**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

**CATALISADORES DE RUTÊNIO
COORDENADOS À BASE DE SCHIFF PARA
POLIMERIZAÇÃO VIA METÁTESE**

Fernando Mattiucci Marques

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da Universidade
de São Paulo, para obtenção do Título de
Mestre em Química

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

São Carlos, 2013

Fernando Mattiucci Marques

**CATALISADORES DE RUTÊNIO
COORDENADOS À BASE DE SCHIFF PARA
POLIMERIZAÇÃO VIA METÁTESE**

Dissertação apresentada ao Instituto
de Química de São Carlos, da
Universidade de São Paulo, para
obtenção do Título de Mestre em
Química

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

São Carlos, 2013

Dedico este trabalho a duas pessoas muito especiais, meus pais Ailton e Lurdes, por todo incentivo, amor, dedicação, compreensão e assim permitirem que esse sonho tornasse realidade.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto pelo incentivo, pelo ensinamento, pela formação profissional, pela amizade e também oportunidade dada para que eu pudesse crescer um pouco mais.

Aos professores da FCT-UNESP pela dedicação, inspiração e ensinamento ao qual contribuíram para minha formação.

A toda minha família que sempre me apoiaram nesta fase.

A minha irmã Thais Marques e meu cunhado Denis pelo seu companheirismo.

A minha namorada Carla por estar sempre ao meu lado e por todo seu amor e atenção.

Aos meus amigos de Americana, Felipe Vancetto, Aline Sales e Willian Ricardo Santos, pela amizade, compreensão e por grandes momentos que passamos juntos.

Aos meus amigos de rep. de Presidente Prudente, Frederico Gambardela, Ronaldo Barros, Penélope Manetti, Thiago Mariano, Filipe Cabral e Jorge Mariano.

Ao meu amigo de rep de São Carlos, Pedro Augusto Fernandes, pela amizade e apoio durante este tempo de mestrado.

Aos amigos do lab., Tiago Breve, Marcella Sousa, Marcela Castro, Mayara, Vinicius, Nalbert, Gustavo, Maycon, WillyGlen, Daniela, Andressa, Silvia, Natália, Thiago Papa, Leandro vulgo “Boi” e Thiago Abraão, pelo companheirismo, amizade, apoio e momentos de descontração.

Ao pessoal do CAQI, André, Odimar, Carlinhos e Silvania, por estarem sempre presente me ajudando.

E a todos os professores do ensino pré-escolar, fundamental, médio e cursinho que participaram, contribuíram e se dedicaram para minha formação!

Obrigado!

“O caminho consiste acima de tudo cultivar o próprio coração, diante disso você
estará pronto para enfrentar qualquer inimigo com a certeza da vitória”

Morihei Ueshiba

RESUMO

Essa pesquisa tem como meta estudar a atividade catalítica de complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_x(\text{BS})]$ a partir de reações entre $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e os compostos do tipo Base de Schiff (BS) do tipo $\text{R}^1\text{N}=\text{CHR}^2$ onde os grupos R^1 = cicloexil, fenil ou sec-butil, para aplicações em reações de polimerização via metátese por abertura de anel (ROMP) de norborneno (NBE). As reações foram realizadas na presença de etildiazoacetato (EDA) e os resultados dos complexos foram comparados em relação às características dos polímeros isolados em função da temperatura e do tempo de reação. Os complexos foram caracterizados por análise elementar CNH, espectroscopia na região do infravermelho e UV-Vis, RMN (^{31}P ; ^1H) e voltametria cíclica. Os poliNBE apresentaram um $\sigma_c = 0,41$ determinado por RMN ^{13}C . Experimentos realizados por 60 minutos a 25 °C na razão $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ mostraram que o complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminCy})]$ formou 95% de poliNBE, enquanto que o complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminPh})]$ sintetiza 81,4% de NBE. Para o complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminBu})]$ sua atividade em ROMP para o NBE foi de 70,3%. Assim foi comparado a reatividade entre os ligantes Cy, Ph e Bu. Nas mesmas condições, apenas o complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminCy})]$ obteve melhora significativa no rendimento a 50 °C. Foram investigados também os efeitos de agentes promotores como ácido, sal e luz para a viabilização das reações de ROMP.

ABSTRACT

This research aims to study the activity of $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_x(\text{BS})]$ complexes by means of $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ and Schiff base ligands (BS) $\text{R}^1\text{N}=\text{CHR}^2$ where R^1 = cyclohexyl, phenyl and sec-butyl groups, in order to catalyze ring opening metathesis polymerization (ROMP) reactions of norbornene (NBE). The reactions occur in presence of ethyldiazoacetate (EDA) and was investigated according to the temperature and the time reaction. The complex was characterized by CNH elemental analysis, infrared, UV-vis spectra, NMR (^1H ; ^{31}P) and cyclic voltametry. The polymer showed $\sigma_c = 0,41$ by NMR (^{13}C). The experiments performed for 60 minutes at 25 °C with the ratio $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ showed that $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminCy})]$ complex obtained 95% of polyNBE, while that $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminPh})]$ complex yielded 81,4% of NBE. However, the $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminBu})]$ provided 70,3% of polyNBE. Under same conditions, only $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminCy})]$ complex showed significant changes at 50°C. In addition, promoters agents with acids, salts and light were investigated with the aim at making the ROMP reactions feasible.

LISTA DE FIGURAS E ESQUEMAS

Esquema 1: Formação de 2-butenos a partir de propeno por metátese cruzada	1
Esquema 2: Ilustração do mecanismo para típica reação de metátese de olefinas	1
Figura 1: Os principais tipos de metátese de olefinas	2
Figura 2: Ilustração da etapa de iniciação do mecanismo de polimerização de olefinas via ROMP	3
Figura 3: Ilustração da etapa de propagação do mecanismo de polimerização de olefinas via ROMP	4
Figura 4: Ilustração da etapa de terminação do mecanismo de polimerização de olefinas via ROMP	4
Figura 5: Ilustração do mecanismo de polimerização de olefinas via ROMP (Período de indução).	4
Figura 6: Exemplos de catalisadores de Grubbs e Schrock.	6
Figura 7: Exemplos de bases de Schiff polidentados	9
Figura 8: Exemplo de um ativador de catalisador	10
Figura 9: Ligantes ancilares utilizados neste trabalho	12
Figura 10: Rota para obtenção do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	14
Figura 11: Rota para obtenção do complexo ligante $\text{Ph}_2\text{[(Imin)(Cy)]}$	14
Figura 12: Rota para obtenção do complexo ligante $\text{Ph}_2\text{[(Imin)(Ph)]}$	15
Figura 13: Rota para obtenção do complexo ligante $\text{Ph}_2\text{[(Imin)(Bu)]}$	15
Figura 14: Rota para obtenção do complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminCy})]$	16
Figura 15: Rota para obtenção do complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminPh})]$	16
Figura 16: Rota para obtenção do complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminBu})]$	17
Figura 17: Molécula de norborneno (NBE)	18
Esquema 3: Ilustração de reação das Bases de Schiff	19

Esquema4. Ilustração de reação do complexo B S	21
Figura 18. Espectro vibracional na região do infravermelho em pastilha de Csl do ligante Ph,2-[(Imin)(Cy)] (L) em azul, do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ em vermelho e do complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminCy})](1)$ em preto.	23
Figura 19. Espectro vibracional na região do infravermelho em pastilha de Csl do ligante Ph,2-[(IminPh)] (L) em azul, do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ em vermelho e do complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminPh})](2)$ em preto	23
Figura 20. Espectro vibracional na região do infravermelho em pastilha de Csl do ligante Ph,2-[(IminBu)] (L) em azul, do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ em vermelho e do complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminBu})](3)$ em preto	24
Figura 21. Estrutura de ressonância da formação da ligação intramolecular do hidrogênio	25
Figura 22. Espectro de RMN ^1H em CDCl_3 para o ligante Ph,2-[(IminCy)] complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminCy})]$ e o complexo com ativador	26
Figura 23. Espectro de RMN ^1H em CDCl_3 para o ligante Ph,2-[(IminPh)], complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminPh})]$ e o complexo com ativador.	27
Figura 24. Espectro de RMN ^1H em CDCl_3 para o ligante Ph,2-[(IminBu)], complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminBu})]$ e o complexo com ativador	28
Figura 25. Estruturas dos ligantes (1) Ph,2-[(IminCy)]; (2) Ph,2-[(IminPh)] e (3) Ph,2-[(IminBu)]	29
Figura 26. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ em CDCl_3 para os complexos 1, 2 e 3.	30
Figura 27. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ em CDCl_3 para os complexos 1, 2 e 3 com excessos (20x) de PPh_3 .	31
Figura 28. Atribuição das PPh_3 nos complexos.	32
Figura 29. Espectro de UV-vis em CHCl_3 para os complexos $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminCy})]$, $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminPh})]$ e $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Bu})(\text{IminBu})]$. $[\text{Ru}^{\text{II}}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C .	33
Figura 30. Espectro de UV-vis em CHCl_3 para o complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminCy})]$ em preto. Complexo com HCl em vermelho. Em azul, o ligante Ph,2-[(IminCy)]. $[\text{Ru}^{\text{II}}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C .	34
Figura 31. Espectro de UV-vis em CHCl_3 para o complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminCy})]$ em preto. Complexo com HCl em vermelho. Em azul, o ligante Ph,2-[(IminPh)]. $[\text{Ru}^{\text{II}}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C .	34

Figura 32. Espectro de UV-vis em CHCl_3 para o complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminBu})]$ em preto. Complexo com HCl em vermelho. Em azul, o ligante Ph,2-[(IminBu)]. $[\text{Ru}^{\text{II}}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C	35
Figura 33. Voltamograma para os complexos $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminCy})]$ (preto), $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{Imin})(\text{Ph})]$ (vermelho) e $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{Imin})(\text{Bu})]$ (azul) em CHCl_3 a TA. Velocidade de varredura: 50 mV/s.	36
Esquema 5. Possível via de polimerização com ativação do HCl	38
Figura 34. Dependência do rendimento em função da razão molar $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ a 25°C em 2 mL de CHCl_3 ; $[\text{Ru}] = 1 \text{ } \mu\text{mol}$ por 5 minutos	40
Figura 35. Dependência do rendimento em relação ao volume de EDA com adição de HCl em vermelho e sem HCl em preto, para a ROMP de NBE com 1, 2 e 3; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$; $[\text{Ru}] = 1 \text{ } \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 a 25°C por 5 minutos	41
Figura 36. Reações concorrentes provenientes da formação da espécie carbeno em solução	42
Figura 37. Competição entre olefina e EDA pelo centro metálico na presença de excesso de EDA	42
Figura 38. Dependência do rendimento em relação ao tempo com adição de HCl em vermelho e sem HCl em preto, para a ROMP de NBE com 1, 2 e 3; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$; $[\text{Ru}] = 1 \text{ } \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 a 25°C por 30 minutos	45
Figura 39. Dependência do rendimento em relação ao tempo com adição de HCl em vermelho e sem HCl em preto, para a ROMP de NBE com 1, 2 e 3; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$; $[\text{Ru}] = 1 \text{ } \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 a 50°C por 60 minutos	47
Figura 40. Dependência do rendimento em relação ao tempo, para a ROMP de NBE com 1, 2 e 3; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$; $[\text{Ru}] = 1 \text{ } \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 com HCl a 25 e 50°C por 60 minutos.	48
Figura 41. Espectro de RMN ^{13}C para poliNBE formado com complexo 1	48
Figura 42. Numeração dada aos carbonos do poliNBE para uso nos cálculos de integral para obtenção do valor de σ_c	49
Figura 43. Espectro de RMN ^{13}C para poliNBE formado com complexo 2	50
Figura 44. Espectro de RMN ^{13}C para poliNBE formado com complexo 3	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados da análise elementar para o complexo de Ru ^{II} sintetizado	20
Tabela 2 - Bandas dos espectros de FTIR dos complexos [RuCl(PPh ₃) ₂ (X)(Imin)(Ph)], para X = Cy, Ph e Bu	25
Tabela 3. Atribuição dos deslocamentos químico (ppm) para os ligantes e complexos 1, 2 e 3	29
Tabela 4. Atribuição das posições das bandas observadas nos espectros eletrônicos para os ligantes, complexos e complexos com HCl	35
Tabela 5. Valores de ΔE_p e potencial de meia onda $E_{1/2}$ correspondente de cada complexo	37
Tabela 6 - Dependência do rendimento em relação ao volume de EDA, para a ROMP de NBE com os complexos 1, 2 e 3; [NBE]/[Ru] = 5000; [Ru] = 1 μ mol em 2 mL de CHCl ₃ a 25°C por 5 minutos	40
Tabela 7 - Dependência do rendimento em relação ao tempo a 25°C; [NBE]/[Ru] = 5000; 3 μ L de EDA em CHCl ₃	43
Tabela 8 - Dependência do rendimento em relação ao tempo a 50°C; [NBE]/[Ru] = 5000; 3 μ L de EDA em CHCl ₃	45
Tabela 9 – Deslocamento químico, atribuições e área relativa dos picos (%) e σ_c do polímero formado utilizando o complexo 1	48
Tabela 10 – Deslocamento químico, atribuições e área relativa dos picos (%) e σ_c do polímero formado utilizando 2.	49
Tabela 11 – Deslocamento químico, atribuições e área relativa dos picos (%) e σ_c do polímero formado utilizando 3.	51

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

BS: Base de Schiff

Bu: Butil

Cy: Ciclohexil

EDA: Etildiazoacetato

E_{1/2}: Potencial de meia-onda

E_{pa}: Potencial de pico anódico

E_{pc}: Potencial de pico catódico

IV: Espectroscopia na região do infravermelho

NBE: Norborneno

Ph: Fenil

poliNBE: Polinorborneno

SUMÁRIO

Resumo	IV
Abstract	V
Lista de figuras	VI
Lista de tabelas	IX
Lista de abreviaturas	X
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Alguns Aspectos da Metátese de Olefinas	1
1.2 Alguns Aspectos da ROMP	2
1.3 Desenvolvimento de catalisadores para polimerizações via ROMP	5
1.4 Alguns aspectos sobre ligantes ancilares	7
1.5 Bases de schiff	8
1.6 Ativadores (promotores) de catalisadores	9
1.7 A pesquisa sobre Metátese de Olefinas no IQSC	10
1.8 Proposta de trabalho	11
2. OBJETIVOS	13
3. PARTE EXPERIMENTAL	13
3.1. Procedimento Geral	13
3.2. Síntese dos Complexos	14
3.2.1. Síntese do Complexo $[RuCl_2(PPh_3)_3]$	14
3.2.2. Síntese da Base de Schiff Fenol, 2-[(iminociclohexil)]	14
3.2.3. Síntese da Base de Schiff Fenol, 2-[(iminofenil)]	15
3.2.4. Síntese da Base de Schiff Fenol, 2-[(iminobutil)]	15
3.2.5. Síntese do Complexo $[RuCl(PPh_3)_2(Ph)(IminCy)]$ (1)	16
3.2.6. Síntese do Complexo $[RuCl(PPh_3)_2(Ph)(IminPh)]$ (2)	16

3.2.7. Síntese do Complexo [RuCl(PPh₃)₂(Ph)(IminBu)] (3)	17
3.3. Procedimento Geral para ROMP de Norborneno	17
3.4. Instrumentação	18
4. RESULTADOS	19
4.1 Síntese dos ligantes Bases de Schiff	19
4.2 Síntese dos complexos com Bases de Schiff	20
4.3 Análise Espectroscópica na Região do Infravermelho	22
4.4 Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear de ¹H	26
4.5 Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear de ³¹P	30
4.6 Caracterização por Espectroscopia Eletrônica na Região do Uv-Vis	32
4.7 Caracterização por Voltametria Cíclica dos complexos	36
4.8 Reatividade do complexo nas reações de ROMP de norborneno na presença de ácido	37
4.9 Reatividade do complexo nas reações de ROMP de norborneno na presença de sal	38
4.10 Reatividade do complexo nas reações de ROMP de norborneno na presença de luz	39
4.11 Reação de ROMP com a razão molar [NBE]/[Ru]	39
4.12 Reação de ROMP variando o volume de EDA	40
4.13 Reação de ROMP variando o tempo e temperatura	43
4.14 Caracterização dos polímeros por RMN ¹³C	47
5. CONCLUSÃO	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

1. INTRODUÇÃO

1.1 Alguns Aspectos da Metátese de Olefinas

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

Esquema 1: Formação de 2-buteno a partir de propeno por metátese cruzada

Trata-se de uma reação catalisada por complexos de metais de transição conhecida desde a década de 1960¹⁻⁴. O mecanismo de reação foi esclarecido por Chauvin em 1971 e ficou conhecido como mecanismo carbeno/metallociclobutano (Esquema 2)^{5,6}. A unidade metal-carbeno mimetiza uma olefina, havendo a troca dos carbonos insaturados. Dessa forma ocorre a formação de uma nova olefina e uma nova unidade metal-carbeno que novamente atuará como catalisador⁶. Deve ser observado que produtos diferentes podem ser formados em função da seletividade do complexo.

Esquema 2: Ilustração do mecanismo para típica reação de metátese de olefinas^{5,6}.

Os principais tipos de reações de metátese conhecido são: RCM (*Ring Closing Metathesis*), ADMET (*Acyclic Diene Metathesis*), ROM (*Ring Opening Metathesis*), CM (*Cross Metathesis*) e ROMP (*Ring Opening Metathesis Polimerization*)¹ como ilustra a figura 1.

Figura 1: Os principais tipos de metátese de olefinas¹⁻⁵

Os sistemas catalíticos mais usados são baseados em compostos de Mo, Ru, Re e W, nos quais as atividades catalíticas dependem das características dos centros metálicos, dos tipos de carbenos e dos demais ligantes coordenados aos metais^{7-9,10}.

1.2 Alguns Aspectos da ROMP

A ROMP é uma das vertentes da metátese de Olefinas e se apresenta como uma poderosa ferramenta para a síntese de moléculas com grande massa molecular, estereoquímica desejada e funcionalidades para diversas aplicações¹⁰. A ROMP é utilizada na preparação de polímeros e copolímeros. Por sua característica única de conservar a instauração no material polimérico formado, ela difere de outros tipos de polimerização de olefinas como: radicalar, aniônica, catiônica ou Ziegler Natta. Essa característica da ROMP proporciona versatilidade, pode-se

preparar polímeros com diversas propriedades, baseadas na manutenção da instauração ao longo da cadeia.

Diversos metais têm sido utilizados na síntese de complexos para serem iniciadores deste tipo de reação, como o Ti, Ta, Mo, W e Ru⁸. Com o advento dos catalisadores de molibdênio de Schrock e de rutênio de Grubbs, uma grande variedade de monômeros tem sido estudada, principalmente olefinas contendo anéis tensionados, como o norborneno e seus derivados, permitindo a síntese de polímeros altamente funcionalizados¹¹.

O mecanismo da ROMP consiste em três etapas principais: iniciação, propagação e terminação¹⁻¹⁰. Na etapa de iniciação (Figura 2), ocorre a coordenação da olefina ao complexo metal-carbeno, que tem a função de mimetizar uma olefina. Os elétrons $d\pi$ do metal, através de uma ligação de retrodoação, populam os orbitais π da olefina. Provocando diminuição de sua ordem de ligação (Figura 2).

Figura 2: Ilustração da etapa de iniciação do mecanismo de polimerização de olefinas via ROMP.

Forma-se o intermediário metalociclobutano por rearranjo da ligação metal-carbeno e a olefina é obtida via adição [2+2], formando a primeira unidade polimérica. A constante de velocidade associada à formação da primeira unidade polimérica partindo de um iniciador metal-carbeno é chamada velocidade de iniciação k_i .

Na etapa de propagação (Figura 3), outro monômero pode se coordenar ao metal-carbeno contendo a primeira unidade polimérica, através da mesma sequência de reações da etapa de iniciação, permitindo o crescimento da cadeia. Na presença de uma quantidade n de monômero, o processo continua até que todo monômero seja consumido, uma vez que o catalisador continua ativo com a ligação metal-carbeno presente. Após o consumo de todo monômero da reação, se ocorrer uma nova adição de monômero este será polimerizado, caracterizando uma polimerização viva ("living polymerization")⁸. Se for adicionado um monômero

diferente do inicial, serão formados copolímeros, ou seja, uma cadeia polimérica com meros diferentes que podem estar organizados em bloco ou alternado. A constante de velocidade associada a propagação da cadeia polimérica é chamada k_p .

Figura 3: Ilustração da etapa de propagação do mecanismo de polimerização de olefinas via ROMP.

Na etapa de terminação (Figura 4), é adicionado um agente de transferência de cadeia ou agente de terminação, por exemplo, divinil-éter, que tem a função de mimetizar uma olefina, e retirar o metal da cadeia polimérica para cessar a polimerização^{3-5,10}.

Figura 4: Ilustração da etapa de terminação do mecanismo de polimerização de olefinas via ROMP.

Para sistemas homogêneos, onde a espécie ativa metal carbeno é formada *in situ*, existe o período de indução (Figura 5) que antecede a etapa de iniciação da ROMP. Nesse período o metal-carbeno pode ser formado pela coordenação direta ao metal ou por processo de substituição¹². Devido a essa etapa adicional, as espécies ativas podem não ser formadas todas ao mesmo tempo, podendo ocorrer o início da polimerização das cadeias antes da formação de todas as espécies ativas. Isso pode acarretar em um alto índice de polidispersidade (IPD).

Figura 5: Ilustração do mecanismo de polimerização de olefinas via ROMP (Período de indução).

1.3 Desenvolvimento de catalisadores para polimerizações via ROMP

Existem duas categorias de compostos utilizados na metátese de olefinas. A primeira compreende os catalisadores de primeira geração¹³. Esses compostos são aqueles em que a espécie ativa é formada *in situ* através da reação com um composto diazo, como por exemplo, o etildiazoacetato. Sabe-se que esses compostos se tornam catalisadores ativos através da formação da ligação carbênica em solução, porém compostos dessa natureza não resultam em boas etapas de iniciação⁸.

A segunda categoria compreende os catalisadores de segunda geração, que são compostos onde a espécie ativa é formada *ex situ*, ou seja, o catalisador já possui a ligação metal-carbeno em sua esfera de coordenação. Sendo assim, pode-se realizar um estudo mais aprofundado do mecanismo das reações, permitindo-se até monitorar as espécies formadas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)^{1,9-13}.

Uma etapa importante na metátese de olefinas é a coordenação da olefina ao metal-carbeno para a formação do intermediário, metalociclobutano^{1,14,15}. Isso ocorre quando os ligantes L na esfera de coordenação do complexo propiciam uma organização eletrônica e estérica junto ao centro metálico. Por outro lado, a reação não pode ser dificultada por reações paralelas entre o metal e grupos funcionais do substrato, ou que estejam no meio^{1,14-17}. Para se obter maior eficiência nas reações, o processo via metátese deve ser catalisado por complexos que não tenham afinidade química com grupos funcionais tipicamente orgânicos tais como álcoois, carboxilatos, tióis, amidas, cetonas, aldeídos, etc. Com ausência de reações paralelas, podem-se obter polímeros ramificados com propriedades químicas desejáveis e em grande escala.

O real avanço das reações de metátese se iniciou com o estudo e desenvolvimento de catalisadores que proporcionam melhores rendimentos e seletividade^{1,18}. Inicialmente, os catalisadores necessitavam de um cocatalisador para iniciarem a reação, conhecidos como catalisadores de “1ª geração”; por exemplo, os sistemas MoO₃/SiO₂, Re₂O₇/Al₂O₃ ou RuCl₃/CH₃CH₂OH^{1,20}. Os metal-carbenos eram gerados *in-situ*.

Na década de 1980 começaram a surgir compostos de metais de transição do tipo M=CHR formados *ex-situ*, denominados de 2ª geração. Compostos de Ta, Mo,

W, Re e Ru foram descobertos e atuaram como iniciadores em reações de metátese sem necessidade de alguma ativação por calor, luz ou cocatalisadores^{1,15}. Na década de 1990, os catalisadores de Schrock a base de Mo apresentaram-se como iniciadores bastante eficientes. Porém, seu uso era limitado por serem oxofílicos, apresentando intolerância a grupos funcionais e pela extrema sensibilidade ao ar¹⁶. Nessa mesma década, Grubbs e colaboradores desenvolveram uma série de complexos de Ru-alquilidenos para atuarem como catalisadores em ROMP. Esses compostos apresentaram boas atividades e tolerância a grupos funcionais e ficaram conhecidos como catalisadores de 1ª geração de Grubbs¹⁵. Logo surgiram os catalisadores de 2ª geração de Grubbs; complexos que possuem N-heterocíclicos carbenos coordenados (NHC)¹⁵. A Figura 6 ilustra alguns compostos.

Figura 6: Exemplos de catalisadores de Grubbs e Schrock¹⁵.

Os catalisadores de Ru são mais resistentes a interferentes orgânicos que os catalisadores derivados de Ti, W e Mo^{1,20,23-25}. São ativos em solventes polares ou próticos, tais como alcoóis, água, fenóis e em ácidos fortes, como por exemplo, ácido tricloroacético^{17,24-26}. São tolerantes a muitos grupos funcionais orgânicos, ampliando o número de substratos que podem ser usados. São ativos à pressão ambiente e operam em temperaturas abaixo de 100 °C. Além das reações poderem ser conduzidas em vários solventes, muitos compostos de rutênio podem ser estocados por várias semanas em atmosfera ambiente sem substancial decomposição. Outro importante aspecto é que catalisadores de Ru continuam ativos no fim da reação, e em muitos casos usados em um novo ciclo de reação.

1.4 Alguns aspectos sobre ligantes ancilares

A reação de polimerização via metátese, e conseqüentemente, as propriedades dos polímeros sintetizados, dependem do tipo de metal empregado como catalisador. Por se tratar de um complexo, a atividade catalítica dos metais vai depender da sua configuração eletrônica e da natureza dos ligantes coordenados ao centro metálico que não são envolvidos diretamente na reação, os denominados ligantes ancilares^{19,20}. Assim, existe uma correlação íntima entre o número de elétrons nos orbitais *d* de valência do metal e os tipos de ligantes coordenados. O planejamento da esfera de coordenação do metal vai depender da necessidade de elétrons para a ativação da olefina.

Os ligantes de fósforos trivalentes (por exemplo, fosfinas – PR_3) são muito utilizados em catálise homogênea uma vez que influenciam na reatividade dos complexos por via eletrônica ao regular doação σ e retrodoação π de elétrons variando os substituintes R. Ainda, os grupos R podem ser volumosos, propiciando um controle estérico na esfera de coordenação do centro metálico para coordenação e ativação dos substratos^{19,21}.

Essas características refletem na formação das ligações e ativações dos substratos (olefina), bem como na descoordenação dos produtos (nova olefina ou polímero)¹. Assim, os efeitos cinéticos e termodinâmicos que os ligantes ancilares podem provocar em catálise homogênea, em geral, são de importância significativa no rendimento e seletividade de reação^{19,20}. Por exemplo, em estudos sobre a reatividade dos catalisadores de Grubbs de 1ª geração, $[\text{RuX}_2\text{P}_2(=\text{CHR})]$, em metátese de olefinas variando-se a fosfina (P) e o haleto (X), observou-se que a atividade catalítica era maior quanto maior o ângulo de cone e maior o caráter doador σ da fosfina, e quanto menor e menos elétron doador fosse o haleto²². Em outros estudos, foi substituído uma ou duas fosfinas por carbenos N-heterocíclicos^{13,14,23}. Foi observado que carbenos N-heterocíclicos sobre o centro de rutênio melhorou o desempenho do catalisador e também as características dos polímeros sintetizados³.

Complexos metálicos com ligantes com características doadoras, tais como aminas, despertam também interesse por causa da sua habilidade em labilizar ligantes *cis* ou *trans*posicionados²².

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

O íon Ru(II) apresenta configuração eletrônica $4d^6 5s^0$. Como seus orbitais d têm grande extensão radial, apresenta-se com spin baixo $4(d^6_{\pi} d^0_{\sigma})$, comportando-se como moderado receptor σ e bom doador π de elétrons. Assim, trata-se de um íon metálico próprio para ativação de substratos insaturados, tal como uma olefina. Com essas características eletrônicas, é um bom íon metálico para se ligar a ligantes ancilares tais como fosfinas e aminas trivalentes, como tem sido observado nos estudos do Grupo^{24, 25}.

1.4.1 Bases de Schiff

De acordo com a definição da IUPAC, as bases de Schiff são compostos orgânicos que apresentam pelo menos um grupo $R^2C=N-$, em que $R=N$ ou aril são formadas a partir da condensação de uma amina primária com um grupo carbonilo.²⁶

As bases de Schiff foram apresentadas inicialmente pelo químico alemão Hugo Schiff ao publicar um trabalho em 1864 sobre estes compostos. As condições experimentais que determinam a posição de equilíbrio da formação do produto dependem da natureza da amina e, principalmente, do composto carbonilado. A reação é reversível e prossegue com a formação do intermediário carbinolamina, com consequente remoção de água.

Existem poucos métodos químicos qualitativos para detectar especificamente compostos contendo o grupo $C=N$. Entretanto, há diversas ferramentas analíticas para determinar a presença do grupo $C=N$, as quais incluem espectrometria na região do IV, espectrometria de massa, fluorescência e RMN, além dos métodos químicos²⁷.

As Bases de Schiff derivadas de salicilaldeído e 2-aminobenzaldeído (Figura 7) são ligantes polidentados que formam diversos complexos estáveis com diferentes cátions metálicos de transição e desempenham um papel importante na química de coordenação e na bioinorgânica²⁸. Podem formar complexos estáveis com diferentes metais nos seus vários estados de oxidação e fornecem modelos sintéticos para metais contidos em metaloproteínas e enzimas²⁸. Esses complexos têm sido freqüentemente estudados como catalisadores²⁸, mediadores redox em

reações orgânicas²⁹, eletrocatalise³⁰ e mais recentemente em dispositivos ópticos³². Em particular, deve ser acentuado que apresentam uma grande eficiência em controlar o desempenho dos metais em várias transformações catalíticas³¹.

Figura 7: Exemplos de bases de Schiff polidentadas^{33,34,35}

Embora muitos complexos de metais de transição com ligantes de Base de Schiff tenham sido demonstrado estáveis ao ar, à umidade e temperatura, apresentam também, atividade catalítica com amplas aplicações em solventes aquosos³⁰. Foi observado também que as reações via ROMP são dependentes do volume estérico e da capacidade de doar elétrons das Bases de Schiff^{31,33}. Porém, ainda são pouco explorados em metátese de olefinas, esse universo é quase restrito a derivados de complexos do tipo Grubbs (1^a e 2^a gerações)^{22,23}

Devido à estabilidade térmica dessas bases a altas temperaturas, seu uso em complexos de rutênio tem apontado como eficientes agentes da ROMP e também explorados quando imobilizados a matrizes sólidas^{33,34}.

1.4.2 Ativadores (promotores) de catalisadores

O efeito do catalisador pode ser reforçado por ativadores ou promotores. Promotor é um composto que possui baixa ou nenhuma atividade catalítica, porém se adicionada em pequenas porções ao catalisador acarreta uma melhor atividade, estabilidade ou seletividade para a reação desejada.

Os meios de ativação mais utilizados são através de agentes promotores ácidos, sais ou luz. Um ácido pode protonar um ligante e provocar sua descoordenação. O efeito salino implica em interações iônicas desestabilizando os

ligantes. A irradiação pode perturbar eletronicamente uma ligação química e descoordenar também um ligante.

O uso de ácido como ativador pode catalisar a formação de um intermediário, pode provocar defeitos estruturais ou pode mudar a estrutura eletrônica do catalisador, facilitando, assim a adição ou remoção de elétrons da esfera de coordenação do metal³⁶. A figura 8 mostra um exemplo de catalisador e o mecanismo de ativação com a adição de um ácido³⁶.

Figura 8: Exemplo de um ativador de catalisador³⁶

A 50°C com a adição de 20 equivalente molar de HCl, o catalisador apresentou um rendimento de 100% em 30 minutos. O ácido descoordena a fosfina do metal, propiciando a liberação de um sítio para a reação de ROMP.

1.5 A pesquisa sobre Metátese de Olefinas no IQSC

A pesquisa no IQSC tem se voltado para a síntese e aplicação de pré-catalisadores em metátese do tipo ROMP e ROMCP (*Ring Opening Metathesis Copolymerization*), em meio aquoso ou orgânico. Existe o interesse no desenvolvimento de complexos de Ru^{II} e de Ru^{III} com diversos ligantes ancilares contendo átomos de enxofre bivalente, fósforo trivalente ou nitrogênio trivalente como elementos de coordenação^{24,25}. Existe a preocupação no desenvolvimento de sistemas que propiciem a reatividade química mediante condições tropicais do Brasil (luz, calor e umidade; e até mesmo a presença de O₂). O balanço eletrônico no complexo é explorado como uma ferramenta fundamental, buscando para tanto o uso de ligantes relativamente simples de serem adquiridos. O uso do efeito estérico é explorado dentro da conveniência.

Estudos recentes alavancaram o desenvolvimento de complexos contendo simultaneamente ligantes de P e N trivalentes do tipo [RuCl₂(P^{III})_x(N^{III})_y]^{29,30}. Foi observado o efeito das aminas cíclicas e acíclicas como ligantes ancilares na atividade catalítica. Algumas aminas que foram utilizadas são: piperidina,

peridroazepina, piridina, 4-picolina, 4-aminopiridina, isonicotinamida, N-(2-hidroxietil)-isonicotinamida, imidazol, 2-metilimidazol, pirazina, difenilamina, dietanolamina, trietanolamina, anilina ou trietilamina. Os rendimentos variaram de 30 a 100% à temperatura ambiente ou a 50°C, com 1 a 5 minutos de reação, em CHCl₃, variando o tipo de ligante nitrogenado. Pode-se citar como exemplo, o complexo pentacoordenado [RuCl₂(PPh₃)₂(piperidina)]²⁵. Este complexo polimeriza prontamente norborneno (NBE) de forma quantitativa à temperatura ambiente, na presença de 5 µL de EDA (etildiazoacetato), sendo melhor que o complexo [RuCl₂(PPh₃)₃]²⁹. Usando a razão molar [NBE]/[Ru] de até 5000, obteve-se polímeros monodispersos (IPD = 1,05) e com cadeias longas (M_w ~ 10⁶). O centro metálico nesse polímero mostra-se ativo na presença de mais monômeros, caracterizando o processo de *living polymerization*. Esse complexo também tem mostrado boa reatividade com norbornadieno (NBD). Outro exemplo interessante é com o complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(peridroazepina)]³². Nesse caso, as reações são também quantitativas com esses dois monômeros (NBE e NBD), mas observou-se diferentes velocidades de propagação e iniciação. Com desempenhos diferentes, tem-se tido sucesso em copolimerização resultando em material com diferentes graus de *ligação cruzada*³².

Deve ser observado que complexos com piperidina e peridroazepina são pentacoordenados do tipo [RuCl₂(PPh₃)₂(amina)], com estruturas geométricas de pirâmide de base quadrada com a amina no eixo axial e os íons cloretos *trans* posicionados. Ausência de um sexto ligante é um dos fatores para proporcionar que suas reatividades em ROMP, pois o complexo necessita de duas posições livres para a formação do catalisador *in situ*.

Com imidazol, piridina, 4-amino-piridina, anilina, isonicotinamida, etc, obteve-se complexos hexacoordenados do tipo [RuCl₂(PPh₃)₂(amina)₂], bem como casos similares com complexos do tipo [RuCl₂(dmso)₂(amina)₂]²⁹. Nesses casos, a melhor reatividade só foi obtida com algum efeito externo (temperatura, luz ou sal) para eliminação/substituição de ligantes na esfera de coordenação.

1.6 Proposta de trabalho

A proposta de trabalho constitui-se na síntese e aplicação de pré-catalisadores de Ru(II) coordenados simultaneamente à trifenilfosfina, cloretos e Bases de Schiff (Figura 9), com o intuito de avaliar a atividade destes complexos como iniciadores de ROMP. Embora existam à venda catalisadores bem definidos para ROMP, como os de Grubbs e Shrock, estes catalisadores são caros e destinados ao uso exclusivo na pesquisa, além de apresentarem instabilidade ao ar e umidade, necessitando de câmaras secas para a sua manipulação. Desse modo, procurou-se desenvolver catalisadores que fossem fáceis de manipular e que apresentassem uma maior resistência às condições tropicais encontradas em nosso país (luz, calor e alta umidade), e ativos a temperatura ambiente.

Dessa forma, foi idealizada para uso como ligantes ancilares as bases ilustradas na Figura 9.

Figura 9: Ligantes ancilares utilizados neste trabalho.

A variação do ângulo de cone em R₁ (Figura 9) implicará na reatividade do catalisador em ROMP, em conjunto com os efeitos da sua basicidade. Esses compostos podem ser ligados de forma quelante ao metal e a variação em R¹ implicará em diferenças de efeitos eletrônicos e de impedimento estérico junto ao centro metálico, e conseqüentemente na reatividade do complexo, uma vez formado o catalisador, acredita-se que a combinação dos ligantes ancilares pode apresentar uma forte influência nos passos seguintes de iniciação e propagação da reação de ROMP. Isto é bem suportado pelos complexos de rutênio contendo ligantes nitrogenados que apresentam alta estabilidade quando em contato com ar e

umidade, e boa atividade catalítica em reações de metátese, com rendimentos quantitativos na ROMP²⁹.

Esses estudos auxiliarão no sentido de melhorar o conhecimento da influência dos ligantes ancilares nas reações de metátese. A descoordenação de ligantes é um dos fatores decisivos para a reação de metátese, pois o complexo necessita de duas posições livres para a formação do catalisador *in situ*. Tem sido observado que uma molécula de PPh₃ sempre é descoordenada em todos os estudos realizados com os diferentes complexos contendo aminas e fosfinas^{28-29,37}, devido ao grande ângulo de cone dessa fosfina.

2. OBJETIVOS

Os objetivos deste projeto são:

- a) Sintetizar e caracterizar complexos de Ru^{II} coordenados simultaneamente a PPh₃ e uma Base de Schiff.
- b) Aplicar os complexos sintetizados em reações de ROMP de norborneno (NBE).
- c) Estabelecer uma correlação entre as características dos polímeros isolados com as características dos complexos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Procedimento Geral

Todas as sínteses dos complexos foram realizadas sob atmosfera de argônio. Os possíveis traços de oxigênio do argônio comercial foram eliminados através de frascos lavadores contendo íons Cr²⁺, resultado da solução ácida de Cr³⁺ na presença de amálgama de zinco.

Os solventes (metanol, acetona, clorofórmio e n-hexano) foram de grau HPLC da J. T. Baker ou Tedia e usados como adquiridos. O éter etílico, da Mallinckrodt, foi destilado ao abrigo da luz, em seguida misturado a sulfato ferroso amoniacal, filtrado, e tratado com sódio metálico ao abrigo da luz por 24 h. Os reagentes RuCl₃.xH₂O, norborneno (biciclo[2.2.1]hepta-2-eno; NBE), etildiazoacetato (EDA), trifenilfosfina (PPh₃), salicilaldeído, anilina (NH₂Ph), ciclohexilamina (NH₂Cy), n-

Butilanilina (NHBuPh) foram adquiridos da Aldrich. Para os estudos de RMN de ^1H foi utilizado CDCl_3 (Tedia) 99%. Temperatura ambiente (TA) foi de $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

3.2 Síntese dos Complexos

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

A síntese do complexo foi desenvolvida seguindo a metodologia utilizada por Wilkinson e Stephenson³⁸. Dissolveu-se 9,12 mmol de trifenilfosfina (2,4 g) em 50 mL de metanol em seguida adicionou-se 1,52 mmol de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,47 g) e deixou-se a mistura em refluxo por 4h, formando um precipitado de cor marrom escura. Em seguida, o produto foi filtrado a vácuo e lavado com metanol gelado previamente degaseado, sendo então seco a vácuo, obtendo 85% de rendimento. (Figura10).

Figura 10. Rota para a obtenção do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ³⁸.

3.2.2 Síntese da Base de Schiff Fenol, 2-[(iminociclohexil)]

A uma solução de 0,80 mL de salicilaldeído (7,65 mmol) em etanol (25 mL) foi adicionado 0,65 mL de cicloexilamina (7,65 mmol). A mistura resultante foi agitada a temperatura ambiente por 3h. O volume da solução foi reduzido para aproximadamente 5 mL por evaporação do solvente mediante um fluxo de Ar. O óleo amarelo foi lavado com éter de petróleo gelado e seco a vácuo. O rendimento foi de 85%. (Figura 11).

Figura 11. Rota para a obtenção do complexo ligante Ph,2-[(Imin)(Cy)].

3.2.3 Síntese da Base de Schiff Fenol, 2-[(iminofenil)]

A uma solução de 0,80 mL de salicilaldeído (7,65 mmol) em etanol (25 mL) foi adicionado 0,69 mL de cicloexilamina (7,65 mmol). A mistura resultante foi agitada a temperatura ambiente por 3h. O volume da solução foi reduzido para aproximadamente 5 mL por evaporação do solvente mediante um fluxo de Ar. O sólido amarelo escuro foi lavado com uma mistura equivalente de éter de petróleo gelado e seco a vácuo. O rendimento foi de 92%. (Figura 12).

Figura 12. Rota para a obtenção do complexo ligante Ph,2-[(Imin)(Ph)]

3.2.4 Síntese da Base de Schiff Fenol, 2-[(iminobutil)]

A uma solução de 0,80 mL de salicilaldeído (7,65 mmol) em etanol (25 mL) foi adicionado 0,75 mL de butilamina (7,65 mmol). A mistura resultante foi agitada a temperatura ambiente por 3h. O volume da solução foi reduzido para aproximadamente 5 mL por evaporação do solvente mediante um fluxo de Ar. O óleo amarelo foi lavado com uma mistura equivalente de éter de petróleo gelado e seco a vácuo. O rendimento foi de 87%. (Figura 13).

Figura 13. Rota para a obtenção do complexo ligante Ph₂-[(Imin)(Bu)]

3.2.5 Síntese do Complexo [RuCl(PPh₃)₂(Ph)(IminCy)] (1)

A uma solução de 0,13 g (0,68 mmol) do ligante Ph-[(Imin)(Cy)] em acetona (25 mL) foi adicionado 0,65 g do precursor [RuCl₂(PPh₃)₃] (0,68 mmol). A mistura resultante foi agitada à temperatura ambiente (TA) por 4h em atmosfera de Ar. O volume da solução foi reduzido para aproximadamente 5 mL por evaporação do solvente mediante um fluxo de Ar. O sólido verde escuro foi filtrado, lavado com n-pentano gelado, degaseado e seco a vácuo. Com o rendimento de 81 %. (Figura 14).

Figura 14. Rota para a obtenção do complexo [RuCl(PPh₃)₂(Ph)(IminCy)] (1).

3.2.6 Síntese do Complexo [RuCl(PPh₃)₂(Ph)(IminPh)] (2)

A uma solução de 0,13 g (0,68 mmol) do ligante Ph-[(IminPh)] em acetona (25 mL) foi adicionado o precursor 0,65g [RuCl₂(PPh₃)₃] (0,68 mmol). A mistura resultante foi agitada à temperatura ambiente (TA) por 4h em atmosfera de Ar. O volume da solução foi reduzido para aproximadamente 5 mL por evaporação do

solvente mediante um fluxo de Ar. O sólido verde escuro foi filtrado, lavado com n-pentano gelado, degaseado e seco a vácuo. O rendimento foi de 91 %. (Figura 15).

Figura 15. Rota para a obtenção do complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminPh})]$ (2).

3.2.7 Síntese do Complexo [RuCl(PPh₃)₂(Ph)(IminBu)] (3)

A uma solução de 0,12 g (0,68 mmol) do ligante Ph-[(IminBu)] em acetona (25 mL) foi adicionado o precursor 0,65g [RuCl₂(PPh₃)₃] (0,68 mmol). A mistura resultante foi agitada à temperatura ambiente (TA) por 4h em atmosfera de Ar. O volume da solução foi reduzido para aproximadamente 5 mL por evaporação do solvente mediante um fluxo de Ar. O sólido verde escuro foi filtrado, lavado com n-pentano gelado, degaseado e seco a vácuo. O rendimento foi de 70%. (Figura 16).

Figura 16. Rota para a obtenção do complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminBu})]$ (3).

3.3 Procedimento Geral para ROMP de norborneno.

Todas as polimerizações foram feitas em atmosfera de Ar. Em um experimento usando 1,0 μmol de complexo em 2 mL de CHCl_3 o monômero é adicionado a razão molar $[\text{monômero}]/[\text{Ru}]$. Neste trabalho foram utilizadas razões molares de 1000, 3000, 5000 e 10000. Após a completa dissolução de NBE foram adicionados 3, 5, 7 ou 10 μL de etildiazoacetato (EDA). A solução é mantida a

temperatura ambiente ou a 50 ± 1 °C em banho termostatzado pelo tempo de 5, 10, 30 ou 60 min. Em seguida 5 mL de metanol foi adicionado a temperatura ambiente, e o polímero precipitado é retirado do recipiente, lavado com metanol e seco em estufa a vácuo a 27 ± 1 °C antes de ser pesado. O monômero utilizado está apresentado abaixo. (Figura 17).

Figura 17. Molécula de norborneno (NBE).

Os rendimentos de reações foram calculados a partir das massas dos polímeros isolado previamente seco em uma estufa a vácuo a 27 ± 1 °C.

3.4 Instrumentação

As análises elementares de CHN foram realizadas usando um EA1110 CHNS-O Carlo Erba Instrument. Espectros de infravermelho foram feitos em pastilhas de CsI (1:100) em um Bomem FTIR MB 102. Espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtido em CDCl_3 a $25,0 \pm 0,1$ °C usando um Bruker 200 MHz. O deslocamento químico foi reportado em ppm relativo a frequência do TMS ou íon PF_6^- .

Os espectros de absorção na região Uv-visível dos complexos foram registrados em um espectrofotômetro Varian modelo Cary 500 NIR ou em um HITACHI modelo U-3501, usando-se celas de quartzo com 1,00 cm de caminho ótico.

O aparelho de EPR utilizado foi Bruker ESP 300 E apparatus (X-band) equipado com um probe de cavidade, TE120 e um modulador de 18 frequência HP 52152^a. Os espectros foram obtidos em amostra sólida a 77 K.

As análises de voltametria cíclica dos complexos foram feitas em um potenciostato PAR Model 264^a, utilizando eletrodos de Pt como eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e eletrodo de $\text{Ag}^\circ/\text{AgCl}$ como eletrodo de referência. O eletrólito foi

TBA (Tetrabutylamoniohexafluorofosfato) em CH_2Cl_2 na concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e os complexos como analito na concentração de $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$.

4. Resultados

4.1 Sínteses dos ligantes Base de Schiff

As sínteses dos ligantes de Base de Schiff (BS) foram realizadas a partir da reação de condensação entre uma amina primária e o grupo carbonila, como ilustra o esquema 3. A reação parte do salicilaldeído em presença de metanol e então é adicionado uma amina primária. As reações ocorrem sob agitação a temperatura ambiente. Para as aminas com os grupos cicloexil e butil, os produtos gerados são óleos de cor amarela.

A síntese da amina com o grupo fenil formou o produto sólido de cor amarelo escuro cuja análise elementar foi 78,62; 5,47; 7,24 % enquanto o esperado era 79,16; 5,62; 7,10, % respectivamente para as porcentagens de C, H e N.

As condições experimentais que determinam a posição de equilíbrio dependem da natureza da amina e principalmente do composto carbonilado⁴². A reação é reversível e prossegue com a formação do intermediário carbinolamina, com consequente remoção de água.

Esquema 3. Ilustração de reação das Bases de Schiff.

4.2 Sínteses dos complexos com Base de Schiff

Os complexos foram obtidos em atmosfera de argônio para evitar uma possível oxidação do rutênio, utilizando acetona como solvente devido à solubilidade com os reagentes e produtos. As soluções Base de Schiff que eram inicialmente de cor amarelado, ao serem misturadas com o complexo precursor de cor marrom escuro, as soluções se tornaram verde escuro. Das várias tentativas de purificação dos complexos, o solvente que mostrou melhor resultado foi o n-pentano gelado, os rendimentos foram de 70 – 80%.

Os complexos isolados não apresentam sinais nos espectros de ressonância paramagnética de elétrons (RPE). Isto indica que o centro de rutênio está no estado de oxidação dois com configuração d^6 de spin baixo⁴⁷.

A Tabela 1 apresenta os resultados de análise elementar (CHN) para o complexos isolados a partir da reação de $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ com as bases de Schiff sintetizadas.

Observa-se que os valores experimentais para os elementos C e H são concordantes com as composições para fórmulas propostas com os complexos do tipo pentacoordenado. O erro de porcentagem está dentro da incerteza do equipamento $\pm 0,4\%$. Segundo essa composição, ocorreu a saída de um íon cloreto e de uma molécula de trifenilfosfina (PPh_3), formando um complexo quelado através da coordenação do nitrogênio imino no complexo precursor e a ligação Ru-O do grupamento fenol.

Tabela 1– Dados da análise elementar para o complexo de Ru^{II} sintetizado.

Análise elementar – Esperado (Obtido)				
	Complexo	%C	%H	%N
1	$[RuCl(PPh_3)_2(Ph)(IminCy)]$ $C_{50}H_{49}ClNOP_2Ru$	68,17 (68,25)	5,37 (5,26)	1,65 (2,10)
2	$[RuCl(PPh_3)_2(Ph)(IminPh)]$ $C_{50}H_{43}ClNOP_2Ru$	68,65 (68,36)	4,70 (4,74)	1,66 (1,98)
3	$[RuCl(PPh_3)_2(Ph)(IminBu)]$ $C_{47}H_{46}ClNOP_2Ru$	67,42 (67,27)	5,30 (5,47)	1,70 (2,05)

As análises para o elemento N apresentam-se com valores de erro na ordem de 20 %, embora estejam dentro da incerteza de medida de equipamento. Várias sínteses foram realizadas, obtendo-se resultados similares. Estimativas com a coordenação de mais de uma BS, aumenta a porcentagem de N para 3 a 4%.

O esquema 4 apresenta uma possível rota de formação dos complexos de Ru com Base de Schiff (Ru-BS). O complexo precursor apresenta um arranjo geométrico do tipo pirâmide de base quadrada³⁸, que pode ser atacado pelo par de elétrons livre do grupo imínico da BS. Dado ao caráter bidentado da base de Schiff, o grupo hidroxila pode simultaneamente coordenar ao metal com descoordenação da fosfina devido ao impedimento estérico, formando um complexo hexacoordenado. Tipicamente ocorre a protonação do ligante cloro, possibilitando a sua saída com coordenação do fenóxido, resultando em um complexo pentacoordenado, como é observado em muitos exemplos da literatura^{43,45}.

Um indício da formação de HCl como produto é a medida de pH realizada antes e depois da síntese. Antes da síntese, a solução tem pH = 10,3 e depois da síntese com o composto formado o pH é de 8,0.

Esquema 4. Ilustração de reação para formação do complexo Ru-BS.

Também em acordo com a literatura, a adição de HCl proporciona uma descoordenação do oxigênio do grupo fenóxido, podendo inclusive influenciar no período de indução para a formação da espécie ativa metal-carbeno, como será observado nos estudos de ROMP

4.3 Análises Espectroscópica na Região do Infravermelho

Os espectros obtidos em pastilhas de CsI são apresentados nas Figuras 18, 19 e 20. Os espectros do complexo precursor dos ligantes também são apresentados para fins de comparação. A Tabela 2 apresenta as atribuições em cada caso com as possíveis bandas que são discutidas a seguir, seguindo a literatura^{46,47}.

Os espectros dos complexos apresentam bandas características de compostos aromáticos na região de 3080 – 3010 cm^{-1} , que correspondem ao modo vibracional de estiramento axial $\nu(\text{C-H})$ e vibrações de estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ na região de 1625 – 1430 cm^{-1} com intensidade variável. Essas bandas são atribuídas aos anéis aromáticos do ligante PPh_3 e dos ligantes amina.

O modo vibracional de estiramento $\nu(\text{P-C})$ aparece normalmente na região de 1130-1090 cm^{-1} , sendo observado para os complexos entre aproximadamente 1092 a 1087 cm^{-1} . Em fosfinas contendo a ligação P-Ph, ocorrem vibrações de deformação angular fora do plano $\delta(\text{C-H})$ na região de 750-690 cm^{-1} . Assim como no complexo precursor, nos complexos em questão foram observadas duas bandas na região de 758 – 690 cm^{-1} , correspondendo a essas vibrações. As ligações P-Ph, ocorrem tipicamente estiramentos na região de 560-480 cm^{-1} . Para os três complexos foram observadas três bandas intensas na região de 543 – 457 cm^{-1} conforme pode ser visto no complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ encontrados na literatura⁴⁷.

O espectro dos ligantes sintetizados, do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ também estão apresentados nas figuras 18, 19 e 20 para caracterizar os complexos.

Em complexos que contem a ligação Ru-Cl são observadas bandas na região de 270 – 350 cm^{-1} que variam em quantidade dependendo da disposição dos íons Cl^- na esfera de coordenação. Nos complexos $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{X})(\text{Imin})]$, aparece uma banda em 307, 312 e 311 cm^{-1} para complexos 1, 2 e 3 respectivamente.

Figura 18. Espectros vibracionais na região do infravermelho em pastilha de Csl do ligante Ph,2-[(Imin)(Cy)] (L) em azul, do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ em vermelho e do complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminCy})](1)$ em preto.

Figura 19. Espectros vibracionais na região do infravermelho em pastilha de Csl do ligante Ph,2-[(IminPh)] (L) em azul, do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ em vermelho e do complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminPh})](2)$ em preto.

Figura 20. Espectros vibracionais na região do infravermelho em pastilha de Csl do ligante Ph₂-[(IminBu)] (L) em azul, do complexo precursor [RuCl₂(PPh₃)₃] em vermelho e do complexo [RuCl(PPh₃)₂(Ph)(IminBu)](3) em preto.

A banda na faixa de $1639 - 1610 \text{ cm}^{-1}$ corresponde ao estiramento do grupamento imina $\nu(\text{C}=\text{N})$ ^{39,44,46}. Nos complexos 1, 2 e 3, essas bandas são observadas em 1631 , 1615 e 1633 cm^{-1} respectivamente.

Nos espectros na região do infravermelho do ligante livre era esperada a presença de uma banda de estiramento O-H na região $3300 - 3800 \text{ cm}^{-1}$, portanto, a ausência do estiramento O-H no ligante pode ser justificada pela interação OH—N=C. Quando ocorre a formação da ligação intramolecular do hidrogênio, a ligação OH é então enfraquecida, deslocando o estiramento para frequencia menores, onde ocorre um alargamento da banda podendo ter o total desaparecimento⁵¹ (figura 21).

Tabela 2 Bandas dos espectros de FTIR dos complexos $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{X})(\text{Imin})(\text{Ph})]^{3-}$, para X = Cy, Ph e Bu.

Banda (cm^{-1})	Ligante (X)		
	Cy	Ph	Bu
$\nu(\text{C-H})$ sp^2 da PPh_3 e Ph	3055	3062	3056
$\nu(\text{C=C})$ sp^2 da PPh_3 e Ph	1480,1432	1484, 1435	1487, 1435
$\nu(\text{P-C})$ sp^2 da PPh_3 e Ph	1090	1092	1087
$\delta(\text{C-H})$ sp^2 da PPh_3 e Ph	750,690	758, 695	758, 691
$\nu(\text{P-Ph})$ e Ph	540,520,490	543, 518, 460	538, 457
$\nu(\text{C-H})$ sp^3	2927, 2850	-	2925, 2851
$\nu(\text{C=N})$	1631	1615	1633
$\nu(\text{C-N})$	1115	1117	1116
$\delta(\text{O-H})$ do ligante	1281	1280	1280
$\gamma(\text{O-H})$ do ligante	860	845	850
$\nu(\text{Ru-Cl})$ do complexo	307	312	311
$\nu(\text{Ru-N})$ do complexo	730	724	725
N(Ru-O) do complexo	453	455	460

ν deformação axial; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano

Figura 21: Estrutura de ressonância da formação da ligação intramolecular do hidrogênio⁵¹

Através da comparação dos espectros vibracionais do ligante e seu respectivo complexo, foram determinadas algumas mudanças notáveis. Com o deslocamento da banda de C-O em virtude da coordenação do oxigênio e o aparecimento das bandas na região de menor frequência do espectro ($750 - 400 \text{ cm}^{-1}$), referentes à ligação Ru-N e Ru-O⁴⁴. Todas essas modificações no posicionamento das bandas é resultado do efeito da quelação do ligante.

4.4 Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

Os espectros RMN ^1H em CDCl_3 das figuras 22, 23 e 24 são espectros dos complexos 1, 2 e 3 respectivamente, e tem como objetivo caracterizar a estrutura dos mesmos. Assim, foram comparados espectros do composto ligante, do complexo e o complexo com ativador (HCl). De acordo com a literatura⁴⁰, atribui-se ao hidrogênio ligado ao grupo imina $-\text{N}=\text{C}(\text{H})-$ a região entre 8,4 e 8,2 ppm, nos espectros de ^1H RMN. Na região de 7,3 a 6,7 ppm foram atribuídos os deslocamentos químicos para os hidrogênios do anel aromático sendo condizente com os dados da literatura que atribui a faixa de 6,5 a 8,0 ppm à região dos aromáticos⁴¹. Os deslocamentos químicos para hidrogênios do anel aromático observados por multipletos na região entre 6-7 ppm⁵⁰. Foi observado também, um singlete na região de 14 ppm atribuído ao deslocamento químico do grupo OH ⁵⁰.

Figura 22. Espectro de RMN ^1H em CDCl_3 para o ligante Ph,2-[(IminCy)], complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminCy})]$ e o complexo com ativador.

Os multipletos (figura 22) em 1,5 a 3,3 ppm são atribuídos aos hidrogênios dos carbonos cíclico saturado e os sinais em torno de 7 ppm estão associados aos hidrogênios do anel aromático. O sinal em 8 ppm corresponde ao hidrogênio do carbono imino e o sinal em 14 ppm refere-se ao hidrogênio da hidroxila.

Figura 23. Espectro de RMN ^1H em CDCl_3 para o ligante Ph,2-[(IminPh)], complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminPh})]$ e o complexo com ativador.

Os sinais (Figura 23) entre 6 e 8 ppm são atribuídos aos hidrogênios dos carbonos dos dois anéis aromáticos e o sinal próximo de 8,5 ppm está associado aos hidrogênio do carbono imino. O sinal em 13 ppm corresponde ao hidrogênio da hidroxila.

Figura 24. Espectro de RMN ^1H em CDCl_3 para o ligante Ph,2-[(IminBu)], complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminBu})]$ e o complexo com ativador.

Os sinais de 1 a 4 ppm são atribuídos aos hidrogênios dos carbonos saturados e os sinais entre 6 e 7 ppm estão associados aos hidrogênios do anel aromático. O sinal por volta de 8 ppm corresponde ao hidrogênio do carbono imino e o sinal em 14 ppm refere-se ao hidrogênio da hidroxila.

Figura 25. Estruturas dos ligantes (1) Ph₂-[(IminCy)]; (2) Ph₂-[(IminPh)] e (3) Ph₂-[(IminBu)].

Tabela 3. Atribuições dos deslocamentos químicos (ppm) para os ligantes e complexos 1, 2 e 3.

	1			2			3		
H	SCy	RuSCy	HCl	SPh	RuSPh	HCl	Sbu	RuSBu	HCl
3	7,24	7,2	7,22	6,93	6,71	6,65	7,22	7,13	7,18
4	6,98	6,86	6,93	7,41	7,09	7,06	6,95	6,97	6,96
5	6,96	6,8	6,83	7,03	6,80	7,02	6,88	6,77	6,82
6	7,28	7,31	7,30	7,43	7,13	7,18	7,28	7,15	7,25
7	8,40	8,65	8,34	8,62	8,61	8,74	8,35	8,61	8,33
8	3,26	3,87	3,19	-	-	-	3,57	3,70	3,62
9	1,83	2,16	1,79	7,37	7,11	7,30	1,67	1,73	1,65
10	1,58	1,7	1,54	7,28	7,07	7,14	1,44	1,54	1,46
11	1,39	1,23	1,22	7,01	6,73	6,77	0,95	1,22	1,02
OH	14,00	-	13,8	13,25	-	13,0	13,6	-	13,49

Para os três complexos, a ausência de sinais em torno de 13 a 14 ppm indica uma possível coordenação do rutênio com o oxigênio e a saída do hidrogênio, formando uma espécie bidentada. Com a adição de HCl surge um sinal em torno de 14 ppm, possivelmente devido à descoordenação da ligação Ru-O.

Os sinais correspondentes aos hidrogênios aromáticos da trifenilfosfina nos três casos apresentaram os mesmos valores de deslocamento químico.

4.5 Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P

Os espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ em CDCl_3 dos complexos mostram um sinal em torno de 29 ppm (Figura 26) Observa-se também um sinal de PPh_3 livre em torno de -5 ppm. Sabe-se que reação da PPh_3 livre com O_2 para produzir OPPh_3 conforme é visto na literatura⁴⁸, apresenta-se sinal em torno de 29 ppm. Um pensamento seria que as moléculas de PPh_3 estariam descoordenada. Assim, realizou-se estudos na presença de PPh_3 .

Figura 26. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ em CDCl_3 para os complexos 1, 2 e 3.

Na presença de 20 equivalentes de PPh_3 em relação ao complexo e atmosfera de Ar, foram obtidos os espectros para se observar o comportamento dos complexos em relação à possibilidade de descoordenação dos ligantes na esfera de coordenação (Figura 27). Diferente do observado nos espectros dos complexos na solução pura, nos três complexos ocorreu a formação de um sinal em torno de 22 ppm.

Figura 27. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ em CDCl_3 para os complexos 1, 2 e 3 com excessos (20x) de PPh_3 .

O excesso de PPh_3 impede a descordenação dos ligantes na esfera de coordenação do metal. Nos três casos, surge um sinal em torno de 21-22 ppm. Como os dados de análise elementar indicam massa molecular do complexo com duas moléculas de PPh_3 , o que sugere uma geometria bipirâmide trigonal com as PPh_3 na posição equatorial. No entanto, estes estudos ainda não estão concluídos.

Figura 28. Atribuição das PPh_3 nos complexos.

4.6 Caracterização por Espectroscopia Eletrônica na Região do Uv-Vis

Os espectros eletrônicos na região do Uv-Visível em função do tempo para os complexos 1, 2 e 3 foram realizados para observar se ocorrem mudanças espectrais do complexo em solução. O surgimento, o desaparecimento ou mesmo o deslocamento de banda podem estar associados às reorganizações geométricas na esfera de coordenação, reações de substituição ou dissociação de ligantes. Em todos os casos a temperatura foi mantida constante em 25°C.

Os complexos mostraram-se estáveis pelo tempo de 100 minutos medindo-se em intervalos de 10 minutos como mostrado nas figuras 27, 28 e 29, onde não apresentam variações espectrais em relação ao tempo.

Figura 29. Espectro de absorção na região do UV-vis em CHCl_3 para os complexos $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminCy})]$, $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminPh})]$ e $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Bu})(\text{IminBu})]$. $[\text{Ru}^{\text{II}}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C .

Os estudos seguintes foram realizados com o objetivo de se obter informações sobre a coordenação do metal com o ligante e o efeito da adição de um ativador (Figura 30, 31 e 32). Sendo assim, foram comparados os espectros de absorção do ligante, do complexo e o complexo com adição de ativador (no caso HCl como ativador).

Os ligantes base de Schiff apresentam em sua estrutura heteroátomos como oxigênio e nitrogênio que possuem elétrons não ligantes (elétrons n) além dos elétrons σ . A transição $n \rightarrow \sigma^*$ necessita de menos energia que a transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ não apresentando absorção na região do infravermelho próximo⁴⁸.

Figura30. Espectros de absorção na região do Uv-vis em CHCl_3 para o complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminCy})]$ em preto. Complexo com HCl em vermelho. Em azul, o ligante $\text{Ph},2\text{-}[(\text{IminCy})]$. $[\text{Ru}^{\text{II}}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C .

Figura 31. Espectros de absorção na região do Uv-vis em CHCl_3 para o complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminPh})]$ em preto. Complexo com HCl em vermelho. Em azul, o ligante $\text{Ph},2\text{-}[(\text{IminPh})]$. $[\text{Ru}^{\text{II}}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C .

Figura 32. Espectro de absorção na região do UV-vis em CHCl_3 para o complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminBu})]$ em preto. Complexo com HCl em vermelho. Em azul, o ligante $\text{Ph}, 2\text{-}[(\text{IminBu})]$. $[\text{Ru}^{\text{II}}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C .

As transições entre 350-365 nm de baixa intensidade são referentes às transições $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow$ cromóforo $\text{C}=\text{N}$ (MLCT). A banda que aparece em 315 nm para os ligantes é referente às transições $\pi\text{-}\pi^*$ envolvendo os orbitais moleculares do cromóforo $\text{C}=\text{N}$ e do anel benzênico (Figuras 30, 31 e 32). Um fator a ser observado é o deslocamento da banda referente à transição $\pi\text{-}\pi^*$ do cromóforo $\text{C}=\text{N}$ no complexo para maiores comprimentos de onda, devido à coordenação do nitrogênio na complexação.

A forte ligação intramolecular do hidrogênio que ocorre nas bases de Schiff pode explicar em parte o deslocamento das bandas que aparecem em 410 nm. Cálculos de orbitais moleculares indicam que esta banda é da transição $n\text{-}\pi^*$, que envolve a promoção de um par de elétrons livres no nitrogênio para um orbital antiligante π do grupo imina⁴⁹.

Tabela 4. Atribuição das posições das bandas observadas nos espectros eletrônicos para os ligantes, complexos e complexos com HCl. (1 para o grupo Cy, 2 para o grupo Ph e 3 para o grupo Bu)

	Ligante(nm)		Complexo(nm)		Complexo com HCl(nm)	
	$n\text{-}\pi^*(\text{C}=\text{N})$	$\pi\text{-}\pi^*(\text{C}=\text{N})$	$\text{Ru}^{\text{II}}\text{-L}$	L-Ru^{III}	$\text{Ru}^{\text{II}}\text{-L}$	L-Ru^{III}
1	410	315	350	618	360	611
2	445	-	335	640	375	635
3	410	315	365	615	365	647

Outra modificação encontrada nos espectros eletrônicos dos complexos é a ausência da banda de transição $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$ que para o ligante aparece em 315 e 410 nm (Figuras 30, 31 e 32), atribuída à promoção de um elétron do par de elétrons do nitrogênio. Espera-se a ausência desta banda nessa região, pois com a formação da ligação metal-ligante o par de elétrons no átomo de nitrogênio é estabilizado⁴⁹.

Outra característica identificada foi referente à transição cromóforo $\rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$ que ocorreu em 615-640 nm (LMCT).

Quando adiciona-se HCl ao meio, observa-se o deslocamento do comprimento de onda para região de menor energia. Uma hipótese é a deformação da espécie bidentada devido a descordenação da ligação Ru-O causada pelo HCl

4.7 Caracterização por Voltametria Cíclica dos complexos

O voltamograma dos complexos é apresentado na Figura 34, apresentando pares redox reversíveis para os três complexos ($\text{Ru}^{\text{II}} d^6$ para $\text{Ru}^{\text{III}} d^5$).

Figura 33. Voltamograma para os complexos $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminCy})]$ (preto), $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminPh})]$ (vermelho) e $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{IminBu})]$ (azul) em CHCl_3 a TA. Velocidade de varredura: 50 mV/s.

O complexo 1 apresenta um par redox reversível com o pico anódico em + 0,70 V e o pico catódico em + 0,56 V. Para o complexo 2, é observado pico anódico em + 0,73 V e pico catódico em + 0,61 V. O voltamograma do complexo 3 com o par redox anódico em +0,26 V e catódico em +0,16 V.

Tabela 5. Valores de ΔE_p e potencial de meia onda $E_{1/2}$ correspondentes de cada complexo

Complexo	$E_{pa}(V)$	$E_{pc}(V)$	$\Delta E_p(mV)$	$E_{1/2}(V)$
1	0,70	0,56	140	0,63
2	0,73	0,61	120	0,67
3	0,26	0,16	100	0,21

Contudo, o grau de reversibilidade pode ser avaliado pela diferença entre o pico catódico (E_{pc}) e anódico (E_{pa}), ΔE_p (Tabela 5). Quanto menor é este valor, mais reversível é o processo

A variação nos potenciais de $E_{1/2}$ está sugerindo que as Bases de Schiff com os grupos doadores σ apresentam menor potencial de oxidação (complexos 1 e 3), ao contrário da BS com grupo retirador de elétrons, no caso o complexo 2.

4.8 Reatividade do complexo nas reações de ROMP de norborneno na presença de ácidos

A formação de polinorborneno via metátese ocorre na presença dos complexos 1, 2 e 3. Em paralelo, foram testados ácidos (H_2SO_4 , HNO_3 e HCl), sais e luz como um agente externo para viabilizar as reações de ROMP como já observado na literatura²⁸.

Reações a 25 °C por 30 minutos obteve-se 24,6 % de poliNBE, na presença do complexo 1 e 3 μL de EDA, com $[NBE]/[Ru] = 5000$ em 2 mL de $CHCl_3$. Com a adição de uma gota de H_2SO_4 ou HNO_3 antes da adição de EDA, o rendimento baixou cerca de 30%. Com o HCl nas mesmas condições, o rendimento pode aumentar de 30% até 90 %. É importante considerar que os complexos facilitem a formação da espécie ativa do catalisador ($Ru=CHR$) e posteriormente a coordenação do monômero (NBE). No caso com a adição de HCl pode favorecer a

substituição de um ligante na esfera de coordenação, pronto para reagir com EDA e consequentemente ocorrer a reação de ROMP com maiores rendimentos.

A vantagem do sistema quelado é a estabilidade do composto no que diz respeito a estocagem e transporte. O mecanismo de polimerização com a adição de HCl pode ser explicado pela hipótese de que a descoordenação do Ru-O facilita a entrada do EDA para a formação da espécie ativa no meio reacional e posteriormente a aproximação do monômero para iniciar a ROMP (Esquema 5). A diferença na reatividade entre os complexos se situa no sinergismo e na estereoseletividade do ligante R.

Esquema 5. Possível via de polimerização com ativação do HCl

4.9 Reatividade do complexo nas reações de ROMP de norborneno na presença de sais

Existem trabalhos que estudam a ROMP na presença de sais para a ativação de complexos que atuam como pré-catalisadores nessas reações^{7,8}.

O sal selecionado foi o perclorato de tetrabutilamônio (Nbu_4ClO_4) e cloreto de potássio (KCl), levando em conta a sua solubilidade no meio reacional em reações de ROMP neste trabalho e por ter demonstrado bons resultados em outros sistemas semelhantes^{7,8}.

As reações de polimerização na presença dos sais foram realizadas após a adição de 50mg do sal à solução contendo o catalisador. A solução ficou mediante agitação por 15 minutos em atmosfera de Ar, e então adicionou-se o monômero e 3 μL de etildiazoacetato. As reações foram mantidas a 25°C, por um período de 30 minutos. Como resultado, a presença dos sais no sistema não ocasionou polimerização de NBE. Esses estudos podem indicar que a ROMP com o complexo 1 não foi propiciada na presença de íons Cl^- , ou seja, é importante a presença de íons H^+ .

4.10 Reatividade do complexo nas reações de ROMP de norborneno na presença de luz

Com o objetivo de facilitar a dissociação dos ligantes da esfera de coordenação, e assim diminuir o tempo de iniciação na reação de ROMP, foram realizadas irradiações com luz branca na solução contendo o complexo catalisador. Após a irradiação adicionou-se o monômero e 3 μL de etildiazoacetato e deixou-se reagindo por um tempo de 30 minutos a 25°C. Observa-se que mais uma vez a presença de íons H^+ é importante. Assim os demais estudos foram realizados na presença de HCl, a irradiação de luz branca no sistema não proporcionou a ROMP de NBE.

4.11 Reações de ROMP variando a razão molar $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$

A atividade catalítica do complexo em função das razões molares $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ em meio ácido foram de 1000, 5000 e 10000.

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 37 a 25°C. Observa-se um aumento de rendimento de 1000 para 5000. Com razão molar de 10000 ocorre o decréscimo nos três catalisadores.

É sabido da literatura que baixas razões molares desfavorecem a ROMP por razões entrópicas, o que pode justificar o aumento de rendimento à medida que aumenta a razão molar. Com razões molares muito altas, existe o fato da alta viscosidade do meio que dificulta a interação do complexo com o monômero.

Figura 34. Dependência do rendimento em função da razão molar $[NBE]/[Ru]$ a 25°C em 2 mL de $CHCl_3$; $[Ru] = 1 \mu mol$ por 5 minutos.

4.12 Reações de ROMP variando o volume de EDA

Foram realizados experimentos variando o volume de EDA em solução dos complexos 1, 2 e 3. Os volumes de EDA utilizados nos experimentos de polimerização de NBE foram de 3, 5, 7 e 10 μL , a 25°C por 5 minutos (Tabela 6).

Tabela 6– Dependência do rendimento em relação ao volume de EDA, para a ROMP de NBE com os complexos 1, 2 e 3; $[NBE]/[Ru] = 5000$; $[Ru] = 1 \mu mol$ em 2 mL de $CHCl_3$ a 25°C por 5 minutos.

Complexo	EDA (μL)	Rendimento (%)	Rendimento* (%)
1	3	20,3	41,7
	5	17,5	33,5
	7	4,9	38,7
	10	12,8	40,2
2	3	41,7	82,3
	5	39,2	63,6
	7	40,3	60,1
	10	24,5	61,5
3	3	19,6	39,2
	5	8,1	28,6
	7	3,2	9,6
	10	-	5,4

* Com ativador (HCl)

Figura 35. Dependência do rendimento em relação ao volume de EDA com adição de HCl em vermelho e sem HCl em preto, para a ROMP de NBE com 1, 2 e 3; $[NBE]/[Ru] = 5000$; $[Ru] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 a 25°C por 5 minutos.

Uma possível explicação para o fato da curva de rendimento em função da variação de volume de EDA não ser uma reta contínua, pode ser devido à ocorrência de reações concomitantes com o aumento da concentração de EDA⁵². Como ilustrado na Figura 35.

De maneira geral é observado um decréscimo no rendimento à medida que aumenta a quantidade de EDA. Esse comportamento é também observado na presença de HCl (Figura 34).

Figura 36. Reações concorrentes provenientes da formação da espécie carbeno em solução⁵².

Pode ocorrer a reação de ciclopropanação, entre o carbeno e o monômero norborneno ou a formação de ilidas de fosforo⁵². Ainda, pode ocorrer competição entre o excesso de EDA e o monômero pela coordenação no centro metálico, tal como pode ser ilustrado na Figura 36.

Figura 37. Competição entre olefina e EDA pelo centro metálico na presença de excesso de EDA⁵².

Desses estudos, seleciona-se o volume de $3\mu\text{L}$ de EDA para a continuidade dos estudos.

4.13 Reações de ROMP variando o tempo e a temperatura

Experimentos de ROMP de NBE com os três complexos foram realizados a 25°C e 50°C (Tabelas 7 e 8) com o intuito de verificar como os substituintes na base de Schiff podem influenciar no rendimento. Os resultados são também apresentados nas Figuras 38 e 40 na forma de gráfico. Experimentos de ROMP realizados a 0°C com os 3 complexos não resultaram na formação de poliNBE.

Tabela 7 - Dependência do rendimento em relação ao tempo a 25°C; [NBE]/[Ru] = 5000; 3µL de EDA em CHCl₃

Complexo	Tempo (min)	Rendimento (%)	Rendimento* (%)
1	5	19,5	41,1
	10	20,6	43,4
	30	24,6	53,7
	60	26,3	95,0
2	5	20,4	37
	10	27,5	41,9
	30	55,2	63,2
	60	72,3	81,4
3	5	19,3	37,5
	10	25,4	44,6
	30	50,7	63,4
	60	55,3	70,3

*Com ativador (HCl)

Os dados da Tabela 7 mostram a variação dos valores de rendimento de polimerização em função do tempo a 25°C. As reações de polimerização no tempo de 10 minutos resultaram praticamente no dobro do rendimento para os 3 complexos quando foi adicionado o HCl. Para o complexo 1 o aumento foi de 20,6 para 43,4% . O complexo 2 mostrou-se ativo com rendimento de 27,5% e 41,9% com adição de HCl. Para o complexo 3 a diferença foi de 25,4 para 44,6%

Com o uso do ativador a 25°C e no tempo de 60 minutos, para o complexo 1, o rendimento foi de 26,3 para 95%, ocorrendo um aumento aproximado de 260%. Em reações utilizando o complexo 2, observou-se que a formação de poliNBE foi de 72 para 81,4%, uma diferença de 11,3%. O complexo 3 sintetiza o poliNBE com o rendimento de 55,3 e 70,3% com ativador, o aumento foi de 27,2%.

Figura 38. Dependência do rendimento em relação ao tempo com adição de HCl em vermelho e sem HCl em preto, para a ROMP de NBE com 1, 2 e 3; $[NBE]/[Ru] = 5000$; $[Ru] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 a 25°C .

Ao comparar os rendimentos obtidos na ausência e presença de HCl (Figura 38), o complexo 1 mostra-se mais sensível em reações de ROMP, em qualquer tempo de reação.

Tabela 8 - Dependência do rendimento em relação ao tempo a 50°C; [NBE]/[Ru] = 5000; 3µL de EDA em CHCl₃

Complexo	Tempo (min)	Rendimento (%)	Rendimento* (%)
1	5	10,2	41,1
	10	42,4	73,0
	30	56,1	81,2
	60	72,0	80,4
2	5	22,1	44,5
	10	34,3	46,3
	30	51,2	60,2
	60	67,6	80,1
3	5	18,0	42,1
	10	35,3	58,9
	30	32,5	65,2
	60	30,1	68,6

*Com ativador (HCl)

Os resultados de ROMP a 50 °C em função do tempo (Tabela 8) mostram que para o complexo 1 o rendimento aumenta conforme aumenta o tempo (50°C). O complexo 1 mostrou-se ativo com 72% de rendimento, já com HCl, o rendimento aumentou para 80%; diferença de 10%. A atividade catalítica do complexo 2 mudou de rendimento de 67,6 para 80,1%, ocorrendo um aumento aproximado de 15,5%, apresentando os mesmos valores dos mesmos estudos a 25 °C. Em reações utilizando o complexo 3, observou-se que a formação de poliNBE foi de 30,1 para 68,6%, sem ter influência quanto ao aumento da temperatura (Figura 39).

Figura 39. Dependência do rendimento em relação ao tempo com adição de HCl em vermelho e sem HCl em preto, para a ROMP de NBE com 1, 2 e 3; [NBE]/[Ru] = 5000; [Ru] = 1 μ mol em 2 mL de CHCl_3 a 50 $^\circ\text{C}$.

A Figura 40 ilustra a diferença da reatividade entre os complexos 1, 2 e 3 a 50°C por 60 minutos. Foi observado que a ordem dos rendimentos segue análoga à do rendimento a 25°C, observam-se maiores rendimentos de poliNBE isolados com o complexo 1, seguido do complexo 2 e por último o complexo 3.

O comportamento indicado na Figura 40 mostra um comparativo dos complexos com ativador nas duas temperaturas estudadas a 60 minutos de ROMP.

Figura 40. Dependência do rendimento em relação ao tempo, para a ROMP de NBE com 1, 2 e 3; $[NBE]/[Ru] = 5000$; $[Ru] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 com HCl a 25 e 50°C por 60 minutos.

Como os complexos são um sistema pentacoordenado, espera-se a dissociação de um ligante da esfera de coordenação. Isso irá ocorrer a partir da adição de carbeno (EDA) ao meio reacional. Possivelmente, a presença de HCl influenciou de maneira positiva na reatividade dos complexos, possivelmente causa um aumento da labilidade do ligante indução para a formação da espécie ativa Ru-carbeno. Esses dois processos são de grande importância no mecanismo de reação e devem ser otimizados com o objetivo de se obter sucesso na reação de ROMP.

4.14 Caracterização dos polímeros por RMN ^{13}C

A Figura 41 apresenta o espectro de RMN ^{13}C para o polímero formado com complexo 1 na razão molar $[NBE]/[Ru] = 5000$ a 25°C e 10 minutos. Os sinais são atribuídos (Tabela 9) segundo a literatura^{53,54}.

Figura 41. Espectro de RMN ^{13}C para poliNBE formado com complexo 1. **Tabela 9** – Deslocamento químico, atribuições e área relativa dos picos (%) e σ_c do polímero formado utilizando complexo 1.

Deslocamento químico (ppm)	Atribuições	Área relativa dos picos (%)	σ_c
32,34	$\text{C}^{5,6} - \text{tt}$	3,22	0,40
32,18	$\text{C}^{5,6} - \text{tc}$	4,18	
32,90	$\text{C}^{5,6} - \text{ct}$	2,46	
33,08	$\text{C}^{5,6} - \text{cc}$	2,63	
38,63	$\text{C}^{1,4} - \text{cc}$	2,28	0,42
38,38	$\text{C}^{1,4} - \text{ct}$	2,83	
43,10	$\text{C}^{1,4} - \text{tt}$	3,96	
43,39	$\text{C}^{1,4} - \text{tc}$	2,84	
41,34	$\text{C}^7 - \text{tt}$	1,81	0,55
42,06	$\text{C}^7 - \text{ct=tc}$	2,81	
42,73	$\text{C}^7 - \text{cc}$	1,00	
132,99	$\text{C}^{2,3} - \text{t}$	6,86	0,42
133,89	$\text{C}^{2,3} - \text{c}$	5,12	

A Figura 44 apresenta o espectro de RMN ^{13}C para o polímero formado com complexo 2 na razão molar $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ a 50°C e 10 minutos. Os sinais estão na Tabela 10, assim como os dados de σ_c .

Figura 42. Espectro de RMN ^{13}C para poliNBE formado com complexo 2. **Tabela 10** – Deslocamento químico, atribuições e área relativa dos picos (%) e σ_c do polímero formado utilizando complexo 2.

Deslocamento químico (ppm)	Atribuições	Área relativa dos picos (%)	σ_c
32,34	$\text{C}^{5,6} - \text{tt}$	3,85	0,38
32,19	$\text{C}^{5,6} - \text{tc}$	6,15	
32,90	$\text{C}^{5,6} - \text{ct}$	3,50	
33,06	$\text{C}^{5,6} - \text{cc}$	2,73	
38,63	$\text{C}^{1,4} - \text{cc}$	2,48	0,40
38,38	$\text{C}^{1,4} - \text{ct}$	3,50	
43,09	$\text{C}^{1,4} - \text{tt}$	5,75	
43,38	$\text{C}^{1,4} - \text{tc}$	2,96	
41,34	$\text{C}^7 - \text{tt}$	2,48	0,40
42,06	$\text{C}^7 - \text{ct=tc}$	3,32	
42,71	$\text{C}^7 - \text{cc}$	1,00	
133,00	$\text{C}^{2,3} - \text{t}$	9,36	0,39
133,89	$\text{C}^{2,3} - \text{c}$	6,05	

Através de cálculos utilizando os valores de integral de cada pico presente no polímero, é possível obter o valor de σ_c das porções *cis-trans* presentes no polímero formado^{1,51,53}. Seguindo a equação 1.

$$\sigma_c = (cc + ct) / (cc + ct + tc + tt) \quad (\text{Equação 1})$$

Figura 43. Numeração dada aos carbonos do polinorborneno para uso nos cálculos de integral para obtenção do valor de σ_c ^{54,55}.

Figura 44. Espectro de RMN ^{13}C para poliNBE formado com complexo 3.

Tabela 11 – Deslocamento químico, atribuições e área relativa dos picos (%) e σ_c do polímero formado utilizando complexo 3.

Deslocamento químico (ppm)	Atribuições	Área relativa dos picos (%)	σ_c
32,34	C ^{5,6} - tt	2,95	0,42
32,18	C ^{5,6} - tc	3,91	
32,90	C ^{5,6} - ct	2,69	
33,08	C ^{5,6} - cc	2,38	
38,63	C ^{1,4} - cc	2,07	0,44
38,38	C ^{1,4} - ct	2,76	
43,09	C ^{1,4} - tt	3,41	
43,38	C ^{1,4} - tc	2,61	
41,34	C ⁷ - tt	1,66	0,60
42,06	C ⁷ - ct=tc	2,52	
42,73	C ⁷ - cc	1,00	
133,89	C ^{2,3} - c	4,69	0,43
132,99	C ^{2,3} - t	6,07	

Nos três espectros analisados, os dados de σ_c indicam que os polímeros têm favorecimento na forma *trans*^{1,54,55}.

5. CONCLUSÃO

Os complexos sintetizados combinando as bases de Schiff com PPh₃, a partir de reações com [RuCl₂(PPh₃)₃], foram isolados e caracterizados. Com os dados analíticos conclui-se que ocorre a saída de uma molécula de PPh₃ no precursor para a coordenação dos pares isolados do N da base de Schiff e coordenação do rutênio com o oxigênio formando um sistema quelante. Os complexos são de espécie pentacoordenado do tipo bipirâmide trigonal.

Nas reações de ROMP de NBE, os três complexos foram ativos. Observando os rendimentos em função do tempo foi constatado o aumento no rendimento, onde após o tempo de 30 minutos o rendimento tem uma variação baixa. A diferença da reatividade catalítica dos complexos está no substituinte R no que diz respeito ao sinergismo e no efeito estérico. O complexo 1 mostrou ser mais ativo na formação

de poliNBE onde o R é um sistema saturado (ciclohexil) que favorece a ativação do metal-olefina.

O complexo 2 tem um anel aromático formando um sistema mais ácido comparado aos outros complexos explicando rendimentos menores em relação ao complexo 1. Enquanto que o complexo 3 apresentou o menor rendimento dos três complexos. Esta baixa atividade catalítica observada pode ser explicada pela forte interação do Ru-N causado pelo ligante butil. Sabe-se que Ru(II) possui afinidade por ligantes piridínicos receptores de elétrons π^{31} , esta forte interação proporcionou um sistema pouco dinâmico em solução, o que justifica os resultados.

A 50 °C apenas o complexo 1 mostrou uma melhora no rendimento significativo, para os complexos 2 e 3 constatou-se que o aumento da temperatura não proporciona um aumento no rendimento mantendo a mesma faixa de rendimento em torno de 1,2% para 2 e 2,8% para 3.

Na literatura consta o estudo de base de Schiff coordenado com Ru testado em metátese por fechamento de anel (RCM) e ROMP. É explorado uma nova classe de bases de Schiff derivado de salicilaldeído *meta*-substituído com grupo NO₂ e aminas primárias do tipo MeNH₂, 2,6-Me-4-BrC₆H₂NH₂ e 2,6-iPrC₆H₃, coordenado com catalisador 1ª Geração de Grubbs ou com dímero de Ru, buscando o balanço ideal entre estabilidade e reatividade das bases de Schiff⁴⁴.

Porém, esses materiais requerem condições rigorosas de trabalhar na ausência de O₂, o qual provoca a oxidação dos mesmos devido a ligantes retiradores de elétrons presentes na esfera de coordenação do metal. Esse fato está dentro das metas quando na elaboração de compostos ativos para ROMP.

Contudo é importante salientar que estes complexos permitem sua continuação no estudo mais aprofundado tal como estudos cinéticos e no desenvolvimento de novos compostos onde as Bases de Schiff serão exploradas quanto ao caráter de coordenação bi e tridentados na busca de catalisadores latentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IVIN, K. J.; MOL, J. C. **Olefin metathesis and metathesis polymerization**. New York: Academic Press, 1997. p. 50-75.
- [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, p. 1565-1604, 2000.
- [3] PARIYA, C.; JAYAPRAKASH, K. N.; SARKAR, A. Alkene metathesis: New developments in catalyst design and application. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 168, p. 1-48, 1998.
- [4] TRNKA, T. M.; GRUBBS, R. H. The development of $L_2X_2Ru=CHR$ olefin metathesis catalysts: an organometallic success story. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, p. 18-29, 2001.
- [5] DRAGUTAN, V.; DRAGUTAN, I.; BALABAN, A. T. Ruthenium complexes bearing N-Heterocycliccarbene (NHC) ligands. **Platinum Metals Review**, v. 49, p. 33-40, 2005.
- [6] SCHWAB, P.; GRUBBS, R.H.; ZILLER, J.W. Synthesis and application of $RuCl_2(CHR)(PR_3)_2$: The influence of the alkylidene moiety on metathesis activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, p. 100-110, 1996.
- [7] MOL, J. C. Industrial applications of olefin metathesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 213, p. 39-45, 2004.
- [8] BIELAWSKI, C. W.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 1-29, 2007.
- [9] GRUBBS, R. H. Olefin metathesis. **Tetrahedron**, v. 60, p. 7117-7140, 2004.
- [10] FRANCE, M. B.; UFFELMAN, E. S. Ring-opening metathesis polymerization with a well-defined ruthenium carbene complex: an experiment for the undergraduate inorganic of polymer laboratory. **Journal of Chemical Education**, v. 76, p. 661-665, 1999.

- [11] BRESLOW, D. S. Metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 18, p.1141-1195, 1993.
- [12] MASTERS, C. **Homogeneous transition-metal catalysis**. London: Champman and Hall, 1981.p. 51.
- [13] GRUBBS, R. H. **Handbook of metathesis**. New York: Wiley, 2003. v. 3
- [14] CHAUVIN, Y. Olefin Metathesis: the early days (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 3740-3747, 2006.
- [15] SCHROCK, R. R. Multiple metal-carbon bonds for catalytic metathesis reaction (Nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 3748-3759, 2006.
- [16] GRUBBS, R. H. Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (Nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 3760-3765, 2006.
- [17] HERISSON, J.L.; CHAUVIN, Y. Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. Télomérisation des oléfines cycliques en presence d'oléfines acycliques. **Makromol Chemistry**, v. 141, p. 161-176, 1971.
- [18] ASTRUC, D. The metathesis reactions: From a historical perspective to recent developments. **New Journal of Chemistry**, v. 29, p. 42-56, 2005.
- [19] DRAGUTAN, V.; DRAGUTAN, I.; BALABAN, A. T. Metathesis catalysed by the platinum group metals: a new strategy for the synthesis of organic compounds and polymers part I: Types of catalysts, metathesis activity and selectivity. **Platinum Metals Review**, v. 44, p. 58-66, 2000.
- [20] COTTON, F.A.; WILKINSON, G.; MURILLO, C. A.; BOCHMANN, M. **Advanced inorganic chemistry**. 6^a ed. New York: Wiley, 1999, p. 682-727.
- [21] PIGNOLET, L. H. **Homogeneous catalysis with metal phosphine complexes**. New York: Plenum, 1993. p. 298-302.

[22] DIAS, E. L.; NGUYEN, T.; GRUBBS, R. H. Well-defined ruthenium olefin metathesis catalysts: Mechanism and activity. **Journal of American Chemical Society**, v. 119, p. 3887-3897, 1997.

[23] SANFORD, M. S.; LOVE, J. A.; GRUBBS, R. H. New insights into the mechanism of ruthenium-catalyzed olefin metathesis reactions. **Journal of American Chemical Society**, v. 123, p. 749-750, 2001.

[24] MATOS, J. M. E.; LIMA NETO, B. S. Piperidine as ancillary ligand in the novel $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ complex for metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 222, p. 81-85, 2004.

[25] MATOS, J. M. E.; LIMA NETO, B. S. Development of easily accessible ruthenium based catalysts for metathesis polymerization using 4-X-pyridine as ancillary Ligands. **Catalysis Today**, v. 107-108, p. 282-288, 2005.

[26] INTERNATIONAL UNION PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). **Schiff bases**. Disponível em <<http://goldbook.iupac.org/PDF/S05498.pdf>>. Acesso em: 30 jun. 2013.

[27] Patai, S., **The chemistry of the carbon-nitrogen double bond**. London: Interscience, 1970. p. 57.

[28] CLERCQ, B. D.; VERPOORT, F. A new class of ruthenium complexes containing Schiff base ligands as promising catalysts for atom transfer radical polymerization and ring opening metathesis polymerization. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 180, p. 67-76, 2002.

[29] MATOS, J. M. E.; LIMA NETO, B. S. Benefits of donor solvents as additive on ROMP of norbornene catalyzed by amine Ru complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 240, p. 233-238, 2005.

[30] SÁ, J. L. S.; LIMA NETO, B. S. Ability of Ru complexes for ROMP tuned through a combination of phosphines and amines. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 304, p. 187-190, 2009.

[31] CHANG, S.; JONES II, L.; WANG, C.; HENLING, L. M.; GRUBBS, R. H. Synthesis and characterization of new ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with bidentate schiff-base ligands. **American Chemical Society**, v. 17, p. 3460-3465, 1998.

- [32] SÁ, J. L. S.; VIEIRA, L. H.; NASCIMENTO, E. S. P.; LIMA NETO, B. S. The influence of perhydroazepine and piperidine as further ancillary ligands on Ru-PPh₃-based catalysts for romp of norbornene and norbornadiene. **Applied Catalysis A: General**, v. 374, p. 194-200, 2010.
- [33] ALLAERT, B.; DIELTIENS, N.; LEDOUX, N.; VERCAEMST, C.; VOORT, P. V. D.; STEVENS, C. V.; LINDEN, A.; VERPOORT, F. Synthesis and activity for ROMP of bidentate Schiff base substituted second generation Grubbs catalysts. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 260, p. 221-226, 2006.
- [34] VILA, A. M. L.; MONSAERT, S.; DROZDZAK, R.; WOLOWIEC, S.; VERPOORT, F. New indemlidene-schiff base-ruthenium complexes for crossmetathesis and ring-closing metathesis. **Advanced Synthesis& Catalysis**, v. 351, p. 2689-2701, 2009.
- [35] LEDOUX, N.; ALLAERT, B.; SCHAUBROECK, D.; MONSAERT, S.; DROZDZAK, R.; VOORT, P. V. D.; VERPOORT, F. In situ generation of highly active olefin metathesis initiators. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 691, p. 5482-5486, 2006.
- [36] P.A. CAMERON, V.C. GIBSON, C. REDSHAW, J.A. SEGAL, M.D. BRUCE, A.J.P. WHITE, D.J. WILLIAMS, Pedant arm Schiff Base complexes of aluminium as ethylene polymerization catalysts. **Chemical. Community**.v. 18, p. 1883-1884, 1999.
- [37] MONSAERT, S.; LEDOUX, N.; DROZDZAK, R.; VERPOORT, F. A highly controllable latent ruthenium schiff base olefin metathesis catalyst: Catalyst activation and mechanistic studies. **Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry**, v. 48, p. 302-310, 2010.
- [38] ARMIT, P. W.; BOYD, A. S. F.; STEPHESON, T. A. Synthesis and rearrangement actions of dihalogenotris- and dihalogenotetrakis-(tertiary phosphine)ruthenium(II) compounds. **Journal of the American Chemical Society**, n. 16/17, p.1663-1672, 1975.
- [39] BELOKON, Y. N.; FUENTES, J.; NORTH, M.; STEEDA, J. W.; Influence of the metal and chiral diamine on metal (II) salencatalysed, asymmetric synthesis of α -methyl α -amino acids. **Tetrahedron**, v. 60, p. 3191-3404, 2004.
- [40] SIGNORINI, O.; DOCKAL, E. R.; CASTELLANO, G. Synthesis and characterization of Aquo[N, N'-ethylenebis(3-ethoxysalicylidenaminato)]dioxouranium(VI). **Polyhedron**. v. 15, p. 245-255, 1996.

[41] PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introdução à espectroscopia**. 4ªed. São Paulo: Cengage Learning, 2010. p. 388.

[42] ZAMIAN, J. R.; DOCKAL, E. R. "Tetradentate Schiff base oxovanadium (IV) complexes". **Transition Metal Chemistry**, v. 21, p. 370, 1996.

[43] DHARMARAJ, N.; VISWANATHAMURTHI, P.; NATARAJAN, K. Ruthenium(II) complexes containing bidentate Schiff bases and their antifungal activity. **Transition Metal Chemistry**.v.26, p. 105-109, 2001.

[44] BOB DE CLERCQ; FRANCIS VERPOORT. Assessing the scope of the introduction of Schiff bases as co-ligands for monometallic and homobimetallic ruthenium ring-opening metathesis polymerization and ring-closing metathesis initiators. **Advanced Synthesis Catalysis**, v. 344, p. 639-648, 2002

[45] HARIRAM, R.; SANTRA, B. K.; LAHIRI, G. K. Paramagnetic ruthenium(III) cyclometallated complex. Synthesis, spectroscopic studies and electron-transfer properties. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 540, p. 155-163, 1997

[46] SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies**. New York: JohnWiley, 2001. p. 211

[47] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed.Sao Paulo: LTC, 2006. p. 101.

[50] TOZZO, E.; ROMERA, S.; SANTOS, M. P. DOS; MURARO, M.; SANTOS, R. H. DE A.; LIÃO, L. M.; VIZOTTO, L.; DOCKAL, E. R. "Síntesis, espectroscópicas e X-ray crystal structure of N,N'-trans-1,2-cyclohexylenebis(3-ethoxysalicylideneamine) H₂(t-3-EtOsalchxn)". **Journal Molecular Structure**, v. 321, p. 107-115, 2007.

[51] POIANI, V. M. B. **Síntese, caracterização e reatividade de complexos de cobalto(II), derivados dos isômeros do ligante 1,2-ciclohexanobis(3-metoxisalicilidenoaminato)**, 1995. 135 f. Tese (Mestrado em Inorgânica) –Instituto, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1995.

[52] SILVA, T. B. **Aminas acíclicas como ligantes ancilares em catalisadores de rutênio para polimerização via metátese de olefinas cíclicas**. 2011. 103 f. Dissertação (Mestrado em Inorgânica e Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

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

[54] DAVIS, F. J. **Polymer Chemistry: A practical approach**. New York: Oxford University Press, 2004.p 83.

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