inf}} - A_t] \times \text{tempo}$; $\lambda = 374 \text{ nm}$	143
Figura 3.6 – Dependência dos valores de rendimento (●) e IPD (○) sobre a razão molar $[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$ na ROMP de NBE; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ com 1.0 mg (1.1 μmol) do iniciador 1 em CHCl_3 por 5 min a 25 °C. Os números inseridos em azul são os valores de M_n em kg/mol..	144

Figura 3.7 – Dependência dos valores de rendimento (●) e IPD (○) sobre a razão molar [NBE]/[Ru] na ROMP de NBE; [EDA]/[Ru] = 48 com 1,0 mg (1.1 μmol) do iniciador **1** em CHCl₃ por 5 min a 25 °C. Os números inseridos em azul são os valores de M_n em in kg/mol.

..... 145

Figura 3.8 – Dependência dos valores de rendimento (●) e IPD (○) sobre o tempo de reação na ROMP de NBE; [NBE]/[Ru] = 5000 e [EDA]/[Ru] = 48 com 1,0 mg (1.1 μmol) do iniciador **1** em CHCl₃ a 25 (linha sólida) e 50 °C (linha pontilhada). 145

Figura 3.9 – Espectros de RMN de ¹³C dos poli[NBE-*co*-NBD] obtidos a partir de diferentes composições iniciais [NBE]₅₀₀₀[NBD]_n..... 149

Figura 3.10 – Curvas de modulo de armazenamento para os poli[NBE-*co*-NBD] obtidos a partir de diferentes composições iniciais [NBE]₅₀₀₀[NBD]_n. 150

Figura 3.11 – Curvas de tan δ para poli[NBE-*co*-NBD] obtidos a partir de diferentes composições iniciais [NBE]₅₀₀₀[NBD]_n..... 150

Figura 3.11 – MEV dos poli[NBE-*co*-NBD] obtidos a partir de diferentes composições iniciais [NBE]₅₀₀₀[NBD]_n. Ampliação 3000x..... 151

Lista de esquemas

Esquema 1 - Representação da reação de metátese entre duas olefinas distintas.....	25
Esquema 2 - Mecanismo proposto por Chauvin e Herisson.....	25
Esquema 3 - Tipos de reações de metátese de olefinas.	26
Esquema 4 - Mecanismo geral para a reação de ROMP	26
Esquema 5: Mecanismo de formação de copolímero a partir da polimerização do norborneno e do 7-oxanorborneno.	28
Esquema 6 - Formação de um dos primeiros metalo-carbenos bem definido de Grubbs, denominados de 1ª Geração de Grubbs.	30
Esquema 7 - Catalisadores de 1ª (G-1) e 2ª geração (G-2) de Grubbs.	30
Esquema 8 – Catalisadores Grubbs-Hoveyda de 1ª e 2ª geração.	31
Esquema 9 – Reação de formação do metal-carbeno.	31
Esquema 10 – Metátese contínua em meio bifásico usando LI suportado no monólito.	35
Esquema 1.1 Síntese dos complexos GH e 5-NO ₂ -GH.	54
Esquema 1.2 - Síntese do complexo 5a e estrutura cristalina do dímero isolado durante a síntese.	63
Esquema 1.3 - Processo de reciclagem do catalisador.	77
Esquema 2.1 – Mecanismo proposto para o rearranjo geométrico (I → II) e para a reação com NBD (I → V).....	119

Esquema 3.1 – Ilustração da reação de dimerização. 142

Esquema 3.2 – Ilustração das reações de homopolimerização (ROMP) e copolimerização (ROMCP) de NBE e NBD..... 148

Lista de tabelas

Tabela 1: Reatividade de metais de transição usados como catalisadores em metátese de olefinas	29
Tabela 1.2 – Deslocamentos químicos para o RMN de ^1H dos complexos 1b , 2b e 4b e respectivas atribuições.	58
Tabela 1.3 – Comprimentos de ligação [ppm] e ângulos [$^\circ$] selecionados para 2b , 4b , 4a e 1a	60
Tabela 1.4 - Bandas características do espectro vibracional dos complexos 2b , 3b e 4b e tentativa de atribuição com base nos ligantes coordenados.	65
Tabela 1.5 - Deslocamentos químicos para o RMN de ^1H dos complexos 1b , 2b e 3b e respectivas atribuições.	67
Tabela 1.6 – Valores de deslocamento químico de RMN de ^1H para os haletos e pseudo-haletos derivados dos catalisadores GH e 5-NO ₂ -GH.	67
Tabela 1.7 – Reações de ROMP em meio homogêneo usando os iniciadores 3b , 3a e 5a	70
Tabela 1.8 – Reações de ROMP em meio bifásico usando o iniciador 3b	75
Tabela 1.9 - Reações de ROMP em meio bifásico usando os iniciadores 3b , 3a e 5a	76
Tabela 1.10 - Reciclagem dos iniciadores 3b , 3a e 5a na polimerização de NBE em meio bifásico.	77
Tabela 1.11 – Reações de RCM em meio homogêneo usando o iniciador 3b	79

Tabela 2.1 – Dependência dos valores de rendimento, M_w e PDI dos poliNBEs obtidos com os iniciadores **1**, **2** e **3** sobre o volume de EDA, por 5 min a 25 °C, com $[NBE]/[Ru] = 5000$. .111

Tabela 2.2 – Dependência dos valores de rendimento, M_w e PDI dos poliNBEs obtidos com os iniciadores **1**, **2** e **3** sobre o tempo de reação, razão $[NBE]/[Ru]$ e temperatura; 2 μ L de EDA. 115

Tabela 2.3 – Atribuição dos deslocamentos químicos para os sinais dos espectros de ^{13}C dos copolímeros obtidos com **1**, **2** e **3** a partir de uma solução $[NBE]_{5000}[NBD]_{2000}$ a 25 °C por 60 min. 124

Tabela 2.4 – Fração de duplas ligações *cis* (σ_c), r_c , r_t e razões M_2/M_1 determinados a partir dos espectros de RMN ^{13}C e 1H dos copolímeros obtidos com os iniciadores **1**, **2** e **3** nas diferentes composições iniciais $[NBE]_{5000}[NBD]_n$ 125

Tabela 3.1 – Dependência dos valores de rendimento, M_n e IPD sobre o tempo de reação, temperatura, e razão molar $[NBD]/[1]$ na ROMP de NBD. 146

Tabela 3.2 – Caracterização dos copolímeros obtidos a partir de diferentes composições iniciais $[NBE]_{5000}[NBD]_n$ (180 min; 25 °C). 147

Lista de abreviaturas e siglas

ADMET: metátese de dienos acíclicos

ATC: agente de transferência de cadeia

BDMIM: 1-butil-2,3-dimetilimidazolium tetrafluoroborato

COE: *cis*-cicloocteno

COSY: (correlation spectroscopy) espectroscopia de RMN de correlação

CM: metátese cruzada

DCPD: dicitlopentadieno

DMF: dimetilformamida

DMA: (dynamic mechanical analysis) análise dinâmico-mecânica

E': módulo de armazenamento

EDA: etildiazoacetato

EPR: (electronic paramagnetic resonance) ressonância paragnética de elétrons

GH: Grubbs-Hoveyda

GPC: (gel permeation chromatography) cromatografia de permeação em gel

IMes: 1,3-(mesitol)imidazol-2-ilideno

IPD: índice de polidispersidade (M_w/M_n)

k_i : constante de velocidade de iniciação

k_p : constante de velocidade de propagação

LI: líquido iônico

M_c : massa molar entre pontos de entrecruzamento

M_n : massa molar média

M_w : massa molar ponderal média

MEV: microscopia eletrônica de varredura

NBE: norborneno

NBD: norbornadieno

NHC: (N-heterocyclic carbene) carbeno N-heterocíclico

OPPh₃: óxido de trifenilfosfina

PCy₃: triciclohexilfosfina

pip: piperidina

PPh₃: triphenilfosfina

RCM: (ring closing metathesis): reação de fechamento de anel via metátese

RMN: ressonância magnética nuclear

ROM: (ring opening metathesis) reação de abertura de anel via metátese

ROMP: (ring opening metathesis polymerization) reação de polimerização por abertura de anel via metátese

ROMCP: (ring opening metathesis copolymerization) reação de copolimerização por abertura de anel via metátese

SILP: fases de líquidos iônicos suportados

Triflato: CF₃SO₃⁻

TA: temperatura ambiente

T_g: transição vítrea

tan δ: fator de perda

TON: (turnover number) o número de mols de substrato que um mol de catalisador pode converter antes de se desativar (TON = mol substrato/mol catalisador).

σ_c : fração de duplas ligações *cis*

Sumário

1 Introdução.....	24
1.1 Metátese de olefinas	24
1.2 Ring Opening Metathesis Polymerization (ROMP).....	26
1.3 Catalisadores para metátese de olefinas	28
1.4 Catalisadores gerados <i>in situ</i>	31
1.5 Catalisadores suportados	32
2 Referencias	36

PARTE I

1 Plano de trabalho e justificativa	44
2 Objetivo	45
3 Parte Experimental	46
3.1 Reagentes utilizados	46
3.2 Equipamentos	46
3.3 Síntese do complexo de partida $[\text{RuCl}_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH}-2-(2\text{-PrO})-5\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3)]$ (1b): ...	47
3.3.1 2-(2-propoxi)-5-nitrobenzaldeído (I):	47
3.3.2 2-(2-propoxi)-5-nitroestireno (II).....	47
3.3.3 $[\text{RuCl}_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH}-2-(2\text{-PrO})-5\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3)]$ (1b):.....	48
3.4 Síntese dos novos complexos	49
3.4.1 $[\text{Ru}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH}-2-(2\text{-PrO})-5\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3)]$ (2b):	49
3.4.2 Síntese do complexo dicatiônico $[\text{Ru}[(4\text{-CO}_2)(1\text{-CH}_3)\text{Py}^+]_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH}-2-(2\text{-PrO})-5\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3)][\text{OTf}]_2$ (3b):	50
3.4.2.1 Síntese do ligante iônico $[(1\text{-CH}_3)(4\text{-CO}_2\text{K})\text{Py}^+][\text{BF}_4^-]$ (L)	50
3.4.2.2 Síntese do ligante dicatiônico $\text{Ru}[(4\text{-CO}_2)(1\text{-CH}_3)\text{Py}^+]_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH}-2-(2\text{-PrO})-5\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3)][\text{OTf}]_2$ (3b)	50
3.4.3 $[\text{RuCl}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{IMesH}_2)(=\text{CH}-2-(2\text{-PrO})-5\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3)]$ (4b):.....	50
3.5 Método geral para as reações de ROMP em meio homogêneo	51
3.6 Reações de ROMP em meio bifásico	52
3.7 Reciclagem do catalisador	52
4 Resultados e discussões	53
4.1 Síntese e caracterização	53

4.1.1 Síntese e estrutura dos complexos 2b e 4b	53
4.1.2 Síntese e estrutura do complexo 3b e 5b	62
4.2 Reações de ROMP em meio homogêneo	69
4.3 Reações de ROMP em meio bifásico	70
4.4 Reciclagem do catalisador	76
4.5 Reações de RCM em meio homogêneo.....	78
5 Conclusão	80
6 Referências	81
Apêndice	84
1. 2-(2-propoxi)-5-nitrobenzaldeído (I).....	84
2. 2-(2-propoxi)-5-nitroestireno (II).....	85
3. [RuCl ₂ (IMesH ₂)(=CH-2-(2-PrO)-5-NO ₂ -C ₆ H ₃)] (1b).....	86
4. Ligante iônico [(1-CH ₃)(4-CO ₂ K)Py ⁺][BF ₄ ⁻] (L).....	87
5. Dados de raios-X selecionados para os compostos 2b , 4b e para o dímero isolado durante a síntese de 5a	87
6. Comprimento de ligação [ppm] e ângulos [°] para 2b	88
7. Comprimento de ligação [ppm] e ângulos [°] para 4b	93
8. Comprimento de ligação [ppm] e ângulos [°] para o dímero isolado durante a síntese de 5a	98

PARTE II

1 Plano de trabalho e justificativa	106
2 Objetivo	107
3 Parte Experimental	108
3.1 Reagentes Utilizados	108
3.2 Equipamentos	108
3.3 Método geral para as reações de ROMP	109
3.4. Método geral para as reações de ROMCP	109
4 Resultados e discussões	10110
4.1 Síntese e caracterização.....	109
4.2. ROMP de NBE	111
4.3. ROMP de NBD.....	117
4.4. Atividade catalítica relativa dos iniciadores	118

4.5. ROMCP de NBE e NBD	122
5 Conclusão	129
6 Referencias	130

PARTE III

1 Plano de trabalho e justificativa	136
2 Objetivo	136
3 Parte Experimental	138
3.1 Reagentes Utilizados	138
3.2 Equipamentos	138
3.3 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{PCy}_3)_2]$ (1)	139
3.3 Método geral para as reações de ROMP	139
3.4. Método geral para as reações de ROMCP	139
4 Resultados e discussões	140
4.1 Síntese e caracterização de 1	140
4.2 ROMP de NBE e NBD	142
4.3 Copolimerização de NBE e NBD	147
5 Conclusão	152
6 Referencias	153
Conclusão Geral.....	155

1 Introdução

1.1 Metátese de olefinas

A metátese de olefinas é uma das poucas reações orgânicas fundamentalmente novas, descoberta há cerca de 50-60 anos. Essa reação é atualmente considerada uma das reações mais importantes para a formação de ligações C-C com uma ampla variedade de aplicações ^[1-6]. Dentre suas várias aplicações estão novas rotas industriais importantes para petroquímica, polímeros, óleos químicos e produtos químicos especiais ^[7-9].

Essa reação foi descoberta por acaso por Banks e Bailey na companhia Phillips Petroleum durante pesquisas para encontrar um catalisador heterogêneo eficaz para substituir o catalisador ácido HF na conversão de olefinas em gasolina de alta octanagem ^[7,8]. Desde então, vários metais e compostos foram combinados para melhor entender a reatividade e novas transformações químicas envolvendo olefinas ^[9,10].

As aplicações industriais da reação de metátese de olefinas apresentaram um interesse crescente, mas só tiveram avanço significativo a partir da década de 90 ^[7,9,11]. Muito desse avanço foi proporcionado pelo desenvolvimento de novos compostos de Ru^{II} para atuarem como catalisadores em fase homogênea ^[7,9,11]. A visão largamente aceita de que a metátese de olefinas revolucionou os diferentes campos da química sintética, levou a premiação do Prêmio Nobel de Química em 2005 para Yves Chauvin, Robert H. Grubbs e Richard R. Schrock pelo "Desenvolvimento do Método de Metátese em Síntese Orgânica" ^[12].

A metátese de olefinas sugere uma rota para a obtenção de novas moléculas insaturadas, cuja síntese por qualquer método é freqüentemente muito difícil. A técnica também tem encontrado grande utilidade na preparação de materiais com interesse biológico, com propriedades eletrônicas e mecânicas. Como exemplos, podem ser citados a civetona, importante constituinte de diversos perfumes, e o Norsorex®, que tem aplicação como material antivibrante para montagem de máquinas, isolante acústico ou absorvente de óleos derivados do petróleo ^[7,11,13,14]. Tem sido também aplicada em síntese orgânica (fármacos, sabores e aromatizantes para alimentos, etc.) e na química de polímeros com insaturações e grupos funcionais (polímeros condutores, polímeros solúveis em água, armazenagem/transferência de energia, copolímeros, novos materiais, etc.) ^[15-22].

Essa reação tem o nome oriundo do grego *meta* (troca) e *tithemi* (lugar) que significa ‘troca de posição’. No sentido químico, a palavra metátese descreve a troca de ligações covalentes entre dois alcenos (ou olefinas) ou entre um alceno e um alcino. Na química de

olefinas, ela se refere a uma redistribuição do esqueleto carbônico (Esquema 1), no qual ligações duplas carbono-carbono são rearranjadas na presença de um complexo metal-carbeno, representando um método catalítico de quebra e de formação de ligações múltiplas carbono-carbono ^[7,11].

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

O mecanismo da reação de metátese foi alvo de estudos por anos, onde experimentos mostravam que durante a reação ocorria clivagem e formação de novas ligações. Acreditava-se que era formado um intermediário ciclobutano coordenado ao átomo metálico central ^[1,7,8,22]. Somente em 1971 Chauvin e Herisson postularam o mecanismo atualmente aceito o qual é dependente de um complexo metálcabeno (Esquema 2). Nesse mecanismo, inicialmente ocorre a coordenação da olefina a um metálcabeno, seguido da formação de um intermediário metalociclobutano. Nesta etapa, a reação pode tanto gerar produtos como pode voltar aos reagentes dada a existência de um equilíbrio químico. Após o rompimento das ligações, são obtidos como produtos olefinas distintas das olefinas reagentes. É importante ressaltar que a presença da espécie ativa $\text{M}=\text{C}$ após o término da reação de metátese, permite que o processo se reinicie na presença de mais olefinas ^[7,8,12].

Esquema 2 - Mecanismo proposto por Chauvin e Herisson.

Devido a ampla gama de reações e versatilidade em unir e romper ligações, fechar ou abrir anéis e polimerizar olefinas, as reações de metátese foram divididas em RCM (“Ring-Closing Metathesis”), ADMET (“Acyclic Diene Metathesis”), ROM (“Ring-Opening Metathesis”), CM (“Cross-Metathesis”) e ROMP (“Ring-Opening Metathesis Polymerization”), conforme ilustrado no Esquema 3 ^[7,8,11,23].

Esquema 3 - Tipos de reações de metátese de olefinas.

1.2 Ring Opening Metathesis Polymerization (ROMP)

A reação de polimerização por abertura de anel via metátese (ROMP) é um processo de polimerização onde olefinas cíclicas são convertidas em um material polimérico. Por se tratar de um tipo de metátese de olefinas, a reação é catalisada por um metalcarbeno que mimetiza uma olefina. O processo de troca de duplas ligações carbono-carbono resulta no polímero, sendo que as insaturações associadas ao monômero são conservadas ao longo da cadeia polimérica. Essa é uma importante característica que distingue a ROMP das polimerizações típicas de adição de olefinas (por exemplo: etileno $\rightarrow$ polietileno). O mecanismo geral para ROMP, proposto por Chauvin, encontra-se ilustrado no Esquema 4 [7,8,12]

Esquema 4 - Mecanismo geral para a reação de ROMP

O processo de polimerização pode ser dividido em três etapas: iniciação, propagação e terminação. Na iniciação, a olefina se coordena ao complexo metálico alquilideno ($M=CHR$) o qual possui população eletrônica própria para retrodoação. Esses elétrons populam orbitais π^* da olefina, diminuindo sua ordem de ligação e propiciando a formação do intermediário metalociclobutano. O subsequente rearranjo das ligações forma a primeira unidade polimérica, que na presença de mais monômero, permite o crescimento da cadeia, caracterizando a etapa de propagação. Essa etapa ocorre pois o complexo resultante possui o metal ativo na ponta da cadeia de reatividade similar à do complexo iniciador. Como consequência, as etapas são repetidas durante a propagação até que a polimerização cesse (o monômero seja totalmente consumido, o equilíbrio da reação seja alcançado, ou a reação seja terminada). As reações de ROMP geralmente são terminadas pela adição de um agente de terminação, mimético de uma olefina. A função deste reagente é (1) remover seletivamente e desativar o metal de transição do final da cadeia polimérica e (2) ligar um grupo funcional conhecido no lugar do metal ^[7,8].

Na reação de ROMP, a natureza do metal, dos ligantes coordenados ao centro metálico, do substrato, da unidade carbeno inicial e daquela que se propaga, influenciam as velocidades de iniciação e propagação ^[7,8,13,14]. Consequentemente, as condições de síntese dos polímeros, bem como suas propriedades físico-químicas, estão vinculadas às características do catalisador.

Assim como a maioria as reações de metátese, as reações de ROMP são geralmente reversíveis e controladas a partir do equilíbrio monômero *versus* polímero que pode ser predita pela termodinâmica do processo de polimerização ^[7,8]. Nas reações de ROMP, como em outras polimerizações por abertura de anel, a tensão no anel da olefina cíclica contribui na energética do processo catalítico, pois compensa o desfavorecimento entrópico. O norborneno ($\Delta H^\circ_{\text{auto-polimerização}} = -62,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta G^\circ_{\text{auto-polimerização}} = -47 \text{ kJ.mol}^{-1}$, 25 °C) ^[7] é normalmente usado em pesquisa como um monômero de referência para testar a reatividade de complexos metálicos à temperaturas brandas (TA até 80 °C), mas as pesquisas tem sido direcionadas para que complexos metálicos também possam polimerizar também monômeros menos tensionados. Além disso, o norborneno representa uma família de moléculas com diferentes substituintes para diversas aplicações.

Uma característica importante da ROMP é a geração de polímeros por mecanismo “living”, no qual não há transferência de cadeia ou terminação ^[7,8,10]. Os polímeros obtidos por polimerizações “living” geralmente têm distribuições de massa molar bem estreitas, onde o crescimento das cadeias é diretamente proporcional a conversão do monômero e todas as

cadeias crescem na mesma velocidade. Sob um contexto mais amplo, a reação de ROMP com estas características de controle da dispersidade e da massa molar, torna possível preparar copolímeros bem definidos (tipo bloco, enxertado, etc., Esquema 5), polímeros funcionalizados e materiais de estruturas complexas ^[7,8].

Esquema 5: Mecanismo de formação de copolímero a partir da polimerização do norborneno e do 7-oxanorborneno.

1.3 Catalisadores para metátese de olefinas

O número de catalisadores que iniciam a metátese de olefinas é bastante grande e quase invariavelmente contém um metal de transição ^[1,2,7,8,24-26].

De acordo com o número de componentes, observa-se que um composto é geralmente efetivo, mas não é raro o sistema catalítico conter dois (catalisador e co-catalisador), três (catalisador, co-catalisador e promotor), ou mais componentes, podendo ser heterogêneo ou homogêneo. Os catalisadores podem ser divididos em três tipos: (i) aqueles que consistem da ligação metalcarbeno, como $\text{W}(=\text{CPh}_2)(\text{CO})_5$ (catalisadores de segunda geração); (ii) aqueles contendo um grupo alquil ou alil em um dos componentes, por exemplo EtAlCl_2 , no qual um ligante carbeno pode ser facilmente gerado; e (iii) aqueles que não contém nem um carbeno pré-formado nem um grupo alquil em nenhum componente (catalisadores de primeira geração). No último caso, um metal carbeno pode ser formado pela interação da própria olefina com o metal de transição ^[7].

Os catalisadores de primeira geração dependem da formação do complexo metalcarbeno para iniciar a reação. Em geral não apresentam iniciação bem definida, porém a etapa de iniciação pode ser acelerada pela presença de uma fonte de carbeno. Os catalisadores de segunda geração permitem melhor controle e melhor entendimento do mecanismo de metátese de olefinas. As espécies iniciadoras e propagantes podem ser monitoradas e em alguns casos o intermediário metalociclobutano pode ser observado ^[7].

Desde a descoberta da ROMP, os sistemas catalíticos eram baseados na mistura de vários componentes homogêneos ou heterogêneos, como por exemplo WCl_6 , EtAlCl_2 e etanol

para a síntese de polinorborneno. Estes catalisadores não eram “living” e muitos deles requeriam condições de ausência de ar e água, porém propiciaram a elucidação do mecanismo e construíram as bases para o desenvolvimento dos catalisadores bem definidos ^[7,22,23].

No desenvolvimento dos catalisadores bem definidos, destacam-se aqueles desenvolvidos pelos grupos de pesquisa de Schrock (com complexos de W e Mo) e Grubbs (com complexos de Ru). Os catalisadores de Schrock mostraram-se altamente reativos frente a diversos substratos, inclusive olefinas internas (como $(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_2$) e terminais (como $(\text{CH}_2)_3\text{C}=\text{CH}_2$). No entanto, possuem sensibilidade a grupos funcionais polares, umidade, oxigênio e impurezas no solvente, pois sítios com átomos de O, N ou S podem se coordenar fortemente ao centro metálico e assim desativar o catalisador. Desta forma, um ponto importante no desenvolvimento de catalisadores foi a busca por catalisadores que reagissem preferencialmente com a olefina do substrato ^[7,8,13,14].

Os catalisadores de Grubbs apresentam grau variável de tolerância a estes grupos funcionais por isso são aplicados comercialmente. Embora possuam menor reatividade que os catalisadores de Schrock, permitiram que novos substratos pudessem ser utilizados na metátese de olefinas levando definitivamente esta reação, antes restrita à indústria, para a pesquisa acadêmica. Os catalisadores a base de rutênio apresentaram maior seletividade frente à olefinas que os catalisadores de tungstênio e molibdênio. Tal fato pode ser explicado observando-se a tendência periódica para os metais de transição, que mais a direita da tabela apresentam maior número de elétrons *d* e por isso são suscetíveis a retrodoação. Já os metais mais a esquerda da tabela, com menor número de elétrons *d*, são mais reativos com ligantes doadores- σ . A Tabela 1 mostra a reatividade do rutênio, assim como de outros metais de transição, frente à olefinas e outros grupos funcionais ^[23-27].

Tabela 1: Reatividade de metais de transição usados como catalisadores em metátese de olefinas ^[7]. (HA = ácidos)

	Titânio	Tungstênio	Molibdênio	Rutênio
	HÁ	HA	HÁ	RCH=CHR
	ROH, H ₂ O	ROH, H ₂ O	ROH, H ₂ O	HA
	RCHO	RCHO	RCHO	ROH, H ₂ O
	RCOR'	RCOR'	RCH=CHR	RCHO
	RCOOH, RCONHR	RCH=CHR	RCOR'	RCOR'
	RCH=CHR	RCOOH, RCONHR	RCOOH, RCONHR	RCOOH, RCONHR

Em 1988, Grubbs descreveu os primeiros sistemas de catalisadores com rutênio ^[11], demonstrando que RuCl_3 polimerizava olefinas em água gerando polímeros de alto peso molecular (10^6 g/mol). Estudos cinéticos e mecanísticos foram de fundamental importância para se obter os chamados catalisadores bem definidos, hoje conhecidos como Primeira e Segunda Gerações de Catalisadores de Grubbs ^[13,14]. Entre o catalisadores de primeira geração, o produto da reação entre $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e difenilciclopropeno (Esquema 6), só apresenta atividade para polimerização de olefinas ricas em elétrons e bem tensionadas tal como norborneno ^[28]. Entretanto, substituindo PPh_3 por PCy_3 , que é uma fosfina com maior efeito estérico e com maior basicidade, observou-se polimerização de olefinas não tensionadas ou acíclicas ^[29,30].

Esquema 6 - Formação de um dos primeiros metalo-carbenos bem definido de Grubbs, denominados de 1ª Geração de Grubbs.

Catalisadores de Grubbs de segunda geração, baseados no sistema N-heterocíclico, mostraram-se ainda mais ativos que os anteriores; e apresentaram melhor reatividade e seletividade ^[31-33]. Exemplos dos catalisadores de primeira e segunda geração de Grubbs podem ser vistos no Esquema 7.

Esquema 7 - Catalisadores de 1ª (G-1) e 2ª geração (G-2) de Grubbs.

Mais recentemente, Hoveyda desenvolveu catalisadores em que o benzilideno continha um grupo isopropoxi como substituinte (Esquema 8) ^[3,34]. Nesses catalisadores, o oxigênio do grupo isopropoxi se coordena ao centro de Ru ao invés do PCy_3 no catalisador de Grubbs. Os catalisadores Grubbs-Hoveyda também são classificados em primeira e segunda

geração, contendo os grupos PCy_3 e NHC *trans*-posicionados ao O-isopropoxi, respectivamente. Esses catalisadores são bastante estáveis ao ar, sendo inclusive obtidos de forma pura por purificação em coluna cromatográfica. Os complexos são bastante ativos para reações de RCM, CM de olefinas terminais, metátese de eninos, entre outras [3,34]. O catalisador GH de 2ª geração (GH-2) se mostrou mais ativo que o de 1ª geração (GH-1), assim como os catalisadores de Grubbs 2ª geração (G-2) são mais ativos que os de 1ª geração (G-1). No entanto, os catalisadores de GH são menos ativos que os catalisadores de Grubbs.

Esquema 8 – Catalisadores Grubbs-Hoveyda de 1ª e 2ª geração.

1.4 Catalisadores gerados *in situ*

Os catalisadores gerados *in situ*, também considerados como uma classe dentro dos catalisadores de primeira geração, dependem da formação do complexo metal-carbeno para iniciar a reação [7,8]. Essa etapa de formação da ligação metal-carbeno é chamada de período de indução. Em geral diazocompostos são adicionados como fonte de carbeno, tais como diazoésteres e trimetilsilildiazometano [35-42]. A reação de formação do metal-carbeno leva a liberação de gás nitrogênio, como mostra o Esquema 9.

Esquema 9 – Reação de formação do metal-carbeno.

Comparados aos catalisadores metal-carbeno bem definidos, a formação do metal-carbeno representa uma etapa adicional durante a reação de metátese, também chamada de período de indução. Por isso, polímeros obtidos por catalisadores gerados *in situ* tendem a ter IPDs maiores. A velocidade de formação do metal-carbeno no período de indução pode afetar

as velocidades de iniciação e propagação e consequentemente os valores de IPD dos polímeros. Por isso, a variação das condições reacionais, como o uso de um excesso do diazocomposto, pode acelerar o processo ^[7,8].

A vantagem, no entanto, do uso de catalisadores gerados *in situ* está na facilidade de manuseio dos complexos. Os catalisadores metal-carbeno bem definidos são geralmente sensíveis ao oxigênio do ar e por isso, as reações devem ser realizadas em atmosfera inerte. Assim, complexos relativamente estáveis ao ar podem ser facilmente armazenados e manipulados, sendo então o complexo metal-carbeno apenas formado no momento de execução das reações de metátese ^[7,8].

1.5 Catalisadores suportados

Industrialmente, tem-se que a preparação de polímeros via ROMP com estruturas controladas em larga-escala exige altas quantidades de catalisador (TON > 5000). Em adição, há a dificuldade de recuperação e reuso do catalisador homogêneo em batelada ou reator de fluxo contínuo. Normalmente, é utilizado um agente de transferência de cadeia (ATC) para remover o polímero do reator, mas nesta operação o catalisador pode ser desativado ^[43,44].

Não é suficiente apenas recuperar o metal em si. É necessário que o catalisador propriamente dito seja estável e ativo após vários ciclos. Isso significa que é necessário que o complexo metal-carbeno permaneça ativo no meio depois de isolar o polímero.

Desta forma, há uma demanda crescente por versões suportadas dos catalisadores modernos, ativos e altamente seletivos ^[43,44], por várias razões.

Primeiro, a contaminação de produtos com íons metálicos e/ou ligantes precisa ser baixa, particularmente em casos relevantes para a química biológica e farmacêutica. Enquanto iniciadores de Mo e seus produtos de decomposição são facilmente removidos de ambos produtos monoméricos e poliméricos simplesmente adicionando uma base ^[45], a remoção de iniciadores de Ru exige manipulações tediosas, em particular com os produtos poliméricos ^[46]. Segundo, catalisadores modernos adicionam significativamente ao custo total de um produto, portanto, a regeneração e a reutilização são altamente desejáveis. Terceiro, catalisadores suportados possibilitam o acesso a técnicas de alto rendimento e reatores de fluxo contínuo ^[43].

Assim, a heterogeneização de catalisadores homogêneos em suportes sólidos permite a combinação da superior atividade e seletividade do catalisador homogêneo com a simples recuperação do catalisador heterogêneo. Questões-chave associadas com catalisadores

suportados são: (i) a preservação da alta atividade, da (enantio-) seletividade e da velocidade de reação observada com os catalisadores homogêneos, (ii) a facilidade de separação do catalisador, (iii) (múltipla) reciclagem de catalisador, e (iv) produtos livres de metal e contaminantes, particularmente importantes na química farmacêutica ^[43].

Portanto, esses sistemas têm sido extensivamente estudados, onde os centros ativos podem ser imobilizados de várias maneiras, dependendo da ligação entre o centro ativo e o suporte ^[47].

Apesar dos catalisadores de Grubbs possuírem a capacidade de tolerar muitos grupos funcionais, disponibilidade comercial e facilidade de manuseio, algumas desvantagens reconhecidas ainda permanecem associadas a estes catalisadores, especialmente do ponto de vista industrial. O catalisador não é reciclável, é destruído no final da reação, e freqüentemente leva à presença de resíduos de rutênio altamente coloridos na mistura do produto, removido por cromatografia ^[48]. Grubbs demonstrou que os resíduos de rutênio podem ser seqüestrados pela adição de uma fosfina muito hidrofílica no final da reação, permitindo assim que os resíduos de metal possam ser extraídos em meio aquoso ^[49]. Uma das primeiras abordagens para este problema foi heterogeneizar o catalisador homogêneo, ao ancorar o catalisador em um suporte sólido em vez de usar um sistema de duas fases líquido-líquido. Imobilização desses complexos em suportes sólidos tem atraído atenção, porque abre a possibilidade para a fácil separação produto-catalisador e reutilização do catalisador ^[44,50].

Diversas estratégias têm sido desenvolvidas para a imobilização de catalisadores de Grubbs e Hoveyda-Grubbs em suportes sólidos ^[44,50]. Geralmente, o complexo pode ser ancorado aos suportes: (a) através da troca de ligantes haletos X ^[51-53], (b) de fosfina ^[54,55], (c) do ligante alquilideno ^[56-58] e (d) ligantes NHC ^[43,44,50].

Imobilização através do ligante fosfina. O primeiro exemplo de um catalisador suportado para metátese à base de Ru foi relatado por Grubbs *et al.* ^[54]. Foram usadas várias resinas de PS-DVB derivatizadas com fosfina, com baixa reticulação (2%) para a imobilização do $[\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_2(=\text{CH}=\text{CH}=\text{CPh}_2)]$. O catalisador suportado apresentou atividade significativamente reduzida na metátese de *cis*-2-penteno e polimerização de NBE para os quais a substituição incompleta da fosfina, os efeitos de quelação da fosfina, bem como a difusão limitada foram os responsáveis. Usando a mesma abordagem, Verpoort *et al.* relatou a imobilização de $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})]$ sobre um suporte de sílica mesoporosa derivatizada com fosfina (P-MCM-41) ^[55]. Não inesperadamente, poliNBE preparado com este suporte mostrou IPDs de até 7,2.

Imobilização através do carbeno NHC. O primeiro catalisador suportado para metátese à base Ru e imobilizado através do carbeno N-heterocíclico foi relatado por Blechert *et al.* ^[59].

4-(PS-DVB-metiloximetil)-1,3-dimesitil-4,5-tetrahidrimidazolin-2-ilideno foi utilizado para gerar o carbeno livre correspondente e reagir com $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})]$ para formar o catalisador suportado. Esta versão suportada do catalisador Grubbs 2ª geração foi utilizada com sucesso na RCM e reações de metátese de eninos. TON relatados foram na faixa de 20. Ao mudar para a versão Hoveyda-Grubbs deste tipo de catalisador, uma reciclagem melhorada do suporte foi alcançada^[60].

A resina de Merrifield, tipicamente usada em colunas de GPC, também foi estudada como suporte. Uma resina à base de poliestireno, a resina de Merrifield é um copolímero de estireno e clorometilestireno reticulado com divinilbenzeno na composição de até 5%. A fim de superar os problemas relacionados com o inchamento, o baixo entrecruzamento da resina de Merrifield como suporte, a síntese de suportes adequados para experimentos de fluxo contínuo como, por exemplo, o suporte monolítico foram desenvolvidos^[43,44,50]. Os catalisadores suportados em monólitos orgânicos foram obtidos pela funcionalização do monolito com o ligante NHC e imobilização com $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})]$ formando uma versão suportada do catalisador de 2ª geração de Grubbs. Esses catalisadores têm mostrado alta atividade em várias reações de metátese como ROMP e RCM. O uso de ATCs, por exemplo, *cis*-1,4-diacetoxibut-2-eno, DEDAM, 2-hexeno) permitiram a regulação da massa molecular, bem como aumentaram o tempo de vida dos centros catalíticos, reduzindo a concentração média de Ru-metilidenos, permitindo assim o uso prolongado desses sistemas. Além disso, tanto a estrutura do tipo tentáculo como a microestrutura do suporte reduziram a difusão ao mínimo.

Outros catalisadores suportados também foram desenvolvidos com sistemas diferentes dos de Grubbs^[61,62] que se mostraram ativos para RCM. Contudo, poucas vezes a atividade desses catalisadores reportados foi testada para ROMP e ainda não chegou-se a obter resultados que se aproximassem daqueles em fase homogênea. Assim, observa-se que ainda é necessário investigar novos sistemas para chegar a catalisadores heterogenizados para ROMP.

Uma outra estratégia utilizada para a imobilização de catalisadores é uso de suportes polares como a sílica. Uma solução do complexo é misturada com a sílica por um determinado tempo e depois o solvente é removido. O catalisador é impregnado fisicamente através das interações entre os grupos polares da matriz e os grupos polares nos complexos. No entanto, essas interações somente se mantêm dependendo do solvente utilizado nas reações. Por isso, um estudo prévio é realizado em diversos solventes para evitar a lixiviação do catalisador^[63-65].

Recentemente, aplicou-se a tecnologia de fase líquido iônico suportada (SILP) para reações de metátese, no qual reações em fluxo contínuo foram realizadas com sucesso ^[66]. Os primeiros artigos reportando o uso de sais fundidos como SILPs para o uso em catálise heterogênea datam de 1988 ^[67]. Seguindo esse conceito, uma série de aplicações de SILPs tem sido publicadas ^[68,72]. Mais recentemente, foram reportadas reações de metátese em LIs suportados usando reagentes gasosos como segunda fase ^[73]. Foi então que o uso de catalisadores para metátese em meio bifásico líquido/líquido foi utilizado (Esquema 10). Nessa metodologia, dois fatores foram importantes: o uso de uma segunda fase como líquido de transporte que fosse imiscível no LI; e o desenvolvimento de um catalisador que dissolvesse seletivamente no LI.

Esquema 10 – Metátese contínua em meio bifásico usando LI suportado no monólito ^[66].

2 Referencias

1. GRUBBS, R. H., **Handbook of Metathesis**, [s.l.]: Wiley, 2003.
2. BUCHMEISER, M. R., Homogeneous Metathesis Polymerization by Well-Defined Group VI and Group VIII Transition-Metal Alkylidenes: Fundamentals and Applications in the Preparation of Advanced Materials, **Chemical Reviews**, v. 100, n. 4, p. 1565–1604, 2000.
3. GRUBBS, R. H.; CHANG, S., Recent advances in olefin metathesis and its application in organic synthesis, **Tetrahedron**, v. 54, n. 18, p. 4413–4450, 1998.
4. HOVEYDA, A. H.; SCHROCK, R. R., Catalytic Asymmetric Olefin Metathesis, **Chemistry – A European Journal**, v. 7, n. 5, p. 945–950, 2001.
5. KOTHA, S.; DIPAK, M. K., Strategies and tactics in olefin metathesis, **Tetrahedron**, v. 68, n. 2, p. 397–421, 2012.
6. TRNKA, T. M.; GRUBBS, R. H., The Development of L_2X_2RuCHR Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story, **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 1, p. 18–29, 2001.
7. IVIN, K. J.; MOL, J. C., **Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization**, [s.l.]: Academic Press, 1997.
8. BIELAWSKI, C. W.; GRUBBS, R. H., Living ring-opening metathesis polymerization, **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 1, p. 1–29, 2007.
9. MOL, J. C., Industrial applications of olefin metathesis, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 213, n. 1, p. 39–45, 2004.
10. KRAUSE, J. O. *et al*, Synthesis and Reactivity of Homogeneous and Heterogeneous Ruthenium-Based Metathesis Catalysts Containing Electron-Withdrawing Ligands, **Chemistry – A European Journal**, v. 10, n. 3, p. 777–784, 2004.
11. GRUBBS, R. H., Olefin metathesis, **Tetrahedron**, v. 60, n. 34, p. 7117–7140, 2004.

-
12. GRUBBS, R. H., Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (Nobel lecture), **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 45, n. 23, p. 3760–3765, 2006.
13. FRENZEL, U.; NUYKEN, O., Ruthenium-based metathesis initiators: Development and use in ring-opening metathesis polymerization, **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 40, n. 17, p. 2895–2916, 2002.
14. ASTRUC, D., The metathesis reactions: From a historical perspective to recent developments, **New Journal of Chemistry**, v. 29, n. 1, p. 42–56, 2005.
15. LEITGEB, A.; WAPPEL, J.; SLUGOVIC, Christian, The ROMP toolbox upgraded, **Polymer**, v. 51, n. 14, p. 2927–2946, 2010.
16. SANKARAN, N. B. *et al*, Ring-Opening Metathesis Polymers for Biodetection and Signal Amplification: Synthesis and Self-Assembly, **Macromolecules**, v. 43, n. 13, p. 5530–5537, 2010.
17. NOMURA, K.; ABDELLATIF, M. M., Precise synthesis of polymers containing functional end groups by living ring-opening metathesis polymerization (ROMP): Efficient tools for synthesis of block/graft copolymers, **Polymer**, v. 51, n. 9, p. 1861–1881, 2010.
18. YANG, D. *et al*, A novel shape memory polynorbornene functionalized with poly(ϵ -caprolactone) side chain and cyano group through ring-opening metathesis polymerization, **Polymer**, v. 51, n. 22, p. 5100–5106, 2010.
19. HEO, R. W. *et al*, ROMP of t-butyl-substituted ferrocenophanes affords soluble conjugated polymers that contain ferrocene moieties in the backbone, **Tetrahedron**, v. 60, n. 34, p. 7225–7235, 2004.
20. KOLONKO, E. M. *et al*, General Synthetic Route to Cell-Permeable Block Copolymers via ROMP, **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 21, p. 7327–7333, 2009.
21. IMAMOGAMMALU, Y.; ZÜMREOGAMMALU-KARAN, B.; AMASS, A. J., **Olefin Metathesis and Polymerization Catalysts: synthesis, mechanism and utilization ; [proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Olefin Metathesis and Polymerization Catalysts, Akcay, Turkey, September 10 - 22, 1989]**, [s.l.]: Springer, 1990.
22. CALDERON, N. *et al*, Olefin metathesis. I. Acyclic vinylenic hydrocarbons, **Journal of the American Chemical Society**, v. 90, n. 15, p. 4133–4140, 1968.

23. MATOS, J. M. E. *et al*, Olefin metathesis in Brazil: - Brazil is ROMPing it!, **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 431–435, 2007.
24. MITAN, C.I.; DRAGUTAN, V.; DRAGUTAN, I., New insights into the mechanism of alkene metathesis, **Revue Roumaine de Chimie**, v. 56, n. 4, p. 299–316, 2011.
25. SAMOJŁOWICZ, C.; BIENIEK, M.; GRELA, K., Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Bearing N-Heterocyclic Carbene Ligands, **Chemical Reviews**, v. 109, n. 8, p. 3708–3742, 2009.
26. VOUGIOUKALAKIS, G. C.; GRUBBS, R. H., Ruthenium-Based Heterocyclic Carbene-Coordinated Olefin Metathesis Catalysts, **Chemical Reviews**, v. 110, n. 3, p. 1746–1787, 2010.
27. DRĂGUȚAN, V.; BALABAN, A. T.; DIMONIE, M., **Olefin metathesis and ring-opening polymerization of cyclo-olefins**, [s.l.]: Editura Academiei, 1985.
28. NGUYEN, S. T. *et al*, Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by a Group VIII carbene complex in protic media, **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 10, p. 3974–3975, 1992.
29. NGUYEN, S. T.; GRUBBS, R. H.; ZILLER, J. W., Syntheses and activities of new single-component, ruthenium-based olefin metathesis catalysts, **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 21, p. 9858–9859, 1993.
30. FU, G. C.; NGUYEN, S. T.; GRUBBS, R. H., Catalytic ring-closing metathesis of functionalized dienes by a ruthenium carbene complex, **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 21, p. 9856–9857, 1993.
31. HERRMANN, W.A. *et al*, Metal complexes of N-heterocyclic carbenes - A new structural principle for catalysts in homogeneous catalysis, **Angewandte Chemie (International Edition in English)**, v. 34, n. 21, p. 2371–2374, 1995.
32. FRENZEL, U. *et al*, N-Heterocyclic carbenes: Application of ruthenium-alkylidene complexes in ring-opening metathesis polymerization, **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 586, n. 2, p. 263–265, 1999.

33. SCHOLL, M. *et al*, Synthesis and activity of a new generation of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with 1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene ligands, **Organic Letters**, v. 1, n. 6, p. 953–956, 1999.
34. GARBER, S. B. *et al*, Efficient and Recyclable Monomeric and Dendritic Ru-Based Metathesis Catalysts, **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 34, p. 8168–8179, 2000.
35. MOTHESE, E. *et al*, New Insight into the Reactivity of Pyridine-Functionalized Phosphine Complexes of Ruthenium(II) with Respect to Olefin Metathesis and Transfer Hydrogenation, **Organometallics**, v. 27, n. 6, p. 1193–1206, 2008.
36. BERNECHEA, M. *et al*, Six-Coordinate Alkynyldiphenylphosphine Ruthenium(II) Complexes: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity as ROMP Initiators, **Organometallics**, v. 25, n. 3, p. 684–692, 2006.
37. KONG, Y. *et al*, Ruthenium Ring-Opening Metathesis Polymerization Catalysts Bearing o-Aryloxy-N-Heterocyclic Carbenes, **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 214, n. 4, p. 492–498, 2013.
38. KONG, Y. *et al*, Synthesis, Structures, and Norbornene ROMP Behavior of o-Aryloxy-N-Heterocyclic Carbene p-Cymene Ruthenium Complexes, **Organometallics**, v. 31, n. 15, p. 5527–5532, 2012.
39. MATOS, J. M. E.; LIMA-NETO, B. S., Piperidine as ancillary ligand in the novel $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidine})]$ complex for metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 222, n. 1–2, p. 81–85, 2004.
40. MATOS, J. M. E.; LIMA-NETO, B. S., Development of easily accessible ruthenium-based catalysts for metathesis polymerization using 4-X-pyridines as ancillary ligands, **Catalysis Today**, v. 107–108, p. 282–288, 2005.
41. SILVA SÁ, J. L. *et al*, The influence of perhydroazepine and piperidine as further ancillary ligands on Ru-PPh₃-based catalysts for ROMP of norbornene and norbornadiene, **Applied Catalysis A: General**, v. 374, n. 1–2, p. 194–200, 2010.
42. CARVALHO JUNIOR, 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, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 333, n. 1–2, p. 46–53, 2010.

-
43. BUCHMEISER, M. R., Recent advances in the synthesis of supported metathesis catalysts, **New Journal of Chemistry**, v. 28, n. 5, p. 549–557, 2004.
44. BUCHMEISER, M. R., Design and synthesis of supported catalysts on a molecular base, **Catalysis Today**, v. 105, n. 3–4, p. 612–617, 2005.
45. SINNER, F. *et al*, Dipyriddy Amide-Functionalized Polymers Prepared by Ring-Opening-Metathesis Polymerization (ROMP) for the Selective Extraction of Mercury and Palladium, **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 12, p. 2790–2797, 1998.
46. CHO, J. H.; KIM, B. M., An Efficient Method for Removal of Ruthenium Byproducts from Olefin Metathesis Reactions, **Organic Letters**, v. 5, n. 4, p. 531–533, 2003.
47. VILLAYERDE, G. *et al*, Development of homogeneous and heterogenized rhodium(I) and palladium(II) complexes with ligands based on a chiral proton sponge building block and their application as catalysts, **Dalton Transactions**, v. 40, n. 37, p. 9589–9600, 2011.
48. AHMED, M. *et al*, A recyclable “boomerang” polymer-supported ruthenium catalyst for olefin metathesis, **Tetrahedron Letters**, v. 40, n. 49, p. 8657–8662, 1999.
49. MAYNARD, H. D.; GRUBBS, R. H., Purification technique for the removal of ruthenium from olefin metathesis reaction products, **Tetrahedron Letters**, v. 40, n. 22, p. 4137–4140, 1999.
50. BUCHMEISER, M. R., Polymer-Supported Well-Defined Metathesis Catalysts, **Chemical Reviews**, v. 109, n. 2, p. 303–321, 2009.
51. NIECZYPOR, P. *et al*, Synthesis and application of a new polystyrene-supported ruthenium carbene catalyst for alkene metathesis, **Tetrahedron Letters**, v. 42, n. 40, p. 7103–7105, 2001.
52. KRAUSE, J. O. *et al*, Synthesis and Reactivity of Homogeneous and Heterogeneous Ruthenium-Based Metathesis Catalysts Containing Electron-Withdrawing Ligands.
53. BEK, D. *et al*, SBA-15 Immobilized Ruthenium Carbenes as Catalysts for Ring Closing Metathesis and Ring Opening Metathesis Polymerization, **Topics in Catalysis**, v. 53, n. 3–4, p. 200–209, 2010.

54. JONES, C. W., On the Stability and Recyclability of Supported Metal–Ligand Complex Catalysts: Myths, Misconceptions and Critical Research Needs, **Topics in Catalysis**, v. 53, n. 13-14, p. 942–952, 2010.
55. MELIS, K. *et al*, ROMP and RCM catalysed by (R3P)2Cl2Ru=CHPh immobilised on a mesoporous support, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 169, n. 1–2, p. 47–56, 2001.
56. FISCHER, D.; BLECHERT, S., Highly Active Silica Gel-Supported Metathesis (Pre)Catalysts, **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 347, n. 10, p. 1329–1332, 2005.
57. ELIAS, X.; PLEIXATS, R.; WONG CHI MAN, M., Hybrid silica materials derived from Hoveyda–Grubbs ruthenium carbenes. Electronic effects of the nitro group on the activity and recyclability as diene and enyne metathesis catalysts, **Tetrahedron**, v. 64, n. 28, p. 6770–6781, 2008.
58. LIM, J.; LEE, S. S.; YING, J. Y., Mesoporous silica-supported catalysts for metathesis: application to a circulating flow reactor, **Chemical Communications**, v. 46, n. 5, p. 806–808, 2010.
59. SCHÜRER, S.C. *et al*, Synthesis and application of a permanently immobilized olefin-metathesis catalyst, **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 39, n. 21, p. 3898–3901, 2000.
60. RANDL, S. *et al*, Highly Efficient and Recyclable Polymer-Bound Catalyst for Olefin Metathesis Reactions, **Synlett**, v. 2001, n. 10, p. 1547–1550, 2001.
61. BARTZ, M. *et al*, Kolloidgebundene Katalysatoren für die ring-öffnende Metathesepolymerisation: Kombination von homogenen und heterogenen Eigenschaften, **Angewandte Chemie**, v. 110, n. 18, p. 2646–2649, 1998.
62. AKIYAMA, R.; KOBAYASHI, S., A Novel Polymer-Supported Arene–Ruthenium Complex for Ring-Closing Olefin Metathesis, **Angewandte Chemie**, v. 114, n. 14, p. 2714–2716, 2002.
63. BALCAR, H. *et al*, RuCl2(p-cymene)(PCy3) immobilized on mesoporous molecular sieves as catalyst for ROMP of norbornene and its derivatives, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 332, n. 1–2, p. 19–24, 2010.

-
64. BRU, M. *et al*, Ruthenium Carbenes Supported on Mesoporous Silicas as Highly Active and Selective Hybrid Catalysts for Olefin Metathesis Reactions under Continuous Flow, **Chemistry – A European Journal**, v. 19, n. 35, p. 11661–11671, 2013.
65. VAN BERLO, B. *et al*, Silica Immobilized Second Generation Hoveyda-Grubbs: A Convenient, Recyclable and Storageable Heterogeneous Solid Catalyst, **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 350, n. 13, p. 1949–1953, 2008.
66. AUTENRIETH, B.; FREY, W.; BUCHMEISER, M. R., A Dicationic Ruthenium Alkylidene Complex for Continuous Biphasic Metathesis Using Monolith-Supported Ionic Liquids, **Chemistry – A European Journal**, v. 18, n. 44, p. 14069–14078, 2012.
67. RAO, V.; DATTA, R., Development of a supported molten-salt Wacker catalyst for the oxidation of ethylene to acetaldehyde, **Journal of Catalysis**, v. 114, n. 2, p. 377–387, 1988.
68. RIISAGER, A. *et al*, Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Catalysis: An Innovative Concept for Homogeneous Catalysis in Continuous Fixed-Bed Reactors, **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2006, n. 4, p. 695–706, 2006.
69. WASSERSCHIED, P., Continuous reactions using ionic liquids as catalytic phase, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 13, n. 3, p. 325–338, 2007.
70. RIISAGER, A. *et al*, Propene and 1-octene hydroformylation with silica-supported, ionic liquid-phase (SILP) Rh-phosphine catalysts in continuous fixed-bed mode, **Catalysis Letters**, v. 90, n. 3-4, p. 149–153, 2003.
71. LOZANO, P. *et al*, Bioreactors based on monolith-supported ionic liquid phase for enzyme catalysis in supercritical carbon dioxide, **Advanced Synthesis and Catalysis**, v. 349, n. 7, p. 1077–1084, 2007.
72. GELESKY, M. A. *et al*, Supported ionic liquid phase rhodium nanoparticle hydrogenation catalysts, **Dalton Transactions**, n. 47, p. 5549–5553, 2007.
73. SCHOLZ, J. *et al*, Ethene-induced temporary inhibition of grubbs metathesis catalysts, **Advanced Synthesis and Catalysis**, v. 353, n. 14-15, p. 2701–2707, 2011.

PARTE I

**Complexos Iônicos do tipo Grubbs-Hoveyda para ROMP em Meio Bifásico
usando Líquidos Iônicos: Acesso a Polímeros com Baixo Teor de Metal**

1 Plano de trabalho e justificativa

Desafios substanciais ainda permanecem em termos da separação do catalisador e reciclagem, como relatados anteriormente ^[1-4]. Estratégias em que os catalisadores são imobilizados através de interações físicas tem se mostrado promissoras, uma vez que a imobilização do catalisador à matriz é mais simples e, em alguns casos, o catalisador desativado pode ser removido facilmente, permitindo a reutilização da matriz ^[5]. Graças ao desenvolvimento do complexo dicatiônico $[\text{Ru}(\text{DMF})_3(\text{IMesH}_2)(=\text{CH}-2-(2\text{PrO})-\text{C}_6\text{H}_4)^{2+}][(\text{BF}_4^-)_2]$ ($\text{DMF}=\text{N,N}$ -dimetilformamida), reações de RCM e CM foram realizadas em meio bifásico líquido/líquido com o uso de líquido iônico ^[5]. A alta atividade do catalisador em meio homogêneo e bifásico permitiu a sua aplicação em fluxo contínuo utilizando a tecnologia SILP. As interações iônicas mantêm o catalisador preso ao monólito iônico, e por isso as reações de RCM e CM em solvente apolar (heptano) garantiram baixa lixiviação com altos TONs ^[5,6].

Surpreendentemente, quando se trata de reações de polimerização, poucos artigos reportam o uso de meios bifásicos ^[7-11]. Isso se dá principalmente pela pobre separação alcançada quando catalisadores neutros para metátese de olefinas são usados. Contudo, o caráter iônico do catalisador permite uma melhor separação e por isso, reações de ROMP em meio bifásico líquido/líquido são possíveis ^[12]. O catalisador pode ser imobilizado em uma fase líquida polar, enquanto os monômeros, dissolvidos em uma fase de transporte líquida apolar, se difundem aos centros catalíticos. O uso de um solvente binário permite o crescimento da cadeia na fase apolar, que é dificultado quando líquidos iônicos puros são usados ^[13]. O uso de um agente de transferência de cadeia (ATC) permitirá que o catalisador seja liberado da cadeia polimérica e então garantir que o catalisador permanecerá na fase líquida polar, enquanto o polímero correspondente contendo um baixo teor de metal é obtido.

O uso de catalisadores do tipo GH nos sistemas bifásicos se deu em virtude da sua excelente estabilidade ao ar e parcial reciclabilidade ^[14-16]. Embora bem sucedidos nas reações de RCM e CM, os catalisadores do tipo GH não se mostram tão eficientes para reações de polimerização por formarem polímeros com altos valores de IPD. No entanto, o complexo análogo $[\text{RuCl}_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH}-2-(2\text{PrO})-5\text{-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_3)]$, além da excelente estabilidade ao ar e parcial reciclabilidade, tem se mostrado ativo em várias reações de metátese (RCM, CM, e metátese enino). Assim, foi usado como precursor para o complexo dicatiônico análogo ao $[\text{Ru}(1\text{-CH}_3\text{-4-CO}_2\text{-Py}^+)_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH}-2-(2\text{PrO})-\text{C}_6\text{H}_4)][\text{OTf}^-]_2$ e aplicado em reações de ROMP em meio bifásico.

2 Objetivo

Esse trabalho tem como objetivo sintetizar e estudar o complexo alquilideno dicatiônico $[\text{Ru}(\text{1-CH}_3\text{-4-CO}_2\text{-Py}^+)_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH-2-(2-PrO)-5-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3)][\text{OTf}]_2$ (**3b**) em reações de ROMP em meio homogêneo e em meio bifásico líquido/líquido usando o líquido iônico $[\text{BDMIM}^+][\text{BF}_4^-]$ e tolueno. O objetivo é estudar o comportamento do catalisador em meio bifásico e investigar a possibilidade de reciclagem do iniciador. O iniciador será também comparado aos complexos análogos $[\text{Ru}(\text{1-CH}_3\text{-4-CO}_2\text{-Py}^+)_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH-2-(2-PrO)-C}_6\text{H}_4)][\text{OTf}]_2$ (**3a**) e $[\text{RuCl}(\text{1-CH}_3\text{-4-CO}_2\text{-Py}^+)(\text{IMesH}_2)(=\text{CH-2-(2-PrO)-C}_6\text{H}_4)][\text{OTf}]$ (**5a**) para avaliar como o grupo NO_2 na porção alquilideno pode afetar a eficiência da etapa de iniciação.

3 Parte Experimental

3.1 Reagentes utilizados

Todas as manipulações foram realizadas em uma glovebox Labmaster 130 (MBraun; Garching, Alemanha) ou por meio de técnicas padrão de Schlenk sob atmosfera de N₂. Os solventes CH₂Cl₂, THF, éter dietílico foram adquiridos da JT Baker (Devender, Holanda), e foram secos usando um sistema de purificação de solventes MBraun SPS- 800 com colunas de secagem de alumina. O benzeno foi adquirido da VWR e destilado a partir de sódio/benzofenona sob nitrogênio. Os materiais de partida foram adquiridos da Aldrich, TCI Europa (Zwijndrecht, Bélgica) e ABCR (Karlsruhe, Alemanha), e utilizados sem purificação adicional. 2-(2-propoxi)-5-nitroestireno ^[14-16], 2-(2-propoxi)estireno ^[17], [(1-CH₃)(4-CO₂K)Py⁺][BF₄⁻] ^[6] e os iniciadores [RuCl₂(IMesH₂)(=CH-2-(2-PrO)-5-NO₂-C₆H₄)]^[14-16], [RuCl(IMesH₂)[(4-CO₂)(1-CH₃)Py⁺](=CH-2-(2-PrO)-C₆H₄)] [OTf]^[17] e [Ru[(4-CO₂)(1-CH₃)Py⁺]₂(IMesH₂)(=CH-2-(2-PrO)-C₆H₄)] [OTf]₂ ^[17], foram preparados como descrito anteriormente.

3.2 Equipamentos

As análises de C, H e N foram realizadas no Departamento de Química Inorgânica da Universidade de Stuttgart. Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H, ¹³C{¹H} e ¹⁹F{¹H} foram registados num espectrômetro Bruker Avance 400 III no solvente deuterado indicado a 25 °C, e estão listados em partes por milhão a partir de tetrametilsilano como padrão interno. Os espectros na região do infravermelho foram medidos num espectrômetro Bruker IFS 28 utilizando tecnologia ATR na região de 4000-400 cm⁻¹. Medições de GPC foram realizadas em um sistema constituído por uma bomba de HPLC Waters 515, um amostrador automático Waters 2707, colunas Polypore (300 x 7,5 mm, da Agilent Technologies, Böblingen, Alemanha), um detector na região do UV-Vis Waters 2489 e um detector de índice de refração Waters 2414. Para a calibração, foram utilizados padrões de poliestireno monodispersos na faixa de 800 < M_n < 2.000.000 g/mol. As medidas de Ru foram determinadas por ICP-OES. As amostras foram preparadas pela adição de água-régia às amostras de polímero (20000 mg). A mistura foi colocada em tubos de Teflon de alta pressão e a lixiviação foi realizada em um forno de micro-ondas (pulsos de 600, 800 e 0W, respectivamente, t = 2,83 h). Após atingir a TA, a mistura foi filtrada e as medidas de ICP-

OES para Ru foram realizadas ($\lambda = 240.272$ nm, linha iônica, linhas de fundo $\lambda_1 = 240.254$ nm e $\lambda_2 = 240.295$ nm) usando um equipamento Spectro Arcos (Ametek GmbH; Meerbusch, Germany). As medidas padrão foram realizadas com padrões contendo 0,1, 0,5, 1,0, 2,5, e 5 ppm de Ru. Os dados de raios-X foram coletados em um difratômetro duplo Kappa Apex 2 a 100 K. As medidas foram resolvidas usando métodos diretos com refinamento por mínimos quadrados de matriz completa em F^2 . As soluções e os refinamentos das estruturas foram realizados utilizando-se com o programa SHELXL 97. Todos os átomos diferentes de hidrogênio foram refinados anisotropicamente. Mais detalhes podem ser encontrados no apêndice.

3.3 Síntese do complexo de partida $[\text{RuCl}_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH-2-(2-PrO)-5-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3)]$ (1b):

3.3.1 2-(2-propoxi)-5-nitrobenzaldeído (I):

A síntese foi realizada de acordo com a literatura ^[14-16]. A uma suspensão de K_2CO_3 (3,3 g, 24,0 mmol) e Cs_2CO_3 (1,6 g, 120 mmol) em DMF (60 mL) foi adicionado 2-hidroxi-5-nitrosalicilaldeído (2,0 g, 12,0 mmol). Após agitar por 10 min a TA, 2-iodopropano (2,4 mL, 24,0 mmol) foi adicionado e a mistura reacional foi agitada por 2 dias a 40 °C. Então, 20 mL de água foram adicionados à mistura reacional, o qual foi extraída 3 vezes com EtOAc. Os extratos combinados foram lavados com salmoura, água e depois secos. O solvente foi evaporado e o produto utilizado sem posterior purificação. O produto foi isolado como um sólido amarelo. Rendimento: 1,13 g (90 %). IR (KBr, cm^{-1}): 3115, 2991, 2942, 1679, 1609, 1526, 1348, 1284, 1111, 950, 832, 748, 667; ^1H NMR (400,13 MHz, CDCl_3): δ 1,48 (d, 6H, $J = 6.1$ Hz); 4,85 (q, 1H, $J = 6,1$ Hz); 7,10 (d, 1H, $J = 9,2$ Hz); 8,39 (dd, 1H, $J = 2,9; 9,2$ Hz); 8,69 (d, 1H, $J = 2,9$ Hz); 10,41 (s, 1H); ^{13}C NMR (100,61 MHz, CDCl_3): δ 21,8; 72,7; 113,7; 124,6; 130,5; 141,0; 164,4; 187,9; GC-MS: $[\text{M}^+]$ = 209,0 (Apêndice 1).

3.3.2 2-(2-propoxi)-5-nitroestireno (II)

Éter dietílico seco (20 mL) foi adicionado ao brometo de metiltrifenilfosfônio (7,69 g, 21,52 mmol) sob atmosfera de nitrogênio. Então, *n*-butil lítio (13,5 mL, 21,60 mmol, 1,6 mol L⁻¹) foi adicionado gota a gota à TA. Agitação foi mantida por 4h, resultando numa solução laranja. A solução foi resfriada à -78 °C e a solução do 2-(2-propoxi)-5-benzaldeído (1,00 g, 14,35 mmol) em THF (5 mL) foi adicionada. A mistura reacional foi agitada a mesma temperatura por 2h. Após aquecer até a TA, a mistura reacional foi agitada por 48 h. A mistura reacional foi tratada com uma solução saturada de NH₄Cl, dissolvida em CH₂Cl₂ e extraída com EtOAc. O solvente foi evaporado e o produto foi purificado por coluna cromatográfica (éter dietílico:*n*-pentano 1:9), sendo isolado como um óleo amarelo. Rendimento: 600 mg (20 %). ¹H NMR (400,13 MHz, CDCl₃): δ 1,41 (d, 6H, *J* = 6,0 Hz); 4,70 (q, 1H, *J* = 6,0 Hz); 5,39 (dd, 1H, *J* = 0,5; 11,2 Hz); 5,88 (dd, 1H, 0,5; 17,7 Hz); 6,90 (d, 1H, *J* = 9,1 Hz); 7,00 (dd, 1H, *J* = 11,2 Hz); 8,11 (dd, 1H, *J* = 2,8; 9,2 Hz); 8,35 (d, 1H, *J* = 2,8 Hz); ¹³C NMR (100,61 MHz, CDCl₃): δ 21,9; 71,5; 112,2; 116,8; 122,4; 124,5; 128,1; 130,1; 141,0; 159,9 (Apêndice 2).

3.3.3 [RuCl₂(IMesH₂)(=CH-2-(2-PrO)-5-NO₂-C₆H₃)] (**1b**):

Em um frasco de Schlenk foi adicionada uma solução do complexo [RuCl₂(=CHC₆H₅)(IMesH₂)(PCy₃)] (500 mg, 0,59 mmol) em CH₂Cl₂ (5 mL) e CuCl (1,5 eq., 186 mg, 0,88 mmol). Uma solução de 2-(2-propoxi)-5-nitroestireno (1,5 eq., 183 mg, 0,88 mmol) em CH₂Cl₂ (2 mL) foi adicionada e a solução resultante foi agitada por 1 h a 30 °C sob atmosfera de nitrogênio. Deste ponto em diante, todas as manipulações foram realizadas em ar com solventes de grau reagente. A mistura foi concentrada em vácuo e o material resultante foi purificado por coluna cromatográfica em sílica. A eluição com éter dietílico: pentano (3:7) remove **1b** como uma banda verde. Com a remoção do solvente, lavagem com *n*-pentano gelado e secagem a vácuo, **1b** foi isolado como um sólido verde. Rendimento: 320 mg (81 %). ¹H NMR (400,13 MHz, CD₂Cl₂): δ 1,30 (d, 6H, *J* = 6,1 Hz); 2,44 (2s, 18H); 4,20 (s, 4H); 4,97 (sept, 1H, *J* = 6,1 Hz); 6,88 (d, 1H, *J* = 9,1 Hz); 7,09 (s, 4H); 7,80 (d, 1H, *J* = 2,5 Hz); 8,42 (dd, 1H, *J* = 9,1; 2,5 Hz); 16,47 (s, 1H); ¹³C NMR (100,61 MHz, CDCl₃): δ 19,4; 21,0;

21,1; 51,5; 77,6; 112,7; 117,4; 124,1; 129,5; 139,1; 139,3; 143,1; 144,7; 150,3; 156,4; 208,4; 291,1. IR (KBr): ν 2924, 2850, 1606, 1521, 1480, 1262, 1093, 918, 745 cm^{-1} (Apêndice 3).

3.4 Síntese dos novos complexos

3.4.1 $[\text{Ru}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH}-2-(2-\text{PrO})-5-\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_3)]$ (**2b**):

Sob condições inertes em glovebox, o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH}-2-(2-\text{PrO})-5-\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_3)]$ (**1b**) (100 mg, 0,14 mmol) foi dissolvido em THF (3 mL) e uma solução de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ (1,2 equiv., 44 mg, 0,17 mmol) em THF (1 mL) foi lentamente adicionada. A agitação foi mantida por 3h. Foi observada uma mudança de cor de verde para verde-escuro, e a formação de um precipitado. O precipitado foi filtrado e o solvente foi evaporado à secura. O procedimento foi repetido em THF, reagindo por mais 3 h. Então, novamente em CH_2Cl_2 por 3 h, e finalmente em CH_2Cl_2 por 4,5 h. Foi observada uma mudança de cor de verde-escuro para marrom, e a formação de um precipitado. O sólido foi dissolvido em benzeno, filtrado por Celite e o solvente foi evaporado até a secura. Um sólido marrom foi obtido. Rendimento: 80 mg (68 %). ^1H NMR (400,13 MHz, CD_2Cl_2): δ 1,20 (d, 6H, $J = 6,0$ Hz); 2,24 (s, 6H); 2,41 (s, 6H); 2,47 (s, 3H); 2,58 (s, 3H); 4,27 (s, 4H); 4,87 (sept, 1H, $J = 6,0$ Hz); 7,00 (d, 1H, 9,2; $J = 9,2$ Hz); 7,25 (s, 4H); 8,05 (d, 1H, $J = 2,8$ Hz); 8,52 (dd, 1H, $J = 9,2$; 2,8 Hz); 18,68 (s, 1H); ^{13}C NMR (100,61 MHz, CDCl_3): δ 3,7; 4,5; 6,1; 7,0; 36,7; 66,2; 99,4; 101,8; 103,7; 105,0; 113,5; 114,4; 116,0; 116,2; 117,2; 121,7; 121,7; 126,0; 126,9; 127,3; 129,2; 131,5; 144,9; 186,2; 316,64. ^{19}F NMR (376,50 MHz, CD_2Cl_2): -77,28. IR (KBr): ν 2921, 2865, 1607, 1580, 1485, 1332, 1268, 1227, 1175, 1090, 1023, 975, 907, 858, 827, 744, 631, 575, 514, 441, 419 cm^{-1} ; Análise elementar calc. (%) para $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_9\text{RuS}_2$ (899,86): C 44,05; H 4,26; N 4,67; encontrado: C 44,44; H 4,09; N 4,51.

3.4.2 Síntese do complexo dicatiônico $[\text{Ru}[(4\text{-CO}_2)(1\text{-CH}_3)\text{Py}^+]_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH-2-(2-PrO)-5-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3)][\text{OTf}]_2$ (**3b**):

3.4.2.1 Síntese do ligante iônico $[(1\text{-CH}_3)(4\text{-CO}_2\text{K})\text{Py}^+][\text{BF}_4^-]$ (**L**)

A síntese foi realizada de acordo com a literatura ^[6]. O sal $[(1\text{-CH}_3)(4\text{-CO}_2\text{K})\text{Py}^+]\text{Cl}^-$ (400 mg; 2,3 mmol) foi dissolvido em água destilada e KOH (130 mg; 2,3 mmol) foi adicionado. A agitação foi mantida por 15 min e depois AgBF_4 (449 mg; 2,3 mmol) foi adicionado. Após 1 h foi observada a formação de um sólido branco de AgCl , o qual foi filtrado. A solução então foi evaporada e seca a vácuo a 40 °C por 12 h. Um sólido branco foi obtido. Rendimento: 480 mg (79,5 %). ^1H NMR (400,13 MHz, CD_2Cl_2): δ 4,41 (s, 3H), 8,24 (d, 2H, $J = 4,0$ Hz), 8,83 (d, 2H, $J = 4,0$ Hz); ^{13}C NMR (100,61 MHz, CDCl_3): δ 47,90; 126,54; 145,68; 152,16; 169,03 (Apêndice 4).

3.4.2.2 Síntese do ligante dicatiônico $\text{Ru}[(4\text{-CO}_2)(1\text{-CH}_3)\text{Py}^+]_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH-2-(2-PrO)-5-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3)]$ (**3b**)

Sob condições inertes em glovebox, uma solução do complexo $[\text{Ru}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH-2-(2-PrO)-5-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3)]$ (**2b**) (40,0 mg, 0,044 mmol) em CH_2Cl_2 foi lentamente adicionada a uma suspensão do ligante iônico $[(1\text{-CH}_3)(4\text{-CO}_2\text{K})\text{Py}^+][\text{BF}_4^-]$ (26,9 mg, 0,102 mmol) em CH_2Cl_2 . A agitação foi mantida por 7 h, e depois a mistura reacional foi filtrada em Celite e seca. Um sólido marrom avermelhado foi obtido. Rendimento: 16 mg (31 %). ^1H NMR (400,13 MHz, CD_2Cl_2): δ 0,88 (d, 6H, $J = 6,4$ Hz); 2,26

(s, 6H); 2,05 (s, 6H); 2,24 (s, 12H); 3,95 (s, 4H); 4,40 (s, 6H); 4,63 (sept, 1H, $J = 6,0$ Hz); 6,76 (s, 4H); 6,79 (s, 1H); 7,93 (d, 4H, 6,4 Hz); 8,29 (m, 2H); 8,72 (d, 1H, $J = 6,8$ Hz); 18,18 (s, 1H); ^{13}C NMR (100,61 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 29,6; 31,6; 32,0; 32,2; 32,9; 33,1; 37,9; 35,2; 36,1; 36,2; 62,3; 65,2; 66,3; 79,4; 86,6; 128,0; 133,6; 136,8; 140,0; 140,2; 141,1; 142,5; 143,3; 143,7; 144,1; 149,9; 150,2; 150,6; 151,6; 151,8; 152,0; 152,4; 153,2; 154,7; 155,3; 160,4; 160,8; 161,16; 167,10; 183,0; 185,3; 218,6; 325,7. ^{19}F NMR (376,50 MHz, CD_2Cl_2): -78,95. IR (KBr): ν 3056, 2982, 2890, 1952, 1642, 1606, 1576, 1520, 1481, 1416, 1342, 1265, 1221, 1149, 1090, 1027, 946, 916, 857, 770, 747, 684, 637, 572, 515, 475, 425 cm^{-1} ; Análise elementar calc. (%) para $\text{C}_{47}\text{H}_{52}\text{F}_6\text{N}_5\text{O}_{13}\text{RuS}_2$ (1174,13): C 48,08; H 4,46; N 5,96; encontrado: C 48,15; H 4,56; N 5,93.

3.4.3 $[\text{RuCl}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{IMesH}_2)(=\text{CH-2-(2-PrO)-5-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3)]$ (**4b**):

Sob condições inertes em glovebox, o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH-2-(2-PrO)-5-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3)]$ (**1b**) (200 mg, 0,30 mmol) foi dissolvido em THF (10 mL) e uma solução de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ (1 equiv., 76,6 mg, 0,30 mmol) em THF (2 mL) foi lentamente adicionada. A agitação foi mantida por 2 h. Foi observada uma mudança de cor de verde para verde-escuro e a formação de um precipitado. O precipitado foi filtrado e o solvente foi evaporado à secura. O sólido foi redissolvido em CH_2Cl_2 , filtrado em Celite e seco a vácuo. Após a recristalização em *n*-hexano, **4b** foi obtido como um sólido verde. Rendimento: 234 mg (80 %). ^1H NMR (400,13 MHz, CDCl_3): δ 1,14 (d, 3H, $J = 8,0$ Hz); 1,36 (d, 3H, $J = 8,0$ Hz); 2,21 (s, 3H); 2,34 (s, 3H); 2,40 (d, 6H, $J = 5,2$ Hz); 2,54 (s, 3H); 2,61 (s, 3H); 4,24 (s, 4H); 4,90 (sept, 1H, $J = 6,4$ Hz); 6,91 (d, 1H, 9,2, $J = 8,8$ Hz); 7,09 (s, 2H); 7,16 (s, 1H); 7,28 (s, 1H); 7,92 (d, 1H, $J = 2,8$ Hz); 8,48 (dd, 1H, $J = 8,8$; 2,8 Hz); 17,53 (s, 1H); ^{13}C NMR (100,61 MHz, CDCl_3): δ 17,1; 17,4; 18,2; 19,4; 19,6; 20,3; 20,5; 50,2; 52,1; 78,2; 112,6; 116,6; 125,3; 129,0; 129,2; 129,4; 129,5; 131,8; 136,1; 137,4; 139,2; 139,7; 140,0; 142,7; 144,7; 156,8; 203,9; 309,6. ^{19}F NMR (376,50 MHz, CD_2Cl_2): -77,17. IR (KBr): ν 2920, 2865, 1605, 1570, 1483, 1338, 1325,

1229, 1265, 1197, 1178, 1010, 746, 627, 574, 516, 420 cm^{-1} ; Análise elementar calc. (%) para $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{ClF}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{RuS}$ (786.24): C 48,88; H 4,87; N 5,34; encontrado: C 49,04; H 4,81; N 5,19.

3.5 Método geral para as reações de ROMP em meio homogêneo

Os polímeros obtidos via ROMP foram preparados como segue: o catalisador (1,0 mg; 0,9 μmol para **3b**, 0,9 μmol para **3a**; 1,4 μmol para **5a**) dissolvido em CH_2Cl_2 (0,5 mL), foi adicionado a uma solução em CH_2Cl_2 (1,5 mL) contendo a quantidade correspondente de monômero (NBE, NBD, COE, DCPD, NBE-Ph ou NBE- $\text{OC}_{11}\text{H}_{21}$) como descrito no item 4.2. A mistura foi agitada por 1-2 h na temperatura indicada. Então, etil vinil éter foi adicionado e a agitação foi mantida por mais 30 min. A maior parte do solvente foi removido a vácuo; então o polímero foi precipitado com metanol.

3.6 Reações de ROMP em meio bifásico

O catalisador (4,0 mg, 3,41 μmol para **3b**; 3,54 μmol para **3a**; 5,48 μmol para **5a**) foi dissolvido no líquido iônico (1-butil-2,3-dimetilimidazolium tetrafluoroborato; $[\text{BDMIM}^+][\text{BF}_4^-]$) a 40 °C. Uma solução do monômero (catalisador:monômero = 1:200) em tolueno foi adicionada (1,6 mL; 0,425 mol L^{-1}). A mistura foi agitada por 2 h, então uma solução do respectivo estireno 2-(2-propoxi)-5-nitroestireno (para **3b**) ou 2-(2-propoxi)estireno (para **3a** e **5a**, 100 eq., 2 mL; 0,169 mol L^{-1}) em tolueno foi adicionada via seringa. Após 1 h a 40 °C, 2 mL de tolueno foi adicionado e a solução agitada por 5 min. A agitação foi cessada e após decantar por 30 min para a separação das fases, a fase tolueno no topo foi removida. Tolueno adicional foi adicionado (2 mL), e a mistura foi agitada por 5 min e decantada por 5 min. O procedimento de lavagem com tolueno foi realizado 5 vezes de 2 mL no total. O tolueno foi removido a vácuo, o polímero redissolvido em CH_2Cl_2 e precipitado em metanol.

3.7 Reciclagem do catalisador

Foi utilizado o mesmo procedimento de polimerização descrito acima para reações de ROMP em meio bifásico. Após o procedimento de lavagem, a fase contendo o LI foi seca a vácuo por 10 min. Então, uma nova porção de solução de monômero foi adicionada e a polimerização começou novamente. O procedimento foi repetido varias vezes como indicado no item 4.4.

4 Resultados e discussão

4.1 Síntese e caracterização

4.1.1 Síntese e estrutura dos complexos **2b** e **4b**

Os complexos **2b** e **4b** foram sintetizados pela adição de um ou dois equivalentes de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ ao complexo **1b**, de maneira análoga à síntese dos complexos **2a** e **4a** (Esquema 1.1). Durante a reação de substituição usando um equivalente de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$, há a rápida formação do AgCl e a formação do complexo mono-triflato **4b**, de maneira análoga ao complexo **4a**. Dados de comprimento de ligação para **4a** indicam que a coordenação do triflato, um ligante fraco, resultou num fortalecimento da ligação Ru-Cl ^[18]. Como consequência, a substituição do segundo cloreto para formar **2a** é menos favorecida e por isso um tempo de reação mais prolongado foi necessário. Tal fato também foi observado para **2b**. No entanto, a presença do grupo NO_2 na porção alquilideno dos complexos **2b** e **4b** resultou em reações de substituição mais lentas. No caso, a formação de **2b** foi 4 vezes mais lenta que **2a**, e a formação de **4b** foi 2 vezes mais lenta que **4a**. O tempo de reação maior não foi um problema para obter o complexo **4b**, que foi isolado com bom rendimento. Já na síntese de **2b**, o elevado tempo de reação resultou na polimerização do THF usado como solvente. O THF polimeriza na presença de sais como Ag^+ e por isso, diferentes solventes foram utilizados (CH_2Cl_2 , DME e benzeno). Em todos os casos, foi acompanhado o consumo do sinal de RMN de ^1H do alquilideno referente ao complexo mono-triflato **4b** (17,53 ppm) para a formação do sinal do alquilideno referente ao complexo bis-triflato **2b** (18,68 ppm). Durante a reação, a solução passou de verde para marrom resultando num sólido preto. O sinal referente a **4b** foi observado no RMN de ^1H , porém muito pouco intenso indicando de que a porção preta era resultado de um produto de degradação. Acredita-se que na presença do $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$, há a rápida precipitação do AgCl formando um intermediário catiônico. O THF, como um solvente fracamente coordenante, parece estabilizar esse intermediário. Então, nos outros solventes testados, o intermediário é em grande parte degradado. Dessa forma, a síntese de **2b** foi realizada parte em THF e o restante em CH_2Cl_2 . O complexo reagiu por 6 h em THF, o tempo máximo possível antes da polimerização do solvente. A reação se completou depois de 7,5 h em CH_2Cl_2 , o que exigiu a purificação com benzeno para eliminar os produtos de degradação. O complexo **2b** puro foi isolado com bom rendimento.

Esquema 11 Síntese dos complexos GH e 5-NO₂-GH.

Os complexos **2b** e **4b** foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (Figura 1.1).

Figura 1.1 - Espectros na região do infravermelho dos complexos **2b** e **4b**.

Os espectros mostram bandas características na região de 2975-2840 cm^{-1} referentes ao estiramento $\nu(C_{sp^3}-H)$ do grupo isopropoxi no alquilideno e do anel NHC. Acima de 3000 cm^{-1} são observadas bandas referentes ao estiramento $\nu(C_{sp^2}-H)$ dos hidrogênios do grupo

mesitil no ligante NHC e do benzilideno, que também apresentam bandas em $1660\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ referentes ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$. A presença do ligante triflato é evidenciada pelas bandas características do grupo CF_3 em $1420\text{--}1205$ e $1350\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$ atribuídas ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{F})$ e em $780\text{--}680\text{ cm}^{-1}$ atribuídas à deformação $\delta_a(\text{C}-\text{F})$. O grupo SO_3 do triflato foi caracterizado pelas bandas em $1250\text{--}1140$ e $1070\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$ referentes ao estiramento $\nu_a(\text{SO}_3)$ e $\nu_s(\text{SO}_3)$ respectivamente. O grupo nitro no ligante alquilideno foi caracterizado pela presença das bandas em $1580\text{--}1485$ e $1370\text{--}1315\text{ cm}^{-1}$ referentes ao estiramento $\nu_a(\text{NO}_2)$ e $\nu_s(\text{NO}_2)$, e pela banda em $780\text{--}680\text{ cm}^{-1}$ atribuída a deformação $\delta(\text{NO}_2)$.

Os complexos foram caracterizados por RMN de ^1H e ^{13}C como indicado nas Figuras 1.2-1.5.

Figura 1.2 - Espectro de RMN de ^1H do complexo **2b** em CD_2Cl_2 .

Figura 1.3 - Espectro de RMN de ^{13}C do complexo **2b** em CD_2Cl_2 . Figura 1.4 - Espectro de RMN de ^1H do complexo **4b** em CDCl_3 .

Figura 1.5 - Espectro de RMN de ^{13}C do complexo **4b** em CD_2Cl_2 .

As atribuições se encontram na Tabela 1.1 de acordo com a numeração dos carbonos. Comparando-se os valores de deslocamento químico dos complexos **2b** e **4b** com os do complexo de partida **1b**, verifica-se que os sinais referentes ao benzilideno (H e fenil) e ao ligante NHC se encontram mais desblindados. Considerando a substituição dos cloretos por triflato, pode-se atribuir essas diferenças a uma menor doação ao centro metálico, e assim a ligação Ru–NHC é mais fraca nos complexos **2b** e **4b** e a ligação Ru=C é mais polarizada. Os valores de deslocamento químico de RMN de ^{13}C confirmam isso, com sinais para o carbono do grupo NHC mais blindados (186,20 (**2b**) e 203,85 (**4b**) *versus* 208,43 (**1b**)). Em adição, foram observados sinais altamente desblindados para o carbono do alquilideno (316,64 (**2b**) e 309,63 (**4b**) *versus* 291,21 (**1b**)). Já os sinais referentes ao grupo isopropoxi se encontram mais blindados que os do complexo **1b**, o que pode indicar o fortalecimento da ligação Ru–O.

Tabela 1.2 – Deslocamentos químicos para o RMN de ^1H dos complexos **1b**, **2b** e **4b** e respectivas atribuições.

Atribuição		Deslocamento químico (ppm)		
		1b	4b	2b
=CHPh	1	16,47(1H)	17,53 (1H)	18,68 (1H)
	3	7,80 (1H)	7,92 (1H)	8,05 (1H)
	5	8,42 (1H)	8,48 (1H)	8,52 (1H)
	6	6,88 (1H)	6,91 (1H)	7,00 (1H)
2-PrO	8	4,97 (1H)	4,90 (1H)	4,87 (1H)
	9 e 9'	1,30 (6H)	1,14 (3H); 1,36 (3H)	1,20 (6H)
NHC	11 e 11'	4,20 (4H)	4,24 (4H)	4,27 (4H)
	12 e 13	2,44(18H)	2,21 (3H); 2,34 (3H); 2,40 (6H); 2,54 (3H); 2,61 (3H)	2,24 (6H); 2,41 (6H); 2,47 (3H); 2,58 (3H)
	16	7,09 (4H)	7,09 (2H); 7,16 (1H); 7,28 (1H)	7,25 (4H)

Cristais foram obtidos pela lenta difusão de hexano a uma solução saturada em CH_2Cl_2 ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) e a estrutura cristalina dos complexos foi analisada. O complexo **2b** cristaliza em um grupo espacial $P2_1/n$, $a = 1176,29(8)$ ppm, $b = 2023,72(14)$ ppm, $c = 1617,41(9)$ ppm, $\beta = 93,837^\circ$, $Z = 4$ (Figura 1.6). O complexo **4b** cristaliza em um grupo espacial $P2_1/c$, $a = 1019,08(6)$ ppm, $b = 1908,96$ (11) ppm, $c = 1793,84$ (10) ppm, $\beta = 92,332^\circ$, $Z = 4$ (Figura 1.7). Os comprimentos de ligação e ângulos selecionados estão apresentados na Tabela 1.3. Ambos complexos são d^6 baixo spin com uma configuração bipirâmide trigonal distorcida, no qual os ligantes NHC e 2-PrO estão na posição axial. Observou-se que a substituição de um dos cloretos leva a maiores ângulos para ligação NHC-Ru-O(2-Pr) ($177,13^\circ$ **4b** e $178,17^\circ$ **4a**) comparados aos complexos bis-Cl e bis-OTf ($176,2^\circ$ **1a** e $176,93^\circ$ **2b**). Ao se observar como a substituição dos ligantes L afetaram os ângulos da ligação L-Ru-L dos complexos GH- NO_2 (**b**) tem-se que a substituição do segundo cloreto no complexo em **2b** levou a uma diminuição do ângulo de ligação L-Ru-L no complexo **4b**. E comparados com os complexos do tipo GH (**a**), tem-se que os complexos mono-OTf **4b** e **4a** apresentaram valores próximos para o

ângulo L-Ru-L ($161,59^\circ$ **4b** e $160,87^\circ$ **4a**), porém maiores que os complexos bis-Cl ($156,5^\circ$ **1a**) e bis-OTf ($157,73^\circ$ **2b**). O mesmo efeito foi observado para a ligação NHC-Ru=C em que os complexos mono-OTf apresentaram ângulos maiores ($102,02^\circ$ **4b** e $102,34^\circ$ **4a**) que os complexos bis-Cl ($101,5^\circ$ **1a**) e bis-OTf ($99,37^\circ$ **2b**). A ligação NHC-Ru-L nos complexos mono e bis-OTf foram bastante próximos para os dois L: $93,27^\circ$ e $94,21^\circ$ **2b**, $93,50^\circ$ OTf e $93,17^\circ$ Cl **4a**, e ângulos um pouco menores para **4b**: $90,76^\circ$ OTf e $92,04^\circ$. No entanto, valores um pouco diferentes entre os cloretos no ângulo NHC-Ru-L foram observados para o complexo bis-Cl **1a** ($96,6^\circ$ e $90,9^\circ$). Ao se observar o ângulo L-Ru=C, também se nota valores bastante próximos para os dois L. No caso, os complexos bis-Cl e bis-OTf apresentaram ângulos um pouco maiores ($100,2^\circ$ e $100,1^\circ$ **1a** e $100,14^\circ$ e $99,29^\circ$ **2b**) que os mono-OTf ($98,58^\circ$ OTf e $98,62^\circ$ Cl **4b** e $98,87^\circ$ OTf e $97,21^\circ$ Cl **4a**). O ângulo (2-Pr)O-Ru=C foi o mesmo independente da substituição dos L ou do substituinte no benzilideno H ou NO₂, respeitando o ângulo do ligante bidentado.

Ao comparar os comprimentos de ligação dos complexos, observa-se que a ligação Ru-alquilideno é levemente mais curta em **2b** que em **4b**, mas com valores bem próximos entre os complexos com 1 ou 2 triflatos e com ou sem o substituinte nitro. Já na ligação Ru-NHC (Ru1-C1) observa-se que os complexos **2b** e **4b** apresentam ligações mais longas que **1a** e **4a**, o que indica que a presença do grupo NO₂ como substituinte no benzilideno tende a enfraquecer a ligação Ru-NHC. Em contrapartida, a ligação Ru-O no ligante 2-PrO-benzilideno é mais curta em **2b** e **4b** que em **1a** e **4a**, indicando uma ligação Ru-O mais forte. Assim, apesar das distancias encontradas em **4b** serem comparáveis àsquelas reportadas para **4a**, o NO₂-benzilideno tende a fortalecer a ligação Ru-O. Em adição, comparando-se os complexos bis-Cl (**1a**), mono-OTf (**4a** e **4b**) e bis-OTf (**2b**), observa-se que a ligação Ru-O tende a ser mais curta quando os cloretos são substituídos por triflatos. Uma ligação Ru-O mais forte nesses sistemas pode representar uma etapa de iniciação mais lenta, uma vez que esta depende da dissociação do grupo O-alcóxi do ligante benzilideno ^[18].

Figura 1.6 – Estrutura de raios-X do complexo **2b**.

Figura 1.7 - Estrutura de raios-X do complexo **4b**.

Tabela 1.3 – Comprimentos de ligação [ppm] e ângulos [°] selecionados para **2b**, **4b**, **4a** e **1a**.

	2b	4b	4a ^[18]	1a ^[17]
Ru1-C22	182,6(3)	183,0(3)	182,0(3)	182,8(5)
Ru1-C1	199,7(3)	200,0(3)	198,4(4)	198,1(5)
Ru1-O4	206,3(2)	210,70(18)	209,86(19)	-
Ru1-O7	207,6(2)	-	-	-
Ru1-O1	223,1(2)	223,37(16)	224,99(17)	226,1(3)
Ru1-Cl1	-	231,35(7)	231,82(7)	232,8(12)
Ru1-Cl2	-	-	-	234,0(12)
C22-Ru1-C1	99,37(14)	102,02(12)	102,34(11)	101,5(14)
C22-Ru1-O4	100,14(12)	98,58(10)	98,87(10)	-
C22-Ru1-O7	99,29(12)	-	-	-
C22-Ru1-O1	79,15(11)	79,65(10)	79,31(10)	79,3(17)
C22-Ru1-Cl1	-	98,62(9)	97,21(9)	100,2(15)
C22-Ru1-Cl2	-	-	-	100,1(15)
C1-Ru1-O4	93,27(11)	90,76(9)	93,50(9)	-
C1-Ru1-O7	94,21(11)	-	-	-
C1-Ru1-O1	176,93(11)	177,13(9)	178,17(8)	176,2(14)
C1-Ru1-Cl1	-	92,04(8)	93,12(7)	96,6(12)
C1-Ru-Cl2	-	-	-	90,9(12)
Cl1-Ru-Cl2	-	-	-	156,5(5)
O4-Ru1-O7	157,73(9)	-	-	-
O4-Ru1-O1	84,38(9)	91,30(6)	85,43(7)	-
O4-Ru1-Cl1	-	161,59(6)	160,87(6)	-
O7-Ru1-O1	88,69(8)	-	-	-
Cl1-Ru1-O1	-	85,38(5)	87,44(5)	86,9(9)
Cl2-Ru1-O1	-	-	-	85,3(9)

4.1.2 Síntese e estrutura do complexo **3b** e **5b**

O complexo dicatiônico **3b** foi preparado de maneira similar ao complexo **3a**, pela adição de 2.3 equivalentes do ligante iônico $[(1\text{-CH}_3)(4\text{-CO}_2)\text{Py}^+]$ ao complexo **2b** (Esquema 1). Assim como no complexo **3a**, ambos ligantes triflato foram substituídos por duas moléculas do ligante iônico e acabaram como contra-íons do complexo. Novamente, a reação para a formação do complexo contendo o grupo nitro foi mais lenta quando comparado ao análogo **3a**, 7 h (**3b**) versus 4 h (**3a**)^[6].

A síntese do complexo **5b** foi realizada pela adição de um equivalente do ligante iônico $[(1\text{-CH}_3)(4\text{-CO}_2)\text{Py}^+]$ ao complexo **4b** (Esquema 1). Mas, uma reação de desproporcionamento foi observada, formando o complexo bis-Cl **1b** e o complexo bis-carboxilato **3b** antes que o complexo de partida reagisse totalmente. A mesma reação foi observada para **5a**^[6], no entanto foi bem mais lenta. Assim, o análogo **5a**^[6] pôde ser isolado, enquanto o mono-iônico **5b** foi obtido como uma mistura que não pôde ser purificada (Figura 1.8).

Figura 1.8 - Espectros de RMN de ^1H NMR obtidos durante a síntese de **5b**.

Durante a síntese de **5a**, um intermediário na forma de um dímero contendo os cloros em ponte foi isolado (Esquema 1.2). A estrutura cristalina foi analisada, mostrando uma estrutura simétrica a partir da ponte de cloreto. Com saída de um cloreto, houve a formação da ponte Ru-Cl-Ru num ângulo de $96,26^\circ$ no qual os cloretos na ligação Cl-Ru-Cl estão a $86,74^\circ$, enquanto no complexo precursor **1a** os cloretos estão a $156,5^\circ$. O ligante NHC foi deslocado da posição axial sendo o ângulo NHC-Ru-O(2-Pr) de $99,25^\circ$ para o dímero, enquanto para o precursor bis-Cl **1a** é de $176,2^\circ$. Assim, as ligações envolvendo o ligante NHC foram afetadas como NHC-Ru=C ($95,7^\circ$ versus $102,34^\circ$ para **1a**) e NHC-Ru-Cl ($90,15^\circ$ Cl1 e $155,21^\circ$ Cl2 versus $96,6^\circ$ Cl1 e $90,9^\circ$ Cl2 para **1a**). Já em relação aos comprimentos de ligação, observou-se que a formação do dímero não afetou o comprimento da ligação Ru=C ($182,7^\circ$ versus $182,8^\circ$ para **1a**), mas afetou as demais ligações Ru-L. Enquanto apenas um leve aumento foi observado no comprimento da ligação Ru-NHC ($200,3^\circ$ versus $198,1^\circ$ para **1a**), a ligação Ru-O encurtou consideravelmente ($219,8^\circ$ versus $226,1^\circ$ para **1a**) e a ligação Ru-Cl foi consideravelmente mais longa ($236,39^\circ$ Cl1 e $241,93^\circ$ Cl2 versus $232,8^\circ$ Cl1 e $234,0^\circ$ Cl2 para **1a**). Os comprimentos de ligação e ângulos são apresentados no Apêndice item 6.

A formação do dímero contendo os cloretos em ponte claramente indica que a substituição do triflato é rápida e por isso o intermediário resultante é estabilizado via dimerização. A presença do ligante iônico leva ao rompimento da ponte formando o produto **5a**. Acredita-se que esse mesmo intermediário seja formado durante a síntese de **5b**, no entanto, a rápida reação de desproporcionamento leva a formação de mais produtos.

O complexo **3b** foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho, no qual o espectro foi comparado com os dos complexos **2b** e **4b** (Figura 1.9).

De forma geral, os espectros vibracionais dos complexos são semelhantes. As bandas foram atribuídas e os grupos funcionais identificados como mostrado na Tabela 1.4. Os valores dos números de onda revelam que o complexo bis-triflato **2b** e mono-triflato **4b** tem pouca variação, enquanto **3b** apresenta números de onda até 20 cm^{-1} maiores. Essas variações em **3b** ocorrem principalmente para as ligações do ligante triflato. O fortalecimento das ligações do triflato são um reflexo da menor interação do triflato com o centro-metálico, confirmando a sua interação como contra-íon. Em adição, maior quantidade de bandas referentes ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ foram observadas devido a coordenação do LI.

Esquema 12 - Síntese do complexo **5a** e estrutura cristalina do dímero isolado durante a síntese.

Figura 1.9 - Espectros na região do infravermelho dos complexos **3b**, **4b** e **2b**.

Tabela 1.4 - Bandas características do espectro vibracional dos complexos **2b**, **3b** e **4b** e tentativa de atribuição com base nos ligantes coordenados.

Atribuição	Ligante	Número de onda (cm ⁻¹)		
		4b	2b	3b
$\nu(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$	2-PrO e NHC	2976, 2924, 2860	2982, 2961, 2921, 2854	3057, 2983, 2894
$\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$	Mesitil e benzilideno [1-CH ₃ -4-CO ₂ K-Py ⁺][BF ₄ ⁻]	3112	3103	3127, 3080
$\nu(\text{C}=\text{C})$	Mesitil e benzilideno [1-CH ₃ -4-CO ₂ K-Py ⁺][BF ₄ ⁻]	1608, 1579	1606, 1573	1655, 1640, 1605, 1574
$\delta_{\text{a}}(\text{C-F})$	CF ₃ SO ₃	632	626	637
$\nu(\text{C-F})$ e $\nu_{\text{a}}(\text{SO}_3)$	CF ₃ SO ₃	1267, 1228, 1172	1264, 1230, 1197, 1176	1264, 1221, 1154
$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$	CF ₃ SO ₃	1088	1086	1088
$\nu_{\text{a}}(\text{NO}_2)$	NO ₂ -benzilideno	1485	1482	1481
$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	NO ₂ -benzilideno	1334	1337, 1325	1342, 1329
$\delta(\text{NO}_2)$	NO ₂ -benzilideno	745	747	768

O complexo **3b** foi caracterizado por RMN de ¹H como indicado na Figura 1.10. No entanto, o complexo se apresentou solúvel em CD₂Cl₂ apenas em baixas concentrações, suficientes para medir o RMN de ¹H. Devido ao seu caráter iônico, se mostrou insolúvel em diversos solventes como benzeno-d₆ e THF-d₈. Em solventes polares como CHCl₃ e água, o complexo degradou, provavelmente perdendo o H alquilideno, bastante ácido. Foi solúvel em dmf-d₇ e dmso-d₆, mas com mudança de coloração o que poderia representar coordenação dos solventes. Assim, os espectros de RMN de ¹³C não foram elucidativos.

Figura 1.10 - Espectro de RMN de ^1H NMR de **3b** em CD_2Cl_2 .

As atribuições se encontram na Tabela 1.5 de acordo com a numeração dos carbonos. Comparando-se os valores de deslocamento químico dos complexos **3b** com os dos complexos **1b** e **2b**, verifica-se que os sinais referentes ao benzilideno (H e fenil) se encontram mais desblindados que **1b**, mas mais blindados que **2b**. Já os sinais referentes ao grupo 2-PrO no ligante benzilideno se encontram ainda mais blindados que os dos complexos **1b** e **2b**. Considerando o efeito da substituição dos triflatos pelo ligante iônico $[(1\text{-CH}_3)(4\text{-CO}_2)\text{Py}^+]$ principalmente sobre o sinal do H do benzilideno, estima-se que o ligante iônico seja mais doador que o triflato. Por isso, pode-se atribuir essas diferenças a uma maior doação ao centro metálico e assim, a ligação Ru–NHC é mais forte no complexo **3b** que em **1b** e **2b** e a ligação Ru=C é menos polarizada. No entanto, os sinais referentes ao grupo isopropoxi estão mais blindados, o que pode indicar o fortalecimento da ligação Ru–O. Os valores das integrais para os sinais referentes ao ligante iônico confirmam a coordenação dos dois ligantes e que eles são quimicamente iguais.

Tabela 1.5 - Deslocamentos químicos para o RMN de ^1H dos complexos **1b**, **2b** e **3b** e respectivas atribuições.

Atribuição		Deslocamento químico (ppm)		
		1b ^[14-16]	2b	3b
=CHPh	1	16.47 (1H)	18.68 (1H)	18.18 (1H)
	3	7.80 (1H)	8.05 (1H)	8.29 (1H)
	5	8.42 (1H)	8.52 (1H)	8.29 (1H)
	6	6.88 (1H)	7.00 (1H)	6.79 (1H)
2-PrO	8	4.97 (1H)	4.87 (1H)	4.63 (1H)
	9 e 9'	1.30 (6H)	1.20 (6H)	0.88 (6H)
NHC	11 e 11'	4.20 (4H)	4.27 (4H)	3.95 (4H)
	12 e 13	2.44 (18H)	2.24 (6H); 2.41 (6H); 2.47 (3H); 2.58 (3H)	2.05 (6H); 2.24 (12H)
	16	7.09 (4H)	7.25 (4H)	6.76 (4H)
	18	-	-	7.93 (4H)
LI	19	-	-	8.72 (4H)
	20	-	-	4.40 (6H)

Ao comparar com os valores de **3a**, verifica-se que o grupo NO_2 na porção alquilideno resulta em apenas pequenas mudanças nos valores de deslocamento químico. O sinal do alquilideno em baixo campo $\delta = 18.18$ é bem similar ao de **3a** (Tabela 1.6), indicativo de uma polarização da ligação $\text{Ru}=\text{C}$ similar nos dois complexos. Nota-se que a substituição dos cloretos por pseudo-haletos, resultam em sinais mais desblindados e por isso ligações mais polarizadas. Os pseudo-haletos, como ligantes mais fracos, estão influenciando a ligação $\text{Ru}=\text{C}$ que se dá pela combinação de orbitais de simetria π , como mostrado no diagrama de orbitais moleculares para carbenos tipo Schrock^[19] (Figura 1.11).

Tabela 1.6 – Valores de deslocamento químico de RMN de ^1H para os haletos e pseudo-haletos dos catalisadores GH e 5- NO_2 -GH.

Ligante	Sinal do H alquilideno (ppm) ^a	
	GH	5- NO_2 -GH
Cl^-	16,56 (1a) ^[17]	16,47 (1b) ^[14-16]
CF_3CO_2^-	17,38 ^[20]	17,28 ^[20]
CF_3SO_3^-	18,49 (2a) ^[18]	18,68 ^b (2b)
$[(1-\text{CH}_3)(4-\text{CO}_2)\text{Py}^+]$	18,23 ^b (3a) ^[18]	18,18 ^b (3b)

^a CDCl_3 ; ^b CD_2Cl_2 .

Figura 1.11 – Orbitais moleculares para a ligação $\text{Ru}=\text{CR}_2$ em carbenos tipo Schrock^[19].

Logo, num típico sistema GH $[\text{RuL}_2(\text{IMes}_2)(=\text{CH}-2-(2-\text{PrO})-\text{C}_6\text{H}_3)]$ em que L pode ser um haleto (Cl^-) ou um pseudo-haleto (CF_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , etc.), a variação de L pode afetar a energia dos orbitais π do metal que se combinam com os orbitais π do carbeno. Um doador- π mais forte como o Cl^- gera uma ligação π Ru-Cl mais forte, e assim os orbitais π em RuCl_2 tem energia mais próxima à energia do orbital π do carbeno CR_2 . Com um doador- π mais fraco, a ligação π Ru-Cl é mais fraca e por isso, a energia do orbital π para RuL_2 é mais distante da energia do orbital π do carbeno. Assim, com o Cl^- a ligação $\text{Ru}=\text{C}$ tem um grau covalente maior, enquanto que com os outros L, a ligação tem um grau iônico cada vez maior. Esse fato poderia explicar os valores de deslocamento químico do H alquilideno dos complexos (Tabela 1.5). Tanto para os complexos do tipo **a** como para os do tipo **b**, em que o carbeno é o mesmo, o sinal do H alquilideno para complexos com Cl^- se encontra na faixa dos 16 ppm, para os complexos com CF_3CO_2^- na faixa dos 17 ppm e para aqueles com CF_3SO_3^- na

faixa dos 18 ppm. Isso pode indicar que a doação π nesses sistemas GH e 5-NO₂-GH seria $L = Cl^- > CF_3CO_2^- > CF_3SO_3^-$.

Porém, a substituição dos triflatos (**2a** e **2b**) por ligantes [(1-CH₃-4-CO₂-py)⁺] resultou em sinais mais blindados como observado para os complexos **3a** e **3b**. Neste caso, o ligante iônico provavelmente possui uma doação- π um pouco maior que o triflato.

4.2 Reações de ROMP em meio homogêneo

A 40 °C, os iniciadores foram ativos na ROMP de norborn-2-eno (NBE), *cis*-cicloocteno (COE), dicitopentadieno (DCPD), 5-(4-butilfenil)norborn-2-eno (NBE-Ph) e 5-(deciloxietil)-norborn-2-eno (NBE-O-C₁₀H₂₁) (Tabela 1.7). No entanto, o iniciador **5a** foi o mais ativo alcançando rendimentos de 80-100% com IPDs de 1,4 a 2,4. Já o iniciador **3a** apresentou uma alta atividade para NBE e NBE-Ph, mas foi bem pouco ativo para os outros monômeros. Em adição, maiores valores de PDI foram observados principalmente na ROMP de NBE, com PDI quase duas vezes maior. Esses resultados indicam a mesma tendência observada para as reações de RCM^[6], que o complexo mono-iônico é mais ativo que o complexo dicatiônico.

O iniciador **3b** apresentou menor atividade para ROMP de NBE quando comparado a **3a** e **5a** nas mesmas condições. Mas quando a quantidade de catalisador é diminuída para 0,1 mol-% um rendimento de 90% é alcançado. Ao avaliar a atividade catalítica a TA, apenas 5% de poliNBE foi formado. Isso porque a dissociação do grupo isopropoxi no complexo não é eficiente a TA, requerendo maiores temperaturas para labilizar o complexo. Por isso a reação de polimerização procede bem a 40 °C, embora não em uma polimerização viva. O grupo isopropoxi propicia alta estabilidade e uma reciclabilidade parcial aos iniciadores do tipo GH. Contudo, a dissociação desse grupo na etapa de iniciação é lenta comparada à propagação como observado para outros iniciadores do tipo GH^[21,22]. Em adição, a polimerização de um monômero altamente tensionado como o NBE resulta em uma rápida propagação. Isso explica os altos valores de IPD observados principalmente para ROMP de NBE, onde o valor para k_p/k_i ^[23] (k_p = constante de propagação, k_i = constante de iniciação) é provavelmente > 10 para os três iniciadores. No entanto, os valores de IPD para **5a** foram menores que para **3a** e **3b** principalmente na ROMP de NBE. Isso possivelmente está relacionado com um fortalecimento na ligação Ru-O ao substituir os cloretos por pseudo-haletos como verificado por raios-X e RMN de ¹H. Assim, a iniciação dos complexos dicatiônicos é mais lenta, sendo para **3b** ainda mais lenta uma vez que possui maiores IPDs.

Em alguns casos, os valores de M_n determinados experimentalmente para os poliNBEs foram maiores que os valores teóricos, indicando uma iniciação incompleta (Tabela 6, entradas 1 e 14). Enquanto para NBE, DCPD e NBE-O-C₁₀H₂₁ a razão *cis/trans* foi de aproximadamente 50/50, para COE a razão *trans* foi um pouco maior, cerca de 40/60 (Tabela 1.7).

Tabela 1.7 – Reações de ROMP em meio homogêneo usando os iniciadores **3b**, **3a** e **5a**.

#	cat.	monômero	cat. ^a (mol-%)	T (h)	Rend. ^d (%)	M_n (teor.) (g·mol ⁻¹)	M_n (exp.) (g·mol ⁻¹)	PDI	<i>cis/trans</i>
1	3b	NBE	0,1	2	90	94000	197000	4,5	49/51
2			0,5	2 ^c	63	19000	12000	3,7	51/49
3			0,02	1	3	471000	39000	4,1	53/47
4		COE	0,1	2	70	110000	270000	1,5	38/62
5			0,5	2 ^c	47	22000	150000	1,8	37/63
6		DCPD	0,2	2	3.5	66000	I	I	I
7			0,5	2 ^c	4.4	26000	61000	1,8	45/55
8		NBE-OC ₁₀ H ₂₁	0,5	2	49	50000	105000	2,3	63/37
9		NBE-Ph	0,5	2	100	I	I	I	I
10	3^a	NBE	0,5	2	100	19000	16000	4,1	44/56
11		COE	0,5	2	10	22000	104000	1,4	40/60
12		NBE-OC ₁₀ H ₂₁	0,5	2	10	50000	87000	2,2	46/54
13		NBE-Ph	0,5	2	100	45000	I	I	I
14	5^a	NBE	0,5	2	100	19000	26000	2,4	53/47
15		COE	0,5	2	99	22000	111000	1,4	23/77
16		NBE-OC ₁₀ H ₂₁	0,5	2	80	50000	98000	2,1	50/50
17		NBE-Ph	0,5	2	100	45000	I	I	I

^a Condições: 40 °C; volume de CH₂Cl₂ = 2 mL; ^b RT; ^c volume de CH₂Cl₂ = 0,4 mL ([NBE] = 0,425 mol/L); ^d Polímero isolado após precipitação; I: insolúvel.

4.3 Reações de ROMP em meio bifásico

Os bons resultados de ROMP em meio homogêneo permitiram que estudos em meio bifásico fossem realizados. As reações de ROMP foram realizadas em meio bifásico usando

[BDMIM⁺][BF₄⁻] como líquido iônico e tolueno como a segunda fase líquida. A escolha desse líquido iônico leva em consideração um ânion não-coordenante, o qual previne a troca de ligantes (“scrambling”) [5,6,13] e também o fato de que esse líquido iônico possui baixa miscibilidade com solventes orgânicos não-polares comuns como tolueno, éter dietílico, heptano ou hexano.

Para as reações em meio bifásico, alguns parâmetros foram adotados e depois variados para verificar as melhores condições reacionais. A quantidade de catalisador utilizada se baseou em alguns artigos sobre ROMP em líquidos iônicos, então a quantidade de catalisador de 0,5 mol-% foi escolhida. Tanto a concentração de monômero como o tempo reacional foram os mesmos usados na ROMP em meio homogêneo. Assim, o efeito do líquido iônico poderia ser observado. Um agente de transferência de cadeia (ATC) foi necessário para remover o catalisador da cadeia polimérica, prevenindo a lixiviação do Ru, mas também permitindo a reciclagem do catalisador. Para estes propósitos, 2-(2-PrO)-5-NO₂-C₆H₃ foi usado para **3b** e 2-(2-PrO)-C₆H₄ foi usada para **3a** e **5a**. Os estirenos funcionais podem ser adicionados tanto no final da reação como no começo da reação de polimerização com o objetivo de controlar a iniciação e propagação, resultando em baixos valores de PDI, como reportado [24,25]. Para este propósito, razões CTA_i:cat entre 0 e 10 foram utilizadas. A Figura 1.12 mostra o esquema da ROMP de NBE em meio bifásico usando o iniciador **3b** com as figuras indicativas para cada fase.

Figura 1.11 - ROMP de NBE em meio bifásico usando o iniciador **3b**: I) começo da reação com a fase líquido iônico abaixo e a fase tolueno acima; II) após 1 h de reação com a formação de apenas uma fase; III) após reação com ATC, com a formação de duas fase novamente.

Para ROMP de NBE em meio bifásico, o catalisador e o líquido iônico foram misturados e aquecidos a 40 °C, onde o LI fundiu e uma solução vermelha se formou. Então, a solução de NBE em tolueno foi adicionada através de uma seringa. Inicialmente, o catalisador é insolúvel em tolueno. Consequentemente, duas fases foram formadas, uma contendo o LI e o catalisador (abaixo) e outra contendo o tolueno e o NBE (acima), por isso incolor (Figura 1.12, I). Durante a reação, as duas fases se tornaram uma e a viscosidade aumentou com o tempo, formando um gel já com de 1 h de reação (Figura 1.12, II). Claramente, a crescente cadeia de poliNBE contendo o catalisador dicatiônico na ponta age como um surfactante, permitindo a miscibilidade entre o LI e o tolueno. Após outra hora de reação, uma solução do ATC (2-(2-PrO)-5-NO₂-C₆H₃) foi adicionada, o qual reagiu por uma hora e então duas fases se formaram novamente. Uma vez que o catalisador foi removido da cadeia polimérica pelo ATC, as duas fases, uma contendo o LI e o catalisador (abaixo) e a outra contendo o tolueno, o poliNBE e o excesso do estireno se formaram (Figura 1.12, III). A fase tolueno foi coletada e a solução de LI resultante foi lavada com tolueno. O procedimento foi repetido até que a fase tolueno ficasse incolor e nenhum polímero precipitasse quando uma alíquota da fase tolueno fosse adicionada a metanol (5 vezes). No final, a solução de LI ficou vermelha, a mesma cor observada antes da reação, indicando que as espécies foram regeneradas pelo estireno. Essa afirmativa foi comprovada através de estudos de RMN de ¹H realizados com o iniciador **3a** durante a reação em meio bifásico (Figura 1.13). Foram realizadas medidas da solução de **3a** em CD₂Cl₂ antes da reação de polimerização (13a– acima), durante a reação de ROMP (13b) e depois de ter reagido com o ATC (13a– abaixo). Observou-se que o sinal do H alquilideno para **3a** (18,25 ppm) desapareceu e novos sinais surgiram entre 17,50 e 16,50 ppm quando a reação de polimerização ocorreu. Após a reação com o ATC, o sinal volta a ser o mesmo (18,28 ppm), provando que o catalisador é regenerado pelo estireno no final da reação. Assim, o estireno não só remove o catalisador da ponta da cadeia polimérica, como o regenera, permitindo que vários ciclos possam ser avaliados. Os sinais adicionais são referentes ao tolueno, [BDMIM⁺][BF₄⁻] e poliNBE.

Figura 1.12 – a) Espectro de RMN de ^1H do complexo **3a** antes da reação em CD_2Cl_2 (13a, acima); espectro de RMN de ^1H do complexo **3a** regenerado após um ciclo de reação, onde após a ROMP de NBE o estireno reage por 1 h e regenera o complexo (13a, abaixo). b) RMN de ^1H da reação durante a polimerização. Condições: 2 mg de **3a** em 100 mg de $[\text{BDMIM}^+][\text{BF}_4^-]$, ciclo: 200 equivalentes de NBE em 2 mL de tolueno, 2 h, 45 °C, então 100 equivalentes de 2-isopropoxi-estireno em 2 mL de tolueno por 1 h, 45°C.

Estudos com o iniciador **3b** foram realizados para avaliar as melhores condições reacionais em meio bifásico. A Tabela 1.8 mostra os resultados de ROMP de norborneno em

que os parâmetros de reação foram variados. Com **3b**, os valores de M_n determinados experimentalmente foram menores que os valores teóricos e foram na ordem de 6700-72000 g/mol, dependendo da razão monômero:ATC. Contudo, o rendimento foi maior que aquele observado para a reação em meio homogêneo e a reação foi melhor controlada, tendo em vista os valores de IPD mais baixos (1,2-4,0 meio bifásico *versus* 3,7-4,5 meio homogêneo). O meio bifásico controlou a disponibilidade de NBE para as espécies propagantes, diminuindo a velocidade de propagação e gerando polímeros com menores valores de IPD. Considerando que houve a formação de gel durante a reação, no próximo experimento o volume de tolueno foi duplicado para verificar se um rendimento maior poderia ser obtido (Tabela 1.8, entrada 2). O rendimento foi o mesmo, embora a massa molecular tenha sido 10 vezes maior e o IPD apenas um pouco maior. A diminuição do tempo reacional para 1 h resultou na mesma conversão que para 2 h, mas maiores valores de IPD e M_n foram alcançados (Tabela 1.8, entrada 3).

Ao variar a quantidade de ATC no final da reação, verificou-se que o rendimento não foi afetado assim como era esperado (Tabela 1.8, entrada 4). Baixos valores de IPD foram obtidos (1,2-1,4) tanto com 5 quanto com 100 equivalentes de ATC (Tabela 1.8, entradas 1,4 e 5), mas o uso de 100 equivalentes resultou no valor mais baixo de IPD 1,2 (Tabela 1.8, entrada 4). No caso em que o ATC foi adicionado no começo da reação, maiores valores de IPD foram obtidos além de menor rendimento de polímero (Tabela 1.8, entrada 6-8). Isso porque o uso do ATC acabou prejudicando a etapa de iniciação, provavelmente regenerando o catalisador assim que as espécies eram iniciadas, e por isso altos IPDs foram obtidos.

Em todos os casos, a quantidade de ATC usada (5 ou 100 equivalentes) foi suficiente para clivar o catalisador da cadeia polimérica, como mostrada pela baixa contaminação de Ru dos diferentes poliNBEs preparados (Tabela 1.8). Interessantemente, a quantidade de Ru nos polímeros foi ≤ 84 ppm sem qualquer purificação adicional. Considerando a razão monômero:catalisador usada aqui, isso corresponde a uma remoção de 98-99%.

Em termos de separação de fase, 100 equivalentes de ATC resultam em uma separação de fase bem mais rápida, com as fases bem mais definidas quando comparada com os experimentos com 5 equivalentes. Em adição, verificou-se que o excesso de ATC foi totalmente recuperado da solução de metanol usada para precipitar o polímero. A solução de metanol foi seca, o sólido resultante solubilizado em tolueno e depois passado por um cartucho de sílica. A solução foi seca e o estireno puro foi então obtido. Isso mostra que a quantidade de estireno ideal é de 100 equivalentes, e que mesmo sendo uma quantidade elevada ainda é viável, por ser facilmente recuperada.

Tabela 1.8 – Reações de ROMP em meio bifásico usando o iniciador **3b**.

# ^a	CTA _i :cat	CTA _f :cat	t CTA (h)	Rend. (%)	M_n (exp.) (g·mol ⁻¹)	PDI	cis/trans	Quantidade de Ru (ppm)/ (%)
1	0	5	4	88	6700	1,4	53/47	51 / 0,0051
2^b	0	5	4	88	72000	1,9	51/49	84 / 0,0084
3^c	0	5	4	82	24000	3,8	51/49	83 / 0,0083
4	0	100	4	86	7000	1,3	52/48	76 / 0,0076
5	0	100	1	86	8800	1,2	50/50	75 / 0,0075
6	10	0	0	76	5600	4,0	51/49	72 / 0,0072
7	10	100	1	66	9500	2,8	57/43	80 / 0,0080
8^d	10	100	1	77	7700	3,3	46/54	89 / 0,0089

^a Condições: 40 °C; tempo de reação = 2 h; catalisador:monômero = 1:200; M_n (teor) = 19000 g/mol; concentração de catalisador: 4 mg cat/400 mg LI (8,52 µmol cat/g LI); volume de tolueno = 1,6 mL ([NBE] = 0,425 mol/L) ^b volume de tolueno = 3,2 mL ([NBE] = 0,212 mol.L⁻¹); ^c tempo de reação = 1 h; ^d concentração de catalisador: 4 mg cat/800 mg LI (4,26 µmol cat/g LI).

Assim, as condições indicadas na entrada 5 (Tabela 1.8) permitiram a síntese de poliNBEs com as melhores características e essas características foram escolhidas para as reações em meio bifásico usando os iniciadores **3a** e **5a** (Tabela 1.9). Ambos iniciadores foram ativos para a ROMP de poliNBE, poliCOE e poliNBE-O-C₁₀H₂₁ em meio bifásico, resultando em polímeros com altas massas moleculares e IPDs entre 1,8 e 2,4. E seguindo a característica do meio homogêneo, ambos foram mais ativos que **3b**. A exceção se dá para a ROMP de poliNBE-O-C₁₀H₂₁ em que **3a** e **3b** tiveram rendimentos similares. Interessantemente, as razões *cis/trans* diferiram bastante daquelas obtidas em CH₂Cl₂, sugerindo uma conformação diferente do alquilideno propagante em LI. A contaminação de Ru nos polímeros foi na faixa de 30-86 ppm, o que representa uma remoção de Ru de 98-99,4%.

Tabela 1.9 - Reações de ROMP em meio bifásico usando os iniciadores **3b**, **3a** e **5a**.

#	catalisador	monômero	Rend. (%)	M_n (exp.) (g·mol ⁻¹)	PDI	cis/trans	Contaminação de Ru (ppm)
1	3b	NBE	86	8800	1,2	50/50	75 / 0,0075
2		COE	<1	-	-	-	-
3		NBEOC ₁₀ H ₂₁	76	4000	1,2	68/32	47 / 0,0047
4	3a	NBE	97	131000	2,3	61/39	53 / 0,0053
5		COE	12	-	-	27/73	30 / 0,0030
6		NBEOC ₁₀ H ₂₁	65	21000	2,4	62/38	57 / 0,0057
7	5a	NBE	97	89000	2,1	59/41	86 / 0,0086
8		COE	95	78000	1,8	21/79	33 / 0,0033
9		NBEOC ₁₀ H ₂₁	82	94000	2,3	54/46	85 / 0,0085

Condições: 40 °C; tempo de reação = 2 h; catalisador:monômero = 1:200; M_n (teor) (NBE = 19000 g/mol, COE = 22000 g/mol, NBE-O-C₁₀H₂₁ = 50000 g/mol) CTA adicionado no final da reação: 100 equiv.; concentração de catalisador: 4 mg cat/400 mg LI (8,52 µmol cat/g LI); volume de tolueno = 1,6 mL ([monômero] = 0,425 mol/L).

4.4 Reciclagem do catalisador

A reciclagem do catalisador foi testada para ROMP de NBE usando os iniciadores **3b**, **3a** e **5a** (Tabela 1.10). As condições foram as mesmas para as reações em meio bifásico. Após 2 h de reação o ATC foi adicionado, o qual reagiu por mais 1 h. Após a remoção da fase em tolueno, a fase em LI foi lavada e seca. Então, nova solução de NBE em tolueno foi adicionada para um próximo ciclo. O Esquema 1.3 ilustra como foi realizado o processo de reciclagem do catalisador.

De acordo com a Tabela 1.10, com o iniciador **3b** apenas 3 ciclos foram possíveis, com um significativo decréscimo de rendimento após cada ciclo. No entanto, baixos valores de IPD foram obtidos após cada ciclo (IPD < 1,62). Os valores de contaminação de Ru nos poliNBEs sintetizados foram ≤ 75 ppm, o que sugere uma clivagem eficiente do Ru da cadeia polimérica. Nesse caso, o decréscimo da atividade ao longo dos ciclos é atribuído à desativação do catalisador.

Esquema 13 - Processo de reciclagem do catalisador.

Tabela 1.10 - Reciclagem dos iniciadores **3b**, **3a** e **5a** na polimerização de NBE em meio bifásico.

cat.	ciclo	Rend. (%) ^a	M_n (exp.) (g·mol ⁻¹)	IPD	cis/trans	Contaminação de Ru (ppm)
3b	1	84	5800	1,40	50/50	75
	2	19	9800	1,62	49/51	66
	3	5	5800	1,55	49/51	35
3a	1	87	7000	4,0	55/45	13
	2	65	68000	2,6	55/45	25
	3	50	345000	2,1	53/47	21
	4	56	25000	3,2	57/43	14
	5	65 ^b	69000	4,2	57/43	8
	6	56	116000	4,4	56/44	11
	7	50	603000	1,6	57/43	11
5a	1	92	81000	1,9	59/41	51
	2	100	36000	2,7	58/42	24
	3	92	717000	1,7	57/43	40
	4	100	35000	3,9	60/40	41
	5	37 ^b	335000	2,2	58/42	53
	6	9	-	-	58/42	56
	7	-	-	-	-	-

^a Condições: 40 °C; tempo de reação = 2 h; catalisador:monômero = 1:200; M_n (teor) = 19000 g/mol; concentração de catalisador: 4 mg cat/400 mg LI (8,52 μmol cat/g LI); volume de tolueno = 1.6 mL ([monômero] = 0,425 mol/L). ^b 12 h entre ciclos 4 e 5.

Já para os iniciadores **3a** e **5a**, a reciclagem do catalisador foi possível ao longo de vários ciclos. O catalisador **3a** foi ativo por 7 ciclos, sendo que o quinto ciclo foi realizado 12 h após o quarto. Isto indica que o catalisador **3a** é estável e ativo por mais de 36 h sob as condições reacionais escolhidas. Apesar de um pequeno decréscimo de rendimento do primeiro para o segundo ciclo, os rendimentos permaneceram relativamente constantes até o sétimo ciclo. Os valores de IPD variaram de 1,6 a 4,4.

Os rendimentos de poliNBE para o catalisador **5a** variaram de 92 a 100% durante os 4 primeiros ciclos. No entanto, após 12 h, os rendimentos caíram significativamente sugerindo uma estabilidade reduzida do iniciador mono-catiônico. Os valores IPD estiveram na faixa de 1,7-3,9.

Notavelmente, foi observado baixa contaminação de Ru nos polímeros com valores entre 8 e 85 ppm. Isso representa uma remoção do metal de 98-99.8%.

4.5 Reações de RCM em meio homogêneo

A reatividade do complexo **3b** também foi investigada para reações de RCM utilizando diversos substratos (Tabela 1.11). As reações de fechamento de anel para todos os substratos resultaram em TONs < 100 a 40 °C, com exceção para a RCM de 1,7-octadieno (TON = 190; 0,1 mol-%) e DAFA (TON = 140; 0,4 mol-%) em 12 h de reação. Imaginando que a baixa atividade fosse devido à dificuldade na etapa de iniciação, as reações também foram realizadas a maiores temperaturas (60 and 80 °C) para facilitar a dissociação da porção isopropóxi do benzilideno. No entanto, os valores de TON foram os mesmos que aqueles a 40 °C ou menores. Isso porque o aumento da temperatura também pode degradar parte do complexo. Testes realizados a TA confirmaram a baixa atividade do complexo **3b** para reações de RCM, sendo bem menos ativo que seu análogo sem o grupo nitro **3a**.

Tabela 1.11 – Reações de RCM em meio homogêneo usando o iniciador **3b**.

Substrato	Cat. (mol %)	T (° C)	t (h)	TON
DEDAM: dietildialil malonato	0,2	40 ^a	2	17
			6	20
			12	20
	0,2	60 ^b	2	<10
			6	<10
			12	10
	0,2	80 ^b	2	<10
			6	<10
			12	12
DAFA: N,N-dialil trifluoroacetamida	0,1	40 ^a	2	50
			6	55
			12	60
	0,4	40 ^a	2	93
			6	125
			12	140
N,N-dialilacetamida	0,1	40 ^a	2	<10
			6	<10
			12	<10
	0,4	40 ^a	2	<10
			6	<10
			12	<10
Tert-butil-N,N-dialilcarbamato	0,1	40 ^a	2	17
			6	17
			12	22
	0,4	80 ^b	2	12
			6	12
			12	12
1,7-octadieno	0,1	40 ^a	2	150
			6	150
			12	190
	0,2	40 ^a	2	115
			6	120
			12	125
	0,2	80 ^b	2	145
			6	145

a: reação realizada em CH₂Cl₂; b: reação realizada em C₂H₄Cl₂.

5 Conclusão

Um novo catalisador dicatiônico do tipo Grubbs-Hoveyda nitro-substituído $[\text{Ru}((4\text{-CO}_2)(1\text{-CH}_3)\text{Py}^+)_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH-2-(2-PrO)-5-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3))][\text{OTf}]_2$ (**3b**) foi sintetizado e caracterizado. As estruturas cristalinas dos precursores **2b** e **4b** mostraram que a substituição de um cloreto por um triflato resultou no fortalecimento de todas as ligações de Ru-ligante, incluindo a ligação Ru-O no grupo isopropoxi. O encurtamento da ligação Ru-alkilideno é atribuído a uma polarização mais forte desta ligação, que por sua vez explica a maior reatividade do complexo mono-iônico **5a**. Os iniciadores **3b**, **3a** e **5a** foram ativos na ROMP de NBE, COE, DCPD e NBEs substituídos em meio homogêneo com bons rendimentos. Reações de ROMP também foram realizadas com sucesso em meio bifásico, permitindo a preparação de diversos polímeros à base de NBE com altos rendimentos. A vantagem mais marcante do meio bifásico é que ele permite a síntese de polímeros com baixo teor de metal, geralmente na faixa entre 10 e 80 ppm com baixos valores de IPD, uma vez que diminuem a disponibilidade de monômero no meio bifásico. Experimentos de reciclagem em meio bifásico foram realizados com sucesso com iniciadores **3a** e **5a** por vários ciclos. Mais uma vez, os polímeros com baixa contaminação Ru foram obtidos após cada ciclo.

6 Referências

1. BUCHMEISER, M. R., Recent advances in the synthesis of supported metathesis catalysts, **New Journal of Chemistry**, v. 28, n. 5, p. 549–557, 2004.
2. BUCHMEISER, M. R., Design and synthesis of supported catalysts on a molecular base, **Catalysis Today**, v. 105, n. 3–4, p. 612–617, 2005.
3. CHO, J. H.; KIM, B. M., An Efficient Method for Removal of Ruthenium Byproducts from Olefin Metathesis Reactions, **Organic Letters**, v. 5, n. 4, p. 531–533, 2003.
4. LUBBAD, S. *et al*, Monolithic systems: from separation science to heterogeneous catalysis, **Macromolecular Symposia**, v. 210, n. 1, p. 1–9, 2004.
5. AUTENRIETH, B.; FREY, W.; BUCHMEISER, M. R., A Dicationic Ruthenium Alkylidene Complex for Continuous Biphasic Metathesis Using Monolith-Supported Ionic Liquids, **Chemistry – A European Journal**, v. 18, n. 44, p. 14069–14078, 2012.
6. AUTENRIETH, B. *et al*, Ionically Tagged Ru–Alkylidenes for Metathesis Reactions under Biphasic Liquid–Liquid Conditions, **ChemCatChem**, v. 5, n. 10, p. 3033–3040, 2013.
7. VAN BERLO, B. *et al*, Silica Immobilized Second Generation Hoveyda-Grubbs: A Convenient, Recyclable and Storageable Heterogeneous Solid Catalyst, **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 350, n. 13, p. 1949–1953, 2008.
8. AL-HASHIMI, M. *et al*, A phase-separable second-generation hoveyda-grubbs catalyst for ring-opening metathesis polymerization, **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 50, n. 19, p. 3954–3959, 2012.
9. BEK, D. *et al*, Grubbs Catalysts Immobilized on Mesoporous Molecular Sieves via Phosphine and Pyridine Linkers, **ACS Catalysis**, v. 1, n. 7, p. 709–718, 2011.
10. BREITENKAMP, K.; EMRICK, T., Amphiphilic ruthenium benzyldiene metathesis catalyst with PEG-substituted pyridine ligands, **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 43, n. 22, p. 5715–5721, 2005.
11. MELIS, K. *et al*, ROMP and RCM catalysed by $(R_3P)_2Cl_2Ru=CHPh$ immobilised on a mesoporous support, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 169, n. 1–2, p. 47–56, 2001.

-
12. CSIHONY, S. *et al*, First ring-opening metathesis polymerization in an ionic liquid. Efficient recycling of a catalyst generated from a cationic ruthenium allenylidene complex, **New Journal of Chemistry**, v. 26, n. 11, p. 1667–1670, 2002.
13. VYGODSKII, Y. S. *et al*, Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) in Ionic Liquids: Scope and Limitations, **Macromolecules**, v. 39, n. 23, p. 7821–7830, 2006.
14. BIENIEK, M. *et al*, A Practical Larger Scale Preparation of Second-Generation Hoveyda-Type Catalysts, **Organometallics**, v. 26, n. 4, p. 1096–1099, 2007.
15. GRELA, K.; HARUTYUNYAN, S.; MICHROWSKA, A., A Highly Efficient Ruthenium Catalyst for Metathesis Reactions, **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 21, p. 4038–4040, 2002.
16. MICHROWSKA, A. *et al*, Nitro-Substituted Hoveyda–Grubbs Ruthenium Carbenes: Enhancement of Catalyst Activity through Electronic Activation, **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 30, p. 9318–9325, 2004.
17. GARBER, S. B. *et al*, Efficient and Recyclable Monomeric and Dendritic Ru-Based Metathesis Catalysts, **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 34, p. 8168–8179, 2000.
18. KRAUSE, J. O. *et al*, Synthesis and Reactivity of Homogeneous and Heterogeneous Ruthenium-Based Metathesis Catalysts Containing Electron-Withdrawing Ligands, **Chemistry – A European Journal**, v. 10, n. 3, p. 777–784, 2004.
19. JEAN, Y., **Molecular Orbitals of Transition Metal Complexes**, [s.l.]: Oxford University Press, 2005.
20. KRAUSE, J. O.; NUYKEN, O.; BUCHMEISER, M. R., Factors Relevant for the Ruthenium–Benzylidene-Catalyzed Cyclopolymerization of 1,6-Heptadiynes, **Chemistry - A European Journal**, v. 10, n. 8, p. 2029–2035, 2004.
21. BUCHMEISER, M. R. *et al*, Pseudo-Halide and Nitrate Derivatives of Grubbs and Grubbs–Hoveyda Initiators: Some Structural Features Related to the Alternating Ring-Opening Metathesis Copolymerization of Norborn-2-ene with Cyclic Olefins, **Macromolecules**, v. 44, n. 11, p. 4098–4106, 2011.
22. SUTTHASUPA, S.; SANDA, F.; MASUDA, T., Ring-Opening Metathesis Polymerization of Amino Acid-Functionalized Norbornene Diamide Monomers:

Polymerization Behavior and Chiral Recognition Ability of the Polymers, **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 209, n. 9, p. 930–937, 2008.

23. BAZAN, G. C. *et al*, Living ring-opening metathesis polymerization of 2,3-difunctionalized norbornadienes by Mo(:CHBu-tert)(:NC₆H₃Pr-iso2-2,6)(OBu-tert)₂, **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, n. 23, p. 8378–8387, 1990.

24. ALONSO-VILLANUEVA, J. *et al*, Synthesis of poly(cyclooctene) by ring-opening metathesis polymerization: Characterization and shape memory properties, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 4, p. 2440–2447, 2010.

25. BIELAWSKI, C. W. *et al*, Synthesis of End-Functionalized Poly(norbornene)s via Ring-Opening Metathesis Polymerization, **Macromolecules**, v. 34, n. 25, p. 8610–8618, 2001.

Apêndice

1. 2-(2-propoxi)-5-nitrobenzaldeído (I)

Espectro de RMN de ^1H do 2-(2-propoxi)-5-nitrobenzaldeído em CDCl_3 .

Espectro de RMN de ^{13}C do 2-(2-propoxi)-5-nitrobenzaldeído em CDCl_3 .

2. 2-(2-propoxi)-5-nitroestireno (II)

Espectro de RMN de ^1H do 2-(2-propoxi)-5-nitroestireno em CDCl_3 .

Espectro de RMN de ^{13}C do 2-(2-propoxi)-5-nitroestireno em CDCl_3 .

3. $[\text{RuCl}_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH}-2-(2\text{-PrO})-5\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3)]$ (1b)

Espectro de RMN de ^1H do $[\text{RuCl}_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH}-2-(2\text{-PrO})-5\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3)]$ em CDCl_3 .

Espectro de RMN de ^{13}C do $[\text{RuCl}_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH}-2-(2\text{-PrO})-5\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3)]$ em CDCl_3 .

4. Ligante iônico [(1-CH₃)(4-CO₂K)Py⁺][BF₄⁻] (L)

Espectro de RMN de ¹H do ligante iônico [(1-CH₃)(4-CO₂K)Py⁺][BF₄⁻] em CDCl₃.

Espectro de RMN de ¹³C do ligante iônico [(1-CH₃)(4-CO₂K)Py⁺][BF₄⁻] em CDCl₃.

5. Dados de raios-X selecionados para os compostos **2b**, **4b** e para o dímero isolado durante a síntese de **5a**.

	2b	4b	Dímero
Fórmula empírica	C ₃₃ H ₃₈ F ₆ N ₃ O ₉ RuS ₂	C ₃₂ H ₃₇ ClF ₃ N ₃ O ₆ RuS	C ₃₃ H ₄₃ BClF ₄ N ₂ O _{1.65} Ru
Massa molecular	941.31	785.23	717.42
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/n	P2(1)/c	P2(1)/n
a [Å]	11.7629(8)	10.1908(6)	15.0991(17)
b [Å]	20.2372(14)	19.0896(11)	11.3784(13)
c [Å]	16.1741(9)	17.9384(10)	20.040(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	93.837(2)	92.332(3)	98.968(4)
γ [°]	90	90	90
Volume [Å³]	3841.6(4)	3486.8(3)	3400.9(7)
Z	4	4	4
Tamanho do cristal (mm)	0.11 x 0.11 x 0.04	0.22 x 0.08 x 0.05	0.52 x 0.26 x 0.06
Alcance θ para a coleta de dados	1.61 – 25.06°	1.56 - 26.43°	1.83 - 26.32°
Alcance dos índices	-14 ≤ h ≤ 13 -24 ≤ k ≤ 24 -19 ≤ l ≤ 19	-12 ≤ h ≤ 12 -23 ≤ k ≤ 23 -22 ≤ l ≤ 22	-18 ≤ h ≤ 18 -9 ≤ k ≤ 14 -25 ≤ l ≤ 23
Reflexões coletadas	44477	49532	23849
Reflexões unique	6783	7128	6845
Dados/restrições/param.	6783 / 0 / 513	7128 / 0 / 432	6845 / 67 / 450
GOF em F², S	1.027	1.052	1.049
Índices R finais [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0394, wR ² = 0.0782	R1 = 0.0354, wR ² = 0.0782	R1 = 0.0592, wR ² = 0.1203
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.0684, wR ² = 0.0839	R1 = 0.0592, wR ² = 0.0843	R1 = 0.1167, wR ² = 0.1349
Maior diferença pico/buraco	0.910 e -0.654 e Å ⁻³	1.024 e -0.576 e Å ⁻³	0.956 e -1.107 e Å ⁻³

6. Comprimentos de ligação [ppm] e ângulos [°] 2b.

Ru(1)-C(22)	182,6(3)
Ru(1)-C(1)	199,7(3)
Ru(1)-O(4)	206,3(2)
Ru(1)-O(7)	207,6(2)
Ru(1)-O(1)	223,1(2)
S(1)-O(6)	142,8(3)
S(1)-O(5)	143,4(2)
S(1)-O(4)	148,1(2)
S(1)-C(32)	182,5(4)
O(1)-C(28)	136,4(4)
O(1)-C(29)	149,2(4)
C(1)-N(1)	134,4(4)
C(1)-N(2)	134,4(4)
N(1)-C(4)	143,8(4)
N(1)-C(2)	147,7(4)
F(1)-C(32)	133,4(4)
S(2)-O(8)	141,2(3)
S(2)-O(9)	142,4(3)
S(2)-O(7)	149,4(2)
S(2)-C(33)	181,2(4)
O(2)-N(3)	121,9(4)
F(2)-C(32)	131,5(5)
N(2)-C(13)	143,7(4)
N(2)-C(3)	148,6(4)
C(2)-C(3)	152,4(5)
C(2)-H(2A)	99,00
C(2)-H(2B)	99,00
F(3)-C(32)	132,8(4)
N(3)-O(3)	122,7(4)
N(3)-C(25)	146,5(5)
C(3)-H(3A)	99,00
C(3)-H(3B)	99,00
F(4)-C(33)	133,0(5)
C(4)-C(9)	139,7(5)
C(4)-C(5)	140,6(5)
F(5)-C(33)	132,4(5)
C(5)-C(6)	139,7(5)
C(5)-C(10)	149,7(5)
F(6)-C(33)	132,9(4)
C(6)-C(7)	139,3(5)
C(6)-H(6)	95,00
C(7)-C(8)	137,7(5)
C(7)-C(11)	150,4(5)
C(8)-C(9)	140,2(5)
C(8)-H(8)	95,00
C(9)-C(12)	150,6(5)
C(10)-H(10A)	98,00
C(10)-H(10B)	98,00
C(10)-H(10C)	98,00
C(11)-H(11A)	98,00
C(11)-H(11B)	98,00
C(11)-H(11C)	98,00
C(12)-H(12A)	98,00
C(12)-H(12B)	98,00
C(12)-H(12C)	98,00
C(13)-C(14)	139,7(5)

C(13)-C(18)	139,7(5)
C(14)-C(15)	139,7(5)
C(14)-C(19)	149,9(5)
C(15)-C(16)	138,9(5)
C(15)-H(15)	95,00
C(16)-C(17)	138,8(5)
C(16)-C(20)	151,4(5)
C(17)-C(18)	138,6(5)
C(17)-H(17)	95,00
C(18)-C(21)	150,8(5)
C(19)-H(19A)	98,00
C(19)-H(19B)	98,00
C(19)-H(19C)	98,00
C(20)-H(20A)	98,00
C(20)-H(20B)	98,00
C(20)-H(20C)	98,00
C(21)-H(21A)	98,00
C(21)-H(21B)	98,00
C(21)-H(21C)	98,00
C(22)-C(23)	144,1(4)
C(22)-H(22)	95,00
C(23)-C(24)	139,1(5)
C(23)-C(28)	141,1(5)
C(24)-C(25)	138,0(4)
C(24)-H(24)	95,00
C(25)-C(26)	137,5(5)
C(26)-C(27)	137,8(5)
C(26)-H(26)	95,00
C(27)-C(28)	138,9(4)
C(27)-H(27)	95,00
C(29)-C(31)	150,2(5)
C(29)-C(30)	151,9(5)
C(29)-H(29)	100,00
C(30)-H(30A)	98,00
C(30)-H(30B)	98,00
C(30)-H(30C)	98,00
C(31)-H(31A)	98,00
C(31)-H(31B)	98,00
C(31)-H(31C)	98,00
Cl(1)-C(1X)	148,3(14)
Cl(1)-C(1X)#1	176,5(15)
C(1X)-C(1X)#1	155,00(3)
C(1X)-Cl(1)#1	176,5(15)
C(1X)-H(1XA)	101,63
C(1X)-H(1XB)	98,85
C(22)-Ru(1)-C(1)	99,37(14)
C(22)-Ru(1)-O(4)	100,14(12)
C(1)-Ru(1)-O(4)	93,27(11)
C(22)-Ru(1)-O(7)	99,29(12)
C(1)-Ru(1)-O(7)	94,21(11)
O(4)-Ru(1)-O(7)	157,73(9)
C(22)-Ru(1)-O(1)	79,15(11)
C(1)-Ru(1)-O(1)	176,93(11)
O(4)-Ru(1)-O(1)	84,38(9)
O(7)-Ru(1)-O(1)	88,69(8)
O(6)-S(1)-O(5)	117,84(16)
O(6)-S(1)-O(4)	113,68(14)
O(5)-S(1)-O(4)	113,15(14)
O(6)-S(1)-C(32)	105,81(18)
O(5)-S(1)-C(32)	104,17(16)

O(4)-S(1)-C(32)	99,59(17)
C(28)-O(1)-C(29)	120,4(2)
C(28)-O(1)-Ru(1)	110,10(18)
C(29)-O(1)-Ru(1)	129,44(19)
N(1)-C(1)-N(2)	108,7(3)
N(1)-C(1)-Ru(1)	116,9(2)
N(2)-C(1)-Ru(1)	134,3(2)
C(1)-N(1)-C(4)	121,4(3)
C(1)-N(1)-C(2)	113,6(3)
C(4)-N(1)-C(2)	123,7(3)
O(8)-S(2)-O(9)	117,1(2)
O(8)-S(2)-O(7)	114,25(17)
O(9)-S(2)-O(7)	113,03(17)
O(8)-S(2)-C(33)	104,7(2)
O(9)-S(2)-C(33)	104,7(2)
O(7)-S(2)-C(33)	100,69(15)
C(1)-N(2)-C(13)	128,7(3)
C(1)-N(2)-C(3)	112,0(3)
C(13)-N(2)-C(3)	118,8(3)
N(1)-C(2)-C(3)	102,1(3)
N(1)-C(2)-H(2A)	111,4
C(3)-C(2)-H(2A)	111,4
N(1)-C(2)-H(2B)	111,4
C(3)-C(2)-H(2B)	111,4
H(2A)-C(2)-H(2B)	109,2
O(2)-N(3)-O(3)	123,1(3)
O(2)-N(3)-C(25)	119,0(3)
O(3)-N(3)-C(25)	117,9(3)
N(2)-C(3)-C(2)	103,7(3)
N(2)-C(3)-H(3A)	111,0
C(2)-C(3)-H(3A)	111,0
N(2)-C(3)-H(3B)	111,0
C(2)-C(3)-H(3B)	111,0
H(3A)-C(3)-H(3B)	109,0
S(1)-O(4)-Ru(1)	128,27(14)
C(9)-C(4)-C(5)	121,8(3)
C(9)-C(4)-N(1)	120,6(3)
C(5)-C(4)-N(1)	117,6(3)
C(6)-C(5)-C(4)	117,3(3)
C(6)-C(5)-C(10)	120,8(3)
C(4)-C(5)-C(10)	121,8(3)
C(7)-C(6)-C(5)	122,1(3)
C(7)-C(6)-H(6)	118,9
C(5)-C(6)-H(6)	118,9
S(2)-O(7)-Ru(1)	127,62(13)
C(8)-C(7)-C(6)	118,4(3)
C(8)-C(7)-C(11)	121,9(4)
C(6)-C(7)-C(11)	119,7(4)
C(7)-C(8)-C(9)	122,3(4)
C(7)-C(8)-H(8)	118,8
C(9)-C(8)-H(8)	118,8
C(4)-C(9)-C(8)	117,5(3)
C(4)-C(9)-C(12)	121,6(3)
C(8)-C(9)-C(12)	120,8(3)
C(5)-C(10)-H(10A)	109,5
C(5)-C(10)-H(10B)	109,5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109,5
C(5)-C(10)-H(10C)	109,5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109,5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109,5

C(7)-C(11)-H(11A)	109,5
C(7)-C(11)-H(11B)	109,5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109,5
C(7)-C(11)-H(11C)	109,5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109,5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109,5
C(9)-C(12)-H(12A)	109,5
C(9)-C(12)-H(12B)	109,5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109,5
C(9)-C(12)-H(12C)	109,5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109,5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109,5
C(14)-C(13)-C(18)	121,5(3)
C(14)-C(13)-N(2)	119,3(3)
C(18)-C(13)-N(2)	119,2(3)
C(15)-C(14)-C(13)	117,6(3)
C(15)-C(14)-C(19)	119,6(3)
C(13)-C(14)-C(19)	122,8(3)
C(16)-C(15)-C(14)	122,6(3)
C(16)-C(15)-H(15)	118,7
C(14)-C(15)-H(15)	118,7
C(17)-C(16)-C(15)	117,7(3)
C(17)-C(16)-C(20)	121,0(4)
C(15)-C(16)-C(20)	121,2(4)
C(18)-C(17)-C(16)	122,3(4)
C(18)-C(17)-H(17)	118,9
C(16)-C(17)-H(17)	118,9
C(17)-C(18)-C(13)	118,4(3)
C(17)-C(18)-C(21)	120,2(3)
C(13)-C(18)-C(21)	121,5(3)
C(14)-C(19)-H(19A)	109,5
C(14)-C(19)-H(19B)	109,5
H(19A)-C(19)-H(19B)	109,5
C(14)-C(19)-H(19C)	109,5
H(19A)-C(19)-H(19C)	109,5
H(19B)-C(19)-H(19C)	109,5
C(16)-C(20)-H(20A)	109,5
C(16)-C(20)-H(20B)	109,5
H(20A)-C(20)-H(20B)	109,5
C(16)-C(20)-H(20C)	109,5
H(20A)-C(20)-H(20C)	109,5
H(20B)-C(20)-H(20C)	109,5
C(18)-C(21)-H(21A)	109,5
C(18)-C(21)-H(21B)	109,5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109,5
C(18)-C(21)-H(21C)	109,5
H(21A)-C(21)-H(21C)	109,5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109,5
C(23)-C(22)-Ru(1)	118,3(2)
C(23)-C(22)-H(22)	120,8
Ru(1)-C(22)-H(22)	120,9
C(24)-C(23)-C(28)	118,8(3)
C(24)-C(23)-C(22)	123,4(3)
C(28)-C(23)-C(22)	117,5(3)
C(25)-C(24)-C(23)	118,7(3)
C(25)-C(24)-H(24)	120,6
C(23)-C(24)-H(24)	120,6
C(26)-C(25)-C(24)	122,2(3)
C(26)-C(25)-N(3)	119,1(3)
C(24)-C(25)-N(3)	118,7(3)

C(25)-C(26)-C(27)	120,2(3)
C(25)-C(26)-H(26)	119,9
C(27)-C(26)-H(26)	119,9
C(26)-C(27)-C(28)	118,6(3)
C(26)-C(27)-H(27)	120,7
C(28)-C(27)-H(27)	120,7
O(1)-C(28)-C(27)	125,9(3)
O(1)-C(28)-C(23)	112,6(3)
C(27)-C(28)-C(23)	121,4(3)
O(1)-C(29)-C(31)	109,2(3)
O(1)-C(29)-C(30)	105,2(3)
C(31)-C(29)-C(30)	113,3(3)
O(1)-C(29)-H(29)	109,7
C(31)-C(29)-H(29)	109,7
C(30)-C(29)-H(29)	109,7
C(29)-C(30)-H(30A)	109,5
C(29)-C(30)-H(30B)	109,5
H(30A)-C(30)-H(30B)	109,5
C(29)-C(30)-H(30C)	109,5
H(30A)-C(30)-H(30C)	109,5
H(30B)-C(30)-H(30C)	109,5
C(29)-C(31)-H(31A)	109,5
C(29)-C(31)-H(31B)	109,5
H(31A)-C(31)-H(31B)	109,5
C(29)-C(31)-H(31C)	109,5
H(31A)-C(31)-H(31C)	109,5
H(31B)-C(31)-H(31C)	109,5
F(2)-C(32)-F(3)	108,3(4)
F(2)-C(32)-F(1)	108,1(3)
F(3)-C(32)-F(1)	106,9(3)
F(2)-C(32)-S(1)	112,8(3)
F(3)-C(32)-S(1)	111,1(3)
F(1)-C(32)-S(1)	109,5(3)
F(5)-C(33)-F(6)	108,1(4)
F(5)-C(33)-F(4)	107,8(3)
F(6)-C(33)-F(4)	108,9(3)
F(5)-C(33)-S(2)	112,3(3)
F(6)-C(33)-S(2)	109,5(3)
F(4)-C(33)-S(2)	110,2(3)
C(1X)-Cl(1)-C(1X)#1	56,2(8)
Cl(1)-C(1X)-C(1X)#1	71,1(10)
Cl(1)-C(1X)-Cl(1)#1	123,8(8)
C(1X)#1-C(1X)-Cl(1)#1	52,6(9)
Cl(1)-C(1X)-H(1XA)	109,1
C(1X)#1-C(1X)-H(1XA)	126,3
Cl(1)#1-C(1X)-H(1XA)	104,2
Cl(1)-C(1X)-H(1XB)	111,6
C(1X)#1-C(1X)-H(1XB)	130,1
Cl(1)#1-C(1X)-H(1XB)	104,9
H(1XA)-C(1X)-H(1XB)	100,7

7. Comprimentos de ligação [ppm] e ângulos [°] para 4b.

Ru(1)-C(22)	183,0(3)
Ru(1)-C(1)	200,0(3)
Ru(1)-O(4)	210,70(18)
Ru(1)-O(1)	223,37(16)
Ru(1)-Cl(1)	231,35(7)
S(1)-O(6)	142,3(2)
S(1)-O(5)	142,7(2)
S(1)-O(4)	147,73(18)
S(1)-C(32)	183,8(4)
O(1)-C(28)	136,3(3)
O(1)-C(29)	147,8(3)
N(1)-C(1)	134,7(4)
N(1)-C(13)	143,6(4)
N(1)-C(3)	147,7(3)
F(1)-C(32)	131,2(4)
C(1)-N(2)	133,1(3)
N(2)-C(4)	143,0(4)
N(2)-C(2)	149,3(3)
F(2)-C(32)	134,2(3)
O(2)-N(3)	123,1(3)
C(2)-C(3)	150,8(5)
C(2)-H(2A)	99,00
C(2)-H(2B)	99,00
N(3)-O(3)	123,3(4)
N(3)-C(25)	147,9(4)
F(3)-C(32)	133,3(4)
C(3)-H(3A)	99,00
C(3)-H(3B)	99,00
C(4)-C(5)	139,2(4)
C(4)-C(9)	139,7(4)
C(5)-C(6)	138,2(5)
C(5)-C(10)	150,3(5)
C(6)-C(7)	139,3(6)
C(6)-H(6)	95,00
C(7)-C(8)	138,1(5)
C(7)-C(11)	150,6(5)
C(8)-C(9)	138,7(4)
C(8)-H(8)	95,00
C(9)-C(12)	149,5(4)
C(10)-H(10A)	98,00
C(10)-H(10B)	98,00
C(10)-H(10C)	98,00
C(11)-H(11A)	98,00
C(11)-H(11B)	98,00
C(11)-H(11C)	98,00
C(12)-H(12A)	98,00
C(12)-H(12B)	98,00
C(12)-H(12C)	98,00
C(13)-C(18)	138,8(4)
C(13)-C(14)	140,8(4)
C(14)-C(15)	139,7(6)
C(14)-C(19)	150,2(6)
C(15)-C(16)	135,9(7)
C(15)-H(15)	95,00
C(16)-C(17)	134,6(7)
C(16)-C(20)	152,0(6)

C(17)-C(18)	139,8(5)
C(17)-H(17)	95,00
C(18)-C(21)	149,0(5)
C(19)-H(19A)	98,00
C(19)-H(19B)	98,00
C(19)-H(19C)	98,00
C(20)-H(20A)	98,00
C(20)-H(20B)	98,00
C(20)-H(20C)	98,00
C(21)-H(21A)	98,00
C(21)-H(21B)	98,00
C(21)-H(21C)	98,00
C(22)-C(23)	145,1(4)
C(22)-H(22)	95,00
C(23)-C(24)	139,1(4)
C(23)-C(28)	140,2(4)
C(24)-C(25)	138,0(4)
C(24)-H(24)	95,00
C(25)-C(26)	137,6(4)
C(26)-C(27)	139,1(4)
C(26)-H(26)	95,00
C(27)-C(28)	139,2(4)
C(27)-H(27)	95,00
C(29)-C(31)	150,5(4)
C(29)-C(30)	151,5(4)
C(29)-H(29)	100,00
C(30)-H(30A)	98,00
C(30)-H(30B)	98,00
C(30)-H(30C)	98,00
C(31)-H(31A)	98,00
C(31)-H(31B)	98,00
C(31)-H(31C)	98,00
C(22)-Ru(1)-C(1)	102,02(12)
C(22)-Ru(1)-O(4)	98,58(10)
C(1)-Ru(1)-O(4)	90,76(9)
C(22)-Ru(1)-O(1)	79,65(10)
C(1)-Ru(1)-O(1)	177,13(9)
O(4)-Ru(1)-O(1)	91,30(6)
C(22)-Ru(1)-Cl(1)	98,62(9)
C(1)-Ru(1)-Cl(1)	92,04(8)
O(4)-Ru(1)-Cl(1)	161,59(6)
O(1)-Ru(1)-Cl(1)	85,38(5)
O(6)-S(1)-O(5)	117,59(14)
O(6)-S(1)-O(4)	112,38(13)
O(5)-S(1)-O(4)	114,49(11)
O(6)-S(1)-C(32)	104,51(17)
O(5)-S(1)-C(32)	103,66(14)
O(4)-S(1)-C(32)	101,86(13)
C(28)-O(1)-C(29)	121,02(19)
C(28)-O(1)-Ru(1)	110,55(15)
C(29)-O(1)-Ru(1)	128,25(14)
C(1)-N(1)-C(13)	125,0(2)
C(1)-N(1)-C(3)	113,7(2)
C(13)-N(1)-C(3)	121,1(2)
N(2)-C(1)-N(1)	107,9(2)
N(2)-C(1)-Ru(1)	133,7(2)
N(1)-C(1)-Ru(1)	118,3(2)
C(1)-N(2)-C(4)	127,3(2)
C(1)-N(2)-C(2)	112,8(2)
C(4)-N(2)-C(2)	119,6(2)

N(2)-C(2)-C(3)	103,2(2)
N(2)-C(2)-H(2A)	111,1
C(3)-C(2)-H(2A)	111,1
N(2)-C(2)-H(2B)	111,1
C(3)-C(2)-H(2B)	111,1
H(2A)-C(2)-H(2B)	109,1
O(2)-N(3)-O(3)	124,6(3)
O(2)-N(3)-C(25)	117,2(3)
O(3)-N(3)-C(25)	118,2(3)
N(1)-C(3)-C(2)	102,2(2)
N(1)-C(3)-H(3A)	111,3
C(2)-C(3)-H(3A)	111,3
N(1)-C(3)-H(3B)	111,3
C(2)-C(3)-H(3B)	111,3
H(3A)-C(3)-H(3B)	109,2
S(1)-O(4)-Ru(1)	137,11(11)
C(5)-C(4)-C(9)	122,4(3)
C(5)-C(4)-N(2)	117,9(3)
C(9)-C(4)-N(2)	119,6(3)
C(6)-C(5)-C(4)	117,9(3)
C(6)-C(5)-C(10)	121,2(3)
C(4)-C(5)-C(10)	120,8(3)
C(5)-C(6)-C(7)	121,8(3)
C(5)-C(6)-H(6)	119,1
C(7)-C(6)-H(6)	119,1
C(8)-C(7)-C(6)	118,2(3)
C(8)-C(7)-C(11)	121,0(4)
C(6)-C(7)-C(11)	120,7(4)
C(7)-C(8)-C(9)	122,6(4)
C(7)-C(8)-H(8)	118,7
C(9)-C(8)-H(8)	118,7
C(8)-C(9)-C(4)	117,0(3)
C(8)-C(9)-C(12)	120,9(3)
C(4)-C(9)-C(12)	122,0(3)
C(5)-C(10)-H(10A)	109,5
C(5)-C(10)-H(10B)	109,5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109,5
C(5)-C(10)-H(10C)	109,5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109,5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109,5
C(7)-C(11)-H(11A)	109,5
C(7)-C(11)-H(11B)	109,5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109,5
C(7)-C(11)-H(11C)	109,5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109,5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109,5
C(9)-C(12)-H(12A)	109,5
C(9)-C(12)-H(12B)	109,5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109,5
C(9)-C(12)-H(12C)	109,5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109,5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109,5
C(18)-C(13)-C(14)	120,8(3)
C(18)-C(13)-N(1)	119,2(3)
C(14)-C(13)-N(1)	119,9(3)
C(15)-C(14)-C(13)	117,0(4)
C(15)-C(14)-C(19)	122,3(4)
C(13)-C(14)-C(19)	120,6(4)
C(16)-C(15)-C(14)	123,3(4)
C(16)-C(15)-H(15)	118,3

C(14)-C(15)-H(15)	118,3
C(17)-C(16)-C(15)	117,6(4)
C(17)-C(16)-C(20)	122,0(7)
C(15)-C(16)-C(20)	120,4(6)
C(16)-C(17)-C(18)	123,8(4)
C(16)-C(17)-H(17)	118,1
C(18)-C(17)-H(17)	118,1
C(13)-C(18)-C(17)	117,2(3)
C(13)-C(18)-C(21)	121,7(3)
C(17)-C(18)-C(21)	120,9(4)
C(14)-C(19)-H(19A)	109,5
C(14)-C(19)-H(19B)	109,5
H(19A)-C(19)-H(19B)	109,5
C(14)-C(19)-H(19C)	109,5
H(19A)-C(19)-H(19C)	109,5
H(19B)-C(19)-H(19C)	109,5
C(16)-C(20)-H(20A)	109,5
C(16)-C(20)-H(20B)	109,5
H(20A)-C(20)-H(20B)	109,5
C(16)-C(20)-H(20C)	109,5
H(20A)-C(20)-H(20C)	109,5
H(20B)-C(20)-H(20C)	109,5
C(18)-C(21)-H(21A)	109,5
C(18)-C(21)-H(21B)	109,5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109,5
C(18)-C(21)-H(21C)	109,5
H(21A)-C(21)-H(21C)	109,5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109,5
C(23)-C(22)-Ru(1)	117,8(2)
C(23)-C(22)-H(22)	121,1
Ru(1)-C(22)-H(22)	121,1
C(24)-C(23)-C(28)	119,2(2)
C(24)-C(23)-C(22)	122,5(3)
C(28)-C(23)-C(22)	118,3(3)
C(25)-C(24)-C(23)	118,9(3)
C(25)-C(24)-H(24)	120,6
C(23)-C(24)-H(24)	120,6
C(26)-C(25)-C(24)	122,0(3)
C(26)-C(25)-N(3)	120,0(3)
C(24)-C(25)-N(3)	118,0(3)
C(25)-C(26)-C(27)	120,3(3)
C(25)-C(26)-H(26)	119,9
C(27)-C(26)-H(26)	119,9
C(26)-C(27)-C(28)	118,1(3)
C(26)-C(27)-H(27)	120,9
C(28)-C(27)-H(27)	120,9
O(1)-C(28)-C(27)	125,5(3)
O(1)-C(28)-C(23)	113,0(2)
C(27)-C(28)-C(23)	121,6(3)
O(1)-C(29)-C(31)	109,7(2)
O(1)-C(29)-C(30)	106,1(2)
C(31)-C(29)-C(30)	113,3(3)
O(1)-C(29)-H(29)	109,2
C(31)-C(29)-H(29)	109,2
C(30)-C(29)-H(29)	109,2
C(29)-C(30)-H(30A)	109,5
C(29)-C(30)-H(30B)	109,5
H(30A)-C(30)-H(30B)	109,5
C(29)-C(30)-H(30C)	109,5
H(30A)-C(30)-H(30C)	109,5

H(30B)-C(30)-H(30C)	109,5
C(29)-C(31)-H(31A)	109,5
C(29)-C(31)-H(31B)	109,5
H(31A)-C(31)-H(31B)	109,5
C(29)-C(31)-H(31C)	109,5
H(31A)-C(31)-H(31C)	109,5
H(31B)-C(31)-H(31C)	109,5
F(1)-C(32)-F(3)	108,6(3)
F(1)-C(32)-F(2)	108,5(3)
F(3)-C(32)-F(2)	107,6(2)
F(1)-C(32)-S(1)	112,2(2)
F(3)-C(32)-S(1)	110,9(3)
F(2)-C(32)-S(1)	108,9(2)

8. Comprimentos de ligação [ppm] e ângulos [°] para o dímero isolado durante a síntese de 5a.

Ru(1)-C(1)	182,7(5)
Ru(1)-C(11)	200,3(5)
Ru(1)-O(1)	219,8(3)
Ru(1)-Cl(1)	236,39(13)
Ru(1)-Cl(1)#1	241,92(13)
Cl(1)-Ru(1)#1	241,93(13)
O(1)-C(3)	141,2(6)
O(1)-C(8)	149,1(6)
C(1)-C(2)	144,5(7)
C(1)-H(1)	95,00
N(1)-C(11)	134,8(6)
N(1)-C(14)	143,3(6)
N(1)-C(13)	148,2(6)
N(2)-C(11)	134,6(6)
N(2)-C(23)	144,4(6)
N(2)-C(12)	147,6(6)
C(2)-C(3)	138,4(7)
C(2)-C(7)	139,8(7)
C(3)-C(4)	139,3(7)
C(4)-C(5)	140,6(9)
C(4)-H(4)	95,00
C(5)-C(6)	137,9(9)
C(5)-H(5)	95,00
C(6)-C(7)	137,6(8)
C(6)-H(6)	95,00
C(7)-H(7)	95,00
C(8)-C(9)	151,2(7)
C(8)-C(10)	152,2(7)
C(8)-H(8)	100,00
C(9)-H(9A)	98,00
C(9)-H(9B)	98,00
C(9)-H(9C)	98,00
C(10)-H(10A)	98,00
C(10)-H(10B)	98,00
C(10)-H(10C)	98,00
C(12)-C(13)	153,2(7)
C(12)-H(12A)	99,00
C(12)-H(12B)	99,00
C(13)-H(13A)	99,00
C(13)-H(13B)	99,00
C(14)-C(19)	139,6(7)
C(14)-C(15)	141,1(7)
C(15)-C(16)	138,3(7)
C(15)-C(20)	150,1(7)
C(16)-C(17)	139,7(7)
C(16)-H(16)	95,00
C(17)-C(18)	139,1(7)
C(17)-C(21)	150,5(7)
C(18)-C(19)	139,7(7)
C(18)-H(18)	95,00
C(19)-C(22)	151,7(7)
C(20)-H(20A)	98,00
C(20)-H(20B)	98,00
C(20)-H(20C)	98,00
C(21)-H(21A)	98,00
C(21)-H(21B)	98,00

C(21)-H(21C)	98,00
C(22)-H(22A)	98,00
C(22)-H(22B)	98,00
C(22)-H(22C)	98,00
C(23)-C(28)	139,7(7)
C(23)-C(24)	140,0(7)
C(24)-C(25)	139,9(7)
C(24)-C(29)	152,2(7)
C(25)-C(26)	138,4(8)
C(25)-H(25)	95,00
C(26)-C(27)	139,9(8)
C(26)-C(30)	153,2(7)
C(27)-C(28)	139,1(7)
C(27)-H(27)	95,00
C(28)-C(31)	150,1(7)
C(29)-H(29A)	98,00
C(29)-H(29B)	98,00
C(29)-H(29C)	98,00
C(30)-H(30A)	98,00
C(30)-H(30B)	98,00
C(30)-H(30C)	98,00
C(31)-H(31A)	98,00
C(31)-H(31B)	98,00
C(31)-H(31C)	98,00
B(1)-F(4A)	130,0(10)
B(1)-F(4)	134,2(14)
B(1)-F(1)	136,8(8)
B(1)-F(2)	137,0(8)
B(1)-F(2A)	138,0(3)
B(1)-F(3)	144,5(12)
B(1)-F(3A)	147,5(11)
F(2A)-F(3A)	152,0(3)
O(1X)-C(1X)	138,5(5)
O(1X)-H(1Y1)	145,26
O(1X)-H(1Y2)	139,91
C(1X)-H(1X1)	98,70
C(1X)-H(1X2)	96,85
C(1X)-H(1Y1)	138,16
C(1X)-H(1Y2)	52,83
C(1Y)-C(2X)	152,6(16)
C(1Y)-C(1Y)#2	183,0(3)
C(1Y)-H(1X1)	133,69
C(1Y)-H(1X2)	154,90
C(1Y)-H(1Y1)	96,24
C(1Y)-H(1Y2)	96,99
C(2X)-H(2X1)	97,28
C(2X)-H(2X2)	97,76
C(2X)-H(2X3)	96,54
C(1)-Ru(1)-C(11)	95,7(2)
C(1)-Ru(1)-O(1)	79,99(18)
C(11)-Ru(1)-O(1)	99,25(16)
C(1)-Ru(1)-Cl(1)	91,76(16)
C(11)-Ru(1)-Cl(1)	90,15(14)
O(1)-Ru(1)-Cl(1)	168,02(9)
C(1)-Ru(1)-Cl(1)#1	108,41(15)
C(11)-Ru(1)-Cl(1)#1	155,21(13)
O(1)-Ru(1)-Cl(1)#1	90,60(9)
Cl(1)-Ru(1)-Cl(1)#1	83,74(5)
Ru(1)-Cl(1)-Ru(1)#1	96,26(5)
C(3)-O(1)-C(8)	122,7(4)

C(3)-O(1)-Ru(1)	109,7(3)
C(8)-O(1)-Ru(1)	123,0(3)
C(2)-C(1)-Ru(1)	119,4(4)
C(2)-C(1)-H(1)	120,3
Ru(1)-C(1)-H(1)	120,3
C(11)-N(1)-C(14)	127,6(4)
C(11)-N(1)-C(13)	112,5(4)
C(14)-N(1)-C(13)	119,9(4)
C(11)-N(2)-C(23)	122,4(4)
C(11)-N(2)-C(12)	113,7(4)
C(23)-N(2)-C(12)	122,5(4)
C(3)-C(2)-C(7)	119,8(5)
C(3)-C(2)-C(1)	116,8(5)
C(7)-C(2)-C(1)	123,5(5)
C(2)-C(3)-C(4)	121,5(6)
C(2)-C(3)-O(1)	113,7(4)
C(4)-C(3)-O(1)	124,8(6)
C(3)-C(4)-C(5)	116,3(6)
C(3)-C(4)-H(4)	121,8
C(5)-C(4)-H(4)	121,8
C(6)-C(5)-C(4)	123,4(6)
C(6)-C(5)-H(5)	118,3
C(4)-C(5)-H(5)	118,3
C(7)-C(6)-C(5)	118,3(6)
C(7)-C(6)-H(6)	120,8
C(5)-C(6)-H(6)	120,8
C(6)-C(7)-C(2)	120,6(6)
C(6)-C(7)-H(7)	119,7
C(2)-C(7)-H(7)	119,7
O(1)-C(8)-C(9)	111,5(4)
O(1)-C(8)-C(10)	112,0(5)
C(9)-C(8)-C(10)	114,7(5)
O(1)-C(8)-H(8)	106,0
C(9)-C(8)-H(8)	106,0
C(10)-C(8)-H(8)	106,0
C(8)-C(9)-H(9A)	109,5
C(8)-C(9)-H(9B)	109,5
H(9A)-C(9)-H(9B)	109,5
C(8)-C(9)-H(9C)	109,5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109,5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109,5
C(8)-C(10)-H(10A)	109,5
C(8)-C(10)-H(10B)	109,5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109,5
C(8)-C(10)-H(10C)	109,5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109,5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109,5
N(2)-C(11)-N(1)	108,0(4)
N(2)-C(11)-Ru(1)	118,0(3)
N(1)-C(11)-Ru(1)	134,0(3)
N(2)-C(12)-C(13)	101,6(4)
N(2)-C(12)-H(12A)	111,4
C(13)-C(12)-H(12A)	111,4
N(2)-C(12)-H(12B)	111,4
C(13)-C(12)-H(12B)	111,4
H(12A)-C(12)-H(12B)	109,3
N(1)-C(13)-C(12)	103,2(4)
N(1)-C(13)-H(13A)	111,1
C(12)-C(13)-H(13A)	111,1
N(1)-C(13)-H(13B)	111,1

C(12)-C(13)-H(13B)	111,1
H(13A)-C(13)-H(13B)	109,1
C(19)-C(14)-C(15)	122,6(5)
C(19)-C(14)-N(1)	119,4(5)
C(15)-C(14)-N(1)	117,8(5)
C(16)-C(15)-C(14)	117,0(5)
C(16)-C(15)-C(20)	121,7(5)
C(14)-C(15)-C(20)	121,2(5)
C(15)-C(16)-C(17)	122,7(5)
C(15)-C(16)-H(16)	118,7
C(17)-C(16)-H(16)	118,7
C(18)-C(17)-C(16)	118,2(5)
C(18)-C(17)-C(21)	121,4(5)
C(16)-C(17)-C(21)	120,5(5)
C(17)-C(18)-C(19)	122,1(5)
C(17)-C(18)-H(18)	119,0
C(19)-C(18)-H(18)	119,0
C(14)-C(19)-C(18)	117,4(5)
C(14)-C(19)-C(22)	122,0(5)
C(18)-C(19)-C(22)	120,5(5)
C(15)-C(20)-H(20A)	109,5
C(15)-C(20)-H(20B)	109,5
H(20A)-C(20)-H(20B)	109,5
C(15)-C(20)-H(20C)	109,5
H(20A)-C(20)-H(20C)	109,5
H(20B)-C(20)-H(20C)	109,5
C(17)-C(21)-H(21A)	109,5
C(17)-C(21)-H(21B)	109,5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109,5
C(17)-C(21)-H(21C)	109,5
H(21A)-C(21)-H(21C)	109,5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109,5
C(19)-C(22)-H(22A)	109,5
C(19)-C(22)-H(22B)	109,5
H(22A)-C(22)-H(22B)	109,5
C(19)-C(22)-H(22C)	109,5
H(22A)-C(22)-H(22C)	109,5
H(22B)-C(22)-H(22C)	109,5
C(28)-C(23)-C(24)	121,7(4)
C(28)-C(23)-N(2)	119,4(4)
C(24)-C(23)-N(2)	118,6(5)
C(25)-C(24)-C(23)	118,0(5)
C(25)-C(24)-C(29)	119,8(5)
C(23)-C(24)-C(29)	121,9(5)
C(26)-C(25)-C(24)	121,4(5)
C(26)-C(25)-H(25)	119,3
C(24)-C(25)-H(25)	119,3
C(25)-C(26)-C(27)	118,8(5)
C(25)-C(26)-C(30)	121,1(6)
C(27)-C(26)-C(30)	120,0(6)
C(28)-C(27)-C(26)	121,6(5)
C(28)-C(27)-H(27)	119,2
C(26)-C(27)-H(27)	119,2
C(27)-C(28)-C(23)	118,0(5)
C(27)-C(28)-C(31)	119,7(5)
C(23)-C(28)-C(31)	122,3(4)
C(24)-C(29)-H(29A)	109,5
C(24)-C(29)-H(29B)	109,5
H(29A)-C(29)-H(29B)	109,5
C(24)-C(29)-H(29C)	109,5

H(29A)-C(29)-H(29C)	109,5
H(29B)-C(29)-H(29C)	109,5
C(26)-C(30)-H(30A)	109,5
C(26)-C(30)-H(30B)	109,5
H(30A)-C(30)-H(30B)	109,5
C(26)-C(30)-H(30C)	109,5
H(30A)-C(30)-H(30C)	109,5
H(30B)-C(30)-H(30C)	109,5
C(28)-C(31)-H(31A)	109,5
C(28)-C(31)-H(31B)	109,5
H(31A)-C(31)-H(31B)	109,5
C(28)-C(31)-H(31C)	109,5
H(31A)-C(31)-H(31C)	109,5
H(31B)-C(31)-H(31C)	109,5
F(4A)-B(1)-F(4)	73,1(9)
F(4A)-B(1)-F(1)	110,2(6)
F(4)-B(1)-F(1)	123,2(9)
F(4A)-B(1)-F(2)	125,7(8)
F(4)-B(1)-F(2)	114,5(8)
F(1)-B(1)-F(2)	107,8(6)
F(4A)-B(1)-F(2A)	123,3(14)
F(4)-B(1)-F(2A)	73,3(15)
F(1)-B(1)-F(2A)	126,3(14)
F(2)-B(1)-F(2A)	42,7(14)
F(4A)-B(1)-F(3)	36,0(5)
F(4)-B(1)-F(3)	103,1(10)
F(1)-B(1)-F(3)	109,2(7)
F(2)-B(1)-F(3)	95,1(7)
F(2A)-B(1)-F(3)	115,8(15)
F(4A)-B(1)-F(3A)	107,6(8)
F(4)-B(1)-F(3A)	37,4(6)
F(1)-B(1)-F(3A)	97,6(7)
F(2)-B(1)-F(3A)	104,1(6)
F(2A)-B(1)-F(3A)	64,4(15)
F(3)-B(1)-F(3A)	140,3(9)
B(1)-F(2A)-F(3A)	60,9(14)
B(1)-F(3A)-F(2A)	54,7(13)
C(1X)-O(1X)-H(1Y1)	58,2
C(1X)-O(1X)-H(1Y2)	21,9
H(1Y1)-O(1X)-H(1Y2)	64,0
O(1X)-C(1X)-H(1X1)	108,7
O(1X)-C(1X)-H(1X2)	106,7
H(1X1)-C(1X)-H(1X2)	105,2
O(1X)-C(1X)-H(1Y1)	63,3
H(1X1)-C(1X)-H(1Y1)	66,3
H(1X2)-C(1X)-H(1Y1)	161,3
O(1X)-C(1X)-H(1Y2)	80,6
H(1X1)-C(1X)-H(1Y2)	56,2
H(1X2)-C(1X)-H(1Y2)	68,1
H(1Y1)-C(1X)-H(1Y2)	93,9
C(2X)-C(1Y)-C(1Y)#2	112,4(14)
C(2X)-C(1Y)-H(1X1)	86,5
C(1Y)#2-C(1Y)-H(1X1)	132,1
C(2X)-C(1Y)-H(1X2)	79,3
C(1Y)#2-C(1Y)-H(1X2)	158,1
H(1X1)-C(1Y)-H(1X2)	64,7
C(2X)-C(1Y)-H(1Y1)	98,3
C(1Y)#2-C(1Y)-H(1Y1)	65,1
H(1X1)-C(1Y)-H(1Y1)	68,9
H(1X2)-C(1Y)-H(1Y1)	133,6

C(2X)-C(1Y)-H(1Y2)	96,9
C(1Y)#2-C(1Y)-H(1Y2)	149,3
H(1X1)-C(1Y)-H(1Y2)	37,6
H(1X2)-C(1Y)-H(1Y2)	33,6
H(1Y1)-C(1Y)-H(1Y2)	103,0
C(1Y)-C(2X)-H(2X1)	137,1
C(1Y)-C(2X)-H(2X2)	90,5
H(2X1)-C(2X)-H(2X2)	107,0
C(1Y)-C(2X)-H(2X3)	103,1
H(2X1)-C(2X)-H(2X3)	108,0
H(2X2)-C(2X)-H(2X3)	107,7

PARTE II

Sintonizando a Reatividade dos Iniciadores Alternativos de Ru para a ROMP de Norborneno e Norbornadieno através do Substituente no Ligante 4-CH₂R-piperidina

1 Plano de trabalho e justificativa

Apesar da importância dos iniciadores bem definidos para metátese de olefinas, a busca por novas espécies catalíticas ativas, as quais possam ser geradas a baixo custo é ainda um desafio estimulante ^[1-7]. Por isso, iniciadores que podem ser prontamente gerados *in situ* a partir de organometálicos ou complexos de Werner vem sendo desenvolvidos como uma alternativa aos iniciadores bem definidos de Ru ^[1-7].

Nosso grupo de pesquisa no Instituto de Química de São Carlos vem desenvolvendo complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{fosfina})_2(\text{amina})_x]$ ($x = 1$ ou 2) para reação de polimerização por abertura de anel via metátese (ROMP) e ROM-copolimerização (ROMCP) ^[8-14]. A combinação eletrônica de uma fosfina receptora- π com uma amina doadora- σ é uma estratégia conveniente para sintonizar a reatividade de tais iniciadores. Ao variar a natureza eletrônica e o tamanho da amina, pode-se gerar também um balanço estérico apropriado num ajuste fino das propriedades do iniciador. Esses complexos tem se mostrado estáveis ao ar por longo tempo em estado sólido em virtude da natureza ácida da PPh_3 e também apresentam alta atividade em poucos minutos a temperatura ambiente (TA). Os polímeros resultantes apresentam IPDs moderados para reações em razão molar $[\text{monômero}]/[\text{Ru}]$ de 5000 a 15000 ^[8-14]. Vale a pena ressaltar que esses compostos utilizam ligantes baratos, de fácil manuseio, os quais poderiam ser usados para escala preparativa. Em particular, resultados bem sucedidos foram obtidos com a combinação da PPh_3 com a piperidina, 3,5-piperidina e peridroazepina ^[12-14], e este fato foi um alerta para explorar outras piperidinas.

2 Objetivo

Como parte de um interesse contínuo no desenvolvimento de iniciadores para ROMP em escala preparativa, esse trabalho tem por objetivo estudar os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{R-pip})]$, onde R é H (**1**), Ph (**2**) e OH (**3**) como iniciadores em ROMP. O estudo tem por objetivo avaliar como pequenas mudanças no ligante amina podem influenciar a reatividade do complexo para ROMP de NBE e NBD sob diferentes condições como tempo reacional, temperatura e concentração de monômero.

O trabalho também tem como objetivo estudar a ROMCP com os novos iniciadores a partir de soluções de NBE em quantidade fixa e diferentes quantidades de NBD (500, 1000, 1500 e 2000 equivalentes). Serão avaliados o efeito do aumento do co-monômero NBD nas composições iniciais sobre as características dos copolímeros, bem como o tipo de catalisador utilizado. Reações com diferentes quantidades de NBD também visam avaliar a ocorrência de ligações cruzadas no material resultante e avaliar a influência nas propriedades termomecânicas. Isso porque polímeros entrecruzados apresentam importantes vantagens sobre seus análogos não-entrecruzados, como propriedades mecânicas e químicas superiores, alta estabilidade térmica e baixa dependência da temperatura sobre a viscosidade ^[15-21].

3 Parte Experimental

3.1 Reagentes Utilizados

Todas as manipulações foram realizadas sob atmosfera de argônio ou nitrogênio. Os solventes utilizados eram de grau HPLC e foram adquiridos da Tedia e JT Baker. Os reagentes foram adquiridos da Aldrich, Strem e Fluka, e utilizados sem purificação adicional. Os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{R-pip})]$ onde R = H (**1**), Ph (**2**) ou OH (**3**) foram preparados como descrito anteriormente ^[22,23]. Análise elementar calc. (%) para (**1**) $\text{C}_{42}\text{H}_{43}\text{Cl}_2\text{NP}_2\text{Ru}$ (809,73): C 63,40; H 5,45; N 1,76, encontrado: C 63,59; H 5,47; N 1,88; para (**2**) $\text{C}_{48}\text{H}_{47}\text{Cl}_2\text{NOP}_2\text{Ru}$ (825,76): C 66,13; H 5,43; N 1,61, encontrado: C 66,41; H 5,37; N 1,72; para (**3**) $\text{C}_{42}\text{H}_{43}\text{Cl}_2\text{NP}_2\text{Ru}$ (885,86): C 62,15; H 5,34; N 1,73, encontrado: C 66,41; H 5,37; N 1,72. A temperatura ambiente (TA) foi de 24 ± 1 °C.

3.2 Equipamentos

As análises de C, H e N foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de São Paulo. As medidas de ressonância paramagnética de elétrons (EPR) foram medidas no estado sólido a 77 K, usando um equipamento Bruker ESR 300C (X-band) equipado com uma cavidade TE102 e um contador de frequência HP 52152A. Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ foram registrados nos espectrômetros Bruker AC-200 e Bruker AVANCE-III no solvente deuterado indicado a 25 °C, e estão listados em partes por milhão a partir de tetrametilsilano como padrão interno ou H_3PO_4 85%. Os espectros na região do infravermelho foram medidos num espectrômetro Bomem FTIR MB 102 na região de $4000\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ em pastilhas de CsI. As medidas de GPC foram realizadas em um sistema Shimadzu Prominence LC equipado com uma bomba LC-20AD, um desgaseificador DGU-20A5, um módulo de comunicação CBM-20A, um forno CTO-20A a 27 °C e um detector RID-10A conectado a três colunas PL gel ($5\text{ }\mu\text{m}$ MIXED-C: 30 cm, $\varnothing = 7.5\text{ mm}$). Para calibração, foram utilizados padrões de poliestireno monodispersos. IPD é M_w/M_n . Os módulos de armazenamento (E') e as tangentes de perda ($\tan \delta$) foram obtidos a partir de medidas de DMA usando um equipamento a Netzsch Instruments DMA 242C, com uma taxa de aquecimento de 3.0 °C/min, trabalhando no modo de tração a uma frequência fixa de 1 Hz. N_2 líquido foi usado para resfriar as amostras e propiciar uma atmosfera inerte para as análises.

3.3 Método geral para as reações de ROMP

Os polímeros obtidos via ROMP foram preparados como segue: ao iniciador (1.0 mg; *ca.* 1.1 μmol de **1**, **2** ou **3**) dissolvido em CHCl_3 (2 mL), foi adicionado uma quantidade correspondente de monômero (NBE ou NBD), seguida pela adição de EDA como fonte de carbeno. A mistura reacional foi agitada pelo tempo indicado a 25 ou 50 $^{\circ}\text{C}$. A TA, metanol foi adicionado e o polímero foi filtrado, lavado com metanol e seco em um forno a vácuo a 27 $^{\circ}\text{C}$. Os rendimentos reportados são valores médios de reações realizadas por três vezes.

3.4 Método geral para as reações de ROMCP

Em um experimento típico de ROMCP, uma quantidade correspondente de NBE foi dissolvida em 2 mL de CHCl_3 a TA para resultar em uma razão $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ (indicada como $[\text{NBE}]_{5000}$): 6,30 mmol com o iniciador **1**, 5,74 mmol com o iniciador **2**, e 6,16 mmol com o iniciador **3**. Então, NBD foi adicionado para resultar em uma razão $[\text{NBD}]/[\text{Ru}] = n$ (indicada como $[\text{NBD}]_n$): 0,63 mmol (**1**), 0,57 mmol (**2**), e 0,61 mmol (**3**) para $n = 500$; 1,26 mmol (**1**), 1,15 mmol (**2**), e 1,23 mmol (**3**) para $n = 1000$; 1,88 mmol (**1**), 1,72 mmol (**2**), e 1,85 mmol (**3**) para $n = 1500$; 2,51 mmol (**1**), 2,29 mmol (**2**), e 2,46 mmol (**3**) para $n = 2000$. A reação de polimerização foi iniciada pela adição do iniciador (1,0 mg; *ca.* 1,1 μmol de **1**, **2** ou **3**), seguida pela adição de EDA (2 μL). Após 60 min, metanol foi adicionado e o polímero foi filtrado, lavado com metanol e seco em um forno a vácuo a 27 $^{\circ}\text{C}$.

Para as medidas de RMN, os polímeros isolados foram re-precipitados com metanol a partir de soluções de CHCl_3 , e então dissolvidos em CDCl_3 .

Os filmes para as medidas de DMA foram preparados em moldes de Teflon (discos de 65 mm) a partir de soluções saturadas dos copolímeros em CHCl_3 .

4 Resultados e discussões

4.1 Síntese e caracterização

Os compostos isolados apresentaram dados de análise elementar de CHN em concordância com complexos pentacoordenados $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{R-pip})]$ com $\text{R} = \text{H}$ (**1**), Ph (**2**), ou OH (**3**).

Os espectros na região do infravermelho mostram bandas típicas de aminas, indicando a presença das 4- CH_2R -piperidinas na esfera de coordenação do metal. As bandas de estiramento $\nu(\text{N-H})$ foram deslocadas para menores números de onda ($3220\text{-}3260\text{ cm}^{-1}$) quando comparado com as bandas $\nu(\text{N-H})$ nas piperidinas substituídas não-coordenadas (*ca.* 3280 cm^{-1}). Foi observada uma banda referente ao estiramento $\nu(\text{Ru-Cl})$ para cada complexo na região de 320 cm^{-1} , sugerindo que os dois ligantes Cl^- estão arrançados em *trans*, como observado para os análogos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-pip})]$, e para os complexos precursores $[\text{RuCl}_2(\text{fosfina})_3]$ onde a fosfina é PPh_3 ou PPh_2Bz ^[12,24-28].

Os espectros de RMN de ^{31}P realizados em CDCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$ mostraram apenas um singlete em $62,7\text{ ppm}$ em cada caso, sugerindo fosfinas equivalentes. Correlacionado este fato com as observações dos espectros na região do infravermelho com respeito aos Cl^- , tem-se que os complexos estão arrançados em uma configuração pirâmide de base quadrada, com os ligantes 4- CH_2R -piperidina na posição axial (Figura 2.1). Esse arranjo é o mesmo observado para o análogos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-pip})]$, mostrando que a presença de substituintes na posição 4 do anel piperidina não alteraram a configuração dos complexos. Os espectros de EPR não apresentaram sinal, indicando que os complexos são diamagnéticos em uma configuração eletrônica d^6 baixo spin em um estado de oxidação $+2$.

Figura 2.1 – Possíveis estruturas dos complexos **1** ($\text{R} = \text{H}$), **2** ($\text{R} = \text{Ph}$), e **3** ($\text{R} = \text{OH}$).

As medidas de RMN de ^{31}P também mostraram o aparecimento de um sinal em 45,0 ppm em função do tempo com concomitante desaparecimento do sinal em 62,7 ppm. Este fato está associado com um rearranjo intramolecular para uma configuração bipyramide trigonal (Esquema 2.1, espécie II, pág. 102), provavelmente devido ao grande impedimento estérico da PPh_3 na configuração pirâmide de base quadrada. Nessa nova configuração, os ligantes PPh_3 estão localizados no eixo axial, permanecendo equivalentes, enquanto a 4- CH_2R -pip está no plano equatorial. Os ligantes Cl^- permaneceram no plano equatorial, mas com menores ângulos Cl-Ru-Cl que aqueles observados para o arranjo pirâmide de base quadrada [25].

O sinal em 45,0 ppm não foi observado quando os complexos foram dissolvidos em soluções de PPh_3 ou soluções da respectiva amina. Comportamento similar também foi observado em estudos anteriores com complexos PPh_3 -Ru-amina onde a amina é uma piperidina ou piperidina substituída [8,12,13]. Nenhum outro sinal foi observado no espectro de RMN de ^{31}P por 12 h. Esse fato indica a ausência de ligantes PPh_3 dissociados ou dímeros em solução, diferentemente do caso do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ em solução de CHCl_3 a TA [24-26].

É interessante enfatizar que as variações nos estiramentos Ru-Cl e nos sinais de RMN de ^{31}P não foram significativas para os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{R-pip})]$. Em um primeiro momento, poderia-se pensar que os substituintes R são inocentes uma vez que se encontram na posição 4 do anel piperidina e por isso não alteram o ângulo de cone do ligante.

4.2. ROMP de NBE

Após caracterização, os complexos foram testados para a ROMP de NBE em diferentes condições. O volume de EDA foi variado a fim de encontrar a quantidade em que poliNBEs com os melhores rendimentos e menores IPDs fossem encontrados. Os rendimentos mostraram uma dependência favorável com o aumento do volume de EDA até 2 μL ($[\text{EDA}]/[\text{Ru}] \sim 20$), com decréscimo no valores para volumes maiores de EDA (Figura 2.2). O excesso de EDA ($[\text{EDA}]/[\text{Ru}] \gg 20$) pode inibir a reação de propagação devido a uma coordenação competitiva do EDA com a espécie catalicamente ativa ou a ocorrência de reações secundárias, como reportado em estudos anteriores [5,28-30]. Isso implica em reações descontroladas, resultando em polímeros com altos valores de IPD (Figura 2.2, Tabela 2.1). É importante salientar que os perfis das curvas na Figura 2.2 são os mesmos para os três iniciadores. No entanto, a diferença nos valores em cada caso é clara. Os melhores rendimentos e os menores valores de IPD (de 2,1 – 2,4) foram obtidos com **1**, enquanto com **3**

os rendimentos caíram a quase zero e os IPDs aumentaram significativamente (de 1,8 – 6,6). Considerando os melhores resultados com 2 μL de EDA, esse volume foi selecionado para os estudos posteriores.

Figura 2.2 – Dependência do rendimento sobre a razão molar $[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$ na ROMP de NBE com **1** (●), **2** (●), e **3** (●); $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ com 1,0 mg de iniciador (1,1 μmol) em CHCl_3 a 25 °C por 5 min. Os números representam os valores de IPD para cada reação.

Tabela 2.1 – Dependência dos valores de rendimento, M_w e PDI dos poliNBEs obtidos com os iniciadores **1**, **2** e **3** sobre o volume de EDA, por 5 min a 25 °C, com $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$.

Iniciador	volume de EDA (μL)	Rendimento (%)	M_w (10^4 g/mol)	IPD
1	1 (9.6 mmol)	64	8,1	2,13
	2 (19 mmol)	64	6,9	2,02
	4 (38 mmol)	58	7,7	2,07
	6 (58 mmol)	54	6,0	2,14
	8 (77 mmol)	37	5,0	2,40
2	1	31	6,3	2,19
	2	40	3,0	2,13
	4	44	11	2,14
	6	23	8,8	2,26
	8	10	6,1	2,89
3	1	18	7,7	2,10
	2	35	3,2	1,80
	4	25	1,4	5,40
	6	17	2,6	6,60
	8	6	1,3	5,80

Nos experimentos realizados em função do tempo reacional a 25 °C, verificou-se que com o aumento do tempo, os rendimentos aumentaram para até 85% por 60 min (Figura 2.3). Os rendimentos tiveram o mesmo perfil para todos os iniciadores, mas os valores observados foram função das reatividades: $1 > 2 > 3$. A 50 °C, os rendimentos apenas divergiram para 5 min de reação, onde rendimentos quantitativos foram obtidos a partir de 15 min para os três iniciadores. **1** no entanto levou a 100% de poliNBE já nos primeiros 5 min de reação.

Figura 2.3 - Dependência do rendimento sobre o tempo de reação na ROMP de NBE com **1** (●), **2** (●) e **3** (●); [NBE]/[Ru] = 5000 com 1,0 mg de iniciador (1,1 μ mol) em CHCl_3 a 25 °C (linha pontilhada) e 50 °C (linha sólida); 2 μ L de EDA.

A atividade dos iniciadores também foi avaliada em função da razão [NBE]/[Ru]. A Figura 2.4 mostra que rendimentos semi-quantitativos foram obtidos para razões [NBE]/[Ru] na faixa de 1000-5000 a 50 °C por 30 min. A 25 °C, foi observada uma melhora de cerca de 30% nos rendimentos com **2** e **3** quando a razão molar foi aumentada de 1000 a 5000. Já com **1**, os rendimentos praticamente dobraram, passando de 35 para 65%. Isso mostra que as reações são monômero-dependentes e os rendimentos parecem ser suscetíveis ao iniciador.

Para reações realizadas na razão [NBE]/[Ru] = 7000 em 2 mL de solvente, os rendimentos diminuíram independente do iniciador, a 25 ou 50 °C (Figura 2.4). Isso pode estar associado à rápida formação de gel, o que afeta a etapa de propagação. Nos experimentos com **3** na razão [NBE]/[Ru] = 7000 em 10 mL, o efeito de gelificação foi minimizado, resultando em 92% de rendimento ($\text{PDI} = 2,8$; $M_w = 6,4 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$). Para reações na razão [NBE]/[Ru] = 10000 com **3** a 50 °C, o rendimento caiu para 76%, mas o M_w aumentou ($1,3 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$; $\text{PDI} = 2,8$).

Figura 2.4 - Dependência do rendimento sobre a razão molar [NBE]/[Ru] na ROMP de NBE com **1** (●), **2** (●) e **3** (●); 1,0 mg de iniciador (1,1 μ mol) em CHCl_3 a 25 °C (linha pontilhada) por 5 min e 50 °C (linha sólida) por 30 min; 2 μ L de EDA.

Experimentos realizados com excesso de PPh_3 resultaram em rendimentos de 18-32% a 50 °C por 30 min na razão $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$. Na presença da respectiva amina, os rendimentos foram menores que 2% sob as mesmas condições. Nesse caso, a amina provavelmente se coordenou ao sítio livre do complexo de partida de arranjo pirâmide de base quadrada, prevenindo a ROMP. Em relação ao excesso de fosfina, o período de indução provavelmente foi retardado, mas a reação de ROMP ocorreu. Embora as etapas de iniciação e propagação pudessem ser afetadas, o processo inibitório principal deve ser a liberação da PPh_3 no período de indução, como discutido para os complexos análogos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$ ^[12,13]. Assim, o rendimento de poliNBE em função do tempo e em diferentes temperaturas pode ser explicado (Figura 2.3), no qual as condições favoráveis para a liberação da PPh_3 foram estabelecidas a 50 °C, resultando em melhores rendimentos. Um tempo de reação mais longo é então necessário para alcançar altos rendimentos a 25 °C. Neste contexto, um longo período de indução ocorreu a 25 °C, enquanto uma rápida formação de espécies catalíticas a 50 °C levou a melhores rendimentos em tempos mais curtos. Consequentemente, o período de indução é crítico para o uso desses iniciadores para ROMP.

Está claro que o aumento do tempo de reação e da concentração de monômero melhoraram o rendimento de reação. Contudo, a reação parece ser mais sensível à temperatura, uma vez que os rendimentos foram quantitativos a 50 °C, independente do iniciador utilizado.

A Figura 2.5 mostra a correlação entre os valores de IPD para diferentes tempos de reação na razão molar $[NBE]/[Ru] = 5000$. No caso de **1**, exceto para 5 min de reação, os valores de PDI não mostraram dependência nem do tempo de reação nem da temperatura, contrário ao caso de **2** em que foi observada grande variação. O mesmo comportamento foi observado com **3**, onde os valores são aproximadamente iguais a 25 °C e aumentam em até 0,3 unidades a 50 °C. Os resultados com **3** são os menores no conjunto, tanto a 25 quanto a 50 °C.

Figura 2.5 – Correlação entre os valores de IPD para diferentes tempos de reação na ROMP de NBE com **1** (●), **2** (●) e **3** (●); $[NBE]/[Ru] = 5000$ com 1,0 mg (1,1 μmol) de iniciador em CHCl_3 a 25 °C (linha pontilhada) e 50 °C (linha sólida); 2 μL de EDA.

Os valores de M_w aumentaram com o tempo de reação em uma ordem de magnitude (de 10^4 a 10^5 g.mol^{-1}) em cada caso (Tabela 2.2, entradas 1-15), quando os experimentos foram realizados a 50 °C e razão molar $[NBE]/[Ru] = 5000$. Houve uma tendência a diminuir os valores de IPD, os quais não foram dependentes do tempo, como já comentado (Figura 2.5). Considerando a melhora nos rendimentos para tempos curtos a 50 °C, os resultados de M_w e PDI suportam o fato de que uma temperatura maior proporciona períodos de indução mais curtos. Os valores de M_w dos experimentos em função da razão molar $[NBE]/[Ru]$ foram na mesma ordem de magnitude (10^4 g.mol^{-1}), exceto para a razão igual a 5000 a 50 °C (10^5 g.mol^{-1}), com variação nos valores de IPD (Tabela 2.2, entradas 18,22,26).

Reações de ROMP também foram realizadas em ar e as atividades comparadas com aquelas obtidas em argônio. As reações realizadas por 30 min a 50 °C na razão molar $[NBE]/[Ru] = 5000$ resultaram em rendimentos na faixa de 68-77% com **1**, **2** ou **3**. Embora

seja um decréscimo de cerca de 30% quando comparado aos valores obtidos em argônio, esses iniciadores apresentaram atividade razoável na presença de O₂ do ar.

Tabela 2.2 – Dependência dos valores de rendimento, M_w e PDI dos poliNBEs obtidos com os iniciadores **1**, **2** e **3** sobre o tempo de reação, razão [NBE]/[Ru] e temperatura; 2 μ L de EDA.

#	Inic.	Tempo (min)	Razão molar [NBE]/[Ru]	25 °C			50 °C		
				Rend. %	M_w (10 ⁴ g.mol ⁻¹)	IPD	Rend. %	M_w (10 ⁴ g.mol ⁻¹)	IPD
1	1	5	5000	64	6.9	2.02	100	10	1.80
2		15		67	5.7	2.29	100	16	2.34
3		30		74	5.7	2.28	100	23	2.30
4		45		88	6.9	2.15	100	15	2.36
5		60		88	10	2.08	100	20	2.08
6	2	5	5000	40	3.0	2.13	83	12	2.54
7		15		54	3.5	2.50	100	15	2.95
8		30		67	3.0	2.13	100	10	2.34
9		45		76	3.0	2.13	100	12	2.85
10		60		83	3.0	2.13	100	14	2.94
11	3	5	5000	35	3.2	1.80	63	13	1.80
12		15		49	10	1.91	100	14	2.13
13		30		62	17	1.90	100	21	2.20
14		45		66	18	1.87	100	23	2.09
15		60		65	19	1.90	100	27	2.00
16	1		1000	36	5.0	2.27	93	1.5	2.50
17		5 a 25°C	3000	51	7.7	2.07	95	2.2	2.43
18		30 a 50 °C	5000	64	6.9	2.02	100	23	2.30
19			7000	44	8.1	2.18	95	1.4	2.80
20	2		1000	30	6.8	2.61	89	1.4	2.80
21		5 a 25°C	3000	38	5.3	2.03	92	1.0	2.42
22		30 a 50 °C	5000	40	3.0	2.13	100	10	2.34
23			7000	18	5.0	2.94	90	1.7	2.90
24	3		1000	28	5.7	2.29	87	1.9	2.80
25		5 a 25°C	3000	31	5.7	2.29	90	2.7	2.29
26		30 a 50 °C	5000	35	3.2	1.80	100	21	2.20
27			7000	17	5.7	2.29	87	3.8	3.40

É importante mencionar que a atividade catalítica dos iniciadores **1**, **2** e **3** na ROMP de NBE é comparável a de outros sistemas em que a espécie Ru-carbeno também é gerada *in situ* por diazocompostos [31-34].

4.3. ROMP de NBD

Os rendimentos de poliNBD para diferentes tempos de reação aumentaram de cerca de 35% por 5 min para rendimentos quantitativos por 60 min a 25 °C com quaisquer iniciadores. A 50 °C, rendimentos quantitativos foram obtidos após 30 min independente do iniciador. A diferença na reatividade observada foi na mesma ordem para ROMP de NBE **1** > **2** > **3**, tanto a 25 quanto a 50 °C (Figura 2.6).

Figura 2.6 - Dependência do rendimento sobre o tempo de reação na ROMP de NBD com **1** (●), **2** (●), e **3** (●); [NBD]/[Ru] = 5000 com 1,0 mg de iniciador (1,1 μmol) em CHCl₃ a 25 °C (linha pontilhada) e 50 °C (linha sólida); 2 μL de EDA.

Ao estudar a variação da razão [NBD]/[Ru], verificou-se rendimentos quantitativos a 25 °C por 60 min com todos os iniciadores na razão [NBD]/[Ru] de 2000 - 5000 (Figura 2.7). Novamente, os rendimentos variaram na ordem **1** > **2** > **3** para razões [NBD]/[Ru] menores que 2000.

Rendimentos quantitativos também foram observados para reações na razão molar de 7000 e 10000 com o complexo **3** por 30 min a 50 °C.

Os poliNBDs obtidos foram insolúveis em CHCl₃ e por isso os dados de GPC como M_w , M_n e IPD não foram obtidos. O NBD é um monômero suscetível à formação de ligações cruzadas. Isso porque após a ROMP do NBD, o ciclopenteno formado possui uma outra dupla polimerizável via ROMP. A abertura da segunda dupla do anel biciclo, leva a formação de um polímero reticulado e por ser uma ligação dupla menos tensionada, sua abertura depende da atividade do iniciador ^[35-36].

Figura 2.7 - Dependência do rendimento sobre a razão $[NBD]/[Ru]$ na ROMP de NBD com **1** (●), **2** (●), e **3** (●); 1,0 mg de iniciador (1,1 μ mol) em $CHCl_3$ a 25 °C por 60 min; 2 μ L de EDA.

4.4. Atividade catalítica relativa dos iniciadores

Os rendimentos tanto de poliNBE quanto de poliNBD foram dependentes do tempo de reação e da razão molar inicial $[monomer]/[Ru]$, com diferentes tendências nos perfis das curvas. A 25 °C, as curvas para poliNBD mostram rendimentos quantitativos (Figuras 2.6 e 2.7), enquanto as curvas para poliNBE mostram um perfil de saturação longe de rendimentos quantitativos. A 50 °C, 100% de rendimento foi observado para ambos os monômeros apesar de alcançarem esse rendimento em tempos de reação distintos (15 min para poliNBE e 30 min para poliNBD). Em particular, os rendimentos a 5 min mostram uma tendência a serem menores para poliNBD que para NBE (Figuras 2.3 e 2.6).

Uma explicação para a diferença nos perfis de rendimento é a ocorrência da dupla coordenação do NBD ao centro de Ru, o que pode levar a uma sequência de reações acompanhada por RMN de ^{31}P (Figura 2.8), como ilustrado no Esquema 2.1.

O espectros de RMN de ^{31}P dos complexos na presença de NBD mostraram novas espécies em solução, com o desaparecimento do sinal em 62,7 ppm (espécie **I**) referente a espécie inicial e o aparecimento de novos singletos em -4,86, 22,4, 23,2, 29,8 e 32,9 ppm. É razoável atribuir o sinal em 22,4 ppm a uma espécie hexacoordenada em que o NBD está monocoordenado (espécie **III**). Após a perda de uma PPh_3 , um complexo pentacoordenado é formado (espécie **IV**) com o NBD ainda monocoordenado com sinal em 23,2 ppm. A saída da PPh_3 implica na presença de sinais em -4,86 ppm para PPh_3 livre e 29,8 ppm para $OPPh_3$ [24-

^{26]}. A espécie **IV** está em equilíbrio com um isômero hexacoordenado em que o NBD está bicoordenado, formando um quelado com sinal em 32,9 ppm (espécie **V**).

Esquema 2.1 – Mecanismo proposto para o rearranjo geométrico (**I** → **II**) e para a reação com NBD (**I** → **V**).

O espectro de RMN de COSY dos complexos obtidos na presença de NBD suportam a idéia da dupla coordenação, que também foi observada para os análogos [RuCl₂(PPh₃)(amina)] onde amina = piperidina, 3,5-piperidina, peridroazepina ^[37-39]. O espectro mostra quatro grupos de sinais (Figura 2.9), os quais não foram observados nem no espectro do complexo nem no espectro do NBD quando avaliados separadamente. Sinais em 5,12 e 4,73 ppm foram atribuídos aos prótons olefínicos H^{2,3} e H^{5,6}, respectivamente, com o NBD como um agente quelante (Esquema 2.1, espécie **V**) ^[37-39]. Neste caso, os prótons olefínicos não são magneticamente equivalentes, porque as duplas ligações estão em ambientes químicos diferentes. Os sinais em 4,48 e 4,10 ppm foram atribuídos aos prótons olefínicos H^{2,3} correspondentes às espécies **IV** e **III**, respectivamente, em que o NBD está

monocoordenado. É possível observar o acoplamento de $H^{2,3}$ e $H^{5,6}$ com o $H^{1,4}$ (3,82 ppm), confirmando que estes sinais estão relacionados com o NBD.

Figura 2.8 - Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo **1** na presença de NBD em CDCl_3 a 25 °C.

A ocorrência de reações competitivas pode levar a um longo período de indução, resultando em menores rendimentos para a ROMP de NBD em períodos curtos. Contudo, um consumo de monômero quantitativo foi obtido quando o tempo de reação foi aumentado (Figura 2.6). Em adição, maiores temperaturas desfavorecem a dupla coordenação e, consequentemente, rendimentos quantitativos foram obtidos a 50 °C.

Ao se comparar a atividade catalítica dos complexos, mesmo nas reações com NBD, observa-se que **1** mostrou os melhores resultados nas condições estudadas, seguido por **2** e **3**. A única diferença entre os complexos está no substituinte R na posição *para* do anel piperidina, sendo R = $\text{CH}_2(\text{H})$ em **1**, $\text{CH}_2(\text{Ph})$ em **2**, e $\text{CH}_2(\text{OH})$ em **3**. Não era esperado um efeito de impedimento estérico significativo ao redor do centro metálico pelo substituinte R, uma vez que um substituinte na posição *para* não altera os valores de ângulos de cone e pelo fato das amins estarem coordenadas na posição axial (Figura 2.1). Isso também é suportado

pelo fato de que a ordem de tamanho dos substituintes R ($H < OH < Ph$) não correlaciona com os resultados gerais de rendimento para ROMP ($H > Ph > OH$).

Figura 2.9 - Espectro de RMN de COSY 1H - 1H do complexo **1** na presença de NBD em $CDCl_3$ a 25 °C.

Outro parâmetro para avaliar os resultados deveria ser o de efeito eletrônico. O grupo metil em **1** ($R = H$) é doador, enquanto o grupo benzil em **2** ($R = Ph$) e metanol em **3** ($R = OH$) são retiradores. Assim, o substituinte hidroxil em **3** deveria propiciar a menor doação- σ na piperidina para ativar o monômero via sinergismo eletrônico, com pequena tendência a produzir polímeros. Similar avaliação poderia ser elaborada para **2**. Por outro lado, melhores rendimentos seriam esperados para **1**, devido ao efeito eletrônico contrário. Contudo, um efeito eletrônico do substituinte para modular o comportamento das aminas através do sinergismo amina $\rightarrow$ Ru $\rightarrow$ monômero é contraditório com a diferença muito pequena nos valores esperados de pK_a .

Além de efeitos estéricos e eletrônicos do ligante 4- CH_2R -pip, uma sugestão para entender a diferença na reatividade dos iniciadores é a ocorrência de interações intra/intermoleculares. No caso de **3** ($R = OH$), uma interação intermolecular Ru-O entre os

complexos vizinhos pode estar bloqueando posições livres nos centros de Ru, aumentando o período de indução. A ocorrência de interações Ru-O em solução pura dificulta o rearranjo geométrico de pirâmide de base quadrada para bipirâmide trigonal (espécie **I** → **II**; Esquema 2.1), bem como o progresso da ROMP quando adicionados o monômero e o EDA. Essa suposição é suportada pelo fato de que o sinal em 45,0 ppm no espectro de ^{31}P em solução pura do complexo **3** apareceu mais lentamente do que nos casos dos complexos **1** e **2**.

No caso do complexo **2** ($\text{R} = \text{Ph}$), interações intramoleculares fracas do tipo CH- π podem ser formadas entre os CH do anel Ph na PPh_3 e a densidade eletrônica π do Ph no ligante 4- CH_2Ph -pip, formando uma interação do tipo $(\text{PPh}_3)\text{C}-\text{H}\cdots\pi/\text{Ph}(\text{pip})$, como observado para outros complexos ^[40,41]. Estes efeitos cooperativos estabilizam o aduto pentacoordenado, dificultando a liberação da PPh_3 do centro de Ru. Neste caso, os rearranjos **I** → **II** (Esquema 2.1) foram mais rápidos do que com **3**, sendo que o tempo relativo segue a seguinte ordem: **1** > **2** > **3**.

As interações observadas para os grupos OH e Ph podem explicar as diferenças observadas para os valores de rendimentos. Enquanto as interações eletrônicas em **2** e **3** levam a uma diminuição na atividade, o grupo CH_3 em **1** é um grupo inocente, e por isso a ordem de reatividade **1** > **2** > **3** é observada. A 50 °C, contudo, essas interações intra/intermoleculares tendem a desaparecer, levando a rendimentos quantitativos para ambos os monômeros.

4.5. ROMCP de NBE e NBD

Quatro reações em batelada foram realizadas a partir de soluções contendo uma quantidade fixa de NBE e NBD em quatro diferentes quantidades a TA por 60 min, as quais foram adicionadas o iniciador e EDA. As amostras foram descritas como $[\text{NBE}]_{5000}[\text{NBD}]_n$, em que os subscritos indicam a razão molar $[\text{monômero}]/[\text{Ru}]$ para a quantidade inicial de cada monômero. Sendo assim, $[\text{NBE}]_{5000}$ representa a razão molar $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ e $[\text{NBD}]_n$ representa a razão molar $[\text{NBD}]/[\text{Ru}] = 500, 1000, 1500$ e 2000 nas soluções iniciais da ROMCP.

Os materiais isolados foram analisados por RMN de ^{13}C e os sinais nos espectros referentes às heterodíades M_1M_2 e M_2M_1 confirmam a formação de copolímeros poli[NBE-co-NBD] (Figura 2.10). As representações M_1 e M_2 designam os meros NBE e NBD nos copolímeros, respectivamente. Os espectros apresentaram sinais associados a carbonos olefínicos (132-135 ppm) e metilênicos (32-49 ppm), de acordo com atribuições descritas anteriormente (Tabela 2.3) ^[42,43].

As frações de duplas ligações *cis* (σ_c) foram determinadas a partir dos sinais dos carbonos metilênicos $C^{1,4}$ e $C^{1',4'}$ (Tabela 2.3). Os valores de σ_c mostram uma estereosseletividade similar para ambos monômeros NBE e NBD, com uma leve tendência a *trans* para os meros de NBE. As razões de reatividade calculadas r_c (*cc/ct*) e r_t (*tt/tc*) de cerca de 0,8 e 1,4, respectivamente, e $r_c.r_t$ de cerca de 1,2 sugerem uma distribuição em bloco, como descritos na literatura (os valores de σ_c na faixa de 0,35-0,85 resultam em $r_c.r_t > 1$, distribuição em bloco das duplas ligações ^[35]). Os valores de $r_c.r_t$ para as unidades de NBD não foram calculadas, porque os sinais das homodíades M_2M_2 não estavam bem separados.

Os resultados obtidos correlacionam bem com a literatura ^[42,43], onde catalisadores de Ru similares não são seletivos para a síntese de poliNBEs altamente *cis*. Esses iniciadores produziram polímeros levemente *trans* e uma distribuição em bloco das díades referentes à dupla ligação ^[38,39]. Em adição, as microestruturas dos polímeros resultantes foram similares aos dados reportados anteriormente para os copolímeros preparados com os complexos análogos ^[14,37].

Tabela 2.3 – Atribuição dos deslocamentos químicos para os sinais dos espectros de ^{13}C dos copolímeros obtidos com **1**, **2** e **3** a partir de uma solução $[\text{NBE}]_{5000}[\text{NBD}]_{2000}$ a 25 °C por 60 min.

Díade	Atribuição	Pico (ppm)
M_1M_1	$\text{C}^{2,3}$	133,0
	$\text{C}^{1,4}$	43,4 (<i>tc</i>), 43,1 (<i>tt</i>), 38,6 (<i>cc</i>), 38,4 (<i>ct</i>)
	C^7	42,7 (<i>cc</i>), 42,0 (<i>tc = ct</i>), 41,3 (<i>tt</i>)
	$\text{C}^{5,6}$	33,1(<i>cc</i>), 32,9 (<i>ct</i>), 32,3 (<i>tc</i>), 32,2 (<i>tt</i>)
M_2M_2	$\text{C}^{5',6'}$	134,8
	$\text{C}^{2',3'}$	132,8
	$\text{C}^{1',4'}$	48,7 (<i>tc</i>), 48,6 (<i>tt</i>), 44,0 (<i>ct</i>), 43,9 (<i>cc</i>)
	$\text{C}^{7'}$	39,4
M_1M_2	$\text{C}^{2',3}$	133,9
M_2M_1	$\text{C}^{2,3'}$	132,3
M_2M_1/M_2M_2	$\text{C}^{1',4}$	43,3 (<i>tc</i>), 43,0 (<i>tt</i>), 38,5 (<i>cc</i>), 38,2 (<i>ct</i>)

t = trans; c = cis.

Os valores de σ_c determinados a partir dos espectros de RMN de ^1H para sinais em 2,41 and 2,77 ppm ($\text{HC}^{1,4}$; unidades *trans*- e *cis*-NBE, respectivamente) e em 3,18 e 3,54 ppm ($\text{HC}^{1',4'}$; unidades *trans*- e *cis*-NBD, respectivamente) estão de acordo com aqueles obtidos a partir dos espectros de ^{13}C (Tabela 2.4).

As razões M_2/M_1 também foram determinadas a partir dos sinais dos carbonos metilênicos $\text{C}^{1,4}$ e $\text{C}^{1',4'}$, que correspondem a quantidade relativa de NBD nas cadeias dos copolímeros resultantes. Em geral, a razão M_2/M_1 aumentou quando o valor de *n* aumentou nas composições $[\text{NBE}]_{5000}[\text{NBD}]_n$ (Tabela 2.4). Os dados também sugerem que há uma leve tendência a uma maior inserção de NBD quando o iniciador **1** é utilizado, enquanto os resultados com **2** e **3** foram aproximadamente os mesmos, considerando os valores esperados. O mesmo perfil para a produção de homopolímeros foi observado, em que **1** mostrou uma tendência a produzir mais poliNBE e poliNBD que os outros dois iniciadores.

Tabela 2.4 – Fração de duplas ligações *cis* (σ_c), $r_c r_t$ e razões M_2/M_1 determinados a partir dos espectros de RMN ^{13}C e ^1H dos copolímeros obtidos com os iniciadores **1**, **2** e **3** nas diferentes composições iniciais $[\text{NBE}]_{5000}[\text{NBD}]_n$.

Iniciador	valor de n	$\sigma_c^{1,4}$		$\sigma_c^{1',4'}$		$r_c r_t$ ($\text{C}^{1,4}$)	Razão M_2/M_1	
		^{13}C	^1H	^{13}C	^1H		Exp.	Calc.
1	500	0,44	0,45	0,44	0,45	1,18	0,08	0,10
	1000	0,44	0,44	0,58	0,56	1,22	0,11	0,20
	1500	0,45	0,45	0,49	0,50	1,29	0,18	0,30
	2000	0,45	0,46	0,50	0,50	1,24	0,23	0,40
2	500	0,44	0,46	0,51	0,52	1,13	0,05	0,10
	1000	0,44	0,46	0,57	0,56	1,33	0,12	0,20
	1500	0,45	0,44	0,58	0,58	1,30	0,14	0,30
	2000	0,46	0,47	0,59	0,60	1,20	0,16	0,40
3	500	0,44	0,45	0,51	0,50	1,27	0,05	0,10
	1000	0,44	0,44	0,52	0,53	1,25	0,10	0,20
	1500	0,46	0,45	0,60	0,58	1,21	0,15	0,30
	2000	0,45	0,46	0,56	0,55	1,24	0,19	0,40

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

As curvas do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura indicaram que os copolímeros estavam no estado vítreo no começo das medidas a $-50\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 2.11). Nesta região, as cadeias ainda estavam restritas aos movimentos moleculares, onde a energia térmica fornecida não era suficiente para proporcionar o movimento da cadeia polimérica [44-46]. Quando a quantidade de NBD foi aumentada nos copolímeros, os valores de E' no estado vítreo também aumentaram. Esta característica também foi maior para os copolímeros sintetizados com **1**.

Quando a temperatura foi aumentada, as amostras com maior quantidade de NBD foram menos sensíveis a componente viscosa (relaxação α), ou seja, a região de transição vítrea (T_g) iniciou em maiores temperaturas quando comparado com os copolímeros com menores valores de n.

Figura 2.11 – Curvas de módulo de armazenamento para os copolímeros obtidos com **1**, **2** e **3** nas diferentes composições iniciais $[NBE]_{5000}[NBD]_n$.

Na faixa de temperatura de cerca de 0 – 90 °C, as curvas do módulo de armazenamento mostraram uma queda de pelo menos uma ordem de magnitude relativa aos valores de T_g para todas as amostras. Os valores de T_g foram determinados a partir dos máximos de $\tan \delta$, que aumentaram com o aumento da quantidade de NBD nos materiais obtidos (Figura 2.12).

Figura 2.12 – Dependência dos valores de M_c (linhas pontilhadas) e T_g (linhas sólidas) sobre os valores de n para os copolímeros obtidos com 1 (●), 2 (●), e 3 (●) nas diferentes composições iniciais $[\text{NBE}]_{5000}[\text{NBD}]_n$.

Após a relaxação α , os polímeros alcançaram o platô borrachoso com E' proporcional a quantidade de monômeros NBD. Este fato é uma evidência para a existência de redes entrecruzadas nos copolímeros, propiciadas pela abertura da segunda dupla ligação do NBD [14].

As massas molares entre as cadeias entrecruzadas (M_c) foram determinadas a partir dos valores de E' no platô borrachoso [44-46]. O módulo platô é aceitável para estimar a densidade de entrecruzamento a partir da teoria da elasticidade da borracha, porque o E' no platô borrachoso é inversamente proporcional às cadeias elasticamente efetivas entre as ligações cruzadas (M_c) [43,44], de acordo com a equação:

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

onde: q é o fator de frente, geralmente igual a 1; d , a densidade do material (1.09 g/cm³ para poliNBE) [47]; R , a constante dos gases; T é a T_g+50K e E' é o módulo de

armazenamento na T_{g+50k} no platô borrachoso para garantir que cada material está na região borrachosa.

Os valores de M_c diminuíram com o aumento da quantidade de NBD de 500 a 2000 (Figura 2.12). Assim que os valores de M_c diminuem, os movimentos moleculares se tornam mais restritos, diminuindo a quantidade de energia que pode ser dissipada ao longo dos polímeros ^[44-46]. Isso confirma que o aumento de NBD nos copolímeros resultou em maior número de ligações cruzadas, aumentando a T_g e consequentemente aumentando a rigidez dos materiais.

Os valores obtidos a partir das medidas de DMA como T_g e M_c , também foram sensíveis à quantidade de NBD nos copolímeros utilizando quaisquer iniciadores. Em baixos valores de n ($n = 500$ e 1000), foi observado um aumento drástico nos valores de T_g , enquanto para valores maiores de n ($n = 1500$ e 2000), os valores de T_g praticamente não variaram. De acordo com as atividades catalíticas para homopolímeros e copolímeros, é razoável afirmar que **1** propiciou a maior inserção de NBD para baixos valores de n . No entanto, quando os valores de n foram aumentados, os valores de M_2/M_1 apresentaram perfis de saturação para os três iniciadores, justificando os valores próximos de T_g para $n = 1500$ e 2000 .

5 Conclusão

A série de complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$ foi estendida com mais três aminas (4- $\text{CH}_2\text{-R-pip}$; $\text{R} = \text{H, Ph, OH}$), com evidência de que as modificações nas aminas cíclicas afetaram a reatividade dos iniciadores para ROMP. Enquanto as características dos complexos foram bem similares no estado sólido e em solução, homopolímeros e copolímeros com características distintas foram observados. Foi proposto que a ocorrência de interações intra/intermoleculares envolvendo os substituintes **2** e **3** dificultaram as reações de ROMP, resultando em rendimentos menores quando comparado a **1**. O iniciador **1** foi o mais eficiente com relação aos rendimentos e as propriedades dos polímeros analisados para a ROMP de NBE e NBD, e para a ROMCP de NBE/NBD em diferentes condições.

Os copolímeros poli[NBE-*co*-NBD] foram isolados com alto grau de ligações entrecruzadas, ao se julgar pelos valores de M_c e pelos altos valores de T_g , os quais foram dependentes tanto da quantidade de NBD como do tipo de iniciador.

É possível concluir que iniciadores alternativos com ligantes ancilares simples e baratos podem proporcionar um ajuste na reatividade de iniciadores para ROMP e ROMCP de olefinas cíclicas, viabilizando aplicações práticas para escala preparativa. Isso é um indicativo de como uma simples modificação em complexos usuais pode afetar as propriedades dos polímeros. Consequentemente, é possível desenvolver copolímeros via metátese de olefinas para alcançar propriedades desejadas para diferentes aplicações.

6 Referencias

1. BEK, D. *et al*, Ruthenium metathesis catalyst bearing chelating carboxylate ligand immobilized on mesoporous molecular sieve SBA-15, **Catalysis Communications**, v. 21, p. 42–45, 2012.
2. CLAVIER, H. *et al*, Sustainable Concepts in Olefin Metathesis, **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 36, p. 6786–6801, 2007.
3. MECKING, S.; HELD, A.; BAUERS, F. M., Aqueous Catalytic Polymerization of Olefins, **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 4, p. 544–561, 2002.
4. MAJ, A. M. *et al*, Synthesis of N-heterocyclic carbene precursors bearing biphenyl units and their use in ruthenium-catalyzed ring-opening metathesis polymerization, **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 692, n. 14, p. 3048–3056, 2007.
5. PAIH, J. L. *et al*, Ruthenium-Catalyzed Synthesis of Functional Conjugated Dienes via Addition of Two Carbene Units to Alkynes, **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 21, p. 7391–7397, 2010.
6. CAMADANLI, S. *et al*, Homopolymerization of Ethylene, 1-Hexene, Styrene and Copolymerization of Styrene With 1,3-Cyclohexadiene Using (h⁵-Tetramethylcyclopentadienyl)dimethylsilyl(N-Ar')amido-TiCl₂/MAO (Ar'=6-(2-(Diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl, Biphen-3-yl), **Molecules**, v. 16, n. 12, p. 567–582, 2011.
7. ZHANG, S.; NOMURA, K., (Imido)vanadium Complexes as Efficient Catalyst Precursors for Olefin Polymerization/Oligomerization, **Catalysis Surveys from Asia**, v. 15, n. 2, p. 127–133, 2011.
8. MATOS, J. M. E.; LIMA-NETO, B. S., Piperidine as ancillary ligand in the novel [RuCl₂(PPh₃)₂(piperidine)] complex for metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 222, n. 1-2, p. 81–85, 2004.
9. MATOS, J. M. E.; LIMA-NETO, B. S., Development of easily accessible ruthenium-based catalysts for metathesis polymerization using 4-X-pyridines as ancillary ligands, **Catalysis Today**, v. 107-108, p. 282–288, 2005.
10. MATOS, J. M. E.; LIMA-NETO, B. S., Acyclic amines as ancillary ligands in Ru-based catalysts for ring-opening metathesis polymerization, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 259, n. 1-2, p. 286–291, 2006.

-
11. SILVA SÁ, J. L.; LIMA-NETO, B. S., Ability of Ru complexes for ROMP tuned through a combination of phosphines and amines, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 304, n. 1-2, p. 187–190, 2009.
12. SILVA SÁ *et al*, The influence of perhydroazepine and piperidine as further ancillary ligands on Ru-PPh₃-based catalysts for ROMP of norbornene and norbornadiene.
13. CARVALHO JUNIOR., V. P.; FERRAZ, C. P.; LIMA-NETO, B. S., Electronic synergism in [RuCl₂(PPh₃)₂(amine)] complexes differing the reactivity for ROMP of norbornene and norbornadiene, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 333, n. 1–2, p. 46–53, 2010.
14. CARVALHO JUNIOR, V. P.; FERRAZ, C. P.; LIMA-NETO, B. S., Tailored norbornene-based copolymer with systematic variation of norbornadiene as a crosslinker obtained via ROMP with alternative amine Ru catalysts, **European Polymer Journal**, v. 48, n. 2, p. 341–349, 2012.
15. NOMURA, K.; ABDELLATIF, M. M., Precise synthesis of polymers containing functional end groups by living ring-opening metathesis polymerization (ROMP): Efficient tools for synthesis of block/graft copolymers, **Polymer**, v. 51, n. 9, p. 1861–1881, 2010.
16. AHMED, S. R *et al*, Polydispersity control in ring opening metathesis polymerization of amphiphilic norbornene diblock copolymers, **Polymer**, v. 44, n. 17, p. 4943–4948, 2003.
17. KLUGER, C.; BINDER, W. H., Functionalized poly(oxanorbornene)-block-copolymers: Preparation via ROMP/click-methodology, **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 45, n. 3, p. 485–499, 2007.
18. LIU, J. *et al*, A novel amphiphilic AB₂ star copolymer synthesized by the combination of ring-opening metathesis polymerization and atom transfer radical polymerization, **Polymer**, v. 50, n. 22, p. 5228–5235, 2009.
19. LEE, J. K. *et al*, Thermal analysis of ring-opening metathesis polymerized healing agents, **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 45, n. 14, p. 1771–1780, 2007.
20. XIA, Y.; LU, Y.; LAROCK, R. C., Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornenyl-functionalized fatty alcohols, **Polymer**, v. 51, n. 1, p. 53–61, 2010.

21. SHENG, X.; LEE, J. K.; KESSLER, M. R., Influence of cross-link density on the properties of ROMP thermosets, **Polymer**, v. 50, n. 5, p. 1264–1269, 2009.
22. CHAVES, H. K. *et al*, Tuning the activity of alternative Ru-based initiators for ring-opening metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene by the substituent in 4-CH₂R-piperidine, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 385, p. 46–53, 2014.
23. CHAVES, H. K., **O efeito do substituinte no anel piperidina na reatividade de pré-catalisadores do tipo [RuCl₂(PPh₃)₂(4-CH₂X-pip)] em ROMP**, São Carlos: [s.n.], 2011.
24. ARMIT, P. W.; BOYD, A. S. F.; STEPHENSON, T. A., Synthesis and rearrangement reactions of dihalogenotris- and dihalogenotetrakis-(tertiary phosphine)ruthenium(II) compounds, **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 16-17, p. 1663–1672, 1975.
25. HOFFMAN, P. R.; CAULTON, K. G., Solution structure and dynamics of five-coordinate d6 complexes, **Journal of the American Chemical Society**, v. 97, n. 15, p. 4221–4228, 1975.
26. VRIENDS, R. C. J.; VAN KOTEN, G.; VRIEEZE, K., Characterization of soluble [RuCl₂P₂]₂ (P = PPh₃), a species which has been postulated to be present in solutions of RuCl₂P₃; its synthesis from various Ru compounds via a novel catalytic process involving pyridylketones, **Inorganica Chimica Acta**, v. 26, p. L29–L31, 1978.
27. NAKAMOTO, K., **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Theory and Applications in Inorganic Chemistry**, [s.l.]: John Wiley & Sons, 2008.
28. BARATTA, W.; DEL ZOTTO, A.; RIGO, P., Half-Sandwich Ruthenium(II) Complexes as Catalysts for Stereoselective Carbene–Carbene Coupling Reactions, **Organometallics**, v. 18, n. 24, p. 5091–5096, 1999.
29. PEDRO, F. M. *et al*, Organometallic Ruthenium Complexes: Application in the Olefination of Carbonyl Compounds, **Organometallics**, v. 26, n. 2, p. 302–309, 2007.
30. DEMONCEAU, A. *et al*, Ruthenium-catalysed ring-opening metathesis polymerization of cycloolefins initiated by diazoesters, **Journal of Molecular Catalysis**, v. 76, n. 1-3, p. 123–132, 1992.

31. MOTHESES, E. *et al*, New Insight into the Reactivity of Pyridine-Functionalized Phosphine Complexes of Ruthenium(II) with Respect to Olefin Metathesis and Transfer Hydrogenation, **Organometallics**, v. 27, n. 6, p. 1193–1206, 2008.
32. BERNECHEA, M. *et al*, Six-Coordinate Alkynyldiphenylphosphine Ruthenium(II) Complexes: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity as ROMP Initiators, **Organometallics**, v. 25, n. 3, p. 684–692, 2006.
33. KONG, Y. *et al*, Ruthenium Ring-Opening Metathesis Polymerization Catalysts Bearing o-Aryloxy-N-Heterocyclic Carbenes, **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 214, n. 4, p. 492–498, 2013.
34. KONG, Y. *et al*, Synthesis, Structures, and Norbornene ROMP Behavior of o-Aryloxy-N-Heterocyclic Carbene p-Cymene Ruthenium Complexes, **Organometallics**, v. 31, n. 15, p. 5527–5532, 2012.
35. IVIN, K. J.; MOL, J. C., **Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization**, [s.l.]: Academic Press, 1997.
36. GRUBBS, R. H., **Handbook of Metathesis**, [s.l.]: Wiley, 2003.
37. SILVA SÁ, J. L. *et al*, Ring opening metathesis copolymerization of norbornene with norbornadiene from solutions with different mole fractions of the comonomers catalyzed by Ru-amine complexes, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 5, p. 3578–3585, 2013.
38. SZYMAŃSKA-BUZAR, T.; GŁOWIAK, T.; CZELUŚNIAK, I., Reactivity of $[\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$ towards norbornadiene.: X-ray crystal structure of $[\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{CO})_2(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)(\text{NCMe})]$, **Polyhedron**, v. 21, n. 24, p. 2505–2513, 2002.
39. SZYMAŃSKA-BUZAR, T.; GŁOWIAK, T.; CZELUŚNIAK, I., The initiation of ring-opening metathesis polymerisation of norbornadiene by seven-coordinate molybdenum(II) compounds. X-ray crystal structure of $[\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{CO})_3(\eta^4\text{-NBD})]$, **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 640, n. 1–2, p. 72–78, 2001.
40. MALINOWSKA, A. *et al*, A novel catalytic route to 2-bicyclo[2.2.1]hept-2-ylidenebicyclo[2.2.1]-heptane involving CH bond activation of bicyclo[2.2.1]hept-2-ene, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 226, n. 2, p. 259–262, 2005.

41. URBINA-BLANCO, C. A. *et al*, The Activation Mechanism of Ru–Indenylidene Complexes in Olefin Metathesis, **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 18, p. 7073–7079, 2013.
42. BELL, B. *et al*, Microstructure of ring-opened polymers and copolymers of norbornadiene, **Journal of Molecular Catalysis**, v. 77, n. 1, p. 61–73, 1992.
43. CZELUŚNIAK, I.; SZYMAŃSKA-BUZAR, T., Ring-opening metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene by tungsten(II) and molybdenum(II) complexes, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 190, n. 1–2, p. 131–143, 2002.
44. MENARD, K. P., **Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction**, [s.l.]: CRC Press, 1999.
45. FLORY, P. J., **Principles of Polymer Chemistry**, [s.l.]: Cornell University Press, 1953.
46. LEVITA, G. *et al*, Crosslink density and fracture toughness of epoxy resins, **Journal of Materials Science**, v. 26, n. 9, p. 2348–2352, 1991.
47. HEITZ, W. *et al*, Poly(norbornene imide)s: synthesis and simulations, **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 200, n. 2, p. 338–347, 1999.

PARTE III

**Morfologia e Propriedades Térmicas de Copolímeros obtidos pela ROMP
de Norborneno e Norbornadieno usando um Novo Iniciador de Ru^{III}
Estável ao Ar**

1 Plano de trabalho e justificativa

Geralmente, ligantes ancilares em ROMP são volumosos e bons doadores- σ ^[1-3]. Consequentemente, as espécies ativas apresentam elevada densidade eletrônica e um número de coordenação variável para propiciar uma reação química eficiente. Devido a essas exigências, os complexos são geralmente sensíveis ao oxigênio molecular e as reações devem ser realizadas em atmosfera inerte.

O desenvolvimento de compostos ativos para ROMP com a porção metal-carbeno gerada *in situ* a partir de complexos bem definidos tem avançado continuamente devido a seleção de ligantes ancilares apropriados ^[4-9]. Contudo, um período de indução precede a iniciação para a formação das espécies metal-carbeno, e deve ser considerado na interpretação das etapas de iniciação e propagação. A principal motivação desse trabalho é o fato de que muitos desses compostos são pouco sensíveis ao ar, umidade, luz e calor ^[8-12], possibilitando aplicações em larga escala.

2 Objetivo

O objetivo deste trabalho é a síntese de um novo complexo de Ru^{III} ligado a PCy_3 e Cl^- e a sua aplicação como iniciador para ROMP em ar, considerando sua menor sensibilidade ao ar que os complexos anteriormente reportados de Ru^{II} do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})_x]$. A PCy_3 como ligante ancilar atende às condições requeridas de forte doador- σ ($\text{pK}_a = 9.7$) para gerar alta densidade eletrônica no centro metálico, mesmo em elevado estado de oxidação, e alto ângulo de cone ($\theta = 165^\circ$).

Assim, o iniciador será testado nas reações de ROMP de NBE e NBD em diferentes condições como tempo de reação, temperatura e concentração de monômeros. Os experimentos serão realizados em ar e comparados aos valores obtidos com os complexos de Ru^{II} . Copolímeros de NBE e NBD serão investigados para observar como as propriedades térmicas e os aspectos morfológicos dos materiais serão influenciados pela variação da quantidade de NBD como um agente de entrecruzamento e pela reatividade do complexo de Ru^{III} como iniciador para ROMCP.

3 Parte Experimental

3.1 Reagentes Utilizados

Todas as manipulações foram realizadas sob atmosfera de argônio ou nitrogênio. Os solventes utilizados eram de grau HPLC e foram adquiridos da Tedia e JT Baker. Os reagentes foram adquiridos da Aldrich, Strem e Fluka, e utilizados sem purificação adicional. A temperatura ambiente (TA) foi de 24 ± 1 °C.

3.2 Equipamentos

As análises de C, H e N foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de São Paulo. As medidas de ressonância paramagnética de elétrons (EPR) foram medidas no estado sólido a 77 K, usando um equipamento Bruker ESR 300C (X-band) equipado com uma cavidade TE102 e um contador de frequência HP 52152A. Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ foram registados nos espectrômetros Bruker AC-200 e Bruker AVANCE-III no solvente deuterado indicado a 25 °C, e estão listados em partes por milhão a partir de tetrametilsilano como padrão interno ou H_3PO_4 85%. Os espectros na região do infravermelho foram medidos num espectrômetro Bomem FTIR MB 102 na região de $4000\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ em pastilhas de CsI. Os espectros eletrônicos foram medidos em espectrômetro Varian Cary 5G, usando celas de quartzo de caminho ótico de 1 cm. As medidas de GPC foram realizadas em um sistema Shimadzu Prominence LC equipado com uma bomba LC-20AD, um desgaseificador DGU-20A5, um módulo de comunicação CBM-20A, um forno CTO-20A a 27 °C e um detector RID-10A conectado a três colunas PL gel (5 μm MIXED-C: 30 cm, $\varnothing = 7.5\text{ mm}$). Para calibração, foram utilizados padrões de poliestireno monodispersos. IPD é M_w/M_n . O módulo de armazenamento (E') e a tangente de perda ($\tan \delta$) foram obtidos a partir de medidas de DMA usando um equipamento a Netzsch Instruments DMA 242C, com uma taxa de aquecimento de 3.0 °C/min, trabalhando no modo de tração a uma frequência fixa de 1 Hz. N_2 líquido foi usado para resfriar as amostras e propiciar uma atmosfera inerte para as análises.

3.3 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{PCy}_3)_2]$ (**1**)

A uma solução de PCy_3 (5,8 mmol; 1,62 g) em metanol (50 mL) sob atmosfera de nitrogênio, foi adicionado $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,96 mmol; 0,20 g) e a solução resultante refluxada por 12 h. Um precipitado amarelo foi formado, o qual foi filtrado, lavado com metanol quente e seco a vácuo. Rendimento: 89%. Análise elementar calc. (%) para $\text{RuCl}_3\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{P}_2$: C 56,28; H 8,66%; encontrado: C 56,17; H 8,62%. FT-IR (CsI , cm^{-1}): 2935, 2846, 1446, 1173, 1002, 853, 736, 510, 490, 302 cm^{-1} .

3.3 Método geral para as reações de ROMP

Os polímeros obtidos via ROMP foram preparados como segue: ao iniciador **1** (1,0 mg; *ca.* 1,1 μmol) dissolvido em CHCl_3 (2 mL), foi adicionado uma quantidade correspondente de monômero (NBE ou NBD), seguida pela adição de EDA como fonte de carbeno. A mistura reacional foi agitada pelo tempo indicado a 25 ou 50 °C. A TA, metanol foi adicionado e o polímero foi filtrado, lavado com metanol e seco em um forno a vácuo a 27 °C. Os rendimentos reportados são valores médios de reações realizadas por três vezes.

3.4 Método geral para as reações de ROMCP

Em um experimento típico de ROMCP, uma quantidade correspondente de NBE foi dissolvida em 2 mL de CHCl_3 a TA para resultar em uma razão $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ (indicada como $[\text{NBE}]_{5000}$): 6,50 mmol. Então, NBD foi adicionado para resultar em uma razão $[\text{NBD}]/[\text{Ru}] = n$ (indicada como $[\text{NBD}]_n$): 0,65 mmol para $n = 500$; 1,95 mmol para $n = 1500$; 3,90 mmol para $n = 3000$. A reação de polimerização foi iniciada pela adição de **1** (1,0 mg; *ca.* 1,1 μmol), seguida pela adição de EDA (5 μL). Após 180 min, metanol foi adicionado e o polímero foi filtrado, lavado com metanol e seco em um forno a vácuo a 27 °C.

Para as medidas de RMN, os polímeros isolados foram re-precipitados com metanol a partir de soluções de CHCl_3 , e então dissolvidos em CDCl_3 .

Os filmes para as medidas de DMA foram preparados em moldes de Teflon (discos de 65 mm) a partir de soluções saturadas dos copolímeros em CHCl_3 .

4 Resultados e discussões

4.1 Síntese e caracterização de **1**

Para a síntese de **1**, o sal de RuCl_3 reagiu com dois equivalentes de PCy_3 em metanol para formar o complexo pentacoordenado como um sólido microcristalino amarelo-esverdeado. O complexo isolado é paramagnético como observado pela medida de EPR no estado sólido (Figura 3.1), com valor de g de 2,05, o qual é típico para complexos de Ru^{III} com um elétron desemparelhado (configuração eletrônica d^5 baixo spin) [13,14]. O procedimento de síntese de **1** foi similar àquele empregado para obter o complexo análogo hexacoordenado $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-PPh}_3$, sendo que o complexo com a estrutura $[\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{MeOH}]$ foi isolada [15]. A diferença nos resultados pode ser atribuída ao maior ângulo de cone da PCy_3 ($\theta = 165^\circ$), além do seu caráter doador- σ que aumentou a densidade eletrônica no centro de Ru^{III} . Isso impede a coordenação da molécula de metanol, ao contrário do análogo contendo PPh_3 já que neste ligante ambas características são contrárias.

Figura 3.1 – Espectro de EPR do complexo **1** a 77 K.

O complexo **1** foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (Figura 3.2). O espectro apresenta bandas características em 2930 e 2846 cm^{-1} referentes ao estiramento $\nu(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ do grupo ciclohexil no PCy_3 e que são próximos aos valores

observados para o PCy_3 livre com bandas em 2920 e 2850 cm^{-1} . A presença do ligante PCy_3 é evidenciada pelas bandas características em 1447 , 1004 , 732 , 510 e 490 cm^{-1} atribuídas ao estiramento $\delta(\text{C-H})$, $\nu(\text{C-C})$, $\nu(\text{P-C})$, $\delta(\text{C-C})$ e $\delta(\text{C-C})$, respectivamente. A banda intensa em 1907 cm^{-1} não foi observada no ligante livre. Os cloretos foram caracterizados pela presença da banda em 296 cm^{-1} referente ao estiramento $\nu_a(\text{Ru-Cl})$.

Figura 3.2 – Espectro na região do infravermelho do complexo **1**.

O complexo **1** foi estável ao ar no estado sólido e manuseado sem qualquer decomposição. Os espectros de RMN de ^{31}P de **1** em CDCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$ medidos com o tempo, mostraram que após 15 min se observa um singleto em $46,2\text{ ppm}$ com o aparecimento de um outro singleto em $35,2\text{ ppm}$ (Figura 3.3). O singleto em $46,2\text{ ppm}$ atribuído a espécie inicial, sugere que as moléculas de PCy_3 estão equivalentemente localizadas. Isso corrobora com as medidas de EPR e de análise elementar (C, H) resultando numa geometria bipirâmide trigonal com os ligantes PCy_3 no plano axial e os três cloretos no plano equatorial. O sinal em $35,2\text{ ppm}$ pode ser associado a formação em solução de uma espécie binuclear (**2**) como uma forma de estabilização do centro metálico, uma vez que **1** apresenta 15 elétrons e apenas 5 ligantes (Esquema 3.1).

Figura 3.3 – Espectros de RMN de ^{31}P do complexo **1** medidos em CDCl_3 em função do tempo a 25 °C.

Esquema 3.1 – Ilustração da reação de dimerização.

O espectro de absorção de **1** em CHCl_3 por 1 h (Figura 3.4) exibe uma banda com λ_{max} em 264 nm ($\varepsilon = 1600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e uma banda larga entre 340 e 460 nm com λ_{max} em 374 nm ($\varepsilon = 400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e um ombro em 431 nm ($\varepsilon = 270,8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). A diminuição das ultimas bandas com o tempo pode ser atribuída ao processo de dimerização (**1** $\rightarrow$ **2**) como observado por RMN de ^{31}P , com $t_{1/2} = 1482 \text{ s}$ (24,7 min) ($k_{\text{obs}} = 4,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) (Figura 3.3, inserido).

4.2 ROMP de NBE e NBD

Após caracterização, os complexos foram testados para a ROMP de NBE em diferentes condições. O volume de EDA foi variado a fim de encontrar a quantidade em que poliNBEs com os melhores rendimentos e menores IPDs fossem encontrados. Os rendimentos de poliNBE mostraram dependência sobre a quantidade de EDA usada para a formação das espécies metal-carbeno *in situ* (Figura 3.5). A razão molar $[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$ igual a 48 (5 μL)

propiciou os menores valores de IPD ($IPD = 1,42$; $M_n = 8000 \text{ g.mol}^{-1}$) e por isso foi selecionada para os estudos posteriores, como observada para investigações anteriores com os complexos do tipo $[RuCl_2(\text{fosfina})_2(\text{amina})_x]$ [8-12,16,17].

Figura 2.4 – Espectro eletrônico do complexo **1** em $CDCl_3$ medido em função do tempo a 25 °C. Inserido: gráfico de $\ln[A_{inf} - A_t]$ x tempo; $\lambda = 374 \text{ nm}$.

O efeito da variação da razão molar $[NBE]/[Ru]$ também foi avaliada. Experimentos com o aumento da razão molar $[NBE]/[Ru]$ por 5 min a 25 °C resultaram na diminuição dos valores de rendimento de 77 para 41% e de IPD de 2,37 para 1,42 na faixa de 1000-5000 (Figura 3.6), mas com os valores de M_n na mesma ordem de magnitude (10^5). Um balanço entre as velocidades de iniciação e propagação provavelmente poderiam ser melhoradas para gerar menores valores de IPD. Contudo, as soluções gelificaram rapidamente na medida em que a razão de NBE aumentou, o que provavelmente bloqueou o acesso de mais monômero no centro de Ru ativo, limitando o crescimento da cadeia polimérica. Nesse caso, o efeito é físico. Por exemplo, para a razão molar $[NBE]/[Ru] = 5000$ o IPD foi de 1,4, sugerindo um decréscimo na razão k_p/k_i . Com a razão molar $[NBE]/[Ru] = 10000$, a reação foi menos favorecida devido a uma rápida formação de gel, diminuindo ainda mais o rendimento e aumentando o IPD.

Figura 3.5 – Dependência dos valores de rendimento (●) e IPD (○) sobre a razão molar [EDA]/[Ru] na ROMP de NBE; [NBE]/[Ru] = 5000 com 1.0 mg (1.1 μmol) do iniciador **1** em CHCl₃ por 5 min a 25 °C. Os números inseridos em azul são os valores de M_n em kg/mol.

Quando as variáveis tempo de reação e temperatura foram estudadas, verificou-se que os rendimentos de poliNBE aumentaram com o aumento de ambas (Figura 3.7). Como anteriormente observado para os sistemas Ru^{II}-amina, maiores temperaturas favorecem tanto o período de indução como a etapa de iniciação em virtude da liberação dos ligantes PPh₃ [8,9,16,17]. A 50 °C, rendimentos semi-quantitativos foram obtidos por 60 min enquanto apenas 40% foi obtido para reação por 5 min a 25 °C. Contudo, os valores de IPD aumentaram a 25 °C e mais intensamente a 50 °C para maiores tempos de reação, associado com a ocorrência de reações secundárias [1-3]. Dessa forma, os valores de IPD foram mais intensamente afetados quando o iniciador **1** foi usado do que com os iniciadores Ru^{II}-amina [8-12,16,17].

Figura 3.6 – Dependência dos valores de rendimento (●) e IPD (○) sobre a razão molar $[NBE]/[Ru]$ na ROMP de NBE; $[EDA]/[Ru] = 48$ com 1,0 mg (1.1 μmol) do iniciador **1** em CHCl_3 por 5 min a 25 °C. Os números inseridos em azul são os valores de M_n em in kg/mol .

Figura 3.7 – Dependência dos valores de rendimento (●) e IPD (○) sobre o tempo de reação na ROMP de NBE; $[NBE]/[Ru] = 5000$ e $[EDA]/[Ru] = 48$ com 1,0 mg (1,1 μmol) do iniciador **1** em CHCl_3 a 25 (linha sólida) e 50 °C (linha pontilhada).

Rendimentos quantitativos foram obtidos na ROMP de NBD a 25 ou 50 °C para diferentes razões molares [NBD]/[Ru] e tempos de reação (Tabela 3.1). É importante ressaltar que as reações de polimerização de NBD foram bastante exotérmicas, observado para reações a 25 °C. A gelificação da solução ocorreu imediatamente em cada caso, o que é consistente com uma rápida propagação ^[1,2]. Os polímeros foram insolúveis em CHCl₃ devido às ligações entrecruzadas do poliNBD. Os materiais se tornaram solúveis à medida que o tempo reacional e a temperatura foram aumentados. Isso pode estar associado à reação de “backbiting” em que o catalisador ataca a própria cadeia, caracterizado pelo aumento do IPD (2,8 -3,3) com os valores de M_n aproximadamente os mesmos (Tabela 1.1).

Tabela 3.1 – Dependência dos valores de rendimento, M_n e IPD sobre o tempo de reação, temperatura, e razão molar [NBD]/[1] na ROMP de NBD.

[NBD]/[1]	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)	M_n (10 ⁴ g/mol)	IPD
1000	5	25	100	I	I
3000	5	25	100	I	I
5000	5	25	100	I	I
5000	30	25	100	1.0	2.06
5000	60	25	100	0.7	2.17
5000	5	50	100	0.2	2.69
5000	30	50	100	0.6	2.82
5000	60	50	100	1.0	3.28
10000	5	25	100	I	I

I = insolúvel em CHCl₃

A alta atividade do iniciador **1** na ROMP de NBD concorda com a maior tensão anelar do NBD comparada com NBE. Embora a ROMP de NBD seja termodinamicamente favorecida, isso não foi observado quando os iniciadores Ru^{II}-amina foram usados, os quais foram mais ativos para ROMP de NBE ^[8-12,16,17]. Estudos de RMN revelaram que nos casos anteriores, o NBD se coordenava ao centro de Ru^{II} de forma bicoordenada através das duplas ligações. A dupla coordenação representa uma etapa adicional no período de indução, retardando a reação de iniciação ^[9,17]. O impedimento estérico propiciado pelas PCy₃ provavelmente impediu que tal processo ocorresse com **1**, apesar do menor tamanho do íon de

Ru^{III} impedir uma grande sobreposição orbitalar. Em adição, a forte doação eletrônica das fosfinas e dos cloretos favoreceram a reação com uma olefina mais deficiente eletronicamente para formar poliNBD em uma velocidade maior.

4.3 Copolimerização de NBE e NBD

Após avaliar a atividade catalítica de **1** na síntese de homopolímeros, copolímeros foram sintetizados e caracterizados. Reações a partir de soluções de NBE em quantidades fixas e NBD em três diferentes razões ($[\text{NBE}]_{5000}[\text{NBD}]_n$, com $n = 500, 1500$ e 3000) resultaram em rendimentos de 42-61% (Tabela 3.2; Esquema 3.2), seguindo a tendência de aumento de NBD. Os materiais foram solúveis, com uma tendência para o aumento do IPD e diminuição dos M_n para maiores cargas de NBD (Tabela 3.2). Resultados similares foram obtidos para o homopolímero de NBD quando o tempo reacional foi aumentado. Em parte, isso pode estar associado com reações de “backbiting”, uma vez que o tempo de reação foi de 180 min para garantir os melhores resultados. Contudo, a razão de reatividade deve influenciar o tamanho e a estrutura das cadeias em propagação.

Tabela 3.2 – Caracterização dos copolímeros obtidos a partir de diferentes composições iniciais $[\text{NBE}]_{5000}[\text{NBD}]_n$ (180 min; 25 °C).

Valor de n	Rend. (%)	M_n^a	PDI	Razão M_2/M_1^b Exp / Calc	$\sigma_c^{1,4}$		$\sigma_c^{1',4'}$		$r_c r_t$ $C^{1,4}$	T_g
					^{13}C	^1H	^{13}C	^1H		
500	42	24	2,87	0,08 / 0,10 (80% ^c)	0,42	0,43	0,53	0,54	1,14	82,4
1500	55	13	2,92	0,25 / 0,30 (83% ^c)	0,42	0,44	0,50	0,53	1,09	85,6
3000	61	6	3,33	0,55 / 0,60 (92% ^c)	0,42	0,41	0,52	0,54	1,00	90,0

^akg/mol; ^b $M_1 = \text{NBE}$; $M_2 = \text{NBD}$. ^cExp/Calc x 100

Os espectros de RMN de ^{13}C dos copolímeros isolados mostraram picos na região de 132-135 ppm referentes aos carbonos olefínicos (Figura 3.8). As atribuições confirmaram a formação de poli[NBE-*co*-NBD]s, caracterizados pelos sinais das heterodíades M_1M_2 e M_2M_1 , em adição aos sinais das homodíades (M_1M_1 and M_2M_2), como descrito na literatura ^[18,19]. Os símbolos M_1 e M_2 correspondem aos meros NBE e NBD, respectivamente. Nas análises dos espectros, os multipletos centrados em 134.85 ($C^{5',6'}$) foram atribuídos às homodíades M_2M_2 do NBD. Os sinais em 133.93 e 133.03 ppm ($C^{2,3}$) foram atribuídos às heterodíades M_1M_2 e

homodíades M_1M_1 , respectivamente. Os sinais 132.87 e 132.30 ppm ($C^{2',3'}$) foram atribuídos a M_2M_2 e M_2M_1 , respectivamente.

Esquema 3.2 – Ilustração das reações de homopolimerização (ROMP) e copolimerização (ROMCP) de NBE e NBD.

As medidas das razões M_2/M_1 a partir dos espectros de RMN de ^{13}C indicaram que 80-92% do NBD adicionado foi inserido na cadeia polimérica, o que concorda com a maior reatividade do iniciador **1** para NBD. Assim, maiores inserções, e consequentemente, maiores rendimentos foram obtidos quando a quantidade de NBD nas composições iniciais foram aumentadas. A inserção de NBD quando os iniciadores Ru^{II} -piperidina e Ru^{II} -(3,5-dimetil-piperidina) foram usados chegou a no máximo 50% ^[20].

As razões de reatividade r_c (cc/ct) e r_t (tt/tc) para os meros de NBE foram calculados como r_c de 0,43-0,64 e r_t de 1,40-2,66, dando um valor de $r_c.r_t$ de 1,00-1,14. A fração de duplas ligações *cis* (σ_c) foi de 0,42. Os valores de σ_c e $r_c.r_t$ então caracterizam um polímero levemente *trans* com uma distribuição em bloco das estruturas *cis* e *trans*, uma vez que polímeros com $\sigma_c = 0.35-0.85$ mostram uma distribuição em bloco ($r_c.r_t > 1$) ^[2,21]. Os valores de $r_c.r_t$ para as unidades de NBD não foram calculadas porque os sinais para as homodíades M_2M_2 não estavam bem separadas. Os valores de σ_c determinados a partir dos δ_H nos espectros de RMN de 1H em 2.41 e 2.77 ppm ($HC^{1,4}$; unidades *trans*- e *cis*-NBE, respectivamente) e em 3.18 e 3.54 ppm ($HC^{1',4'}$; unidades *trans*- e *cis*-NBD, respectivamente) são compatíveis com aqueles obtidos a partir dos espectros de ^{13}C (Tabela 3.2).

Figura 3.8 – Espectros de RMN de ^{13}C dos poli[NBE-co-NBD] obtidos a partir de diferentes composições iniciais $[\text{NBE}]_{5000}[\text{NBD}]_n$.

Das análises de DMA obteve-se as curvas de módulo de armazenamento (E'), que mostraram que todos os copolímeros estavam no estado vítreo no começo das medidas a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 3.9). Quando a temperatura foi aumentada, observou-se uma queda no módulo de armazenamento de 25 a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, depois do qual alcançaram o platô borrachoso. Os copolímeros apresentaram valores de T_g de 82,4, 85,6 e $90,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e valores de $\tan \delta = 0,40, 0,42$ e 0,45 para quantidades de NBD de $n = 500, 1500$ e 3000, respectivamente (Figura 3.10). Esses valores representam um aumento nos valores de T_g , uma vez que o poliNBE apresenta T_g de cerca de $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ [20,22]. Uma pequena mudança nos valores de T_g foi observada com o aumento da quantidade de NBD de 500-3000 (cerca de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$). Assim, o aumento nos valores de T_g resulta da presença do NBD na cadeia dos copolímeros devido a sua estrutura entrecruzada [20,23-25].

Os filmes dos copolímeros foram analisados por MEV. As micrografias mostraram que para a composição $[\text{NBE}]_{5000}[\text{NBD}]_{500}$, formou-se um padrão altamente organizado na forma de favo de mel (Figura 3.11). O grau de desordem nas morfologias dos copolímeros aumentou com o aumento da carga de NBD, associado com a maior reatividade de **1** com NBD.

Figura 3.9 – Curvas de modulo de armazenamento para os poli[NBE-*co*-NBD] obtidos a partir de diferentes composições iniciais $[NBE]_{5000}[NBD]_n$.

Figura 3.10 – Curvas de $\tan \delta$ para poli[NBE-*co*-NBD] obtidos a partir de diferentes composições iniciais $[NBE]_{5000}[NBD]_n$.

Figura 3.3 – MEV dos poli[NBE-*co*-NBD] obtidos a partir de diferentes composições iniciais $[\text{NBE}]_{5000}[\text{NBD}]_n$. Ampliação 3000x.

5 Conclusão

O novo complexo de Ru^{III} contendo PCy₃ e Cl⁻ como ligantes ancilares foi aplicado de maneira eficiente para reações de ROMP em ar. Enquanto a atividade para NBE foi sensível as mudanças no tempo reacional e temperatura, poliNBD foi produzido em rendimento quantitativo em todas as condições estudadas. A reatividade do iniciador de Ru^{III} foi associada com o efeito eletrônico doador-σ e estérico da PCy₃. Essas características impedem o processo de dupla coordenação durante a ROMP de NBD como no caso dos iniciadores Ru^{II}-amina. Isso justifica a melhor reatividade de **1** para NBD quando comparado a NBE. Com isso, um alto teor de NBD foi observado para os copolímeros poli[NBE-*co*-NBD] sintetizados, resultando em polímeros entrecruzados com notável melhora nos valores de *T_g* quando comparado ao poliNBE. Os MEVs revelaram que as morfologias dos copolímeros foram sensíveis a quantidade de NBD, que também podem ser associados com uma rápida reação com NBD.

Em conclusão, um complexo de Ru em um alto estado de oxidação foi capaz de iniciar a reação de polimerização de olefinas cíclicas via metátese sem a necessidade de remover o oxigênio da solução. Isso mostra, mais uma vez, que a busca por sistemas alternativos para ROMP ainda está em aberto com uma variedade de compostos que podem ser estudados.

6 Referencias

1. BIELAWSKI, C. W.; GRUBBS, R. H., Living ring-opening metathesis polymerization, **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 1, p. 1–29, 2007.
2. IVIN, K. J.; MOL, J. C., **Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization**, [s.l.]: Academic Press, 1997.
3. GRUBBS, R. H., **Handbook of Metathesis**, [s.l.]: Wiley, 2003.
4. HUO, P. *et al*, Nickel(II) Complexes with Three-Dimensional Geometry α -Diimine Ligands: Synthesis and Catalytic Activity toward Copolymerization of Norbornene, **Organometallics**, v. 32, n. 8, p. 2291–2299, 2013.
5. YALÇINKAYA, E. E.; BALCAN, M.; GÜLER, Ç., Synthesis, characterization and dielectric properties of polynorbornadiene–clay nanocomposites by ROMP using intercalated Ruthenium catalyst, **Materials Chemistry and Physics**, v. 143, n. 1, p. 380–386, 2013.
6. MOTHESE, E. *et al*, New Insight into the Reactivity of Pyridine-Functionalized Phosphine Complexes of Ruthenium(II) with Respect to Olefin Metathesis and Transfer Hydrogenation, **Organometallics**, v. 27, n. 6, p. 1193–1206, 2008.
7. SAUVAGE, X. *et al*, Homobimetallic Ruthenium–N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Characterization, and Catalytic Applications, **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 349, n. 1-2, p. 255–265, 2007.
8. CARVALHO JUNIOR, V. P.; FERRAZ, C. P.; LIMA-NETO, B. S., Electronic synergism in [RuCl₂(PPh₃)₂(amine)] complexes differing the reactivity for ROMP of norbornene and norbornadiene, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 333, n. 1–2, p. 46–53, 2010.
9. CHAVES H. K. *et al*, Tuning the activity of alternative Ru-based initiators for ring-opening metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene by the substituent in 4-CH₂R-piperidine.
10. SILVA SÁ, J. L.; LIMA-NETO, B. S., Ability of Ru complexes for ROMP tuned through a combination of phosphines and amines, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 304, n. 1-2, p. 187–190, 2009.

-
11. MATOS, J. M. E.; LIMA-NETO, B. S., Piperidine as ancillary ligand in the novel $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidine})]$ complex for metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 222, n. 1-2, p. 81–85, 2004.
12. MATOS, J. M. E.; LIMA-NETO, B. S., Acyclic amines as ancillary ligands in Ru-based catalysts for ring-opening metathesis polymerization, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 259, n. 1-2, p. 286–291, 2006.
13. VASCONCELOS, P. H. M. *et al*, Synthesis, characterization and dielectric properties of $[\text{Ru}(\text{SO}_3)(\text{bpy})_2(\text{TCNX})]$ complexes, **Polyhedron**, v. 61, p. 213–217, 2013.
14. BISWAS, M. K. *et al*, 9,10-Phenanthrenesemiquinone radical complexes of ruthenium(III), osmium(III) and rhodium(III) and redox series, **Dalton Transactions**, v. 42, n. 18, p. 6538–6552, 2013.
15. STEPHENSON, T. A.; WILKINSON, G., New complexes of ruthenium (II) and (III) with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands, **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 28, n. 4, p. 945–956, 1966.
16. SILVA SÁ, J. L. *et al*, The influence of perhydroazepine and piperidine as further ancillary ligands on Ru- PPh_3 -based catalysts for ROMP of norbornene and norbornadiene, **Applied Catalysis A: General**, v. 374, n. 1–2, p. 194–200, 2010.
17. SILVA SÁ, J. L. *et al*, Ring opening metathesis copolymerization of norbornene with norbornadiene from solutions with different mole fractions of the comonomers catalyzed by Ru-amine complexes, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 5, p. 3578–3585, 2013.
18. BELL *et al*, Microstructure of ring-opened polymers and copolymers of norbornadiene.
19. CZELUŚNIAK, I.; SZYMAŃSKA-BUZAR, T., Ring-opening metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene by tungsten(II) and molybdenum(II) complexes, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 190, n. 1–2, p. 131–143, 2002.
20. CARVALHO, V. P.; FERRAZ, C. P.; LIMA-NETO, B. S., Tailored norbornene-based copolymer with systematic variation of norbornadiene as a crosslinker obtained via ROMP with alternative amine Ru catalysts, **European Polymer Journal**, v. 48, n. 2, p. 341–349, 2012.
21. BISHOP, J. P.; REGISTER, R. A., cis/trans Gradients in living ring-opening metathesis polymerization, **Polymer**, v. 51, n. 18, p. 4121–4126, 2010.

22. ESTERUELAS, M. A. *et al*, Thermal properties of polynorbornene (cis- and trans-) and hydrogenated polynorbornene, **Polymer Bulletin**, v. 58, n. 5-6, p. 923–931, 2007.
23. LIU, G: Q. *et al*, Morphology and thermal behavior of poly(methyl methacrylate-co-N-vinyl-2-pyrrolidone)/poly(ethylene glycol) semi-interpenetrating polymer networks based on hydrogen bonding interaction, **Acta Chimica Slovenica**, v. 56, n. 4, p. 946–952, 2009.
24. XIA, Y.; LU, Y.; LAROCK, R. C., Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornenyl-functionalized fatty alcohols, **Polymer**, v. 51, n. 1, p. 53–61, 2010.
25. SHENG, X.; LEE, J. K.; KESSLER, M. R., Influence of cross-link density on the properties of ROMP thermosets, **Polymer**, v. 50, n. 5, p. 1264–1269, 2009.

Conclusão Geral

Como conclusão geral, tem-se que os ligantes possuem papel crucial na catálise homogênea, uma vez que as características estéricas e eletrônicas dos ligantes são capazes de conferir a atividade e estabilidade ao iniciador. Neste trabalho foi possível verificar como as características dos iniciadores puderam ser moduladas a fim de se obter características específicas para as diferentes finalidades propostas.

O desenvolvimento de um ligante iônico permitiu a síntese de um complexo dicatiónico, o que o tornou insolúvel no meio reacional apolar. No entanto, a sua solubilidade em líquido iônico viabilizou a reação de polimerização via metátese em um sistema bifásico, com altos rendimentos e baixos teores de metal no polímero final. Isso mostra que um iniciador pode ser desenvolvido para a solubilidade em um meio específico.

O desenvolvimento de iniciadores com ligantes contendo diferentes substituintes resultou em iniciadores com reatividade e atividade distintas para ROMP. Isso mostra como um ajuste fino nas características eletrônicas dos ligantes pode resultar em iniciadores eficientes e capazes de produzir polímeros com propriedades distintas.

O uso de um bom doador- σ foi estudado como um ligante em um complexo de Ru^{III} que foi capaz de manter alta atividade em ROMP mesmo em alto estado de oxidação, viabilizando sua aplicação em ar. Isso mostra mais uma vez como a sintonia eletrônica é importante no desenvolvimento de iniciadores que sejam capazes de serem usados em condições específicas como a ausência de atmosfera inerte.